



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“Desarrollo, caracterización y evaluación de sistemas compuestos de nanoestructuras  
3D, zeolita-membrana para la adsorción de Rodamina 6G y recubrimientos de biovidrio-  
quitosano para su interacción con macrófagos murino”**

**T E S I S**

Que presenta

**M. C. EVER ESTRADA CABRERA**

Para obtener el Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

EN

**NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Directores de Tesis:

Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas

Dr. Rafael Ramírez Bon

Ciudad de México

Agosto, 2021



## **Agradecimientos profesionales**

A CONACYT, por brindarme la beca 453616 para realizar el doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional.

A CINVESTAV Unidad Querétaro, por abrirme las puertas para realizar parte del desarrollo experimental de este trabajo de tesis.

A mis asesores, Dr. Rafael Ramírez Bon y Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas, investigadores titulares del CINVESTAV Unidad Querétaro, por su apoyo académico en la elaboración de este proyecto, así como sus consejos y comprensión.

A mis sinodales, Dra. Diana Ginette Zárate Triviño, Dr. Juan Francisco Pérez Robles, Dr. José Manuel Hernández Hernández y Dr. Daniel Bahena Uribe, investigadores titulares, por su interés y observaciones en el desarrollo de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Recubrimientos Avanzados (LIDTRA) de CINVESTAV Unidad Querétaro, por el apoyo en el análisis microscópico.

Al Dr. Juan Francisco Pérez Robles y a la M.C. Luz Ma Reyna Avilés Arellano, de CINVESTAV Unidad Querétaro, por su apoyo en la caracterización de la porosidad de la zeolita natural.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), Unidad Monterrey, y a la Dra. Ana María Arizmendi Morquecho, investigadora titular del CIMAV, por abrirme las puertas para realizar parte del desarrollo experimental de este proyecto de tesis.

A la Dra. Diana Ginette Zárate Triviño, investigadora titular de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme su apoyo para desarrollar las pruebas de citocompatibilidad en el Departamento de Inmunología y Virología de la Facultad de Ciencias Biológicas.

Al Laboratorio Nacional de Investigación en Tecnologías del Frío (LaNITeF) del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), y a Jesús Isaac Ruíz Vela, por su apoyo en el análisis térmico de la zeolita natural.

A los auxiliares de investigación de CINVESTAV Unidad Querétaro, Carlos Alberto Ávila Herrera, Rivelino Flores Farías, Araceli Mauricio Sánchez, Luz Ma Reyna Avilés Arellano, José Juan Velas Medina, Verónica Flores Casamayor, Martín Adelaido Hernández

Landaverde, Eleazar Urbina Álvarez, Liliana Naranjo Naranjo, Agustín Galindo Sifuentes, Edmundo Gutiérrez Arias, Cyntia Ivett Zúñiga Romero y José Alfredo Muñoz Salas, por su amistad, equipos de caracterización, material de laboratorio y apoyo técnico.

A los auxiliares de investigación de CIMAV Unidad Monterrey, Oscar Eduardo Vega Becerra, César Cutberto Leyva Porras, Nayely Pineda Aguilar, Miguel Ángel Sneider Alcalá, Aleyda Cavazos, Lilia Bautista, por su amistad, equipos de caracterización, material de laboratorio y apoyo técnico.

A la IBQ. Ma. Lourdes Palma Tirado, de la Unidad de Microscopia del Campus UNAM Juriquilla, Querétaro, por su amistad y apoyo en la microscopia electrónica de transmisión (TEM).

A Roxana Yasmin De Lorenz Santos, Ana María Hernández Salinas, Adriana Rodríguez Bengoa y Cecilia Chapa, por su amistad y apoyo en los trámites que realicé.

Al Coordinador del programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología de CINVESTAV, el Dr. J. Gerardo Cabañas Moreno, por su apoyo y consejos.

## Agradecimientos personales

A *Dios*, por bendecirme, protegerme y guiarme en todo momento.

A mis abuelitos paternos, *Guadalupe Aparicio Corral* y *Juan Estrada Rendón*, por su amor, educación y motivación constante.

A mis abuelitos maternos, *Hilda Rivera Esquilín*<sup>†</sup> y *Eulalio Cabrera Pomales*<sup>†</sup>, por su amor. “*Siempre vivirán en mi corazón.*”

A mis padres, *Luz Enid Cabrera Rivera* y *José Luis Estrada Aparicio*, por apoyarme y amarme.

A mis hermanas, *Lupita* y *Melissa*, por su apoyo, amor y sus palabras de aliento.

A mi cuñado, *Manuel*<sup>†</sup>, por tus sonrisas y palabras de aliento, por ser un ejemplo de progreso, responsabilidad, esfuerzo y constancia. “*Siempre vivirás en mi corazón.*”

A mis sobrinos, *Iván* y *Cristian*, por sus enseñanzas, contagiarme su energía y sus sonrisas.

A mis tíos, *Martha*, *Esthela*, *Lucila*, *Francisco* y *Patricio*, por su fortaleza, sus valiosos consejos y por darme continuo aliento.

A mis primos, *Ariana Inés*, *Esteban Daniel*, *Juan Josué* y *Francisco Javier*, por su cariño y por darme continuo aliento.

A mis *amigos*, por sus sonrisas, consejos y su amistad.

## Resumen

La construcción de nanoestructuras tridimensionales (3D) porosas es un tema importante en nanociencia y nanotecnología. En este sentido, en este proyecto se desarrollaron sistemas compuestos de nanoestructuras 3D porosas, para su aplicación en el área del medio ambiente y de la medicina.

Inicialmente, se estudió la estructura y composición química de una nanoestructura 3D nanoporosa de una zeolita natural, clinoptilolita de la región de San Luis Potosí (CLI). Posteriormente, se estudió la adsorción de Rodamina 6G (R6G) de soluciones acuosas, implementando un sistema de remoción compuesto de CLI empacada en una membrana nanoporosa de celulosa. Los experimentos de adsorción se realizaron colocando el sistema de remoción en contacto con soluciones acuosas que contenían diferentes concentraciones de R6G. La evolución del proceso de adsorción se monitoreó con los espectros de absorción óptica medidos a diferentes tiempos. Las isothermas y la cinética del proceso de adsorción se evaluaron con modelos no-lineales, puesto que brindan las estimaciones más precisas, demostrando que el sistema adsorbió la R6G de las soluciones acuosas mediante procesos de intercambio iónico en los sitios activos de la zeolita. También, se identificó que la membrana semipermeable permitió el paso de las moléculas de R6G, facilitando la recolección de la CLI contaminada con el tinte adsorbido. Este proceso nanotecnológico de adsorción y separación también se puede implementar fácilmente en industrias y laboratorios que producen agua contaminada con iones y moléculas altamente tóxicas, lo que suma a reducir los problemas de salud y la contaminación ambiental.

Por otro lado, se desarrollaron recubrimientos bioactivos con nanopartículas de plata (AgNPs), vidrio bioactivo (45S5 BG) y quitosano (CTS), mediante depositación electroforética (EPD) de voltaje pulsado (VP) y voltaje constante (VC), sobre una superficie de una aleación anodizada de Ti-6Al-4V. Las AgNPs fueron sintetizadas por reducción química y posteriormente mezcladas en suspensiones CTS-45S5 BG. El anodizado electroquímico parcial de la aleación generó una superficie 3D nanoestructurada de nanotubos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub> NTBs), permitiendo el depósito de las partículas suspendidas durante el proceso EPD y generando recubrimientos con un microambiente favorable para macrófagos. Las diversas microestructuras obtenidas en los recubrimientos producidos con VP y VC, influyeron en la producción de lactato deshidrogenasa (LDH) y óxido nítrico (NO) por macrófagos de ratón cultivados sobre los recubrimientos. Los estudios realizados sugieren que existe una relación entre la superficie nanoestructurada y su desempeño a nivel biológico.

## **Abstract**

The construction of porous three-dimensional (3D) nanostructures is an important topic in nanoscience and nanotechnology. In this sense, composite porous 3D nanostructures were developed for environmental and medical application.

Initially, we studied the structure and chemical composition of a nanoporous 3D nanostructure of a natural zeolite, clinoptilolite from the San Luis Potosí region (CLI). Subsequently, the adsorption of R6G from aqueous solutions was studied by developing a removal system composed of CLI packed in a nanoporous cellulose membrane. The adsorption experiments were carried out by placing the system in contact with aqueous solutions containing different R6G concentrations. The evolution of the adsorption process was monitored with the optical absorption spectra measured at different times. The isotherms and the kinetics of the adsorption process were analyzed with non-linear models, since they provide the most accurate estimates, demonstrating that the system adsorbed the R6G from the aqueous solutions through ion exchange processes at the active sites of the zeolite. Also, it was identified that the nanoporous semipermeable membrane allowed the passage of R6G molecules, and thus facilitating the collection of CLI contaminated with the adsorbed dye. This nanotechnological adsorption and separation process can be easily implemented in industries and laboratories that produce water contaminated with highly toxic molecules and ions, which adds to the reduction of health problems and environmental contamination that this dye has generated.

On the other hand, the bioactive coatings were manufactured with silver nanoparticles (AgNPs), bioactive glass (45S5 BG) and chitosan (CTS), by means of pulsed voltage (VP) and constant voltage (VC) electrophoretic deposition (EPD), on an anodized Ti-6Al-4V alloy. The AgNPs were synthesized by chemical reduction and later mixed in CTS-45S5 BG suspensions. The partial electrochemical anodization of the alloy generated a nanostructured 3D surface of titanium dioxide nanotubes (TiO<sub>2</sub> NTBs), allowing the deposition of suspended particles during the EPD process and generating coatings with a favorable microenvironment for macrophages. The various microstructures obtained in the coatings produced with VP and VC influenced the production of lactate dehydrogenase (LDH) and nitric oxide (NO) by murine macrophages grown on the coatings. The studies carried out suggest that there is a relationship between the nanostructured surface and its performance at the biological level.

## CONTENIDO

Agradecimientos profesionales.....	i
Agradecimientos personales .....	iii
Resumen .....	iv
Abstract.....	v
Lista de figuras .....	x
Lista de tablas .....	xiv
Introducción.....	1
<b>CAPÍTULO 1 ZEOLITAS Y ADSORCIÓN .....</b>	<b>3</b>
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Contaminación de agua con colorantes .....	4
1.3 Rodamina 6G (R6G).....	4
1.4 Procesos para el tratamiento de aguas residuales .....	5
1.5 Adsorción .....	7
1.6 Zeolitas .....	7
1.7 Clinoptilolita natural y su aplicación como adsorbente .....	11
1.8 Adsorbentes con tamaño de partícula nanométrica .....	13
1.9 Barreras nanoporosas.....	13
1.10 Isotermas de adsorción .....	14
1.11 Isotermas de adsorción física .....	14



1.12	Etapas de transferencia de masa en el proceso de adsorción .....	17
CAPÍTULO 2 RECUBRIMIENTOS BIOCOMPATIBLES .....		20
2.1	Antecedentes.....	20
2.2	Implante médico .....	21
2.3	Ti-6Al-4V .....	22
2.4	Recubrimientos bioactivos .....	22
2.5	Anodizado.....	22
2.6	Biovidrio (45S5 BG), quitosano (CTS) y nanopartículas de plata (AgNPs).....	23
2.7	Deposición electroforética (EPD).....	25
2.8	Macrófagos .....	26
2.9	Función de macrófagos en implantes .....	31
2.10	Lactato deshidrogenasa (LDH).....	31
2.11	Óxido nítrico (NO) .....	31
CAPÍTULO 3 JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....		33
3.1	Justificación.....	33
3.2	Hipótesis 1 .....	35
3.3	Hipótesis 2 .....	35
3.4	Objetivo general .....	35
3.5	Objetivos específicos .....	35
CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....		37
4.1	Materiales y métodos.....	37
4.1.1	Materiales .....	37
4.1.2	Experimento de adsorción .....	37

4.1.3	Caracterización de la zeolita natural.....	40
4.1.4	Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) .....	40
4.1.5	Anodizado electroquímico .....	41
4.1.6	Desarrollo de recubrimientos.....	42
4.1.7	Ensayo de lactato deshidrogenasa (LDH) y óxido nítrico (NO).....	43
4.2	Modelos teóricos .....	43
4.2.1	Modelos no-lineales de isothermas de adsorción .....	45
•	Isoterma de Liu.....	45
•	Isoterma de Langmuir.....	45
4.2.2	Modelos cinéticos de adsorción.....	45
•	Modelo de Orden Mixto .....	46
•	Modelos de Ritchie y Segundo-orden de Ritchie .....	46
•	Modelo de Elovich .....	46
4.2.3	Modelos de difusión .....	47
•	Modelo cinético de Langmuir para la adsorción en sitios activos.....	47
•	Modelo de difusión interna de Weber y Morris .....	47
•	Difusión externa de Boyd .....	48
•	Modelo de difusión externa de Mathews y Weber .....	48
CAPÍTULO 5 ESTUDIO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN.....		49
5.1	Resultados y discusión para el sistema de adsorción .....	49
5.1.1	Caracterización de la zeolita natural.....	49
5.1.2	Adsorción.....	58
5.1.3	Efecto del tiempo de contacto y la concentración inicial de Rodamina 6G (R6G) .....	61

5.1.4	Efecto de la variación de pH.....	63
5.1.5	Isotermas de adsorción .....	65
5.1.6	Cinética de adsorción.....	67
5.1.7	Modelos de difusión .....	69
5.1.8	Mecanismo de adsorción .....	70
5.1.9	Conclusiones.....	74
CAPÍTULO 6 ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS .....		76
6.1	Resultados y discusión para recubrimientos nanoestructurados .....	76
6.1.1	Caracterización de nanopartículas de plata (AgNPs) .....	76
6.1.2	Caracterización de las superficies anodizadas .....	77
6.1.3	Optimización de la suspensión .....	80
6.1.4	Caracterización de los recubrimientos .....	80
6.1.5	Conclusiones.....	90
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y PUBLICACIONES .....		91
7.1	Conclusiones y perspectivas .....	91
7.2	Conclusiones del sistema de remoción.....	91
7.3	Conclusiones de recubrimientos nanoestructurados.....	91
7.4	Publicaciones.....	93
Apéndice A .....		96
Bibliografía .....		102

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema para la clasificación de nanoestructuras de baja dimensión: dimensión cero (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) [1]. .....	1
Figura 2. Etapas de tratamiento de aguas residuales. ....	6
Figura 3. Unidad primaria de construcción, aluminio interconectado con silicio mediante oxígeno y neutralizado con sodio. ....	8
Figura 4. Estructuras secundarias de construcción de zeolitas [79, 80]. ....	9
Figura 5. Estructuras constituidas por jaulas de sodalita [79]. ....	9
Figura 6. Subunidades o jaulas que se repiten en la estructura de algunas zeolitas. ....	10
Figura 7. Tipos de isothermas de fisisorción [113]. ....	17
Figura 8. Tipos de histéresis [113]. ....	17
Figura 9. Etapas de transferencia de masa en adsorción. ....	18
Figura 10. Crecimiento de TiO <sub>2</sub> NTBs: (a) reacción catódica, (b) reacción anódica, (c) estado de transición de la capa de TiO <sub>2</sub> , (d) formación de TiO <sub>2</sub> NTBs y (e) TiO <sub>2</sub> NTBs [131]. ....	23
Figura 11. Esquema simple de: a) EPD catódico y b) EPD anódico. ....	25
Figura 12. Macrófago [157]. ....	27
Figura 13. Activación de macrófagos M1 y M2 e interacción con linfocitos Th1 y Th2. (GR, receptor de tipo galactosa; MDMs, macrófagos derivados de monocitos). ....	28

Figura 14. Proceso de fagocitosis de bacterias dentro de un macrófago [157]. .....	30
Figura 15. Procedimiento experimental para la adsorción de R6G por el sistema. ....	39
Figura 16. Patrón XRD del polvo de CLI. ....	50
Figura 17. Espectros DRIFT de CLI a diferentes rangos de número de onda: a) 4000-925 $\text{cm}^{-1}$ , b) rango deconvolucionado de 1275-925 $\text{cm}^{-1}$ y c) 900 a 370 $\text{cm}^{-1}$ . ....	53
Figura 18. a) Distribución de tamaño de partícula DLS, y micrografías SEM a diferentes magnificaciones: b, c, d) de CLI. ....	54
Figura 19. BET (a) Isotermas de adsorción-desorción de CLI a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) distribución de tamaño de mesoporo y (c) de microporo de CLI natural. ....	56
Figura 20. Termogramas TG/DTG y HF-DSC de CLI. ....	57
Figura 21. Interacción cara a cara entre dos modelos simples. ....	60
Figura 22. Espectro de absorción óptica de la solución de R6G de 94 mg/L en contacto con el sistema de remoción, a) medido a diferentes tiempos de contacto y b) deconvolución del espectro de absorbancia a 0 min. ....	61
Figura 23. Efecto del tiempo de contacto en la <i>eficiencia de remoción</i> entre diferentes concentraciones iniciales de R6G y el sistema adsorbente. ....	63
Figura 24. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de sorción $q_t$ entre diferentes concentraciones iniciales de R6G y el sistema. ....	63
Figura 25. Capacidad de sorción $q_t$ de 47 mg/L de R6G monitoreada durante 4 h de remoción, manteniendo el pH de cada solución a 5, 7 y 9. ....	64

Figura 26. Modelos lineales Weber y Morris: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, de R6G sobre el sistema. ....	72
Figura 27. Mecanismo de adsorción de R6G sobre el sistema. ....	74
Figura 28. (a) Distribución de tamaño, (b) micrografía TEM, (c) absorción UV-Vis, y (d) y (e) espectros XPS de AgNPs. ....	77
Figura 29. Resultados de los TiO <sub>2</sub> NTBs: a) micrografía de M0, b) micrografía de M1, c) microestructura y análisis de composición química de M1, d) EDS correspondiente al punto 1 en c (región de TiO <sub>2</sub> NTBs) y e) EDS del punto 2 en c (región sin crecimiento de TiO <sub>2</sub> NTBs). ....	78
Figura 30. Imágenes AFM de TiO <sub>2</sub> NTBs de M1. ....	79
Figura 31. Micrografías ópticas (LM) de los recubrimientos a) M2, b) M5, c) M3 y d) M4. ....	81
Figura 32. Análisis químico puntual EDS-RX de M3: a) región con CTS (espectro 1), b) región del sustrato de titanio anodizado (espectro 2) y c) partículas 45S5 BG (espectro 3). ....	82
Figura 33. Micrografía SEM de los recubrimientos: altas magnificaciones (a, b, c y d), bajas magnificaciones (e, f, g y h), y micrografías mostrando TiO <sub>2</sub> NTBs expuestos en los recubrimientos debido a los efectos de VP (i) y VC (j). ....	84
Figura 34. Mapeo químico elemental EDS-RX del recubrimiento M5. ....	87
Figura 35. Resultados de la producción de a) LDH y b) NO, de macrófagos expuestos después de 48 h al control, M, M1, M2, M3, M4 y M5. * Indica diferencias estadísticas vs. control; ⊗ indica diferencias estadísticas vs. titanio (M); ϕ indica diferencias estadísticas vs. titanio anodizado (M1); θ indica diferencias estadísticas vs. M5. ANOVA de dos vías con prueba Fisher's LSD post-hoc (p < 0.05). ....	89

Figura 36. Isoterma no-lineal de Liu para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	96
Figura 37. Isoterma no-lineal de Langmuir para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	96
Figura 38. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 32 mg/L de R6G sobre el sistema. ....	97
Figura 39. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 47 mg/L de R6G sobre el sistema. ....	97
Figura 40. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 94 mg/L de R6G sobre el sistema. ....	98
Figura 41. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 168 mg/L de R6G sobre el sistema. ....	98
Figura 42. Modelo cinético de difusión no-lineal de Langmuir: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	99
Figura 43. Modelo de difusión no-lineal de Weber y Morris: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	99
Figura 44. Modelo de difusión no-lineal externa de Boyd: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	100
Figura 45. Modelo de difusión no-lineal de Mathews y Weber: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema. ....	100
Figura 46. a) CLI inicial, b) sistema y solución de R6G, c) sistema en contacto con solución de R6G, d) adsorción durante 72 h, e) sistema extraído después de 72 h, f) CLI contaminado con R6G adsorbida en sitios activos. ....	101

## Lista de tablas

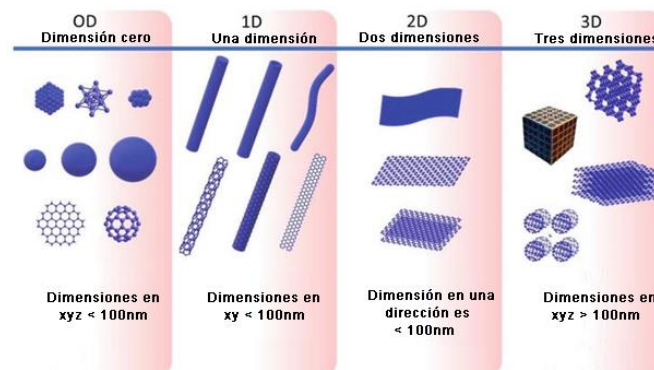
Tabla 1. Características de la R6G [56].	5
Tabla 2. Composición de los recubrimientos y parámetros EPD.	42
Tabla 3. Nomenclatura de los modelos no-lineales de adsorción.	44
Tabla 4. Composición química elemental de CLI obtenida con EDX.	49
Tabla 5. Área superficial y volumen de poro de CLI.	56
Tabla 6. Variación natural de pH durante la adsorción de R6G por el sistema.	65
Tabla 7. Parámetros calculados con los modelos no-lineales de Liu y Langmuir.	66
Tabla 8. Capacidad de adsorción de R6G de varios adsorbentes y procesos de separación sólido-líquido utilizados.	66
Tabla 9. Parámetros cinéticos para la adsorción de R6G por el sistema.	68
Tabla 10. Parámetros calculados con modelos de difusión en la adsorción de R6G por el sistema.	69
Tabla 11. Parámetros de los modelos lineales de Weber y Morris en la adsorción de R6G por el sistema.	72
Tabla 12. Análisis de rugosidad AFM de M1, M2 y M3.	86



**Introducción**

Las nanoestructuras, son materiales con al menos una dimensión en la escala nanométrica ( $< 100 \text{ nm}$ ). Un material de dimensión cero (0D) tiene una escala nanométrica en cada una de las tres direcciones (x, y, z), mientras que un material de una dimensión (1D) tiene una escala nanométrica solo en dos direcciones. Una nanoestructura de dos dimensiones (2D) contiene una escala nanométrica solo en una dirección. Las nanoestructuras tridimensionales (3D) se incluyen en esta clasificación a pesar de que sus dimensiones son superiores a  $100 \text{ nm}$ , pero su construcción es una arquitectura que crece en todas las direcciones a partir de nanoestructuras 0D, 1D y 2D [1, 2].

En la Figura 1 se presenta un esquema de clasificación y algunos ejemplos de nanoestructuras: Las nanoestructuras 0D son puntos cuánticos, nanopartículas, fulerenos, clústeres, nanopartículas metálicas o puntos cuánticos de grafeno, entre otros. Las estructuras unidimensionales son nanotubos de carbono, nanocintas de grafeno de capa única, nanocintas de grafito o nanobarras. Las nanoestructuras bidimensionales incluyen nanopelículas, grafeno, óxido de grafeno y grafeno de dos capas. Los nanomateriales tridimensionales incluyen grafito, estructuras órgano-metálicas, aerogeles, zeolitas y compositos [1].



**Figura 1. Esquema para la clasificación de nanoestructuras de baja dimensión: dimensión cero (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) [1].**

El uso y desarrollo de nanoestructuras tridimensionales (3D) porosas es importante en la nanociencia y nanotecnología. Las nanoestructuras 3D porosas son candidatas para su uso en medicina, medio ambiente y energías renovables [3]. Los materiales porosos se dividen en tres

categorías: microporosos aquellos que tienen poros con diámetros menores a 2 nm, mesoporos con diámetros de poros entre 2 a 50 nm y los macroporosos que presentan diámetros de poros mayores a 50 nm. Los nanomateriales 3D porosos se pueden combinar con otros materiales y nanoestructuras para formar materiales compuestos con nuevas propiedades funcionales. En el campo de los materiales porosos con funciones químicas, se utiliza el término "nanoporoso" para referirse a esta clase de materiales porosos que tienen diámetros entre 1 y 100 nm [4].

Los nanomateriales 3D con porosidad nanométrica tienen un gran potencial en el tratamiento y purificación de aguas residuales [5]. En este contexto, las zeolitas nanoporosas (nanoestructuras 3D) [6-8] continúan siendo los materiales de bajo costo para adsorción, debido a sus propiedades estructurales (poros menores a 100 nm [4]), composición y su alta estabilidad química. Sin embargo, las partículas adsorbentes de zeolitas en el orden de micras requieren separarse de la solución que contiene el adsorbato durante la remoción, implicando el uso de procesos de centrifugación [9] y discos de filtración [10] que incrementan su costo. En este sentido, la nanotecnología sugiere el uso de barreras con porosidad nanométrica para separar el sólido adsorbente y la solución que contiene el adsorbato, facilitando la recolección del sólido contaminado [11, 12]. Esto resulta en un dispositivo portátil de purificación de agua [12].

Por otro lado, en la medicina, las nanoestructuras 3D compuestas tienen como objetivo mejorar la salud y el bienestar de los pacientes, con novedosos biomateriales [13]. En la reparación ósea se requiere un diseño adecuado de biomateriales con características biocompatibles [14]. Sin embargo, todavía hay problemas sin resolver, como la incompatibilidad estructural, química y biológica que puede producir el rechazo y la falla del implante. Un enfoque utilizado actualmente para abordar la incompatibilidad, es modificar la superficie del sustrato metálico mediante un tratamiento electroquímico [15] que genere una superficie nanotubular porosa y/o un recubrimiento biocompatible nanoestructurado [16] para mejorar la osteointegración [17]. En este sentido, las nanoestructuras de titania 3D porosas presentan áreas de superficie altamente accesibles [18, 19]. Un tratamiento de superficie mejora la funcionalidad del implante durante un período de tiempo dentro del cuerpo humano [20].

---

**CAPÍTULO 1      ZEOLITAS Y ADSORCIÓN****1.1 Antecedentes**

En 1756, el mineralógico sueco Axel Fredrik Cronstedt observó que la estilbita liberaba agua y hervía cuando se sometía a calentamiento. Este comportamiento lo inspiró para nombrarla "zeolita", palabra derivada del griego zeo (hervir) y lithos (piedra) que significa "piedra que hierve". La primera zeolita (leivinita) fue sintetizada mediante un proceso hidrotérmico en el año de 1862 por St. Claire Deville. En 1909, Grandjean demostró que la chabasita deshidratada adsorbía amoníaco, aire e hidrógeno. En el año de 1925, Weigel y Steinhoff describieron el efecto de tamiz molecular de la chabasita, observando que los cristales deshidratados de chabasita adsorbían rápidamente agua, metanol, (EtOH) etanol y ácido fórmico, pero no adsorbían acetona, éter y benceno. En 1930, Taylor y Pauling obtuvieron las primeras estructuras cristalinas de zeolitas. En 1932, McBain estableció el término "tamiz molecular" para definir a los materiales sólidos porosos que actuaban como tamices a una escala molecular [21]. En 1945, Richard M. Barrer clasificó las zeolitas basándose en el tamaño molecular. Robert M. Milton de la empresa Linde Division of Union Carbide Corporation estudió la síntesis y aplicación de zeolitas en la purificación de aire. Entre 1949-1954, Milton y Donald W. Breck fabricaron zeolitas A, Y y X, de alto valor comercial. En 1954, Union Carbide fabricó novedosas zeolitas para su uso en el secado de gas refrigerante y de gas natural. En 1955 T.B. Reed y D.W. Breck describieron la estructura de la zeolita sintética A. En 1959, Carbide comercializó la zeolita Y como un catalizador de isomerización. En 1962 Mobil Oil utilizó la zeolita X como un catalizador de craqueo de hidrocarburos. En 1967-1969 Mobil Oil sintetizó zeolitas beta y ZSM-5. En 1974 Henkel introdujo la zeolita A en detergentes como sustituto de fosfatos desde el punto de vista medioambiental. En 1977, Union Carbide introdujo zeolitas para intercambio iónico. En 2008, aproximadamente 367 000 toneladas de zeolita Y se aplicaron en la industria del craqueo catalítico [21]. Shi Ye et al. generaron luz roja (675 nm) en una zeolita Y impurificada con manganeso ( $Mn^{2+}$ ) al irradiarla con una longitud de onda de 413 nm [22]. El encapsulamiento de nanopartículas (NPs) de oro (Au) y platino (Pt) en los poros de algunas zeolitas incrementaron sus propiedades catalíticas [23]. Se describió que la zeolita magnética NaY:Fe adsorbió y removió iones cobre ( $Cu^{2+}$ ), cromo ( $Cr^{3+}$ ) y zinc ( $Zn^{2+}$ ), de aguas

contaminadas [24]. La película de zeolita L funcionalizada con el tripéptido arginina-glicina-ácido aspártico, promovió una alta adherencia de células HeLa [25]. Khodaverdi et al, estudió la liberación controlada del ibuprofeno confinado en los poros de las zeolitas X e Y, concluyendo que estos sistemas son útiles en la administración oral de fármacos [26]. La zeolita Beta tipo 940-HOA mostró una alta capacidad de adsorción de toxinas en la purificación de sangre, [27]. La zeolita 4A impregnada con nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 30 nm y con el fármaco anticancerígeno 5-fluorouracil U, inhibió eficientemente la proliferación *in vitro* de células AGS a través de mecanismos apoptóticos [28]. Las zeolitas clinoptilolita, silicalita, KA, NaX y SAPO-11 tratadas con fluido corporal simulado no afectó sus estructuras cristalinas, y la silicalita y KA presentaron un alta viabilidad para cultivos de células de leucemia mielógena crónica y de fibroblastos albinos [29].

## 1.2 Contaminación de agua con colorantes

Los colorantes han sido ampliamente utilizados en la industria textil, plástica, papelera, alimentaria, entre otras [30-33], y se ha estimado que del 1 al 15% se liberan en aguas residuales [30]. Estas moléculas son difíciles de remover del agua debido a que están diseñadas con estructuras complejas que las hacen resistentes a los tratamientos químicos, biológicos y a la exposición bajo radiación ultravioleta y visible (UV-Vis). La mayoría de los colorantes industriales son tóxicos y perjudiciales, causan daños al medio ambiente, problemas de salud en humanos y otros seres vivos [34-36]. Por lo que el agua contaminada por la industria de los colorantes actualmente representa un serio problema ambiental que debe resolverse urgentemente, si es posible, con procesos de remoción de bajo costo [37-44]. Actualmente se utilizan en la industria textil tintes como Rojo Congo, Verde Janus B, Verde de Malaquita, Cristal Violeta, R6G, etc [33, 35].

## 1.3 Rodamina 6G (R6G)

La Rodamina, es un tinte sintético ampliamente usado en la industria textil y alimentaria [31]. Existen diferentes colorantes catiónicos de la familia de la Rodamina [32]. En particular, la Rodamina 6G (R6G) (Tabla 1) es un tinte tóxico utilizado en la pigmentación de seda, algodón, lana, papel, cuero y plástico [42]. También, es un colorante fluorescente que tiene

absorción  $S_1 - S_0$  en la región del espectro entre 500-550 nm, con un máximo alrededor de 530 nm [45, 46], y una región fluorescente entre 550 a 590 nm, con un máximo a ~565 nm [46]. Además, es utilizada como una molécula activadora [45, 47, 48] para localizar la posición y dinámica de moléculas [49, 50], y de nanopartículas metálicas, entre otras [49, 51-53]. Es soluble en agua y fotoestable [51]. En una investigación desarrollada por Chang et al. modificaron nanopartículas de oro con R6G para detectar especies orgánicas de mercurio [52]. Más aún, se ha demostrado médicamente que beber agua contaminada con rodamina podría provocar sarcoma subcutáneo que es altamente cancerígeno [31] y neurotóxico [54]. Adicionalmente, Nestmann et al. demostraron que una dosis de R6G al 3 % fue más mutagénica en una cepa de Salmonella TA1538 y produjo diez veces más daño al DNA en células CHO (ovario de hámster chino), comparado con el estudio realizado con Rodamina B [55]. También, Thaler et al. describieron el efecto tóxico de una concentración mayor al 0.02 % de R6G en células de ganglio retiniano de ratas adultas Brown Norway [51]. En consecuencia, la FDA (Administración de alimentos y medicamentos de Estados Unidos) desaprobó el uso de R6G por su mutagenicidad, toxicidad en células, tejidos y organismos [42, 49]. Por todo lo anterior, es de suma importancia tratar los efluentes contaminados con R6G [32].

Tabla 1. Características de la R6G [56].

Rodamina 6G (tinte catiónico)	
$\lambda_{max}$ (nm)	524
Peso molecular (g/mol)	479.01

#### 1.4 Procesos para el tratamiento de aguas residuales

Los procesos primarios, secundarios y terciarios han sido utilizados en el tratamiento de aguas residuales (Figura 2) [40]. La etapa primaria utiliza un proceso de purificación preliminar mediante tratamientos de naturaleza física y química, mientras que una etapa secundaria se encarga del tratamiento biológico. Algunos contaminantes no pueden ser degradados con los

procedimientos convencionales, requiriendo de tratamientos terciarios: adsorción (remoción), fotocatalisis (degradación), etc. En los procesos de tratamiento terciario se eliminan hasta el 99% de los contaminantes del agua residual (previamente tratada con procesos primarios y secundarios) y la convierte en agua de buena calidad para su uso en diferentes tipos de propósitos, es decir, suministros de agua potable, para usos industriales, medicinales, etc [40]. El proceso de adsorción ha demostrado ser una técnica terciaria confiable y efectiva para purificar aguas residuales [57-62]. A pesar de ello, su aplicación ha sido limitada por los elevados costos de algunos adsorbentes [63, 64] y la dificultad del proceso de separación sólido-líquido durante y después de la remoción [9, 10, 65].

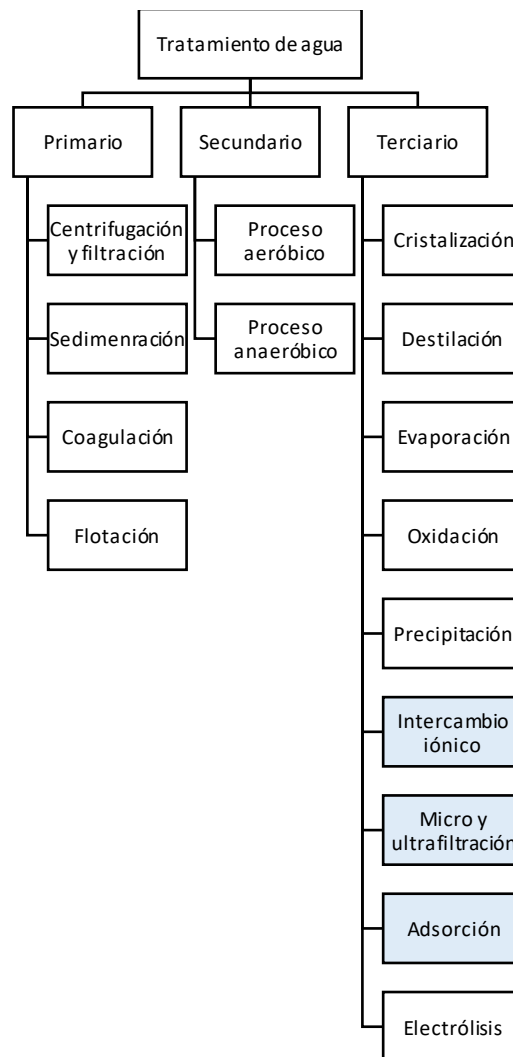


Figura 2. Etapas de tratamiento de aguas residuales.

## 1.5 Adsorción

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea (catalizador que actúa en una fase diferente a la de los reactantes y productos). Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor [66]. La retención de partículas puede atribuirse en una primera aproximación a fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales, tratando de cubrir o repartirse en toda la superficie disponible [66]. Hay dos tipos de adsorción: adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción. La fisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula y los átomos superficiales del sólido. La quimisorción corresponde a una interacción de modo semejante a una reacción química [66]. Existe una gran variedad de materiales adsorbentes tales como el carbón activado, polímeros, zeolitas, entre otros, que han sido ampliamente estudiados [67-69]. Entre los adsorbentes que se utilizan para eliminar R6G de soluciones acuosas se incluyen el polvo de café molido [31], alginato de sodio-bentonita [56], mineral de arcilla [70], zeolita ZSM-22 [71], carbón activado [72], entre otros. Sin embargo, estudios recientes advierten que los materiales adsorbentes de origen mineral tales como las arcillas y zeolitas naturales tienen una ventaja debido a sus excelentes propiedades de adsorción, además de su abundancia en muchos lugares del mundo y en consecuencia su bajo costo [73].

## 1.6 Zeolitas

Las zeolitas naturales están constituidas por tres elementos abundantes en la tierra: silicio (Si), aluminio (Al) y oxígeno (O). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, construidos por estructuras tetraédricas tridimensionales  $[TO_4]$  de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$  [7] interconectadas con oxígeno (Figura 3) [74]. La relación  $Si^{4+}/Al^{3+}$  determina la carga de la red de cada zeolita. Si se sustituye el  $Si^{4+}$  por una alta cantidad de  $Al^{3+}$  habrá un exceso de carga negativa y la capacidad de intercambio iónico será alta [75]. Estos cationes se encuentran enlazados débilmente a la estructura de la zeolita, en consecuencia, pueden ser fácilmente intercambiables mediante procesos suaves. Por tanto, la estructura porosa y las excelentes propiedades de intercambio catiónico de las zeolitas naturales se han aprovechado para su uso

en una gran diversidad de aplicaciones importantes [76]. La fórmula general de una zeolita es  $M_{x/n}O[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ , en donde  $M$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.) es el catión de valencia  $n$  distribuido en la estructura porosa, contribuyendo con la carga neutra global de la estructura. Los poros generados en las zeolitas generalmente se clasifican en: microporosos con diámetros menores a 2 nm, macroporosos con diámetros mayores a 50 nm y mesoporosos que están en el rango de 2-50 nm [7].

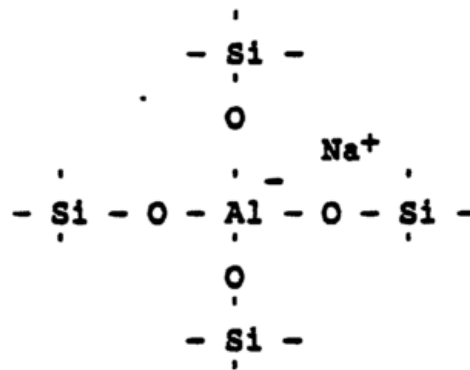


Figura 3. Unidad primaria de construcción, aluminio interconectado con silicio mediante oxígeno y neutralizado con sodio.

Las estructuras de las zeolitas se pueden clasificar de acuerdo al tamaño de poro, por su unidad estructural tridimensional característica, por el sistema de canales, entre otros. W. M. Meier, propuso una clasificación estructural basándose en la conectividad de los átomos T coordinados tetraédricamente. Por ejemplo, Na-P2 y SAPO-43 tienen una estructura SIG. El código de tres letras (por ejemplo, SIG) se asigna de acuerdo al nombre de la estructura aprobada por la Asociación Internacional de Zeolitas. Por ejemplo, FAU se deriva del nombre faujasita, LTA de Linde Tipo A, y MFI de ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) [77].

Actualmente se conocen aproximadamente 232 estructuras de zeolitas [78]. La unidad primaria de construcción de una zeolita es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno que rodea a un átomo T central de Si, Al y P [79], entre otros. Estos bloques primarios se interconectan formando unidades secundarias de construcción de hasta 16 átomos T (Figura 4) y se unen para formar una estructura tridimensional característica de una zeolita en específico. En la Figura 5 se ilustran tres diferentes estructuras formadas por una jaula de sodalita [79].



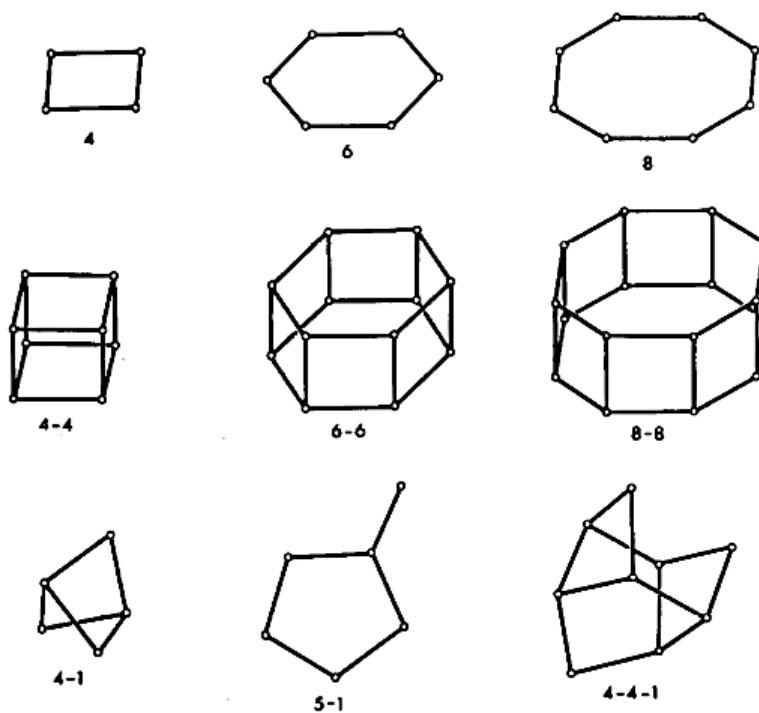


Figura 4. Estructuras secundarias de construcción de zeolitas [79, 80].

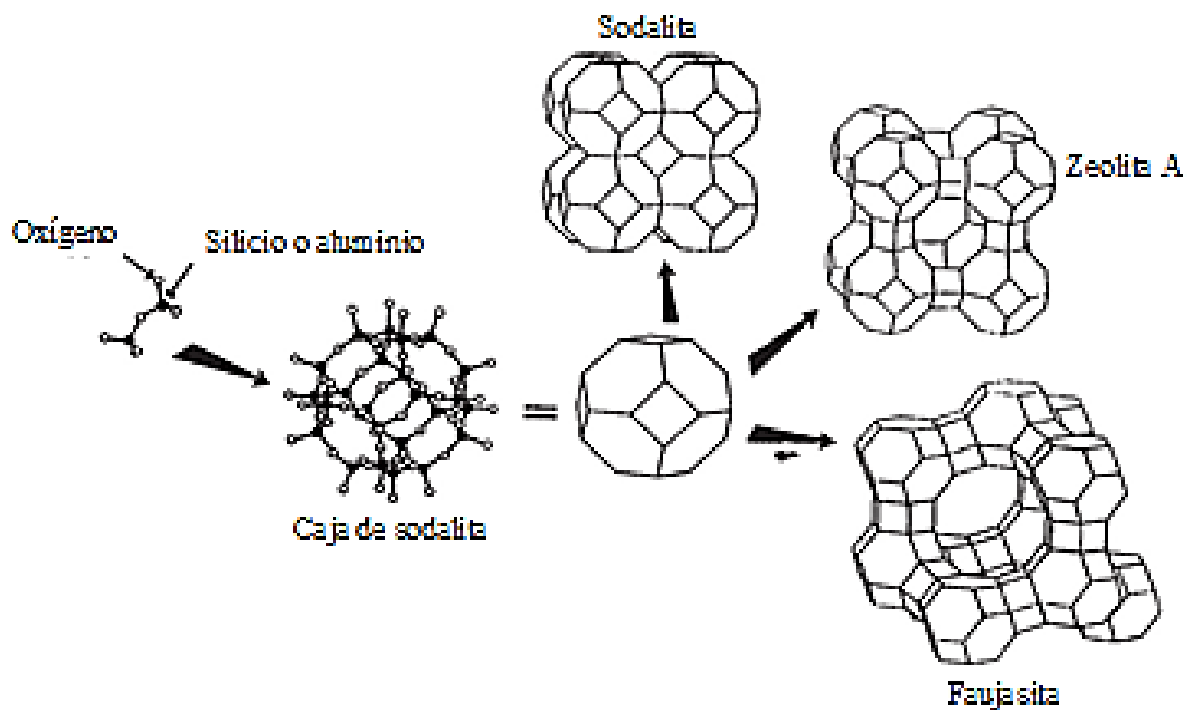


Figura 5. Estructuras constituidas por jaulas de sodalita [79].

Las zeolitas también pueden clasificarse por el número de átomos T (o número de átomos de oxígeno) del anillo que forma el poro. Un anillo de 8 tiene un diámetro de poro pequeño (~4.1 Å, el de 10 es mediano (~5.5 Å) y el de 12 es grande (~7.4 Å) [77]. Estos canales pertenecen a un sistema mono, bidimensional y tridimensional, que pueden seguir un patrón de forma recta, sinusoidal y en zigzag. El sistema de canales puede ser independiente, sin acceso directo de un canal a otro, o puede conectarse directamente con un segundo sistema de canales [79].

Las estructuras tridimensionales de construcción poliédricas también se describen en términos de los anillos de T átomos que definen sus caras (Figura 6). Por ejemplo, un octaedro truncado (jaula de sodalita), cuya superficie está definida por seis anillos de 4 átomos y ocho anillos de 6 átomos, se designa como una jaula [4<sup>6</sup>6<sup>8</sup>]. Además, las zeolitas exhiben una alta área de superficie específica (~400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y volumen vacío superior (~0.10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) [81].

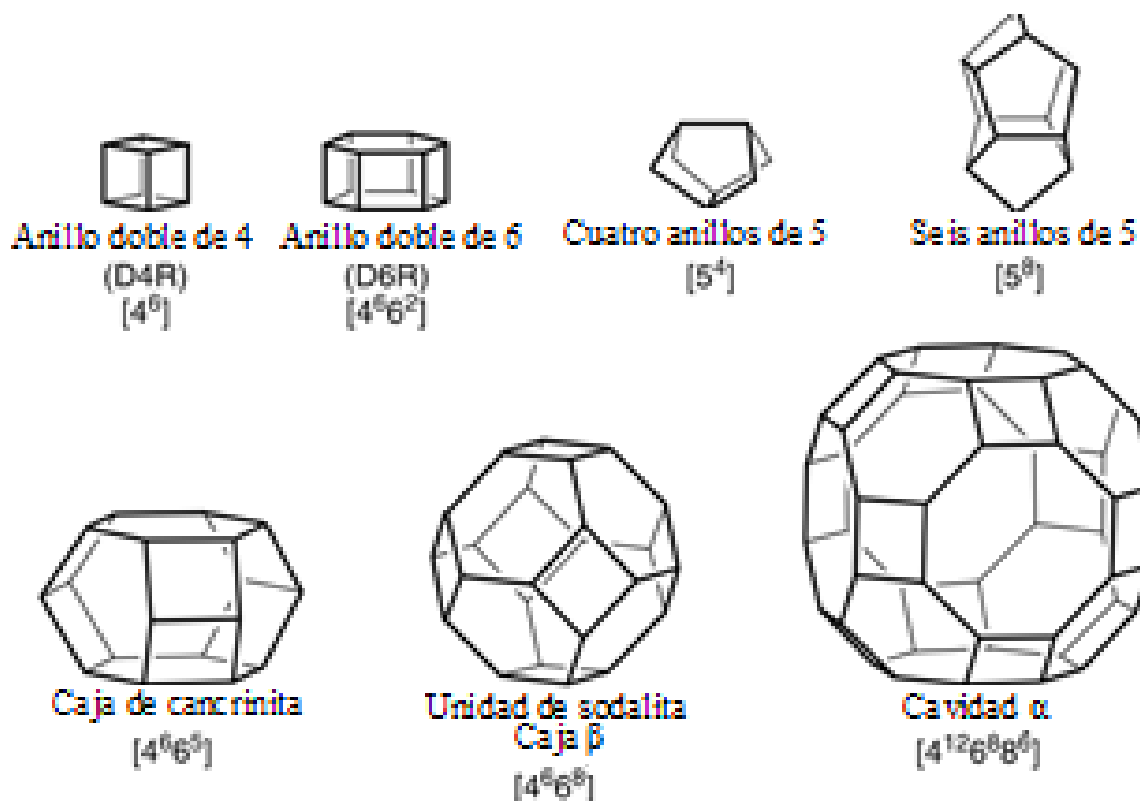


Figura 6. Subunidades o jaulas que se repiten en la estructura de algunas zeolitas.

En particular, en aplicaciones medioambientales [82, 83] tales como tratamiento de aguas residuales, hay un gran interés en el uso de zeolitas naturales puesto que son adsorbentes de bajo costo [73] que han mostrado un gran potencial en la remoción [37, 39, 84] de amonio [67, 85], metales pesados [73, 86-91] y tintes [33, 92-94]. La clinoptilolita natural es adecuada para aplicaciones comerciales e industriales, debido a que se encuentra en grandes cantidades en tobas volcánicas del mundo [95].

### 1.7 Clinoptilolita natural y su aplicación como adsorbente

La clinoptilolita [96] es una zeolita del grupo de la heulandita [80, 97-99], con relación Si/Al entre 4.0-5.3, porosidad del 39 % [100], e índice de refracción menor a 1.485 [101]. Su estructura porosa está formada por tres tipos de canales, como lo describieron Ackley et al. [102]. Su estructura de red de anillos alternos forman dos canales paralelos de diez (canal A de 7.2 x 4.4 Å) y ocho (canal B de 4.7 x 4.1 Å) miembros que intersectan con un tercer canal compuesto de un anillo de ocho miembros (canal C de 5.5 x 4.0 Å) [103]. Es una zeolita con alta estabilidad química y térmica, resistente a la radiación ionizante y a la corrosión [104]. La estructura cristalina y la organización catiónica de la clinoptilolita es muy interesante debido a la existencia de múltiples sitios de cationes extra-red y a su alta capacidad de intercambio catiónico [103, 105]. La clinoptilolita natural existe en forma policatiónica y puede ser modificada para convertirla a monocatiónica, aumentando su pureza, su intercambio catiónico y su costo [104]. Por sus propiedades, la clinoptilolita se ha utilizado en muchas aplicaciones en la biotecnología, agricultura, medio ambiente, medicina e industria alimentaria, entre otras; como [106]:

- Purificación de agua, suelo y aire.
- Remoción de contaminantes radioactivos.
- Detoxificación de organismos.
- Efectos positivos en nutrición y como gastroprotector.
- Liberación controlada de doxorubicina, diclofenaco, etc.
- Biosensores.
- Actividad antitumoral.

En cuanto a las aplicaciones medioambientales, tiene excelentes propiedades para la adsorción de metales pesados y tintes, en particular para metales pesados. Varios estudios han informado de procesos para eliminar metales pesados de soluciones acuosas utilizando clinoptilolita de diferentes regiones del mundo. Por ejemplo, Oter y Akcay [89] removieron selectivamente, plomo ( $Pb^{2+}$ ) > zinc ( $Zn^{2+}$ ) > cobre ( $Cu^{2+}$ ) > níquel ( $Ni^{2+}$ ), utilizando zeolita de Manisa, Anatolia, Turquía. Además, Moazeni et al. [107] eliminaron plomo ( $Pb^{2+}$ ) de soluciones acuosas utilizando clinoptilolita natural iraní y descubrieron que la eficiencia de remoción aumentaba al disminuir el tamaño de partícula. En otro estudio, Jorfi et al. [108] eliminó cromo ( $Cr^{6+}$ ) con clinoptilolita. Además, Azim y Mourad [109] utilizaron una clinoptilolita natural de bajo costo para eliminar cadmio ( $Cd^{2+}$ ), hierro ( $Fe^{3+}$ ) y níquel ( $Ni^{2+}$ ) con una eficiencia de remoción de 78.8, 89.1 y 65.5 %, respectivamente. Sin embargo, hay menos informes sobre el uso de clinoptilolita para eliminar tintes. Por ejemplo, Qiu et al. [33] eliminó el 81.2% de Negro de Amido 10B y el 16.3% de Safranina T, utilizando una concentración de colorante inicial de 4 mg/L y 80 mg/L de clinoptilolita. Por otro parte, Jafari et al. encontraron que la clinoptilolita adsorbió más Azul de metileno que Rodamina B [65]. Mahmoudi et al. evaluaron el potencial de la clinoptilolita tratada con ácido para la eliminación del Azul de metileno de soluciones acuosas y encontraron que la mayor eficiencia de adsorción de tinte se observó a pH = 10, dosis de adsorbente de 0.5 g/L, concentración de tinte de 50 mg/L y tiempo de contacto de 90 min [92]. Afshin et al. utilizaron un nanocompuesto de clinoptilolita/ $Fe_3O_4$  para la adsorción del colorante catiónico Azul 41 de soluciones acuosas y los resultados determinaron que la eficiencia de remoción aumentó con el tiempo de reacción, el pH y la cantidad de adsorbente, en contraste, el aumento de la concentración inicial del colorante provocó una disminución significativa de la eficiencia de adsorción [93]. Hosseinifard et al. utilizaron membranas nanocompuestas que contenían nanopartículas de clinoptilolita modificadas con tensioactivos de bromuro de hexadecil-trimetilamonio y estudiaron su rendimiento en la separación de Rojo reactivo 120 de soluciones acuosas, los resultados de las pruebas de permeación mostraron que el 98.5 % del Rojo reactivo 120 se separaba mediante el uso de membranas nanocompuestas que contenían un 2.5% en peso de nanopartículas de clinoptilolita modificada, mientras que en reflujó se recuperó al 96% [94].

Sin embargo, en las mediciones de la cinética durante la remoción, las partículas adsorbentes en el orden de micras y nanómetros requieren separarse de las soluciones que contienen los adsorbatos con procesos de centrifugación [9] y discos de filtración [10], incrementando su costo.

### 1.8 Adsorbentes con tamaño de partícula nanométrica

Cuando se utilizan materiales adsorbentes con tamaños de partículas del orden de unas pocas micras o nanómetros en experimentos de adsorción por lotes convencionales, algunas veces tienden a formar suspensiones estables al entrar en contacto directo con los adsorbatos en solución. Para superar esta desventaja, se ha utilizado la centrifugación [9] y los discos de filtración [10] para separar el adsorbato del adsorbente durante la medición de la cinética de adsorción. Sin embargo, pueden surgir discrepancias en la medición de la cinética de adsorción debido a la separación inadecuada de las dos fases [11]. Además, el análisis cuantitativo es problemático cuando se produce una adsorción competitiva en los medios [11]. Un desafío adicional con respecto a la separación rápida de sistemas multifásicos surge cuando se utilizan métodos discontinuos para el estudio de la cinética de adsorción a una temperatura variable [11]. Por esta razón, es conveniente el uso de una separación física entre la fase sólida y la solución que contiene las especies a adsorber [11]. En este contexto, el uso de barreras semipermeables ha mostrado un gran potencial para solucionar este problema [11].

### 1.9 Barreras nanoporosas

El uso de membranas tubulares de diálisis para confinar adsorbentes de bajo costo podrían facilitar la recolección del adsorbente contaminado [11, 12], dando como resultado el desarrollo de la próxima generación de dispositivos portátiles de purificación de agua [12]. Mohamed y Wilson confinaron polímeros en una membrana de diálisis tubular para eliminar el p-nitrofenol y la fenolftaleína, lo que ofreció ventajas significativas durante la medición de la cinética de sorción heterogénea [11]. Liu et al. [110] empacó nanocelulosa en una membrana tubular de diálisis para eliminar plata ( $\text{Ag}^+$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) de soluciones acuosas. Jasni et al. [111] empacaron carbón activado en un tubo de diálisis para eliminar Azul de metileno, facilitando el proceso de eliminación del tinte.

### 1.10 Isotermas de adsorción

A temperatura constante, una isoterma de adsorción describe la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente ( $q_e$ ) y la concentración de adsorbato que permanece en la solución después de que se alcanza el equilibrio ( $C_e$ ). Los parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción proporcionan información útil sobre las propiedades de la superficie, el mecanismo de adsorción y la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Existen numerosas ecuaciones para describir el equilibrio de adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente. La más utilizada y discutida en la literatura es la isoterma de Langmuir. Otros modelos como la isoterma de Freundlich, la isoterma de Sips, la isoterma de Liu, la isoterma de Redlich-Peterson también se han discutido en la literatura [112]. Basado en el análisis detallado de modelos lineales y no-lineales, Lima et al. [112] no recomiendan el uso de ecuaciones lineales en el análisis del equilibrio de adsorción y datos cinéticos, debido a que el proceso de linealización podría introducir errores de propagación en las variables independientes/dependientes y causar estimaciones inexactas de los parámetros. El método no-lineal puede proporcionar estimaciones consistentes y precisas de los parámetros del modelo [62].

### 1.11 Isotermas de adsorción física

Cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar y diferentes tipos de isotermas pueden observarse (Figura 7 y Figura 8). La información que puede obtenerse a través de estas isotermas de adsorción física es: la superficie total interna (poros), volumen de poro y distribución de tamaño de poros, entre otras [66, 113].

La isoterma reversible de Tipo I (Figura 7) es cóncava al eje  $p/p^\circ$  y la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite cuando  $p/p^\circ \rightarrow 1$ . Las isotermas de tipo I están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos), la adsorción limitante se rige por el volumen de microporos accesible en lugar del área de superficie interna.

La isoterma reversible de tipo II (Figura 7) es la forma normal de isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma de Tipo II representa una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. El punto B, el comienzo de la sección media casi lineal

de la isoterma, se toma a menudo para indicar la etapa en la que la cobertura de la monocapa está completa y la adsorción de múltiples capas está a punto de comenzar.

La isoterma reversible de tipo III (Figura 7) es convexa al eje  $p/p^\circ$  en todo su rango y, por lo tanto, no presenta un punto B. Las isothermas de este tipo no son comunes, pero hay varios sistemas (por ejemplo nitrógeno sobre polietileno) que dan isothermas con curvatura gradual y un punto B indistinto. En tales casos, las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Los rasgos característicos de la isoterma tipo IV (Figura 7) son un fenómeno de histéresis, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la captación limitante en un rango de  $p/p^\circ$  elevado. La parte inicial de la isoterma de Tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de Tipo II obtenida con el adsorbente dado en la misma área superficial del adsorbente en una forma no porosa. Las isothermas de tipo IV las dan muchos adsorbentes industriales mesoporosos. El tipo IV es de importancia ya que presenta el fenómeno de histéresis; es decir, la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite de hecho determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.

La isoterma de tipo V (Figura 7) es poco común; está relacionada con la isoterma Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma de tipo VI (Figura 7), en la que la nitidez de los pasos depende del sistema y de la temperatura, representa la adsorción gradual de múltiples capas sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón ahora representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas. Entre los mejores ejemplos de isothermas de Tipo VI se encuentran las obtenidas con argón o criptón sobre carbono negro grafitizado a temperatura de nitrógeno líquido.

La histéresis que aparece en el rango multicapa de isothermas de fisorción generalmente se asocia con condensación capilar en estructuras de mesoporos (Figura 8). Dichos bucles de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas. En la Figura 8 se muestran dos tipos extremos como H1 (anteriormente Tipo A) y H4. En la primera, las dos ramas son casi verticales y casi paralelas en un rango apreciable de absorción de gas, mientras que en la última permanecen casi horizontales y paralelas durante un amplio rango de  $p/p^\circ$ . En ciertos aspectos, los tipos H2 y H3 (anteriormente denominados tipos E y B, respectivamente) pueden considerarse intermedios entre estos dos extremos. Una característica común a muchos bucles de histéresis es que la región empinada de la rama de desorción que conduce al punto de cierre inferior ocurre (para un adsorbente dado a una temperatura dada) a una presión relativa que es casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso pero depende principalmente de la naturaleza del adsorbente (por ejemplo, para nitrógeno en su punto de ebullición a  $p/p^\circ \approx 0.42$  y para benceno a  $25^\circ\text{C}$ ,  $p/p^\circ \approx 0.28$ ).

Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción no se comprende completamente, las formas de los bucles de histéresis a menudo se han identificado con estructuras de poros específicas. Por lo tanto, el Tipo H1 se asocia a menudo con materiales porosos que se sabe, a partir de otra evidencia, que consisten en aglomerados o compactos de esferas aproximadamente uniformes en una disposición bastante regular y, por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaño de poro. Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo, geles de óxido inorgánico y vidrios porosos) tienden a producir bucles de tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida. De hecho, el bucle H2 es especialmente difícil de interpretar: en el pasado se atribuía a una diferencia en el mecanismo entre los procesos de condensación y evaporación que se producían en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (a menudo denominados poros de 'botella de tinta'), pero ahora se reconoce que esto proporciona una imagen demasiado simplificada y que debe tenerse en cuenta el papel de los efectos de red.

El bucle de tipo H3, que no presenta ninguna adsorción limitante a alta  $p/p^\circ$ , se observa con agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de rendijas. De manera similar, el bucle de tipo H4 a menudo se asocia con poros estrechos en forma de hendidura, pero en este caso el carácter isoterma de tipo I es indicativo de microporosidad.



Con muchos sistemas, especialmente aquellos que contienen microporos, se puede observar histéresis de baja presión (indicada por las líneas discontinuas en la Figura 8) extendiéndose hasta las presiones más bajas alcanzables. Entonces, la eliminación del material adsorbido residual sólo es posible si el adsorbente se desgasifica a temperaturas más altas. Este fenómeno puede estar asociado con el hinchamiento de una estructura porosa no rígida o con la absorción irreversible de moléculas en los poros (o a través de las entradas de los poros) de aproximadamente el mismo ancho que el de la molécula adsorbida o, en algunos casos, con una interacción química irreversible del adsorbato con el adsorbente [113].

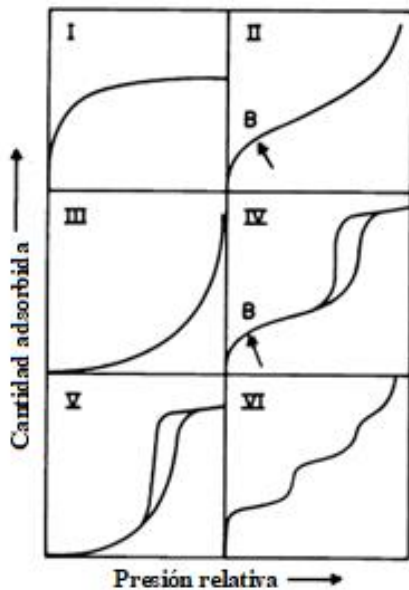


Figura 7. Tipos de isothermas de fisisorción [113].

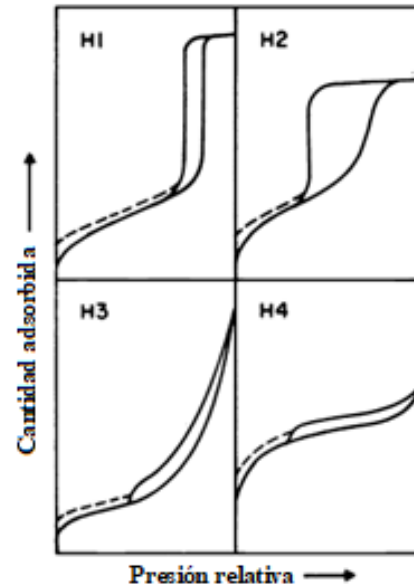


Figura 8. Tipos de histéresis [113].

Existen diferentes modelos para calcular la distribución de tamaño de poro. En este contexto, el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se utiliza para determinar las distribuciones de volumen y tamaño de poro entre 17 Å y 3000 Å [114]. Este modelo también representa el cambio en el espesor de la capa adsorbida así como del líquido condensado en el volumen de los poros. Por otro lado, el modelo Horvath-Kawazoe (HK) se usa para obtener las distribuciones de volumen y tamaño de poro más pequeños [114, 115].

### 1.12 Etapas de transferencia de masa en el proceso de adsorción

La cinética de adsorción brinda información acerca de la velocidad de adsorción, el rendimiento del adsorbente utilizado y los mecanismos de transferencia de masa. Es

fundamental conocer la cinética de adsorción para el diseño de sistemas de adsorción. La cinética de transferencia de masa por adsorción se divide en tres etapas, como se muestra en la Figura 9. El primer paso es la difusión externa, en esta etapa, el adsorbato se transfiere a través de la película líquida alrededor del adsorbente. La diferencia de concentraciones entre la solución y la superficie del adsorbente es la fuerza que promueve la difusión externa. El segundo paso es la difusión interna, describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente. El tercer paso es la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente [62].

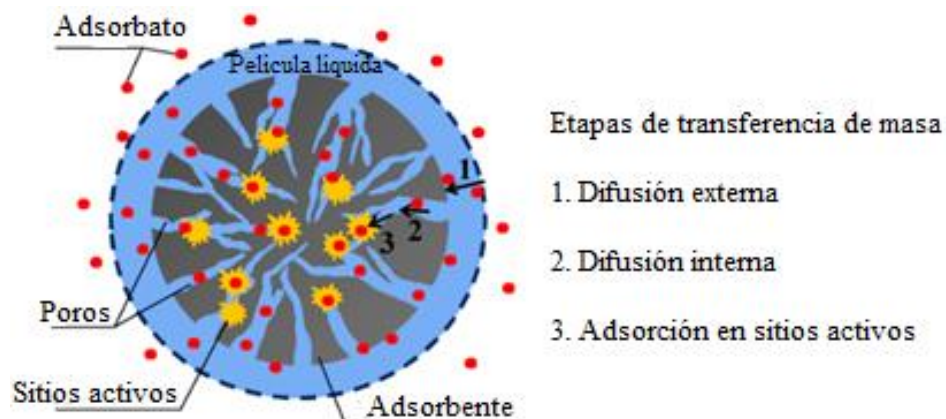


Figura 9. Etapas de transferencia de masa en adsorción.

Para describir el proceso cinético de adsorción se han desarrollado varios modelos tales como pseudo-primer-orden (PFO) (Lagergren, 1898), pseudo-segundo-orden (PSO) (Ho et al. 1996), Orden mixto (MO) (Guo y Wang, 2019), Ritchie (Ritchie, 1977), Elovich (Elovich y Larinov, 1962), y los modelos fenomenológicos de transferencia de masa. Sin embargo, existen algunos problemas en la aplicación de estos modelos cinéticos. La primera es que PFO y PSO han sido los modelos empíricos más utilizados y carecen de significados físicos específicos. No podemos investigar los mecanismos de transferencia de masa mediante estos modelos cinéticos empíricos. Por tanto, es conveniente establecer significados físicos de los modelos cinéticos empíricos. La segunda es, que los modelos cinéticos diferenciales, como los modelos fenomenológicos externo/interno y de adsorción en sitios activos, tienen significados físicos específicos, pero los métodos para resolverlos son complicados. Existen pocos estudios que han investigado los procesos de transferencia de masa mediante estos modelos. Los complejos métodos de resolución dificultan las aplicaciones de estos modelos. La tercera es, que en algunos

trabajos publicados, los modelos cinéticos se aplican o resuelven de manera inadecuada [62]. Además, el método de regresión lineal es el más aplicado en los cálculos de los parámetros del modelo, debido a su simplicidad. Sin embargo, el proceso de linealización cambia las variables independientes/dependientes. Este proceso podría introducir errores de propagación en las variables independientes/dependientes y podría causar estimaciones inexactas de los parámetros. El método no-lineal puede proporcionar estimaciones consistentes y precisas de los parámetros del modelo [62]. Además, es importante estudiar las isothermas, la cinética y los modelos no-lineales de difusión de los adsorbentes empacados en barreras semipermeables.

---

**CAPÍTULO 2 RECUBRIMIENTOS BIOCAMPATIBLES****2.1 Antecedentes**

Desde la época de los egipcios (2000 años), la antigua china (4000 años) y los incas (1500 años), se han usado diferentes materiales para implantes [116]. Los egipcios también fabricaban prótesis destinadas a la momificación. En el período Védico en India (1500 a 1800 a.C.), se usaban piernas, ojos y dientes, artificiales [117]. En cráneos incas, los investigadores encontraron maxilares reemplazados con piedras preciosas. Maggiogli en 1809, hizo piezas de oro en forma de raíz. Harris y Berry en 1887, fabricaron dientes de cerámica y porcelana. A principios de 1900, Lambotte desarrolló implantes de aluminio, oro, plata, latón, cobre, hierro y magnesio, con recubrimientos de oro y níquel. Stork en 1938, reemplazó quirúrgicamente un maxilar izquierdo central con una aleación de cobalto-cromo-molibdeno, presentando un tiempo de vida de 15 años. En 1940, Bothe et al. estudiaron el primer hueso fusionado con titanio. En 1952, Branemark realizó estudios clínicos sobre cicatrización ósea. Después de 10 años de estudios, en 1960 se colocaron implantes en hueso de mandíbula de perros y en 1965 se colocó en humanos, lo que condujo al término de osteointegración en 1977 [116].

El 70 % de los dispositivos utilizados en aplicaciones médicas son elaborados con metales debido a su resistencia, dureza y durabilidad. En las últimas décadas, se han realizado estudios en implantes metálicos para mejorar sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y funciones biológicas, combinándolos con materiales cerámicos y poliméricos [118].

Se han estudiado cerámicos como hidroxiapatita (HA), biovidrio (45S5 BG) y alúmina ( $Al_2O_3$ ). M.U. Jurczik et al. fabricaron recubrimientos de 45S5 BG, sobre aleaciones de titanio, observando un aumento en la biocompatibilidad de los sustratos [119]. Lyu-Snyder et al. observaron que la adición de macrófagos sobre partículas de HA disminuyó con la reducción del tamaño de partícula y concluyeron que esto puede ser benéfico ya que podría disminuir la reacción inflamatoria crónica y el rechazo del implante [120]. F. Pishbin utilizó electroforesis EPD de voltaje continuo (VC), obteniendo superficies bioactivas y bactericidas [121]. Leonor et al. comprobó el crecimiento de apatita sobre micropartículas de quitosano (CTS) después de un tratamiento de silicato de calcio. Además, mostró que estos sistemas podían ser utilizados como sustitutos óseos inyectables [122].

El proceso de EPD de voltaje pulsado (VP) se ha estudiado en el procesamiento de materiales. Mediante la aplicación de VP durante el proceso de EPD es posible usar suspensiones acuosas, permitiendo la formación de recubrimientos compuestos de múltiples capas, sin burbujas y conformadas con tamaños de partículas selectivas de cerámicos y polímeros [123].

Las nanopartículas de plata (AgNPs), se están convirtiendo en un componente bactericida con alto potencial. Se ha utilizado plata para combatir bacterias gram-positivas (por ejemplo, *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis*) y gram-negativas (por ejemplo, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*). En muy bajas concentraciones la plata no es “tóxica” para las células humanas y presentan efectos bactericidas. La plata se ha incorporado en una gran variedad de recubrimientos orgánicos e inorgánicos.

Por otra parte, el tratamiento superficial de aleaciones de titanio para crear películas de nanotubos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  NTBs), utilizando oxidación anódica y con el método hidrotermal alcalino, ha sido estudiado por Kasuga et al. [124]. Kunze et al. argumentó que la capa de  $\text{TiO}_2$  NTBs formada por anodizado electroquímico pueden estimular la formación de apatita en mayor medida en comparación con la capa de óxido de titanio que se forma naturalmente sobre estas aleaciones, y que las capas de  $\text{TiO}_2$  NTBs amorfos después del recocido conducen a la formación de la fase anatasa o una mezcla de fases de anatasa y rutilo, aumentando la formación de apatita *in vitro* [125].

## 2.2 Implante médico

Un implante médico es un órgano artificial utilizado para restaurar órganos o tejidos naturales, dañados. En otras palabras, debe realizar las funciones de un órgano o tejido natural, sin generar efectos adversos a otras partes del cuerpo. Por este motivo, la reparación ósea requiere el diseño de biomateriales con características especiales; dichos biomateriales deben ser temporal o permanentemente biodegradables y biológicamente activos [14]. Los materiales metálicos y sus aleaciones han sido ampliamente usados para fabricar implantes [118].

### 2.3 Ti-6Al-4V

La aleación de Ti-6Al-4V ha sido utilizada en la producción de implantes óseos [126] debido a sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad [127]. Sin embargo, aún existen problemas sin resolver, como la incompatibilidad estructural, química y biológica, que pueden producir rechazo y fallo del implante. Por ejemplo, Mei et al. [128] mencionaron que el implante de aleación de titanio suele fallar por invasión bacteriana. Además, la unión física y la osteointegración del implante dependen de su resistencia a la corrosión, microestructura y morfología de la superficie, así como de una adecuada operación quirúrgica para su colocación en el cuerpo [129]. Por lo tanto, si el crecimiento de tejido óseo hacia el interior no es suficiente, conducirá al fracaso del implante [130]. Los recubrimientos bioactivos son una opción viable para incrementar la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio.

### 2.4 Recubrimientos bioactivos

Actualmente, la modificación superficial del sustrato metálico mediante un tratamiento electroquímico [15] que genere un recubrimiento biocompatible ha sido utilizada para mejorar la osteointegración [17]. Un tratamiento superficial mejora la funcionalidad del implante dentro del cuerpo humano durante un período de tiempo [20]. Además, el anodizado de la superficie de las aleaciones puede generar ambientes favorables para la osteointegración del implante.

### 2.5 Anodizado

El anodizado de aleaciones de titanio se realiza mediante la configuración de dos o tres electrodos (Figura 10), usando una solución acuosa ácida que contenga  $F^-$  y  $H_2O$ . Inicialmente, se creará dióxido de titanio compacto, como se ilustra en las Figura 10a-c. Los nanotubos se forman debido a que los aniones fluoruro disuelven la capa de óxido, formando complejos de fluoruro y permitiendo un aumento en la corriente (Figura 10d). La etapa de equilibrio entre la oxidación y la disolución se da en el instante en que se forma la superficie nanoestructurada y el flujo de corriente permanece constante (Figura 10e) [131].

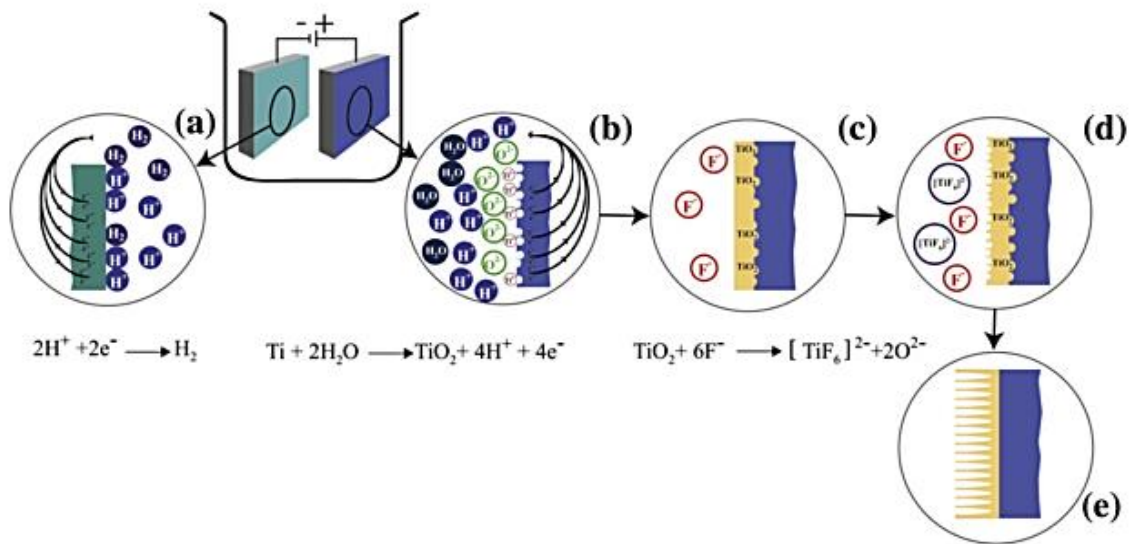


Figura 10. Crecimiento de TiO<sub>2</sub> NTBs: (a) reacción catódica, (b) reacción anódica, (c) estado de transición de la capa de TiO<sub>2</sub>, (d) formación de TiO<sub>2</sub> NTBs y (e) TiO<sub>2</sub> NTBs [131].

La anodización electroquímica de aleaciones de titanio produce crecimiento superficial de TiO<sub>2</sub> NTBs, los cuales, generan una interface adecuada para la formación de especies bioactivas como la apatita, que influye en la osteointegración [16, 125, 132]. Sin embargo, Rajyalakshmi et al. [133] mostraron adhesión reducida de los macrófagos sobre una superficie de TiO<sub>2</sub> NTBs generada sobre lámina de titanio anodizada. En este sentido, se pueden utilizar recubrimientos cerámico/polímero para mejorar la interacción del implante con las células de tejido óseo [134, 135].

## 2.6 Biovidrio (45S5 BG), quitosano (CTS) y nanopartículas de plata (AgNPs)

En 1969, Hench y sus colegas descubrieron que el vidrio de silicato se adhirió químicamente sobre el hueso de una rata. Este grupo de vidrios se denominaron "bioactivos", porque promueven la formación de un enlace entre los tejidos y la superficie del material. El biovidrio (45S5 BG) desarrollado por Hench, ha tenido aplicaciones exitosas en la ingeniería de tejidos. La composición del 45S5 BG consiste de una red amorfa de silicato (45% en peso (e.p.) de SiO<sub>2</sub>) y la incorporación de 24.5% e.p. de Na<sub>2</sub>O, 24.5% e.p. de CaO y 6% e.p. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como modificadores de red. Las altas cantidades de Na<sub>2</sub>O y CaO, así como la proporción relativamente alta de CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confieren una alta reactividad superficial al vidrio cuando se encuentra

presente en un medio fisiológico. Existen varias composiciones de biovidrio que no incorporan sodio en la red y algunos otros contienen elementos como flúor, magnesio, estroncio, hierro, plata, boro, potasio y zinc [136]. El BG 45S5 reacciona fácilmente a nivel celular con el tejido huésped, formando capas de HA y creando enlaces fuertes con tejidos duros y suaves. Además, estudios previos han demostrado que los productos de la disolución iónica del BG aumentan la actividad bactericida y enzimática, mejorando la diferenciación de las células madre mesenquimales y la angiogénesis, en la formación de nuevos tejidos [130].

El CTS, la versión desacetilada de la quitina, es un polisacárido con actividad biocompatible, biodegradable, bactericida y con propiedades de baja inmunogenicidad que lo convierte en un biomaterial atractivo para la cicatrización de heridas [137]. El CTS no solo promueve la actividad de los macrófagos y fibroblastos, sino que también estimula la granulación y organización de los tejidos reparados [138]. La adición de CTS a un recubrimiento inorgánico puede contribuir con el reforzamiento mecánico de la estructura [134], la incorporación y liberación de biomoléculas [139], la eliminación del proceso de sinterizado a alta temperatura [134] y el control de la velocidad de liberación iónica del compuesto bioactivo [140].

En este contexto, Boccaccini et al. [141] estudiaron el crecimiento de apatita en recubrimientos 45S5 BG/CTS producidos sobre acero inoxidable 316 L y espumas metálicas de Ti-6Al-4V por EPD, y su comportamiento bactericida efectivo en *E. coli*. Además, Pishbin et al. [121, 142] investigaron la bioactividad in vitro y la actividad bactericida de los recubrimientos CTS-BG producidos por EPD en acero inoxidable 316 L, con y sin AgNPs, y demostraron que la adición de AgNPs mejoró el efecto bactericida contra *S. aureus*, debido a la liberación de iones Ag, mientras que la incorporación de una cantidad excesiva de Ag en el recubrimiento provocó un efecto citotóxico sobre las células osteoblásticas y redujo la proliferación celular. En consecuencia, la incorporación de materiales con propiedades bactericidas en las superficies de los implantes biomédicos es muy deseable [143, 144]. La EPD es una técnica utilizada para depositar partículas de BG que se encuentran en suspensiones [145].



## 2.7 Deposición electroforética (EPD)

La EPD no sólo ha sido de gran interés en el área académica. También ha surgido en el sector industrial, debido a su gran versatilidad, bajo costo, uniformidad de los recubrimientos y facilidad de depositación en sustratos con formas complejas [146, 147]. La EPD se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en aplicar un campo eléctrico de corriente continua entre dos electrodos y un polvo de partículas cargadas, dispersas o suspendidas en un medio líquido (coloides [148]), las cuales son atraídas a un sustrato conductor (electrodo de depositación) de carga opuesta (electroforesis). En la segunda etapa las partículas se acumulan en la superficie del sustrato, creando una película compacta y homogénea [146]. En la Figura 11, se puede observar gráficamente el principio de EPD. Si las partículas se encuentran cargadas positivamente se llevará a cabo una EPD catódica (las partículas se acumularán en el cátodo), si están cargadas negativamente se llevará a cabo una EPD aniónica (las partículas se acumularán en el ánodo). Después de la depositación, en ocasiones es necesario realizar un tratamiento térmico (sinterizado) para densificar el depósito [149] e incrementar su adherencia al sustrato. La principal fuerza impulsora en EPD es la carga y la movilidad electroforética de las partículas en el disolvente, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado [148].

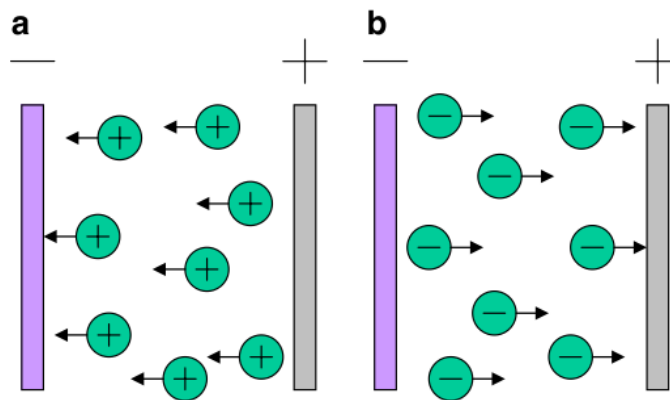


Figura 11. Esquema simple de: a) EPD catódica y b) EPD aniónica.

Mediante EPD, es posible producir recubrimientos compuestos depositando partículas suspendidas en medios acuosos/no acuosos [150], aplicando VP [123]. El uso de VP-EPD induce una modificación de la microestructura del recubrimiento con respecto al recubrimiento

producido con VC, reduciendo así la producción de burbujas y grietas [151, 152]. Naim et al. [153] mostraron que el VP-EPD permitió la deposición de partículas más pequeñas en alambres de acero inoxidable en comparación con el uso de VC-EPD. Es de destacar que la reducción del tamaño de partícula de 45S5 BG aumenta su área de superficie específica, lo que permite una rápida liberación de iones, aumentando la adsorción de proteínas y mejorando la bioactividad del recubrimiento [154]. La capacidad de controlar la deposición del tamaño de partículas sobre las superficies con VP-EPD puede jugar un papel importante en el diseño de recubrimientos bioactivos.

## 2.8 Macrófagos

Los macrófagos (del griego: macro-“grande” y fago-“comer”) proporcionan la primera línea de defensa contra los microorganismos infecciosos. En las últimas dos décadas se ha demostrado su importancia en la homeostasis y la reparación de tejidos. Los macrófagos constituyen el sistema inmunológico innato y son responsables de reclutar otras células inmunes en el sitio de infección, eliminando patógenos extraños por fagocitosis. Si bien hay múltiples tipos de células involucradas en la curación de los tejidos después de una lesión, los macrófagos tienen un papel fundamental en la remodelación tisular. Por lo tanto, comprender el comportamiento de los macrófagos en los procesos de curación tisular posterior a la implantación de biomateriales, ayudará al diseño de biomateriales [155].

Los macrófagos (Figura 12) residen en todos los tejidos del cuerpo y se originan a partir de monocitos circulantes (hasta hace poco considerados la única fuente de macrófagos residentes en tejidos) [156]. Al igual que los monocitos, los macrófagos pueden desempeñar papeles diferentes. Algunos macrófagos son residentes a largo plazo en tejidos y desempeñan un papel importante en la regulación de su reparación y regeneración. Otros macrófagos participan en la respuesta inmunitaria innata (defensas contra agentes patógenos como: virus, bacterias, hongos o parásitos, mediante barreras anatómicas y respuestas celulares), y pasan por varios cambios clave cuando son estimulados por encuentros con agentes patógenos o daño tisular. Éstos se denominan macrófagos inflamatorios, y desempeñan un doble papel en el sistema inmunitario como fagocitos eficaces [157].

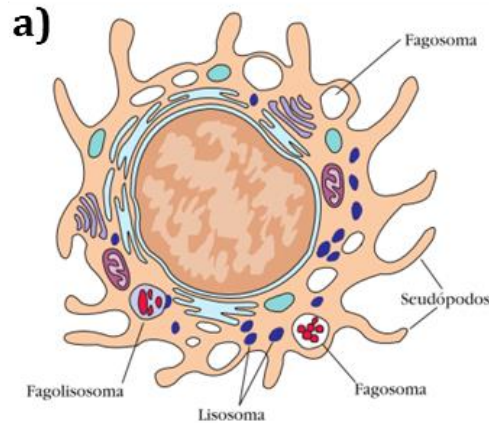


Figura 12. Macrófago [157].

Se han identificado dos funciones principales en los macrófagos in vivo: la actividad aniquiladora/inhibidora y la función curativa/promotora del crecimiento. En consecuencia, los macrófagos programados para cumplir estas funciones se clasifican en tipo M1 (activación clásica) y M2 (activación alternativa). Las principales funciones de los macrófagos M1 y M2 son la producción de especies reactivas microbicidas y nocivas, como el óxido nítrico (NO) en el caso de las células M1, y la producción de la molécula curativa ornitina en el caso de los macrófagos M2. Los subconjuntos de macrófagos M1/M2 se distinguen con mayor frecuencia en función del catabolismo de la Arginina (Arg). Mientras que los macrófagos activados clásicamente expresan niveles aumentados de NO sintasa inducible (iNOS), que convierte Arg en citrulina y NO, los macrófagos activados alternativamente expresan Arginasa I, que cataboliza Arg en ornitina, un precursor de poliaminas y prolina [156].

El fenotipo funcional M1 surge como resultado de la estimulación de los macrófagos por señales inflamatorias tales como patrones moleculares asociados a patógenos [PAMPs; por ejemplo, el lipopolisacárido (LPS) de bacterias Gram-negativas], o patrones moleculares asociados al daño (DAMPs; tales como HMGB1), o citocinas de células T, tales como  $\text{IFN}\gamma$ . Los macrófagos M1 son productores eficientes de moléculas efectoras tóxicas, como especies reactivas de oxígeno/nitrógeno, así como citocinas inflamatorias como  $\text{IL-1}\beta$ ,  $\text{IL-6}$ ,  $\text{IL-12}$ ,  $\text{IL-23}$  y  $\text{TNF}\alpha$ . Los macrófagos M1 promueven la activación/polarización de los linfocitos T en la dirección Th1 y la producción de citocinas inflamatorias Th1 (por ejemplo,  $\text{IFN}\gamma$  e  $\text{IL-2}$ ); y median la resistencia contra los tumores [156].

En el caso de los macrófagos M2, la gran mayoría de los estudios se han realizado in vitro, mediante la exposición de los macrófagos a las citocinas IL-4 o IL-13 relacionadas con Th2, mediante la activación concomitante de receptores Fcγ (p. ej., con complejos inmunes) y receptores tipo Toll (TLR), por exposición a moléculas antiinflamatorias, como IL-10, TGF-β y glucocorticoides. Estos macrófagos M2 polarizados in vitro se caracterizan por altos niveles de expresión de receptores captadores (p. Ej., CD163), receptores de manosa (p. Ej., CD206) y receptores de tipo galactosa. Los macrófagos M2 participan en respuestas Th2 polarizadas, alergia, eliminación de parásitos, amortiguación de la inflamación, remodelación tisular, angiogénesis, inmunoregulación y promoción de tumores. In vivo, el fenotipo funcional M2 (promoción de curación/crecimiento) es el “programa predeterminado” adoptado por los macrófagos residentes. La Figura 13 resume las principales características de los macrófagos M1 y M2 y su interacción con los linfocitos [156].

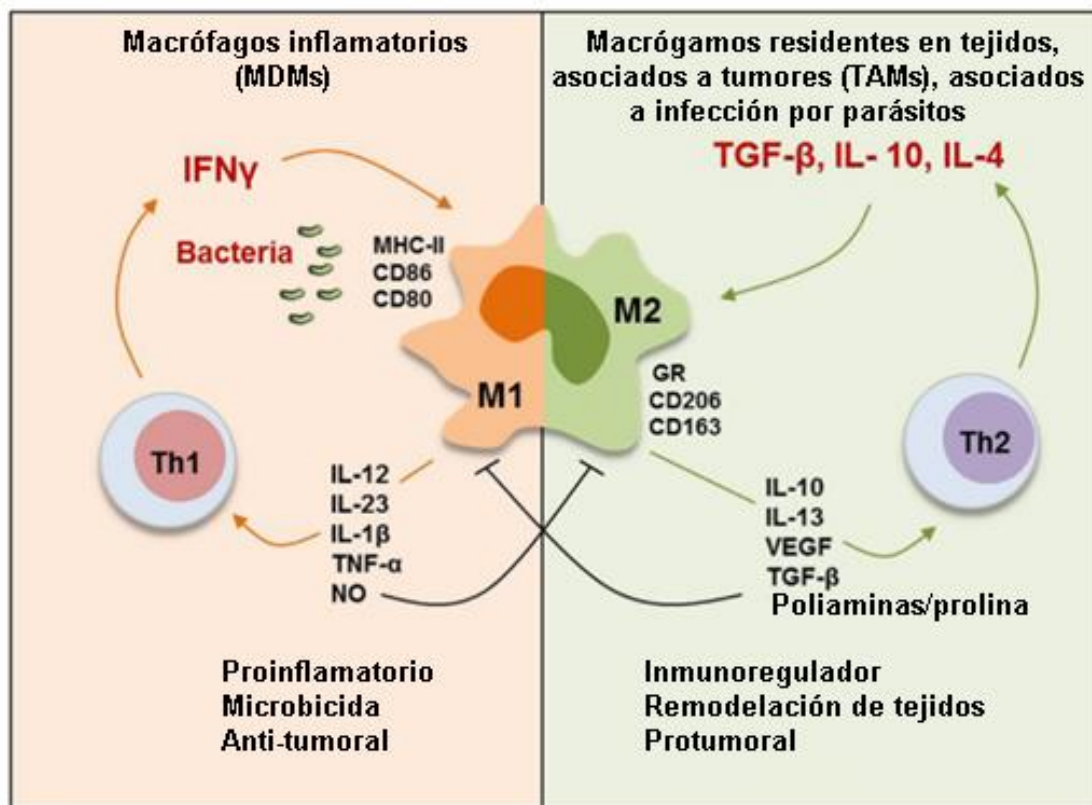


Figura 13. Activación de macrófagos M1 y M2 e interacción con linfocitos Th1 y Th2. (GR, receptor de tipo galactosa; MDMs, macrófagos derivados de monocitos).

En la Figura 13 se observa que en presencia de infecciones bacterianas y/o la citocina Th1  $IFN\gamma$ , los macrófagos se polarizan en un fenotipo M1, caracterizado por actividad microbicida y antitumoral, y por la producción de citocinas inflamatorias (p. Ej., IL-12, IL-23,  $TNF\alpha$ , IL-1 $\beta$ ) y especies reactivas, como el NO generado tras la transformación de Arg por iNOS. En presencia de las citocinas derivadas de Th2 como IL-4 e IL-13, o TGF- $\beta$  e IL-10, los macrófagos se polarizan en un fenotipo M2, caracterizado por las actividades inmunoregulatoras, de remodelación tisular y protumorales y por la producción de citocinas antiinflamatorias (p. ej., IL-10, TGF- $\beta$ ), factores de crecimiento (p. ej., VEGF) y poliaminas/prolina generadas tras la transformación de Arg por Arg1. Los macrófagos M1 y M2, activan los linfocitos Th1 y Th2 desencadenando así una respuesta inmune adaptativa contra infecciones microbianas y tumores, o contra infecciones parasitarias y alergias, respectivamente. A su vez, los linfocitos Th1 y Th2 mantienen a los macrófagos en estados funcionales activos M1 y M2. Además, el NO y el TGF- $\beta$  inhiben el desarrollo de fenotipos similares a M2 y M1, respectivamente. Los M1 son macrófagos inflamatorios, que en su mayoría se originan a partir de monocitos circulantes reclutados en tejidos dañados tras una infección o traumatismo. Por otro lado, los macrófagos M2 son macrófagos residentes en tejidos, TAMs y macrófagos derivados de monocitos reclutados durante la infección por parásitos o el recambio homeostático [156].

Los macrófagos inflamatorios activados son más eficaces que los macrófagos en reposo, en la eliminación de agentes patógenos potenciales. Muestran mayor actividad fagocítica, capacidad aumentada para matar microbios ingeridos, incremento de la secreción de mediadores inflamatorios, citotóxicos y la capacidad para activar células T. Los macrófagos en estado de reposo son activados por una variedad de estímulos en el curso de una reacción inmunitaria. La fagocitosis de antígenos particulados o el contacto con receptores que captan moléculas presentes en los patógenos microbianos a menudo sirve como un estímulo activador inicial. El proceso general de fagocitosis de bacterias se muestra en la Figura 14. El microorganismo es engullido y lisado dentro del macrófago, y los productos de la lisis se secretan. Entre estos productos se incluyen moléculas que alertan a los receptores celulares sobre la presencia del patógeno [157].

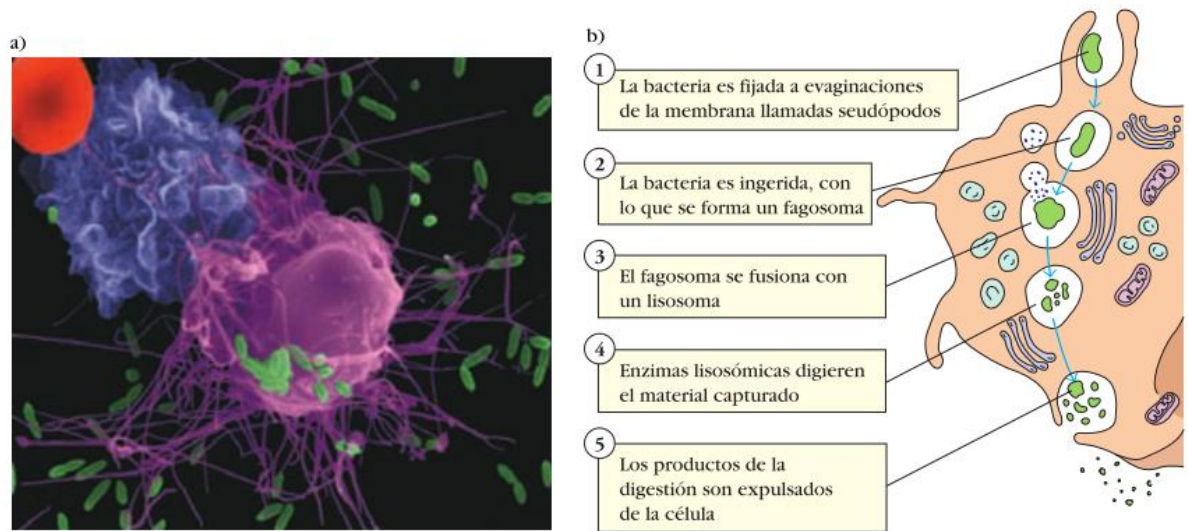
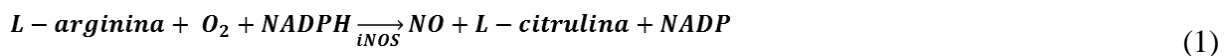


Figura 14. Proceso de fagocitosis de bacterias dentro de un macrófago [157].

Los patógenos ingeridos por macrófagos son destruidos de manera eficaz en los fagosomas por muchos de los mismos agentes microbicidas usados por los neutrófilos, con participación tanto de especies reactivas de oxígeno como de especies reactivas de nitrógeno. Después de la activación mediada por receptores tipo Toll (TLR) o la exposición a las citocinas apropiadas, los fagocitos (macrófagos) expresan altas concentraciones de sintetasa de óxido nítrico inducible (iNOS), una enzima que oxida L-arginina a L-citrulina y a óxido nítrico (NO), Ecuación 1:



La enzima se denomina NOS inducible para distinguirla de otras formas presentes en el organismo. El óxido nítrico tiene potente actividad antimicrobiana y puede combinarse con superóxido para producir sustancias antimicrobianas aún más potentes. Pruebas recientes indican que el óxido nítrico y algunas sustancias derivadas de él explican gran parte de la actividad antimicrobiana de los macrófagos contra bacterias, hongos, gusanos, parásitos y protozoarios. Además de matar y destruir patógenos, los macrófagos también intervienen en la coordinación de otras células y tejidos del sistema inmunitario y de otros sistemas de apoyo. Ejercen esta influencia por medio de la secreción de una variedad de citosinas. Aunque el principal sitio de síntesis de proteínas del complemento es el hígado, éstas también se producen

en macrófagos y otros tipos celulares. Los macrófagos son importantes también en el reconocimiento de tumores [157].

### **2.9 Función de macrófagos en implantes**

La integración del implante con el hueso puede fallar cuando una cantidad incontrolada de macrófagos lo recubre con tejido fibroso blando, promoviendo la producción de sustancias (citocinas proinflamatorias), que provocan inflamación y citotoxicidad, afectando así la colonización de osteoblastos y el crecimiento de hueso nuevo. Por tanto, debe evitarse la presencia prolongada de macrófagos [133]. Para cuantificar el daño de la membrana celular por macrófagos activados, se debe monitorear la secreción de LDH y NO para evaluar inicialmente el desempeño del bioimplante, es decir, procesos inflamatorios mínimos y osteointegración adecuada [158-160].

### **2.10 Lactato deshidrogenasa (LDH)**

La LDH es una enzima citosólica citoplasmática (dentro de la célula) estable que se libera sobre las células lisadas. Cuando se presenta ruptura de la membrana celular, la LDH se libera, por lo que el incremento de esta enzima en el plasma es considerado un biomarcador de daño tisular y viabilidad celular [161]. La liberación de LDH en células dañadas se mide a través de un ensayo colorimétrico. Este método se basa en la oxidación de la sal amarilla de tetrazolio 2-(p-yodofenil)-3-(p-nitrofenil)-5-cloruro de feniltetrazolio (INT) a una sal de formazan de color rojo, para evaluar las cantidades de LDH liberado del citosol por el daño y la necrosis celular. La intensidad del color producido es proporcional al número de células lisadas [162].

### **2.11 Óxido nítrico (NO)**

La citotoxicidad también podría estar relacionada con moléculas liberadas por un determinado estímulo causado por una alteración del tejido. Los estudios han reportado que el óxido nítrico es una molécula potencialmente citotóxica y se relaciona con enfermedades inflamatorias. El NO es una molécula reguladora producida principalmente por macrófagos activados y es de suma importancia en los procesos de la respuesta inmune, inflamación, metabolismo óseo y la apoptosis. Este gas parece ser benéfico, así como perjudicial. Los efectos

benéficos incluyen la actividad antimicrobiana y la modulación inmune. Sus efectos perjudiciales son acciones citotóxicas hacia las matrices de tejidos adyacentes, incluyendo el hueso [160].



---

**CAPÍTULO 3 JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS****3.1 Justificación**

Es indispensable el desarrollo de nanotecnología 3D aplicada a la remoción de colorantes debido al incremento en la contaminación de aguas. En este contexto, las zeolitas naturales que presentan porosidad nanométrica [4] son candidatos potenciales de bajo costo para la remoción de contaminantes. Su estructura micro, meso y macroporosa [4] permite confinar altas cantidades de moléculas. Además, presentan alta área superficial y se encuentran en una gran variedad de composiciones. Las zeolitas naturales contienen iones e impurezas [7] que pueden intercambiarse con otras moléculas mediante un mecanismo de adsorción. Esto amplía su aplicación en la remoción de una gran variedad de materiales. Sin embargo, es necesario separar las zeolitas fácilmente después de la remoción. Por esta razón, las barreras semipermeables nanoporosas [11, 12] pueden aportar y mejorar el proceso de separación sólido-líquido después del proceso de remoción. También es importante estudiar las isothermas, la cinética y los modelos no-lineales de difusión de los adsorbentes empacados en barreras semipermeables. Existen pocos estudios que han investigado los procesos de transferencia de masa de materiales empacados en membranas de celulosa mediante modelos no-lineales. Los complejos métodos de resolución dificultan las aplicaciones de estos modelos no-lineales [62]. El método de regresión lineal es el más aplicado en los cálculos de los parámetros del modelo, debido a su simplicidad. Sin embargo, el proceso de linealización cambia las variables independientes/dependientes. Este proceso podría introducir errores de propagación en las variables independientes/dependientes y podría causar estimaciones inexactas de los parámetros. El método no-lineal puede proporcionar estimaciones consistentes y precisas [62].

Además, es importante el desarrollo de recubrimientos bioactivos nanoestructurados 3D compuestos, debido al incremento de personas adultas y con sobrepeso, las cuales son propensas a caídas y otros factores, y que requieran de un implante permanente. Estos implantes son importados y tienen un costo elevado. El titanio ha existido como biomaterial desde hace más de 60 años. La aleación de Ti-6Al-4V es una de las más importantes en aplicaciones biomédicas [163]. Para aumentar la resistencia del titanio, se desarrolló la aleación de Ti-6Al-4V, que actualmente es utilizada para fabricar implantes. El titanio y sus aleaciones son biocompatibles

debido a la formación de una capa superficial de óxido estable y se utiliza principalmente en la fabricación de implantes ortopédicos y orales [163]. El titanio y sus aleaciones poseen características y propiedades favorables tales como biocompatibilidad, buena resistencia a la tensión y resistencia a la corrosión comparada con las aleaciones de Co-Cr y 316LSS [164]. Actualmente, la formación de matrices nanoestructuradas 3D auto-organizadas de NTBs de  $\text{TiO}_2$  sobre aleaciones de titanio, atraen la atención de científicos e ingenieros para su uso en el área de implantes biomédicos. Los NTBs de  $\text{TiO}_2$  proporcionan una interface adecuada para especies bioactivas, anclando el tejido conectivo e influyendo en la osteointegración. Las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  presentan ventajas en la optimización de implantes médicos, para reparar y controlar el crecimiento de hueso. La capa de NTBs de  $\text{TiO}_2$  estimula la formación de apatita en mayor medida. También, los NTBs contribuyen a un aumento de la rugosidad de la superficie para la posterior depositación de un recubrimiento, mejorando el anclaje entre la película y el sustrato [125]. Además, los NTBs de  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades desinfectantes y previenen infecciones en el sitio del implante [165]. Los implantes con contenidos superficiales de una fase inorgánica de BG, presentan un alto índice de bioactividad, con capacidad de unir tejidos conectivos blandos y duros [145]. Para mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos de BG y evitar el procesamiento a altas temperaturas, se requiere del uso de polímeros biodegradables para reforzar la estructura del biocerámico. Además, se pueden utilizar sustratos metálicos con estructuras y nanoestructuras 3D de red de interpenetración. Así, el polímero se infiltrará en las paredes de los poros. La ventaja adicional es que el polímero puede actuar como vehículo de fármacos y biomoléculas, por ejemplo, factores de crecimiento, mejorando la funcionalidad y la bioactividad del implante [166]. El uso de CTS permite fabricar recubrimientos a temperatura ambiente, eliminando los problemas relacionados con la sinterización y ofreciendo la posibilidad de co-depositación de otros materiales avanzados funcionales nanocompuestos para aplicaciones biomédicas [167]. El CTS es candidato en aplicaciones de ingeniería de tejido por su similitud con la matriz extracelular, funcionamiento biológico y degradación celular o enzimática controlada [121]. La EPD es una técnica utilizada para depositar partículas de BG que se encuentran en suspensiones [145]. EPD de VP ha mostrado mejores resultados en la depositación de recubrimientos en comparación de los producidos con EPD de VC [123]. Además, para desarrollar implantes ortopédicos mejorados,

uno de los objetivos es promover la adhesión, la proliferación y el crecimiento de los osteoblastos, evaluando el comportamiento de las nuevas superficies ortopédicas con macrófagos [133].

### 3.2 Hipótesis 1

Es posible que una superficie nanoestructurada 3D de una zeolita natural empacada dentro de una membrana de celulosa nanoporosa adsorba moléculas de Rodamina 6G de soluciones acuosas y se recolecte fácilmente después del proceso de remoción.

### 3.3 Hipótesis 2

Los recubrimientos de biovidrio 45S5-quitosano, con y sin adición de nanopartículas de plata, desarrollados con voltaje pulsado y voltaje constante sobre una superficie de Ti-6Al-4V nanoestructurada 3D, tienen propiedades estructurales que influyen en la viabilidad celular de macrófagos de murino.

### 3.4 Objetivo general

Estudio de la nanoestructura 3D de una zeolita natural empacada en una membrana nanoporosa para la adsorción de Rodamina 6G de soluciones acuosas y desarrollo de recubrimientos 45S5 BG-CTS y 45S5 BG-CTS-AgNPs sobre Ti-6Al-4V nanoestructurado 3D para su evaluación en la viabilidad celular de macrófagos de murino.

### 3.5 Objetivos específicos

- Determinar la composición, microestructura y morfología de CLI.
- Evaluar la adsorción de R6G sobre CLI empacada en una membrana de celulosa.
- Estudiar la cinética y las isothermas de adsorción del proceso de remoción del sistema.
- Sintetizar AgNPs por reducción química, controlando su tamaño y dispersión.
- Crear TiO<sub>2</sub> NTBs sobre una aleación de Ti-6Al-4V, mediante anodizado electroquímico.
- Desarrollar recubrimientos compuestos de CTS-45S5 BG con y sin adiciones de AgNPs, por EPD de VP y VC.
- Realizar la caracterización microestructural de los recubrimientos desarrollados.

- Evaluar la producción de NO y LDH de células macrófagos cultivadas sobre los recubrimientos obtenidos.

---

**CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL****4.1 Materiales y métodos****4.1.1 Materiales**

La zeolita natural (CLI) utilizada en el estudio de adsorción fue obtenida de la Mina San Francisco, San Luis Potosí, México. La membrana de celulosa para diálisis tubular (43 mm, MWCO 14,000), rodamina 6G 95% (R6G), ácido clorhídrico 37% (HCl), hidróxido de sodio 99.9% (NaOH), etanol 99.5% (EtOH), ácido acético glacial 99.7% (GAA), quitosano (CTS) de bajo peso molecular (50-190 kDa) y 75-85% desacetilado, nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 99%, L (+)-ácido ascórbico 99.9% (LAA), ácido fluorhídrico (HF) 48%, fueron marca Sigma Aldrich. Citrato de sodio dihidratado 99.7% (CS) fue marca VWR. Ácido sulfúrico 98.08% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fue marca Fermont. El biovidrio bioactivo 45S5 (45S5 BG) con una composición nominal:  $45\text{SiO}_2$ - $24.5\text{CaO}$ - $24.5\text{Na}_2\text{O}$ - $6\text{P}_2\text{O}_5$ , tamaño de partícula menor a  $20\ \mu\text{m}$  (con un proceso de molienda de 24 h) fue obtenido de MO-SCIHealth Care. La barra de 0.5 in de Ti-6Al-4V ELI, fue obtenida en Online Metals. El medio Dulbecco (DMEM/F-12) fue marca Corning. El suero fetal bovino (FBS) estéril filtrado fue marca Biowest®. Para cuantificar la cantidad de lactato deshidrogenasa (LDH) se utilizó el ensayo CytoTox 96® siguiendo el protocolo (Promega, Cat. #G1780). Los niveles de óxido nítrico (NO) se determinaron con las instrucciones del proveedor (BioVision, Cat. #K262-200). El buffer fosfato salino (PBS) estéril se preparó con fosfato de sodio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )  $\geq 99\%$ , fosfato de potasio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )  $\geq 99\%$ , cloruro de sodio (NaCl)  $\geq 99.5\%$ , cloruro de potasio (KCl)  $\geq 99\%$ ; todos estos reactivos fueron utilizados sin purificación adicional y fueron de la marca Sigma Aldrich. La línea celular de macrófagos fue RAW 264.7 (ATCC® TIB-71™).

**4.1.2 Experimento de adsorción**

El procedimiento experimental de la adsorción de R6G mostrado en la Figura 15 se realizó en las siguientes etapas:

1. La zeolita natural sin ninguna modificación catiónica fue sometida a molienda manual con mortero de ágata, durante 15 min.

2. El polvo obtenido en el paso 1 fue cribado en una malla 20.
3. Caracterización de la zeolita natural molida (sección 4.1.3).
4. La membrana de celulosa para diálisis se cortó en piezas de 10 cm de longitud (0.2g) y se lavó con agua desionizada.
5. El sistema de remoción se preparó empacando 1g de CLI y 10 ml de agua desionizada dentro de la membrana previamente lavada. La CLI se empacó debido a que el análisis DLS identificó la presencia de partículas del orden de los nanómetros y micras en los polvos molidos de CLI, las cuales, en contacto con las soluciones de R6G formaron suspensiones estables que requerían del uso continuo de centrifugación para la medición de la cinética de adsorción. Así, el uso de la membrana permitió la medición de la cinética evitando el uso de un proceso de separación sólido-líquido adicional.
6. El sistema se sumergió en soluciones acuosas de R6G con diferentes concentraciones ( $C_i = 32, 47, 94, 168$  mg/L). Los experimentos de adsorción fueron realizados por triplicado y se mantuvieron en agitación durante 4 días en condiciones de obscuridad, temperatura de 25°C y variación natural de pH, para establecer el tiempo de equilibrio de adsorción. En un análisis adicional, se midió la capacidad de adsorción  $q_t$  de 47 mg/L de R6G a 4 h, variando el valor de pH a 5, 7 y 9, con la adición de soluciones de NaOH y HCl (0.1, 0.01 y 0.001 M).
7. Durante el proceso de adsorción se midieron los espectros de absorbancia de la solución de R6G a determinados tiempos (0, 15 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 24, 48 y 72 h) con un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis) marca Ocean optics. En cada medición, se tomó una alícuota de 5ml y se colocó dentro de una celda de vidrio para obtener el espectro, posteriormente se vertió nuevamente la alícuota en la solución de R6G del experimento. La concentración remanente de R6G fue determinada del espectro de absorción, asumiendo que fue proporcional a la integral del área bajo la curva de los espectros medidos en el rango de 200 a 900 nm.
8. Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para calcular las isothermas y cinéticas de adsorción (Modelos teóricos, sección 4.2). Las isothermas no-lineales de Liu y Langmuir se calcularon con el programa Origin, seleccionando el modelo de isoterma apropiado basándose

en el valor de  $AdjR^2$  cercano a 1 y SD más bajo. Los modelos cinéticos y de difusión no-lineales se calcularon con el programa UI [62] y se seleccionaron con base al valor de  $R^2$  más alto y el valor más bajo de  $SSE$ ,  $\chi^2$ ,  $MSE$  y  $HYBRID$ .

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) de una zeolita está en función de su relación Si/Al, que se define como el número de cationes por unidad de masa o volumen [168]. De acuerdo con la literatura, asumimos que CLI con una relación Si/Al > 4 (hasta ~ 5.5) exhibe valores de CEC de 2.0-2.6 meq g<sup>-1</sup>. Aunque, debido a la presencia de impurezas, este valor rara vez alcanza el valor de 2 [169]. Es importante considerar el efecto del surfactante adsorbido sobre la zeolita en las determinaciones de la capacidad de intercambio catiónico externo (ECEC) [170]; en este sentido, asumimos valores de 0.01 a 0.37 meq g<sup>-1</sup> [170].

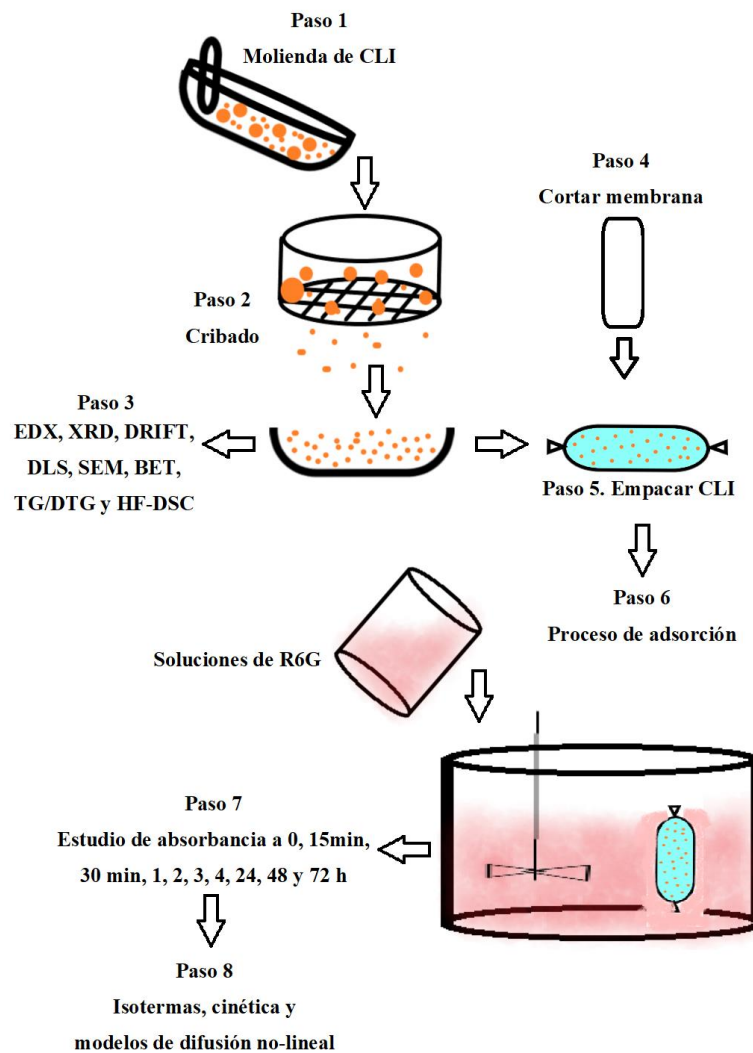


Figura 15. Procedimiento experimental para la adsorción de R6G por el sistema.

### 4.1.3 Caracterización de la zeolita natural

La estructura cristalina de CLI se analizó con un difractómetro de rayos X (XRD) marca Rigaku Dmax 2100, trabajando con una radiación Cu-K $\alpha_1$ , 30 Kv-20 mA, tamaño de paso de 0.02°, 0.24 s y un rango 2 $\theta$  grados de 5-50°. La composición química elemental de CLI se identificó mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) con un instrumento XL-30 ESEM Phillips. La Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa (DRIFT) se utilizó para medir el espectro infrarrojo de CLI en la región 4000-370 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 24 barridos, utilizando un instrumento Perkin-Elmer. El tamaño y la morfología de las partículas de CLI obtenidas del proceso de molienda se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL-1670 F. Además, el polvo de CLI se suspendió en EtOH y se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min para identificar la presencia de nanopartículas en el sobrenadante con dispersión dinámica de luz (DLS) mediante el uso de un instrumento Zetasizer Nano S Malvern. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron con un instrumento iQ3 Quantachrome (analizador automático de sorción de gas) a la temperatura del nitrógeno líquido de -196 °C. El adsorbente se desgasificó a 350 °C durante 20 horas. Se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para analizar el área de superficie, el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se utilizó para calcular la distribución del tamaño de los mesoporos [171] y Horvath-Kawazoe (HK) se utilizó para determinar el tamaño de los microporos [114, 115, 172]. La estabilidad térmica se midió con un análisis termogravimétrico (TG/DTG) y calorimetría diferencial de barrido de flujo de calor (HF-DSC), utilizando un analizador térmico TGA/DSC 3+ Mettler Toledo. Las mediciones térmicas se realizaron en atmósfera de aire, rango de temperatura de 35 a 800 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 4.1.4 Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs)

Las AgNPs fueron sintetizadas mediante reducción química de una solución 0.19 mM AgNO<sub>3</sub> y 1.9 mM LAA, de acuerdo a la siguiente estequiometria:  $C_6H_8O_6 + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag^0 + C_6H_6O_6 + 2H^+$  [173]. Adicionalmente, se añadió una solución 3.6 mM de CS para estabilizar la solución coloidal. La mezcla se agitó y calentó a 55°C por 50 minutos. El valor final de pH fue *ca.* 6.15. A continuación, las AgNPs se lavaron con agua desionizada y se recolectaron con



centrifugación a 5000 RPM durante 1 h. Las AgNPs fueron resuspendidas en 50 ml de agua para su uso posterior. Las AgNPs fueron caracterizadas con un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 Ultravioleta-Visible-Infrarrojo (UV-Vis-NIR), la morfología fue analizada con microscopía electrónica de transmisión (TEM) JEOL JEM-1010. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo con un espectrómetro ESCALAB 250Xi Thermo Scientific, y el tamaño de partícula y el potencial Zeta fueron medidos con dispersión dinámica de luz (DLS) utilizando un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern. El contenido de Ag en la alícuota de 167  $\mu$ l fue obtenido con espectroscopía de plasma (ICP-OES), por triplicado.

#### 4.1.5 Anodizado electroquímico

Los sustratos se obtuvieron de una barra comercial de Ti-6Al-4V. La aleación se cortó con un equipo LECO<sup>®</sup> MSX300-A1 provisto de un disco de carburo de silicio (SiC), utilizando agua como lubricante y refrigerante. Después de obtener la geometría de *ca.* 1.27 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, los sustratos se encapsularon en baquelita siguiendo el procedimiento metalográfico convencional. La superficie expuesta se desbastó con discos SiC LECO<sup>®</sup> de papel abrasivo de granulometría 120, 180, 240, 320, 400, 600 y 1200. Finalmente, la superficie de los sustratos fue detallada sobre paños de pulido usando pasta de diamante (9 y 6  $\mu$ m) y sílice coloidal (50 nm), para obtener superficies lisas y planas. El anodizado se realizó dentro de una celda electroquímica de dos electrodos, usando la superficie pulida (M) del sustrato como ánodo y un disco de platino como cátodo. El proceso se llevó a cabo aplicando 30 V de corriente directa durante 1 h, con una fuente MATRIX<sup>®</sup> MPS-3005L-3 y manteniendo una distancia de 1.5 cm entre los electrodos. El electrolito se preparó mezclando 50 ml de HF 0.08 M y 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M [174]. El anodizado electroquímico se realizó usando la mitad de la superficie circular del sustrato con área de 0.633 cm<sup>2</sup> (M0) y para la superficie circular completa de 1.266 cm<sup>2</sup> (M1) de área. Las superficies anodizadas se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Modelo 200 Nova Nano SEM FEI Company y con un microscopio de fuerza atómica (AFM) ASYLUM RESEARCH MFP-3D-SA.

4.1.6 Desarrollo de recubrimientos

La relación CTS/45S5 BG utilizada en las suspensiones fue establecida anteriormente por Boccaccini et al. [134, 141, 175]. El CTS se disolvió en 80 vol% EtOH-agua y 1 vol% GAA. A continuación, el 45S5 BG fue añadido a la solución de CTS y sometido a agitación ultrasónica por 60 min en un equipo Branson 5510. Las cantidades de 45S5 BG, CTS y AgNPs adicionadas a las suspensiones se presentan en la Tabla 2. Los recubrimientos realizados con EPD de voltaje-pulsado (VP) se fabricaron con una fuente de poder pulsada Dynatronix DUPR 10-3-6 999-1086-01 y los recubrimientos hechos con EPD de voltaje constante (VC) se produjeron con una fuente Matrix Mps-3005L-3 Power Supply. El sustrato M1 se utilizó como cátodo y un disco de platino como ánodo, manteniendo la distancia entre los electrodos de *ca.* 2 cm. Para el procesamiento de recubrimientos con VP, se aplicó voltaje constante de 10 V durante un periodo de 99 ms y no se aplicó voltaje por 1 ms. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron con microscopía óptica (LM) OLYMPUS SZX16, SEM en modo de bajo vacío (sin recubrimiento de material conductor) y con análisis químico con dispersión de energía de rayos X. Adicionalmente, se estudió la rugosidad de los recubrimientos M1, M2 y M3, mediante imágenes AFM [176] analizando tres áreas de 5 µm x 5 µm y 10 µm x 10 µm, procesadas con el programa Gwyddion 2.53 para calcular los parámetros de rugosidad. El promedio de Sa y Sq se obtuvo mediante ANOVA de dos vías con prueba Tukey (p <0.05), usando GraphPad Prism.

**Tabla 2. Composición de los recubrimientos y parámetros EPD.**

No.	Voltaje		Composición		
	VP (Volts)	VC (Volts)	CTS (mg/ml)	45S5 BG (mg/ml)	Alicuota AgNPs (µl)
M2	10	-	0.5	0.5	-
M3	-	10	0.5	0.5	-
M4	-	10	0.5	0.5	167
M5	10	-	0.5	0.5	167

#### 4.1.7 Ensayo de lactato deshidrogenasa (LDH) y óxido nítrico (NO)

Los recubrimientos se colocaron por triplicado en placas de cultivo de 24 pozos y se esterilizaron dentro de una cámara CL-1000 Ultraviolet Crosslinker, durante 15 min. Se cultivó una cantidad de  $5 \times 10^3$  células macrófagos sobre los recubrimientos y se adicionaron 2 ml de medio de cultivo (DMEM con 10% FBS and 1% antibiótico-antimicótico), empleando como grupo control células libres de recubrimiento. Posteriormente, las placas se incubaron a  $37^\circ\text{C}$  y 5% de  $\text{CO}_2$ . El análisis LDH (Cat. #G1780) y NO (Cat. #K262-200) se realizó a 24 y 48 h de incubación, tomando la alícuota correspondiente del sobrenadante de cada pozo y colocándolo en placas de 96 pozos. Posteriormente, se añadieron los reactivos de acuerdo al protocolo sugerido en el kit de NO y de LDH. Las absorbancias a 540 y 490 nm se cuantificaron con un lector de microplacas. El análisis estadístico se realizó con ANOVA de dos vías con prueba Fisher's LSD post-hoc ( $p < 0.05$ ), utilizando el software GraphPad Prism.

#### 4.2 Modelos teóricos

La eficiencia de remoción (%) de las moléculas de R6G de la solución a tiempo  $t$  fue calculada con la Ecuación 2:

$$\text{Eficiencia de remoción (\%)} = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

La capacidad de sorción experimental a un tiempo  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), se obtuvo con la Ecuación 3:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (3)$$

La capacidad de adsorción experimental al equilibrio,  $q_e$  (mg/g), se calculó usando la Ecuación 4:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (4)$$

En la Tabla 3 se enlista la nomenclatura de los parámetros de los modelos no-lineales de adsorción.

Tabla 3. Nomenclatura de los modelos no-lineales de adsorción.

Nomenclatura	
$a$	Constante de velocidad de adsorción inicial del modelo de Elovich ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$AdjR^2$	Coefficiente de correlación ajustada
$b$	Constante de velocidad de desorción del modelo de Elovich ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$C_0$	Concentración inicial de adsorbato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_t$	Concentración de adsorbato a un tiempo $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_e$	Concentración de adsorbato al equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
<i>HYBRID</i>	Función de error fraccional híbrida
$k_1'$	Constante de velocidad de primer-orden del modelo de Orden Mixto ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_2'$	Constante de velocidad de segundo-orden del modelo de Orden Mixto ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$k_a$	Constante de velocidad de adsorción ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$k_d$	Constante de velocidad de desorción ( $\text{h}^{-1}$ )
$K_g$	Constante de equilibrio de Liu ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de equilibrio de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$k_{M\&W}$	Coefficiente de transferencia de masa ( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$K_{W\&M}$	Coefficiente de difusión intra-partícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$ )
$m$	Masa de adsorbente (g)
$m_s$	Masa del adsorbente por unidad de volumen de la solución ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
<i>MSE</i>	Suma del error cuadrático medio
$nL$	Exponente adimensional (puede tomar cualquier valor positivo)
$n$	Número de sitios activos ocupados por un adsorbato ion/molécula
$q_{max}$	Máxima capacidad de adsorción del adsorbente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_t$	Cantidad de adsorbato adsorbido a un tiempo $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_e$	Capacidad de adsorción al equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$R$	Coefficiente de velocidad ( $\text{h}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de correlación
$S$	Superficie externa de adsorbente por unidad de volumen ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>SSE</i>	Suma de los cuadrados del error residual
$t$	Tiempo de adsorción (h)
$V$	Volumen de la solución (L)
$\chi^2$	Chi-cuadrada
$\alpha$	Constante de velocidad de orden $n$ ( $\text{h}^{-1}$ )
$\theta$	Constante relacionada con el espesor de la capa límite
<i>SD</i>	Desviación estándar de los residuos

### 4.2.1 Modelos no-lineales de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción expresan la relación entre la concentración de adsorbato y su grado de acumulación sobre una superficie adsorbente a una temperatura constante [177]. Para evaluar la  $q_{max}$  de una zeolita natural empacada es importante conocer la cantidad de tinte adsorbido. La concentración de moléculas adsorbidas está relacionada con la concentración remanente del tinte en la fase líquida [66]. En este contexto, las isotermas de adsorción de Langmuir [66] y Liu [112] se estudiaron. La isoterma no-lineal con mejor ajuste se seleccionó en base al coeficiente de determinación ajustado ( $AdjR^2$ ) y la desviación estándar de los residuos ( $SD$ ) [177, 178]. Siendo ese el caso, una  $SD$  más baja y valores de  $AdjR^2$  más altos revelan una menor disparidad entre los valores experimentales y teóricos (calculados por los modelos) [112, 178].

- **Isoterma de Liu**

El modelo de la isoterma de Liu definido por la Ecuación 5, indica que los sitios activos del adsorbente no poseen la misma energía [112, 178].

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{nL}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{nL}} \quad (5)$$

- **Isoterma de Langmuir**

La isoterma de Langmuir asume adsorción en monocapa [112, 179], Ecuación 6.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

### 4.2.2 Modelos cinéticos de adsorción

Es importante conocer la velocidad de adsorción para medir la eficacia de los adsorbentes y diseñar tratamientos de agua [177]. Los datos experimentales se evaluaron con el programa UI, utilizando las ecuaciones no-lineales de Orden Mixto, Ritchie, Segundo-orden de Ritchie y Elovich [62]. El modelo cinético no-lineal se selecciona con base a  $R^2$  más alto y valores bajos de  $SSE$ ,  $\chi^2$ ,  $MSE$  e  $HYBRID$ .

• **Modelo de Orden Mixto**

Este modelo engloba la cinética de adsorción en su totalidad [62, 180]. Representa las siguientes condiciones: (a) adsorción en cualquier etapa del proceso; (b) considera las etapas de transferencia de masa, la difusión del adsorbato y/o la adsorción del adsorbato en los sitios activos domina el proceso de adsorción; y (c) concentración de adsorbato inicial arbitraria en solución.

El modelo diferencial de orden mixto está representada por la Ecuación 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1'(q_e - q_t) + k_2'(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

• **Modelos de Ritchie y Segundo-orden de Ritchie**

El modelo de Ritchie [62] sugiere que la adsorción está dominada principalmente por sitios activos y que una molécula de adsorbato puede ocupar  $n$  sitios activos. El modelo de Ritchie para  $n > 1$  está representado por la Ecuación 8 (Ritchie, 1977):

$$q_t = q_e - q_e[1 + (n - 1)\alpha t]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (8)$$

Cuando  $n = 2$ :

$$q_t = \frac{\alpha q_e t}{1 + \alpha t} \quad (9)$$

El modelo de Segundo-orden de Ritchie (Ecuación 9) se utiliza con frecuencia en la adsorción de un gas o líquido sobre un sólido.

• **Modelo de Elovich**

En el modelo de Elovich [62], (1) la energía de activación aumenta con el tiempo de adsorción y (2) se reconoce la heterogeneidad de la superficie del adsorbente. El modelo de Elovich está descrito por la Ecuación 10 (Elovich y Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-bq_t} \quad (10)$$

Integrando la Ecuación 10, para la condición de  $q_0 = 0$ , genera la Ecuación 11:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (11)$$

### 4.2.3 Modelos de difusión

En el proceso de sorción sólido-líquido intervienen tres pasos principales: a) difusión externa o en película, b) difusión interna o intra-partícula y c) los sitios activos de la superficie del adsorbente capturan el adsorbato [62, 181, 182]. Los datos experimentales se evaluaron con los métodos no-lineales de difusión de Langmuir, Weber y Morris, Difusión externa de Boyd y Mathews y Weber [62]. El modelo cinético no-lineal apropiado se seleccionó con base a  $R^2$  más alto y valores bajos de  $SSE$ ,  $\chi^2$ ,  $MSE$  e  $HYBRID$ . Además, el modelo lineal de Weber y Morris se aplicó para complementar el mecanismo de adsorción.

- **Modelo cinético de Langmuir para la adsorción en sitios activos**

El modelo asume que la adsorción en sitios activos es el paso más lento y que el proceso de difusión es insignificante [62]. La Ecuación 12 se propone para calcular la velocidad de adsorción de Langmuir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a C_t (q_e - q_t) - k_d q_t \quad (12)$$

- **Modelo de difusión interna de Weber y Morris**

Weber y Morris (1963) [62] dedujeron un modelo para describir el proceso de difusión intra-partícula. El modelo de Weber y Morris, se representa con la Ecuación 13:

$$q_t = k_{W\&M} t^{1/2} \quad (13)$$

Los modelos de difusión interna asumen que la difusión del adsorbato dentro del adsorbente es el paso más lento.

Las gráficas obtenidas del modelo lineal ( $q_t$  vs.  $t^{0.5}$ ) brindan los valores de  $k_{W\&M}$  y  $\theta$ . Cuanto mayor sea el valor de  $\theta$ , mayor es el efecto de la capa límite [183]. Si al graficar  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  resulta una línea recta, entonces la adsorción está dominada por la difusión intra-partícula. Pero, si la gráfica obtenida exhibe multi-linealidad, entonces el proceso de adsorción está dominado por dos o más etapas [183].

- **Difusión externa de Boyd**

Boyd et al. (1947) [62] dedujeron un modelo cinético para describir la difusión del adsorbato a través de una capa líquida límite, Ecuación 14:

$$q_t = q_e(1 - e^{-Rt}) \quad (14)$$

- **Modelo de difusión externa de Mathews y Weber**

El modelo de difusión externo [62] asume que la difusión del adsorbato en la capa o película líquida límite alrededor del adsorbente es el paso más lento. El modelo de Mathews y Weber, se representa con la Ecuación 15:

$$q_t = \frac{C_0}{m_s}(1 - e^{-k_{M\&W}St}) \quad (15)$$

El valor de  $k_{M\&W}S$  se calcula para describir la difusión externa.



## CAPÍTULO 5 ESTUDIO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN

## 5.1 Resultados y discusión para el sistema de adsorción

## 5.1.1 Caracterización de la zeolita natural

El análisis químico y estructural de la zeolita natural se realizó con EDX, XRD y DRIFT. El conteo semicuantitativo de los principales elementos que componían a CLI se determinaron con EDX y se presentan en la Tabla 4. Se identificó que el oxígeno (O), silicio (Si) y aluminio (Al) se encontraban en mayor porcentaje debido a que formaban la estructura de red de la zeolita. Esto permitió obtener la relación Si/Al de CLI, que fue de 4.33 y que está dentro del rango de una clinoptilolita. Por otra parte, se reconoció que los cationes calcio (Ca), potasio (K), hierro (Fe) y magnesio (Mg) en un bajo porcentaje en masa promedio (% masa) entre el rango de 0.48-2.62 % masa, compensaban la carga de la estructura de CLI. Entre estos cationes extra red, se identificó mayor contenido del catión calcio, de  $\sim 2.6224 \pm 0.0631$ , indicando que CLI es una zeolita cálcica.

Tabla 4. Composición química elemental de CLI obtenida con EDX.

Elemento	% masa $\pm$ SD
Oxígeno	47.97 $\pm$ 0.06
Silicio	36.00 $\pm$ 0.15
Aluminio	8.32 $\pm$ 0.10
Calcio	2.62 $\pm$ 0.06
Potasio	2.53 $\pm$ 0.10
Hierro	1.16 $\pm$ 0.18
Sodio	0.91 $\pm$ 0.16
Magnesio	0.48 $\pm$ 0.07

El patrón de difracción de rayos X del polvo de CLI se muestra en la Figura 16. Como se indica en las etiquetas, la mayoría de los picos de difracción coinciden con tres fases cristalinas que pertenecen a la misma familia de zeolitas: a) clinoptilolita de Ca (PDF#39-1383),

b) heulandita de Ca (PDF#41-1357) y c) clinoptilolita de Na (PDF#79-1461). Sin embargo, se descartó la clinoptilolita de Na, a causa de la abundancia del catión calcio presente en la prueba EDX. En consecuencia, reconocimos que CLI se componía principalmente de clinoptilolita de Ca y heulandita de Ca, lo cual es razonable puesto que estas zeolitas naturales generalmente se mezclan en las tobas. La clinoptilolita es una heulandita rica en silicio, con estructuras de red parecidas y similitudes en sus patrones de difracción de rayos X [95]. Por esta razón es difícil distinguirlas usando un patrón XRD. No obstante, hay una característica útil para diferenciarlas en un difractograma. En muestras compuestas principalmente por heulandita se observa una reflexión a  $10^\circ$  (0 2 0) mucho más intensa que el resto de los picos de difracción. Y en los polvos con abundancia de clinoptilolita se reconoce una reflexión intensa a  $26^\circ$ , relacionada con los planos cristalinos (0 0 4) [184, 185]. Así pues, al analizar el difractograma de CLI observamos un pico de difracción intenso a (0 0 4), revelando que la zeolita natural utilizada en este proyecto se componía principalmente de una fase cristalina de clinoptilolita de Ca del sistema monoclinico (PDF # 39-1383). Este resultado coincidió con la relación Si/Al de 4.33 obtenida con EDX [80, 100, 186, 187].

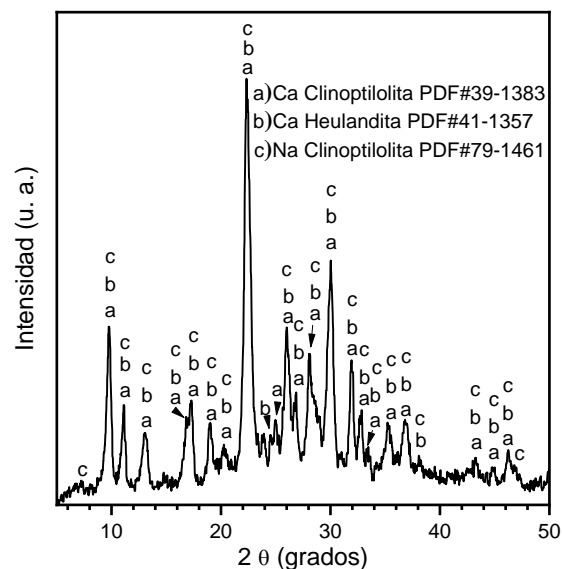


Figura 16. Patrón XRD del polvo de CLI.

La espectroscopia infrarroja media (MIR) ha sido utilizada para estudiar las características estructurales de las zeolitas. El espectro de infrarrojo de CLI se presenta en la Figura 17. Los resultados en el rango de 4000 a 925  $\text{cm}^{-1}$  se muestran en la Figura 17a. La tensión de hidroxilos (O-H) se identificó de la banda que aparece alrededor de 3640  $\text{cm}^{-1}$  [188]. Hay una diferencia notable en la banda de absorción correspondiente al contenido de agua (en el rango de 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ ) en la clinoptilolita y la heulandita. En el estado total y parcialmente hidratado de la clinoptilolita la banda es más estrecha e intensa. Por otro lado, en la heulandita la banda es más amplia y difusa [189]. Pechar y Rykl, encontraron una banda media atribuida a la tensión simétrica y asimétrica de OH para la heulandita en el rango de 3620-3500  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para la clinoptilolita esta banda se localiza entre 3640-3420  $\text{cm}^{-1}$  [190]. Doula, observó que la banda ancha de clinoptilolita en este rango se dividió cuando se incorporó hierro (Fe-clinoptilolita), mostrando dos bandas en 3445 y 3166  $\text{cm}^{-1}$  [191]. Los espectros de CLI mostraron dos bandas centradas en 3640 y 3195  $\text{cm}^{-1}$ . La banda débil a 2840  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyó a la tensión simétrica de C-H [192]. La banda intensa a 1650  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada al modo de torsión del agua [188, 193] y relacionada a las moléculas asociadas con Na y Ca en los canales y cajas de la estructura de la zeolita [194]. La banda a 1438  $\text{cm}^{-1}$  perteneció a la tensión C-O en carbonato de calcio [195, 196].

En la Figura 17b se presenta el espectro deconvolucionado en el rango de 1275 a 925  $\text{cm}^{-1}$ . Siete bandas gaussianas se ajustaron adecuadamente al espectro en este rango y se asignaron a vibraciones de tensión asimétrica de Al-O-Si [197, 198]. Inicialmente, podemos observar los modos de tensión simétrica de tetraedros internos a  $\sim 1212 \text{ cm}^{-1}$  [199]. Las bandas a 1176 y 1074  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración  $\text{TO}_4$  (T=Si y Al) de clinoptilolita y 1047 y 1013  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones  $\text{TO}_4$  de heulandita [188, 194, 200, 201]. Algunos estudios sugieren que el aumento en el contenido de Al desplaza los modos asimétricos que aparecen entre 1300-900  $\text{cm}^{-1}$  a frecuencias más bajas [202]. Por ejemplo, Perraki y Orfanoudaki [203] indicaron que el incremento de átomos de Al en los sitios de red tetraédricos desplazan la posición de las bandas a valores inferiores de número de onda. Específicamente, la clinoptilolita de 6 átomos

de Al por unidad de fórmula presenta una banda a  $1059\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la heulandita de 9 átomos de Al por unidad de fórmula muestra una banda a  $1022\text{ cm}^{-1}$  [203]. También la sustitución de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Si}^{+4}$  reduce el ángulo de enlace T-O-T, resultando en frecuencias bajas debido al carácter débil y la mayor longitud del enlace Al-O [203]. La clinoptilolita de diferentes partes del mundo han presentado bandas a  $1061$  (Ukraine),  $1057$  (Arizona),  $1056$  (Turkey),  $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$  (Cuba) [185]. Por otro lado, la heulandita de Rusia e India han mostrado bandas a  $1039$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [185]. El espectro en el rango de  $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  se conoce como la ventana de transparencia de las zeolitas, donde es posible medir la perturbación inducida al  $[\text{SiO}_4]$  por: (i) inserción de heteroátomos amorfos, (ii) cationes extra red interactuando fuertemente con la red de la zeolita y (iii) vacancias de Si generando silanos internos. La banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a estiramiento Si-O [204]. Además, las bandas alrededor de  $946\text{ cm}^{-1}$  también se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del tetraedro de  $\text{SiO}_4$  perturbado por la presencia de un ión metálico [205] y a vibraciones asimétricas del Si-OH [206, 207].

El espectro DRIFT en el rango de  $900$  a  $370\text{ cm}^{-1}$  se muestra en la Figura 17c. Las bandas observadas en los rangos de  $790\text{-}690$  y  $540\text{-}510\text{ cm}^{-1}$  se asocian a vibraciones de tensión y torsión de anillos de 4 miembros, respectivamente [200]. En este sentido, la vibración de estiramiento simétrico de T-O en la clinoptilolita se asigna a una banda media alrededor de los  $800\text{ cm}^{-1}$  [192, 199], mientras que para la heulandita el estiramiento simétrico está acompañado de dos bandas a alrededor de los  $794\text{ cm}^{-1}$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  [190]. Además, una banda a  $711\text{ cm}^{-1}$  se deriva del estiramiento simétrico de tetraedros internos en la clinoptilolita [199]. Las vibraciones características de los anillos de 5 miembros están en el rango de  $590\text{-}675\text{ cm}^{-1}$  [200]. Otra banda a  $\sim 557\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración de acoplamiento de Al – O y Si-O [192]. Una banda adicional alrededor de  $520\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de Ca-O [196] y también a las vibraciones de los anillos de doblete en la clinoptilolita [190]. El espectro también muestra una banda a  $464\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de flexión de los enlaces T-O en la clinoptilolita

[194]. Además, la flexión T-O-T en clinoptilolita está a alrededor de los  $400\text{ cm}^{-1}$  y en la heulandita en la región de  $460\text{-}440\text{ cm}^{-1}$  [190].

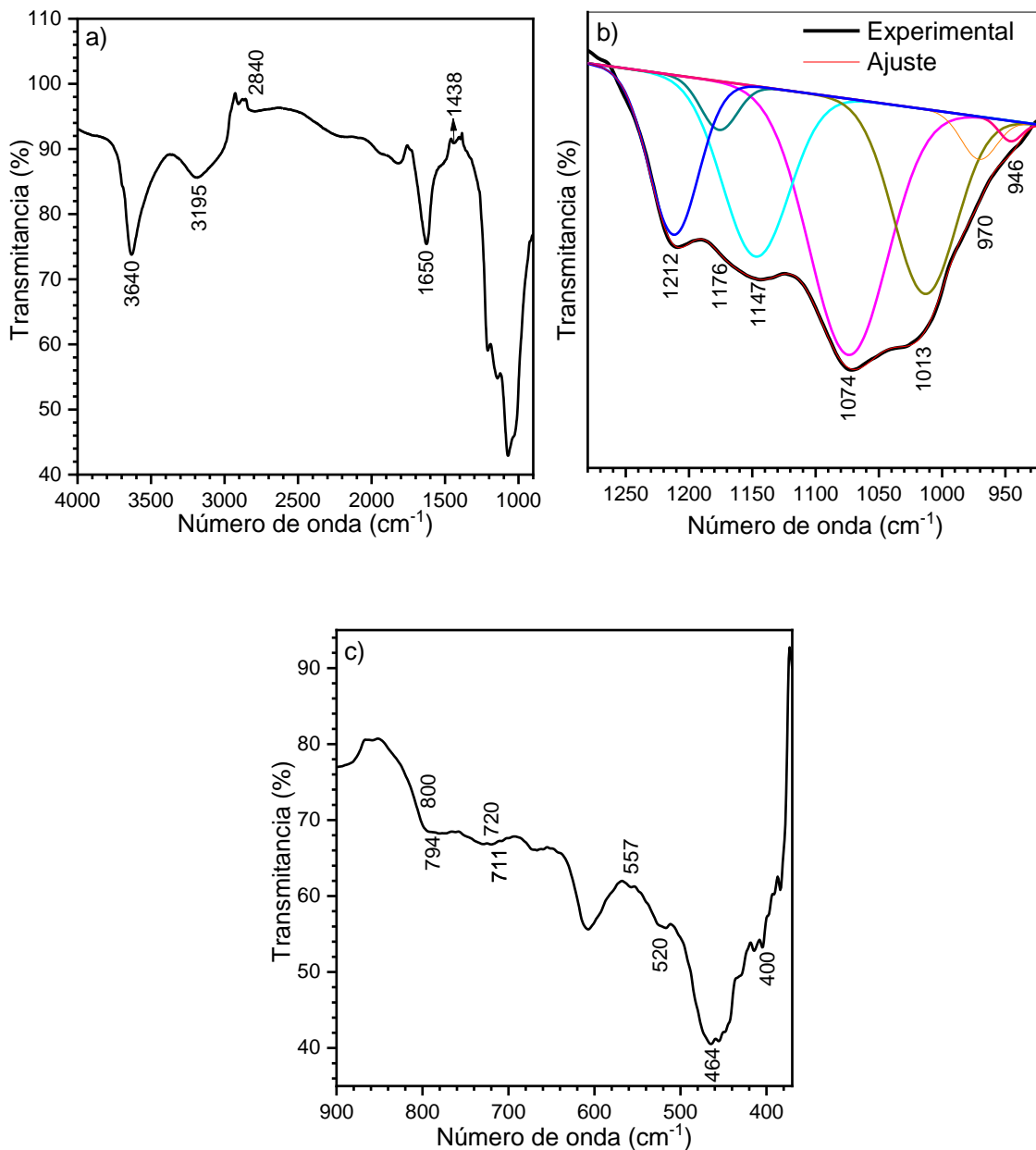


Figura 17. Espectros DRIFT de CLI a diferentes rangos de número de onda: a)  $4000\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ , b) rango deconvolucionado de  $1275\text{-}925\text{ cm}^{-1}$  y c)  $900\text{ a }370\text{ cm}^{-1}$ .

Las imágenes SEM y la distribución del tamaño de partícula DLS del polvo de CLI obtenido después del proceso de molienda manual con mortero se muestran en la Figura 18. La

distribución del tamaño de partícula de CLI medida con DLS en el rango de 10-10000 nm presentó una distribución de tamaño bimodal (Figura 18a). Las partículas más finas mostraron una amplia distribución de tamaño en el rango de 100-700 nm, con un pico (promedio) alrededor de 200 nm. Por otro lado, las partículas de CLI más grandes se observaron en el pico de intensidad más baja alrededor de los 6000 nm. Este comportamiento se verificó con SEM a bajos aumentos (Figura 18b), mostrando partículas de CLI de tamaño de pocas micras, con baja rugosidad y formas regulares, confirmando la reducción de partículas al utilizar molienda con mortero. Además, a grandes aumentos (Figura 18c y d) las micrografías revelaron partículas de CLI más finas, con tamaños submicrométricos con formas irregulares. En este sentido, la reducción del tamaño de partícula aumentó el área de superficie de CLI natural y en consecuencia la cantidad de R6G adsorbida. Sin embargo, esta reducción de tamaño de CLI produjo la formación de suspensiones estables cuando se mezcló directamente con las soluciones de R6G, debido a la presencia de partículas con un tamaño del orden de nanómetros y micrones. Por esta razón, el polvo de CLI se empacó dentro del tubo de diálisis, evitando la formación de una suspensión estable cuando CLI se sumergió en la solución R6G y eliminando el uso de centrifugación en la medición de la cinética durante los experimentos de adsorción.

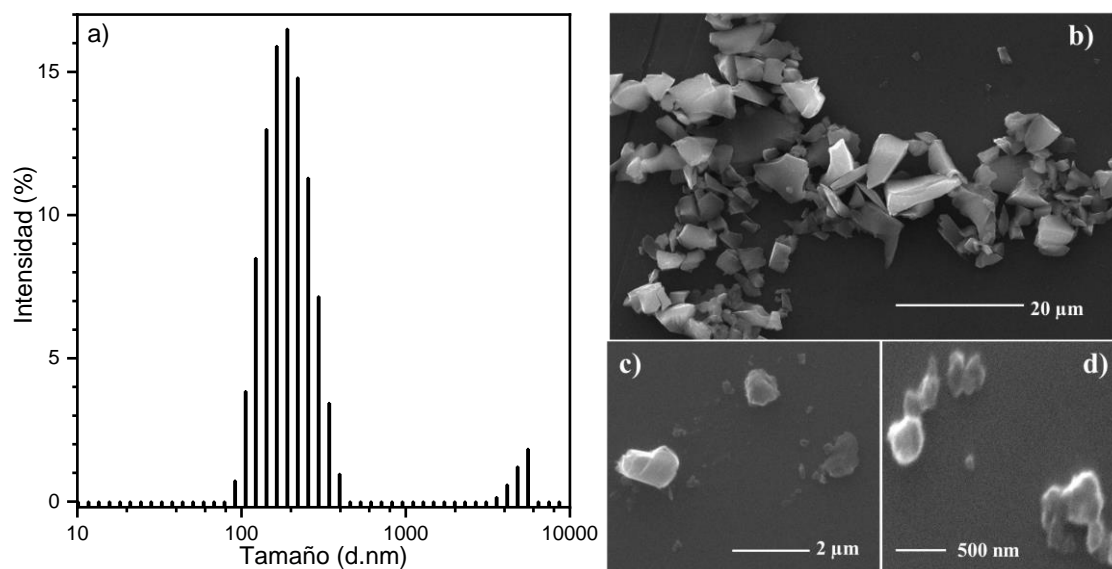


Figura 18. a) Distribución de tamaño de partícula DLS, y micrografías SEM a diferentes magnificaciones: b, c, d) de CLI

La histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno mostrada en la Figura 19a se obtuvo a  $-196^{\circ}\text{C}$ . La isoterma exhibió un bucle de histéresis de tipo H3, de acuerdo con la clasificación IUPAC [83, 113, 208] en el rango de  $0.5-1 P/P_0$ . La pendiente de la histéresis es característica de la presencia de mesoporos en el material [114, 209]. Según Favvas et al. [83], este tipo de histéresis es característico de la clinoptilolita y puede atribuirse a la adsorción multicapa y la condensación capilar en mesoporos de impurezas (feldespatos, cuarzo, etc.) o en el espacio entre los cristallitos de zeolita. En la curva de adsorción no se observa ningún aumento brusco de la cantidad de adsorción de  $\text{N}_2$  a presiones relativas muy bajas [83].

Las Figura 19b y c muestran la distribución del tamaño de poro de CLI obtenida de la isoterma de desorción siguiendo los modelos BJH y H-K. El modelo BJH determina las distribuciones de volumen y tamaño de poro entre  $17 \text{ \AA}$  y  $3000 \text{ \AA}$  [114]. Este modelo también representa el cambio en el espesor de la capa adsorbida así como del líquido condensado en el volumen de los poros. El modelo H-K determina las distribuciones de volumen y tamaño de poro para tamaños de poro más pequeños [114, 115]. A este respecto, BJH describió la distribución del tamaño de poro de CLI. Según esto, el diámetro de macroporo/mesoporo varió entre 2 y 170 nm (Figura 19b), con picos máximos alrededor de 3.7 y 18 nm. Por otro lado, el diámetro de los microporos (Figura 19c) varió de 4 a  $19 \text{ \AA}$ , mostrando dos picos predominantes con un ancho de poros más pequeño alrededor de 4.4 y  $5.5 \text{ \AA}$ .

El área de superficie BET, el volumen de mesoporo BJH y el volumen de microporo H-K de CLI se resumen en la Tabla 5. La baja superficie específica BET de CLI de  $\sim 17.463 \text{ m}^2/\text{g}$  es evidencia de que en el caso de la clinoptilolita no modificada las moléculas de nitrógeno no acceden fácilmente al volumen de microporos a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Se han encontrado valores similares de área específica BET para clinoptilolita [114, 210, 211]. Finalmente, el volumen del mesoporo BJH y el volumen del microporo H-K enumerados en la Tabla 5 son  $0.147$  y  $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente.

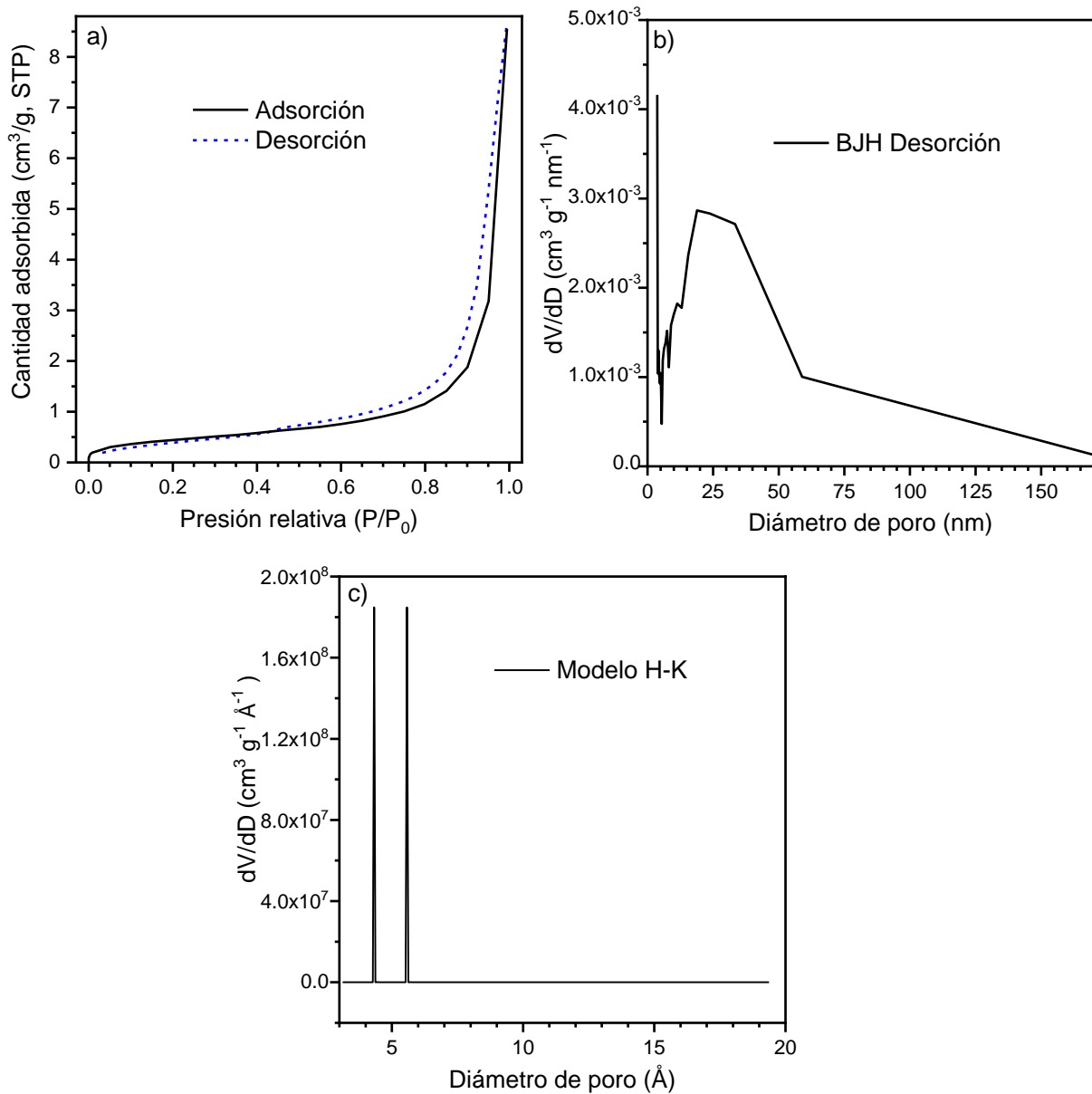


Figura 19. BET (a) Isothermas de adsorción-desorción de CLI a -196 °C; (b) distribución de tamaño de mesoporo y (c) de microporo de CLI natural.

Tabla 5. Área superficial y volumen de poro de CLI

Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	17.463
Volumen del mesoporo BJH (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.147
Volumen del microporo H-K (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.005



Los análisis TG/DTG y HF-DSC de CLI (Figura 20) se midieron en el rango de temperatura de 35 a 800 °C. La curva TG de CLI mostró una pérdida total en peso del ~14.2% hasta los 800 °C. En la curva DTG de CLI se pueden observar varios picos en el rango de 40 a ~400 °C. A este respecto, Khosravi et al. mencionaron que hasta 69 °C se desorbe el agua adsorbida físicamente, en la región de 69 a 270 °C se eliminan las moléculas de agua débilmente unidas a cationes intercambiables y las moléculas de agua fuertemente unidas a la estructura de la zeolita se eliminan gradualmente a temperaturas más altas [97]. En el estudio desarrollado por Ruíz-Serrano et al. indicaron que la pérdida en peso en la región de temperatura de 80-200 °C se atribuyó a la pérdida de agua débilmente unida a la clinoptilolita [184]. Por lo tanto, la CLI de San Luis Potosí perdió la mayor parte del agua adsorbida hasta los 400 °C (pérdida en peso de ~ 12,6%). Por otro lado, en la región de 400 a 800 °C, la curva TG de CLI mostró una pérdida de peso gradual de ~1.6% y se observó una variación débil en la curva DTG. Estos efectos de pérdida en peso también se pueden observar en los termogramas HF-DSC. En este sentido, podemos observar en la curva HF-DSC de CLI tres picos a ~100, 200 y 650 °C. Estos picos de flujo de calor podrían estar asociados con la pérdida de H<sub>2</sub>O adsorbida y OH estructural, como en TG, y también como transformaciones de fase [191]. Ruíz-Serrano et al. observaron una disminución gradual de la cristalinidad de clinoptilolita debido a la descomposición de la estructura a medida que aumentaba la temperatura [184].

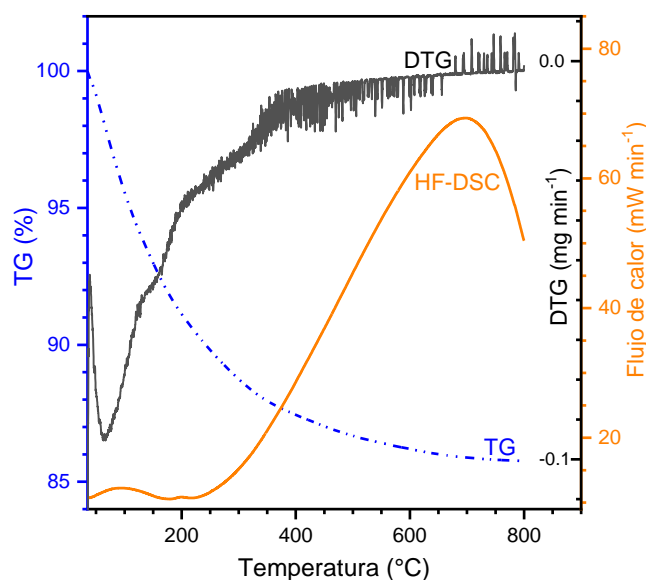


Figura 20. Termogramas TG/DTG y HF-DSC de CLI.

### 5.1.2 Adsorción

El efecto de la temperatura y la concentración de CLI en la adsorción de R6G utilizando el sistema propuesto son relevantes. Sin embargo, en este estudio nos enfocamos en las características de adsorción del sistema de acuerdo a la capacidad y el porcentaje de eficiencia de remoción, a 25 °C. En este sentido, nuestro objetivo fue variar la concentración de R6G manteniendo constante la cantidad de adsorbente en los experimentos. En resumen, creemos que la información proporcionada en nuestro estudio arrojó luz sobre la adsorción de R6G utilizando una metodología simple e innovadora. Un estudio paramétrico sobre los efectos de la temperatura/concentración de CLI sería objeto de un nuevo estudio. El tubo de diálisis actuó como una barrera entre el polvo CLI y la solución de R6G, permitiendo que las moléculas de R6G pasaran libremente a través de la barrera semipermeable durante el experimento de adsorción. Es de destacar que la R6G no fue absorbida por la membrana. Las Figura 46d y e, del Apéndice A, se tomaron después de la eliminación del tinte, observando que las moléculas de R6G se adsorbieron sobre el polvo de CLI y que la membrana de celulosa en el sistema actuó como una barrera porosa entre la solución de R6G y el polvo de CLI. Por esta razón no restamos su masa, porque la membrana es parte del sistema de remoción y afectó el comportamiento de la cinética de adsorción.

En la Figura 22a se presentan los espectros de absorción óptica medidos a diferentes tiempos durante la adsorción de 94 mg/L de R6G. La intensidad y el ancho de las bandas de los espectros disminuyeron gradualmente conforme pasó el tiempo de contacto, comprobando que la CLI empacada adsorbió R6G mediante un proceso de intercambio iónico. En los experimentos donde solo se utilizó la membrana de celulosa y la solución de R6G, no se observó adsorción de R6G. Sin embargo, cuando se empacó CLI, se identificó el proceso de adsorción de R6G (Figura 46d y e, Apéndice A). Esto indicó que las moléculas de R6G de aproximadamente  $16 \times 11 \text{ \AA}$  [212] atravesaron los poros de la membrana de celulosa hasta adsorberse sobre las partículas de CLI. De acuerdo a estudios anteriores, la característica más significativa de una clinoptilolita es su alta capacidad de intercambio catiónico [67, 213], que

ha proporcionado una ventaja importante en la eliminación de contaminantes inorgánicos en aguas residuales [213]. También, la clinoptilolita se ha utilizado ampliamente en la remoción de cationes en agua, gracias a su estructura cargada negativamente y a su contenido natural de cationes intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ). En este sentido, podemos concluir directamente que el principal mecanismo de adsorción de R6G en contacto con el sistema se atribuyó a un proceso de intercambio iónico [210]. Y la adsorción de R6G tiene lugar en los sitios activos de superficie de CLI externos ya que el tamaño de la molécula de R6G es mayor que las dimensiones de los canales de la CLI. En las Figura 46d y e en el Apéndice A, podemos observar que las moléculas de R6G se adsorbieron en el polvo CLI encerrado en la membrana de celulosa.

El espectro de absorción de la solución de R6G a tiempo cero exhibió una forma que se atribuyó a la contribución de componentes tales como monómeros, dímeros [214, 215], trímeros, etc [216]; que tienden a formarse a altas concentraciones [217, 218]. A estas concentraciones, las moléculas del colorante que constituyen la solución se acercan e interactúan entre monómero-monómero, monómero-dímero, dímero-dímero, etc., produciendo cambios en el comportamiento del espectro de absorción [216]. La formación de agregados es observada en soluciones acuosas debido al desarrollo de fuerzas de corto alcance no covalentes, tales como apilamiento  $\pi$ - $\pi$  o interacciones de van der Waals entre las moléculas orgánicas de tintes [219]. Se han identificado interacciones de apilamiento atractivas no covalentes entre anillos aromáticos [220]. En la Figura 21 se ilustra un modelo simple de interacción electrostática  $\pi$ - $\pi$ , que consiste de una  $\sigma$ -estructura cargada positivamente intercalada entre las dos nubes de electrones  $\pi$  cargadas negativamente. En la interacción entre dos modelos simples, la interacción atractiva es claramente contraria a la intuición porque la interacción dominante será la repulsión de las dos nubes  $\pi$  más cercanas [221]. La formación de dímeros en agua se debe también al enlace de dos moléculas de colorante mediante dos puentes de hidrógeno de la forma tinte...H-O-H...tinte [216].

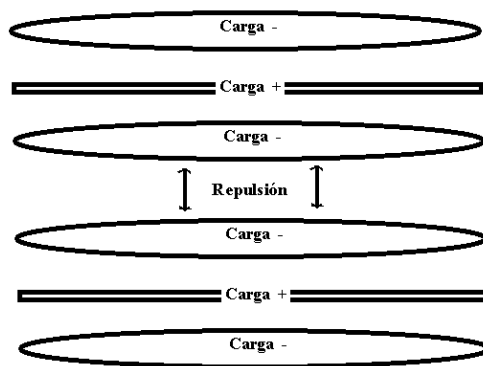


Figura 21. Interacción cara a cara entre dos modelos simples.

El espectro a tiempo cero mostrado en la Figura 22b se deconvolucionó, ajustando apropiadamente con 10 funciones gaussianas etiquetadas del 1 al 10 (547, 533, 514, 470, 407, 365, 344, 300, 321, 286). Las banda a 547 (1), 514 (3) y 470 nm (4) se atribuyen a dímeros, mientras que la banda a 533 nm (2) se asoció a monómeros de Rodamina. Las bandas en la región ultravioleta (UV) (5-10) se asignan a transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares de los cromóforos conjugados tales como anillos con doble enlace. En diferentes estudios se han identificado estas bandas. Vuorima et al. identificaron bandas de R6G a 510 (dimero-H) y 560 nm (dimero-J) [222]. Martínez et al. asignaron a monómeros las bandas de absorbancia a 528, y a dímeros las bandas de 500 (H-banda) y 545 nm (J-banda) [223]. Innocenzi et al. indicaron que las bandas correspondientes a monómeros están en 530, y los dímeros en 500 y 540 nm [224]. Los espectros de absorción de una solución acuosa de R6G presentaron picos de absorción a 498 para dímeros y un hombro a 530 nm para monómeros [224]. Lasio et al. indicaron que el pico alrededor de 535 nm se atribuyó al monómero de R6G debido al color originado por los anillos aromáticos [225]. El hombro alrededor de 500 se debe al componente vibrónico de primer orden junto con otras bandas de intensidad más baja en la región UV a 350 (transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ ), a 245 (absorción de estructuras tipo benceno) y 290 nm (estructuras tipo naftaleno) [225]. El estado  $S_1$  se asignó a la banda principal alrededor de 530, mientras que la de 498 a dímeros y la banda entre 350-400 nm al estado  $S_2$  [226]. La tendencia a la dimerización y a la desviación de la Ley de Beer se ha observado a concentraciones tan bajas como  $10^{-5}$  mol/l

de R6G en agua [216]. La dimerización de las moléculas R6G cambia la forma del espectro de absorción [227]; por esta razón, calculamos la concentración remanente de R6G durante el proceso de adsorción utilizando el área bajo la curva como se informa también en otros estudios [228]. Por esta razón, en este estudio asumimos que la cantidad de colorante fue proporcional a la integral del área bajo la curva del espectro de absorción, en el rango de 200 a 900 nm.

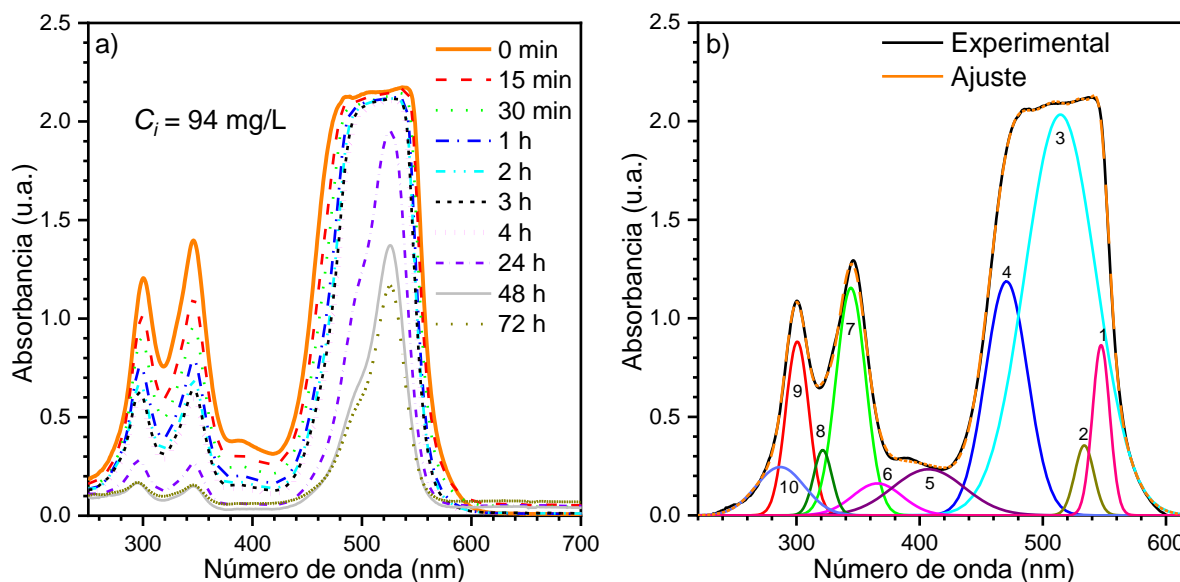


Figura 22. Espectro de absorción óptica de la solución de R6G de 94 mg/L en contacto con el sistema de remoción, a) medido a diferentes tiempos de contacto y b) deconvolución del espectro de absorbancia a 0 min.

### 5.1.3 Efecto del tiempo de contacto y la concentración inicial de Rodamina 6G (R6G)

La *eficiencia de remoción* (%) (Figura 23) y adsorción  $q_t$  (mg/g) a un tiempo  $t$  (Figura 24), entre el sistema y diferentes concentraciones de R6G (32, 47, 94 y 168 mg/L), se estudiaron en función del tiempo de contacto durante 96 h. La Figura 23, revela que la remoción incrementó gradualmente con el tiempo de contacto. La mayor *eficiencia de remoción* y  $q_t$  se alcanzó durante las primeras 24 h en todas las concentraciones de R6G. La *eficiencia de remoción* a 24 h (Figura 23) fue de ~90 % en la solución de 32 mg/L y de ~40% en la solución de 168 mg/L (Figura 23). Esto indicó que la cantidad de colorante removido a 24 h incrementó al aumentar

la concentración de R6G, como se confirma en la Figura 24. Dicho comportamiento se relacionó con una adsorción positiva cuando la concentración inicial de R6G incrementó [10, 229]. Esto se atribuyó a la abundancia de sitios de intercambio iónico de la superficie de las partículas de CLI [230] y que una concentración más alta puede proporcionar una fuerza impulsora más alta para superar la resistencia a la transferencia de masa de tintes entre las fases acuosa y sólida [231]. La *eficiencia de remoción* y  $q_t$  de R6G después de 24 h fue más lenta en comparación con tiempos anteriores; por tanto, proponemos que  $q_e$  se alcanzó a 72 h. En base a esta observación, se tomó la concentración de equilibrio a 72 h para todos los experimentos. Es necesario señalar que después de 72 h la concentración de R6G en la solución era muy baja; También se espera un número reducido de sitios activos de CLI. Por estas razones, no observamos valores de absorbancia menores de uno. El tiempo para alcanzar  $q_e$  aumentó con la concentración inicial de R6G de la solución. Es fundamental determinar  $q_e$  para diseñar procesos basados en adsorción [232]. En el estudio realizado por Kumar et al. se alcanzó rápidamente  $q_e$  con una concentración inicial baja de tinte en comparación con soluciones con concentraciones iniciales más altas. Una razón de este comportamiento se atribuyó al aumento de la fuerza impulsora de adsorción en soluciones de baja concentración [233]. Lüle Şenöz [234] alcanzó el valor de  $q_e$  en 80 min en la remoción de 50 a 300 mg/L de Rodamina B con clinoptilolita. Qiu et al. [33] estudiaron la adsorción de Negro Amido 10B y Safranina T sobre clinoptilolita con una *eficiencia de remoción* del 81.2% y 16.3% respectivamente, proponiendo  $q_e$  a 360 min para ambos colorantes, 4 mg/L de concentración de colorante y 80 mg/L de concentración sólida. Farhade y Aziz [65] demostraron que la adsorción fue rápida al inicio y alcanzaron  $q_e$  a tiempos más largos, 200 min para Rodamina B y 1000 min para Azul de metileno. En este estudio, la difusión gradual de R6G a través de la membrana de celulosa hacia CLI prolongó el tiempo para alcanzar el valor de  $q_e$ . Mohamed y Wilson observaron una disminución en la velocidad de difusión de las moléculas al atravesar la membrana de diálisis, conduciendo a la reducción del valor de  $k_2$  y  $q_e$  comparado con el método de remoción convencional, debido a la reducción en la transferencia de masa por el confinamiento del adsorbente dentro de un volumen menor [11].

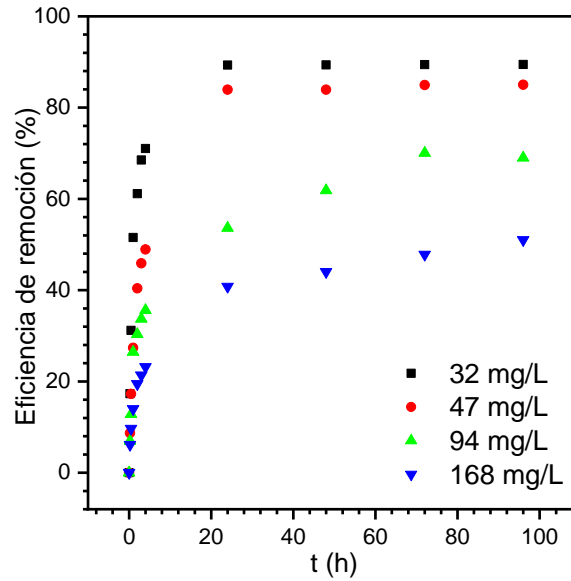


Figura 23. Efecto del tiempo de contacto en la *eficiencia de remoción* entre diferentes concentraciones iniciales de R6G y el sistema adsorbente.

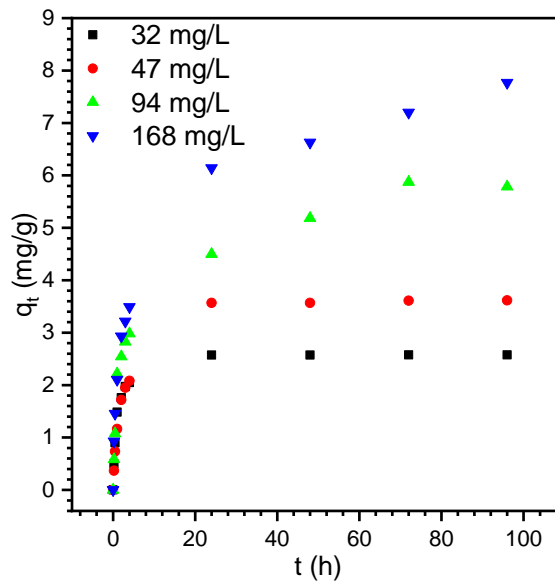


Figura 24. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de sorción  $q_t$  entre diferentes concentraciones iniciales de R6G y el sistema.

#### 5.1.4 Efecto de la variación de pH

La Figura 25 presenta la capacidad de sorción  $q_t$  de 47 mg/L de R6G a 4 h, variando el valor de pH a 5, 7 y 9, con la adición de soluciones diluidas de NaOH y HCl (0.1, 0.01 y 0.001

M). La grafica muestra que la cantidad de R6G removida de la solución a 4 h incrementó con el aumento del valor de pH. Se infiere que esta variación no afectó la carga de la R6G, debido a que algunos estudios señalan que la R6G con un pKa de 6.13 está cargada positivamente en un amplio rango de pH [56]. Sin embargo, el incremento de pH causa que la carga superficial de la zeolita sea más negativa, resultando en más sitios de atracción electrostática para R6G [56]. Ozkan et al. encontraron que la clinoptilolita estaba cargada negativamente en el rango de pH de 4 a 11 y su potencial Zeta fue más negativo por encima de pH de 9 [213]. Ersoy y Celik reportaron que la clinoptilolita en agua exhibió carga superficial negativa y mantuvo esta naturaleza incluso en condiciones muy ácidas [213]. El punto isoeléctrico (iep) de CLI no se determinó en este rango de pH estudiado. Sin embargo, según Abdellaoui et al. el pH<sub>pzc</sub> de la clinoptilolita natural se encontró a  $\text{pH} = 6.00 \pm 0.01$  [235]. Por este motivo, se prefirió analizar el proceso de remoción de R6G por el sistema monitoreando la variación natural del pH a 0, 4, 24, y 72 h, evitando la adición y el uso de soluciones modificadoras de pH. La Tabla 6 muestra la variación de pH de forma natural durante la remoción a 0, 4, 24 y 72 h, en todas las concentraciones de R6G. Al inicio de la remoción, 0 h, el pH ácido fue similar en todas las concentraciones iniciales de R6G. Después de 4 h se alcanzó un valor de pH neutro en todas las soluciones, variando ligeramente su valor hasta las 72 h. El incremento natural de pH a 72 h se atribuyó al proceso de intercambio iónico entre la CLI y la R6G.

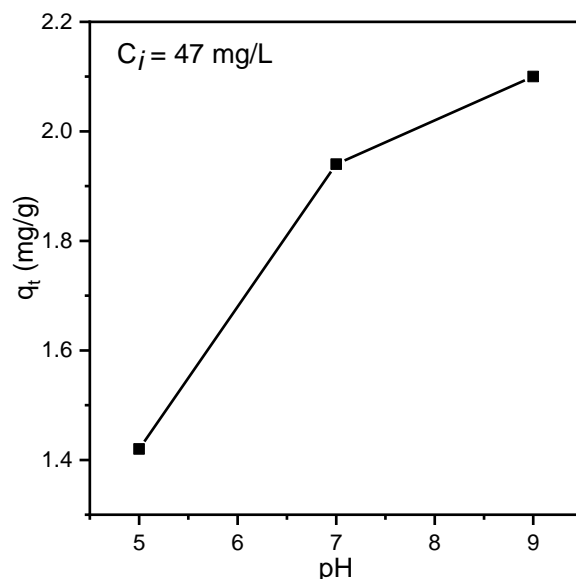


Figura 25. Capacidad de sorción  $q_t$  de 47 mg/L de R6G monitoreada durante 4 h de remoción, manteniendo el pH de cada solución a 5, 7 y 9.



Tabla 6. Variación natural de pH durante la adsorción de R6G por el sistema.

Tiempo (h)	0	4	24	72
$C_0$ (mg/L)	Variación natural de pH			
32	5.75±0.13 <sup>a</sup>	7.01±0.12	7.12±0.12	7.15±0.16
47	5.94±0.12	7.00±0.10	7.08±0.23	7.13±0.18
94	5.65±0.10	7.03±0.27	7.11±0.21	7.16±0.10
168	5.44±0.14	7.05±0.15	7.12±0.22	7.15±0.15

<sup>a</sup> ± valores representan desviación estándar (SD).

### 5.1.5 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se determinaron a partir de los datos experimentales obtenidos de la eliminación de R6G de soluciones acuosas utilizando 1g de adsorbente CLI empacado, a 25 ° C, agitación magnética y variación natural del pH durante el proceso de adsorción. Los parámetros de equilibrio obtenidos con las isotermas no-lineales de Liu (Figura 36, Apéndice A) y Langmuir (Figura 37, Apéndice A) se presentan en la Tabla 7. La veracidad de los modelos se determinó analizando el coeficiente de determinación ajustado ( $AdjR^2$ ) y la desviación estándar de residuos ( $SD$ ) [177, 178]. Siendo ese el caso, una  $SD$  más baja y valores de  $AdjR^2$  más altos revelaron una menor disparidad entre los valores experimentales y teóricos (calculados por los modelos) [112, 178]. En este contexto, el modelo no-lineal de Liu fue el más adecuado para interpretar la adsorción de R6G por el sistema. Por lo tanto, el modelo no-lineal de Liu se ajustó mejor a los datos experimentales con un coeficiente  $AdjR^2$  más alto y el valor más bajo de  $SD$  en comparación con el modelo no-lineal de Langmuir. Según el modelo de Liu, la zeolita empacada exhibió una capacidad máxima de adsorción  $q_{max}$  de 8.68137 mg R6G/g CLI, constante de Liu  $K_g$  de 0.0921 L/mg y un exponente adimensional  $nL$  de 0.75994. El modelo de Liu combina los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir [236]. Por esta razón, la isoterma de Liu sugirió que los sitios activos del adsorbente CLI empacado no pueden poseer valores de energía iguales. Por lo tanto, el adsorbente puede presentar sitios activos preferidos por las moléculas de adsorbato para la ocupación, y debería producirse la saturación de los sitios activos [112, 236, 237]. Además, la Tabla 8 resume varios adsorbentes utilizados para la remoción de R6G. En la Tabla 8 está muy claro que la zeolita empacada tuvo una baja capacidad de adsorción comparada con la capacidad de la mayoría de los materiales. Esta

reducida capacidad de adsorción de R6G se atribuyó al confinamiento del polvo de CLI dentro de la membrana. Sin embargo, cabe resaltar que el sistema propuesto en este estudio evitó la implementación de centrifugación en la separación sólido-líquido durante la medición de la cinética de remoción de R6G en comparación con la mayoría de los estudios listados en la Tabla 8.

**Tabla 7. Parámetros calculados con los modelos no-lineales de Liu y Langmuir.**

Modelo	Parámetros	Valores
Liu		
	$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	8.68137
	$K_g$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0.09210
	$nL$	0.75994
	$R^2$	0.99972
	$AdjR^2$	0.99917
	$SD$	0.06066
Langmuir		
	$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	7.68696
	$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0.13067
	$R^2$	0.99267
	$AdjR^2$	0.98900
	$SD$	0.22058

**Tabla 8. Capacidad de adsorción de R6G de varios adsorbentes y procesos de separación sólido-líquido utilizados.**

Adsorbente	pH	Isoterma	Separación sólido-líquido	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Polvos de café	~6	Langmuir	Centrifugación	8.32	[31]
Bentonita confinada en alginatoe	6	Langmuir	Bentonita confinada	429.5	[56]
Arcilla	7	Langmuir	Centrifugación	111	[70]
Zeolita ZSM-22/TON	6	Langmuir	-	195.3	[71]
Carbón activado	7	Langmuir	Filtración	44.7	[72]

### 5.1.6 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó a partir de los datos experimentales obtenidos de la eliminación de R6G de soluciones acuosas utilizando 1g de CLI empacada, a 25 ° C, agitación magnética y variación natural del pH durante el proceso de adsorción. La cinética mostrada en las Figura 38-Figura 41 del Apéndice A, se obtuvieron mediante ajuste no-lineal de los modelos de Orden Mixto, ecuación de Ritchie, Segundo-orden de Ritchie y Elovich, y los parámetros determinados se resumen en la Tabla 9. De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 9 y con base a los parámetros estadísticos calculados, identificamos que el modelo de Orden Mixto mostró el mejor ajuste para 32 y 47 mg/L de R6G, ya que ambas concentraciones presentaron valores más altos de  $R^2$  y valores bajos de  $SSE$ ,  $\chi^2$ ,  $MSE$  e  $HYBRID$ . En este caso, los valores de las constantes de velocidad  $k_1'$  and  $k_2'$  fueron mayores a cero, lo que significa que la adsorción a estas bajas concentraciones son una combinación de procesos cinéticos de Pseudo-primer-orden y Pseudo-segundo-orden [180, 238]. Además, el modelo de Orden Mixto en todas las concentraciones mostró valores de velocidad  $k_2'$  (adsorción en sitios activos) mayores que otros procesos de transferencia de masa ( $k_1'$ ) [180]. De lo contrario, en las concentraciones de 94 y 168 mg/L los valores de velocidad  $k_1'$  fueron cero y los de  $k_2'$  fueron mayores que cero. Esto indicó que el modelo de Orden Mixto podría reducirse a un modelo de Pseudo-segundo-orden si la adsorción en los sitios activos fuera la velocidad de paso limitante [180]. Por lo tanto, la cinética de Pseudo-segundo-orden probablemente fue el proceso cinético principal. Por otro lado, el modelo de Elovich mostró el mejor ajuste para concentraciones experimentales de 94 y 168 mg/L. Esto podría sugerir que la velocidad de adsorción de soluto disminuyó exponencialmente a medida que aumentaba la cantidad de soluto adsorbido [239]. Además, la cinética de Ritchie describió que la adsorción fue dominada por la adsorción en los sitios activos [62] y el modelo de Segundo-orden de Ritchie sugirió que un adsorbato se adsorbió en dos sitios de la superficie [240].

Tabla 9. Parámetros cinéticos para la adsorción de R6G por el sistema.

Modelo	Parámetros	Concentración de R6G			
		32mg/L	47mg/L	94mg/L	168mg/L
Orden Mixto					
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	0.02651	0.05007	0.00000	0.00000
	$k_2$ (g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.42677	0.09651	0.05802	0.04300
	$R^2$	0.99650	0.99281	0.96396	0.98181
	$SSE$	0.02618	0.12237	1.54270	1.15056
	$\chi^2$	0.01683	0.11107	0.72514	1.07943
	$MSE$	0.00262	0.01224	0.15427	0.11506
	<i>HYBRID</i>	0.60845	5.97659	7.16876	11.39176
Ritchie					
	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	1.08825	0.38681	0.49260	0.35469
	$n$	1.93689	1.75350	2.83877	2.30402
	$R^2$	0.99524	0.99109	0.97514	0.98405
	$SSE$	0.03453	0.14653	0.83113	0.91744
	$\chi^2$	0.02433	0.09646	0.26706	0.52000
	$MSE$	0.00345	0.01465	0.08311	0.09174
	<i>HYBRID</i>	0.42745	-5.98982	-1.63347	-12.97179
Segundo-orden de Ritchie					
	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	1.12577	0.43331	0.33995	0.30942
	$R^2$	0.99503	0.98903	0.96411	0.98309
	$SSE$	0.03547	0.16988	1.52101	1.05822
	$\chi^2$	0.02624	0.07312	0.64841	0.78411
	$MSE$	0.00355	0.01699	0.15210	0.10582
	<i>HYBRID</i>	0.48562	-3.24164	-8.45871	-15.61144
Elovich					
	$a$ (mg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	15.23253	3.55308	5.66963	5.31726
	$b$ (g·mg <sup>-1</sup> )	2.83168	1.53256	1.06670	0.78808
	$R^2$	0.93900	0.98073	0.98857	0.99760
	$SSE$	0.44969	0.30860	0.38400	0.13399
	$\chi^2$	0.33563	0.16582	0.23742	0.02843
	$MSE$	0.04497	0.03086	0.03840	0.01340
	<i>HYBRID</i>	2.54686	4.62133	3.19565	-0.33750

5.1.7 Modelos de difusión

Los modelos de difusión se determinaron a partir de los datos experimentales de la remoción de R6G de soluciones acuosas utilizando 1g de CLI empacada, a 25 ° C, agitación magnética y variación natural del pH durante el proceso de adsorción. Las curvas que se muestran en las Figura 42-Figura 45 del Apéndice A, se obtuvieron mediante ajuste no-lineal de la cinética de Langmuir, Weber y Morris, Difusión externa de Boyd y Mathews y Weber, y los parámetros determinados se resumen en la Tabla 10. De acuerdo con los resultados enumerados en la Tabla 10 y en base a los parámetros estadísticos, se identificó que el modelo cinético de Langmuir mostró el mejor ajuste para todas las concentraciones. Por lo tanto, el modelo cinético de Langmuir sugirió que la adsorción de R6G en sitios activos de CLI fue el paso más lento que dominaba la adsorción, en todas las concentraciones. A pesar de eso, los parámetros estadísticos de los modelos de Boyds y Mathews y Weber sugirieron la influencia de la difusión externa en la adsorción de R6G por el sistema, la cual disminuyó a medida que aumentaba la concentración. Además, la difusión intrapartícula comenzó a aparecer en el proceso del mecanismo de adsorción con el aumento de la concentración del tinte. En este sentido, pudimos constatar la participación de diversos mecanismos de difusión durante la adsorción de R6G por el sistema propuesto. Pero, en particular la adsorción en los sitios activos dominó el proceso, probablemente se debió a una reducción de los sitios activos de CLI con el aumento del adsorbato adsorbido, con el aumento de la concentración de R6G y por el efecto causado por la zeolita empacada dentro de la membrana de celulosa.

Tabla 10. Parámetros calculados con modelos de difusión en la adsorción de R6G por el sistema.

Modelo	Parámetro	Concentración de R6G			
		32mg/L	47mg/L	94mg/L	168mg/L
Cinética de Langmuir					
	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	2.55847	3.62799	5.18683	6.65829
	$k_a$ (L·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.03291	0.00821	0.00403	0.00168
	$k_d$ (h <sup>-1</sup> )	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	$R^2$	0.99521	0.99291	0.95357	0.97017
	$SSE$	0.03691	0.12274	1.78454	1.93662
	$\chi^2$	0.02559	0.12045	0.78396	1.71889
	$MSE$	0.00369	0.01227	0.17845	0.19366

	<i>HYBRID</i>	1.31722	7.03927	9.63331	16.28934
Weber y Morris					
	$k_{W\&M}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$	0.41786	0.54719	0.81123	1.01718
	$R^2$	0.68636	0.82406	0.85020	0.87627
	$SSE$	7.30410	5.28012	9.57245	11.92707
	$\chi^2$	11.02239	4.67552	7.49328	6.58433
	$MSE$	0.73041	0.52801	0.95725	1.19271
	-	-	-	-	-
	<i>HYBRID</i>	122.30646	62.22029	-66.97488	-61.14231
Difusión externa de Boyd					
	$R(\text{h}^{-1})$	0.63112	0.27767	0.24046	0.21464
	$R^2$	0.96821	0.98261	0.92577	0.95798
	$SSE$	0.29109	0.32958	4.02093	3.34238
	$\chi^2$	0.23179	0.38563	1.72620	2.26300
	$MSE$	0.02911	0.03296	0.40209	0.33424
	-	-	-	-	-
	<i>HYBRID</i>	-6.27347	14.75692	-18.14141	-29.92138
Mathews y Weber					
	$k_{M\&WS}(\text{h}^{-1})$	0.47492	0.21217	0.02744	0.01293
	$R^2$	0.93731	0.93918	0.77590	0.76256
	$SSE$	0.76122	1.73440	21.63677	35.52411
	$\chi^2$	0.56251	0.87355	52.88487	94.25611
	$MSE$	0.07612	0.17344	2.16368	3.55241
	-	-	-	-	-
	<i>HYBRID</i>	-8.89126	15.08372	405.96658	634.23826

### 5.1.8 Mecanismo de adsorción

En la Tabla 11 se resumen los resultados obtenidos con el modelo lineal de Weber-Morris (Figura 26). Los valores de los tres parámetros aumentaron con el incremento de la concentración inicial de R6G en las soluciones. En específico, la constante  $\theta$  incrementó con la

concentración de la solución debido a que aumentó el grosor de la capa límite, señalando que la adsorción del colorante en los sitios activos de la superficie de la CLI fue la etapa que limitó la velocidad. También esto indicó que el paso de las moléculas del colorante a través de la solución inicial y la membrana de celulosa disminuyeron la velocidad de adsorción de la R6G sobre la superficie de la CLI. Además, el valor de  $\theta$  fue distinto de cero, esto sugirió la intervención de otros mecanismos de adsorción junto con la difusión intra-partícula [241].

Las gráficas que detallan la multi-linealidad del proceso de adsorción con el modelo lineal de difusión intra-partícula se muestran en las Figura 26a-d. Las gráficas multi-lineales se dividieron en tres regiones. En la primera región se reconoció que al inicio del proceso había un gran número de sitios activos desocupados en la CLI, donde se adsorbieron las moléculas de R6G después de atravesar la membrana de celulosa. El gradiente de alta concentración entre el adsorbato y el adsorbente originó una alta atracción electrostática entre las moléculas de tinte catiónico y la carga superficial negativa de la zeolita [242]. La segunda región con una pendiente menos pronunciada indicó la existencia de un número limitado de sitios activos desocupados, sugiriendo adsorción gradual de R6G puesto que posiblemente la velocidad de adsorción de la superficie externa disminuyó y comenzó la difusión intra-partícula en micro, meso y macro poros, como lo sugiere Krishna [243]. Y la tercera etapa se relacionó con el equilibrio determinado a consecuencia de que había una concentración extremadamente baja de R6G en la solución y/o una reducida cantidad de sitios activos disponibles en el adsorbente. Javanien et al. reportaron que el proceso de adsorción de Cd(II) sobre ZFA se llevó a cabo mediante adsorción sobre la superficie y difusión intra-partícula [244]. Nyankson et al. [242] también consideraron tres regiones en el proceso de adsorción del Azul de metileno sobre zeolita/magnetita. Al-Jubouri et al. [245] mencionaron que la velocidad de la reacción de intercambio iónico de  $Mn^{2+}$  sobre zeolita X pura, estuvo limitada por la difusión de la capa límite y la difusión intra-partícula. Fariás-Piñeira et al. [246] observaron que la Rodamina B se adsorbe sobre la clinoptilolita en dos etapas, la primera se atribuyó a la adsorción de la superficie externa y la segunda al proceso de difusión intra-partícula.

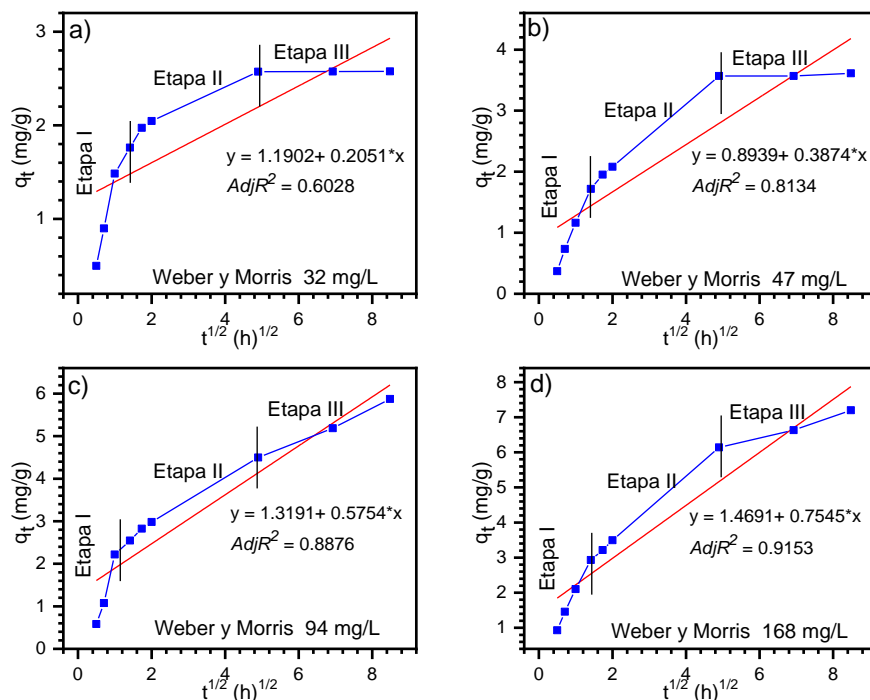


Figura 26. Modelos lineales Weber y Morris: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, de R6G sobre el sistema.

Tabla 11. Parámetros de los modelos lineales de Weber y Morris en la adsorción de R6G por el sistema.

$C_0$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$K_{W\&M}$ (mg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1/2</sup> )	$\theta$	$AdjR^2$
32	0.2051	1.1902	0.6028
47	0.3874	0.8939	0.8134
94	0.5754	1.3191	0.8876
168	0.7545	1.4691	0.9153

El proceso de intercambio iónico permitió que las moléculas de R6G con un tamaño aproximado de 16 x 11 Å [212] y más pequeñas que el tamaño promedio de poro de la membrana, permitieron que ingresaran al sistema a través de los poros de la membrana de celulosa como se presenta en la Figura 27. Al traspasar la membrana semipermeable, las moléculas de R6G se desplazaron hasta los sitios de los cationes intercambiables que residen en la superficie externa y en los micro, meso y macroporos de la CLI. Actualmente, se han reconocido los sitios M(1), M(2), M(3) y M(4) [103]. La posición M(1) preferentemente está ocupada por cationes Na<sup>+</sup>, M(2) por Ca<sup>2+</sup>, M(3) por K<sup>+</sup> y M(4) por Mg<sup>2+</sup> y Li<sup>2+</sup> [103]. Los resultados EDX demostraron la presencia de estos cationes en CLI. Los intervalos de



concentración de R6G utilizados mostraron adsorción máxima de ~90% a 72 h en la concentración de 32 mg/L. Sin embargo, en la concentración de 168 mg/L observamos que la velocidad de difusión mostró una eficiencia de adsorción de ~50%. Esto sugiere que al aumentar la concentración de R6G, se observaría un comportamiento en el que la difusión a través de la membrana y la adsorción en CLI serían más lentas; esto generó un aumento de la capa límite, reduciendo así el proceso de adsorción dominado por los sitios activos del polvo confinado. Con base en estas observaciones, no probamos concentraciones más altas y analizamos el comportamiento del mecanismo de adsorción mediante el uso de varios modelos. En este sentido, el modelo de Elovich mostró el mejor ajuste para concentraciones experimentales de 94 y 168 mg/L, lo que sugirió que la velocidad de adsorción de soluto disminuyó exponencialmente a medida que aumentó la cantidad de soluto adsorbido. Los resultados obtenidos en este estudio exhiben baja capacidad de adsorción (Tabla 8) al compararlos con los resultados típicos obtenidos con adsorbentes en contacto directo con soluciones de adsorbatos; esto se debe principalmente a la membrana de celulosa que modifica la cinética y aumenta el tiempo de adsorción.

La unión de un colorante catiónico sobre un aluminosilicato se lleva a cabo mediante reacciones de intercambio iónico y también a enlaces de hidrógeno [73]. Así, en las Figura 46a-f incluidas en el Apéndice A, podemos observar algunas imágenes tomadas durante el proceso de remoción de R6G con CLI. Los polvos de CLI al inicio presentaban una coloración amarilla clara (Figura 46a) y al finalizar el proceso de adsorción (Figura 46f) los polvos coloreados en rosa indicaron la adsorción de R6G sobre los sitios activos de la CLI. La CLI debe reutilizarse para la adsorción de R6G hasta la saturación, como en cualquier otro material adsorbente. Dado que los estudios de adsorción indican cierta saturación, creemos que la reutilización de CLI en las condiciones reales se vería disminuida. Sin embargo, nuestro sistema de adsorción tiene la ventaja de una fácil recuperación de la zeolita contaminada (contenida en la membrana) después del experimento de adsorción (véanse Figura 46d y e, Apéndice A). Mediante un lavado y secado suaves, el sistema de adsorción podría reutilizarse en experimentos posteriores. En un estudio desarrollado por Faghihian et al. mostraron que la captación de  $Cs^+$  y  $Sr^{2+}$  por la clinoptilolita natural fue reversible [247]. En este sentido, el intercambio catiónico podría ser reversible, la R6G podría eliminarse de la CLI intercambiándolo con los iones apropiados, como

sodio u otros. Este proceso podría limpiar la CLI de R6G para reutilizarlo en nuevos experimentos de adsorción. Tenemos resultados preliminares que muestran la capacidad de nuestra CLI en la eliminación de Azul de metileno, Naranja de metilo y Violeta de metilo de soluciones acuosas, así como algunos metales pesados como Pb y Cd.

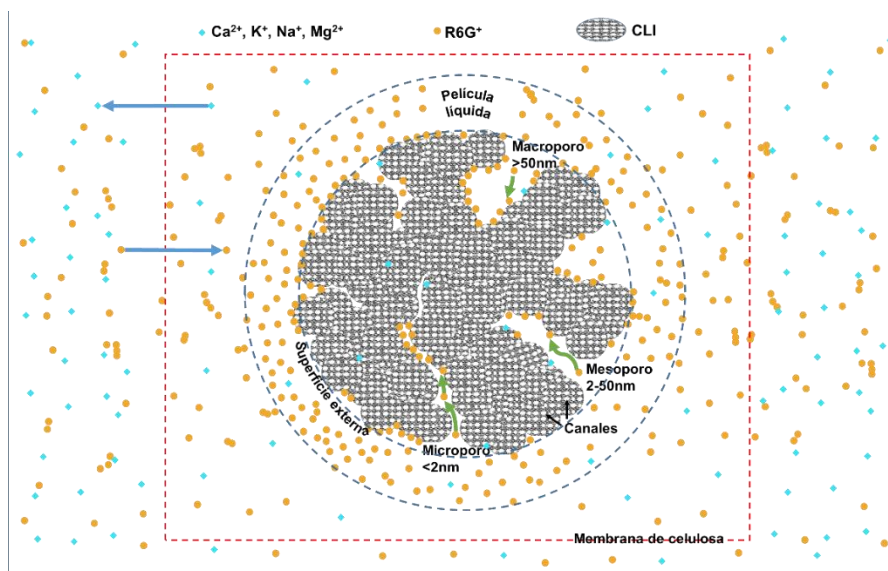


Figura 27. Mecanismo de adsorción de R6G sobre el sistema.

### 5.1.9 Conclusiones

La zeolita natural, clinoptilolita de San Luis Potosí, México, se empacó en una membrana tubular de celulosa y se estudió la factibilidad del sistema adsorbente en la remoción de R6G de soluciones acuosas. Se encontró que la zeolita natural consistía de una fase cristalina de clinoptilolita cálcica del sistema monoclinico, relación Si/Al de 4.33, área de superficie específica BET de  $17.4 \text{ m}^2/\text{g}$  y estabilidad térmica. Los experimentos de adsorción demostraron que el sistema de clinoptilolita natural empacada adsorbió con éxito R6G de soluciones acuosas a  $25^\circ \text{C}$ , variación natural del pH y que la membrana permitió la fácil recuperación de la zeolita contaminada después del experimento. El sistema tuvo una máxima eficiencia de eliminación de  $\sim 90\%$  a concentraciones iniciales de R6G de  $32 \text{ mg/L}$  y de  $\sim 40\%$  a  $168 \text{ mg/L}$ , después de 72 h. En este estudio, la isoterma no-lineal de Liu presentó el coeficiente de correlación de ajuste más alto de 0.999 y la capacidad máxima de adsorción de  $8.7 \text{ mg/g}$ . La baja capacidad de adsorción de R6G se atribuyó al empaquetamiento de la clinoptilolita dentro de la membrana.

En cuanto a la cinética de adsorción, las concentraciones iniciales de 32 y 47 mg de R6G/L se ajustaron al orden mixto no-lineal, y de 94 y 168 mg/L al modelo no-lineal de Elovich. Además, la cinética de difusión de Langmuir mostró el mejor ajuste. De acuerdo a estos resultados, el proceso de remoción de R6G estuvo dominado principalmente por la adsorción en sitios activos. Nuestro sistema se puede utilizar como un purificador portátil de aguas residuales de bajo costo para limpiar el medio ambiente de moléculas peligrosas generadas por la industria o a nivel laboratorio.

**CAPÍTULO 6 ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS****6.1 Resultados y discusión para recubrimientos nanoestructurados****6.1.1 Caracterización de nanopartículas de plata (AgNPs)**

La distribución de tamaño de partícula de la solución coloidal de AgNPs se presenta en la Figura 28a. El diámetro promedio de las partículas fue de 40 nm, representando el 28% del volumen las partículas de 38 nm. Estos resultados se verificaron con TEM (Figura 28b), el cual reveló AgNPs con morfología cuasi-esférica y diámetro promedio de 33 nm. La estabilidad de la suspensión de AgNPs se determinó con el potencial Zeta; el valor fue de -45.4 mV. De acuerdo a la literatura, para evitar la aglomeración de una solución coloidal de nanopartículas debe presentar un potencial Zeta con un valor mínimo de  $\pm 30$  mV [248, 249]. El incrementado valor de potencial Zeta obtenido de la suspensión de AgNPs confirmó su estabilidad. El análisis ICP-OES indicó que hay aproximadamente 10  $\mu\text{g}$  de plata en una alícuota de 167  $\mu\text{l}$ .

La absorción óptica de la solución coloidal de AgNPs se determinó en el rango de 200 a 900 nm, a temperatura ambiente (Figura 28c). El espectro exhibe una banda de absorción de plasmón de resonancia superficial (SPR), con un máximo en 417nm. El SPR resultó de incidir radiación UV sobre la superficie electrónica conductiva de las AgNPs, originando la oscilación colectiva de los electrones libres confinados [250]. La posición de la banda de absorción SPR depende del tamaño, morfología, composición, constante dieléctrica del medio y especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas [251]. Algunas investigaciones han mostrado que las AgNPs esféricas presentan bandas SPR situadas alrededor de los 410 nm [252].

El análisis XPS indicó el estado químico de Ag presente en las AgNPs. También, en la Figura 28d se identificaron las energías de enlace características del C (carbono) y Ag. El espectro de alta resolución (Figura 28e) exhibe picos a 368.1 y 374.1 eV, atribuidos a Ag 3d<sub>3/2</sub> y Ag 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. Además, el origen metálico de la Ag se confirmó con la diferencia de energía de enlace de 6 eV que hay entre Ag 3d<sub>3/2</sub> y Ag 3d<sub>5/2</sub> [253, 254].

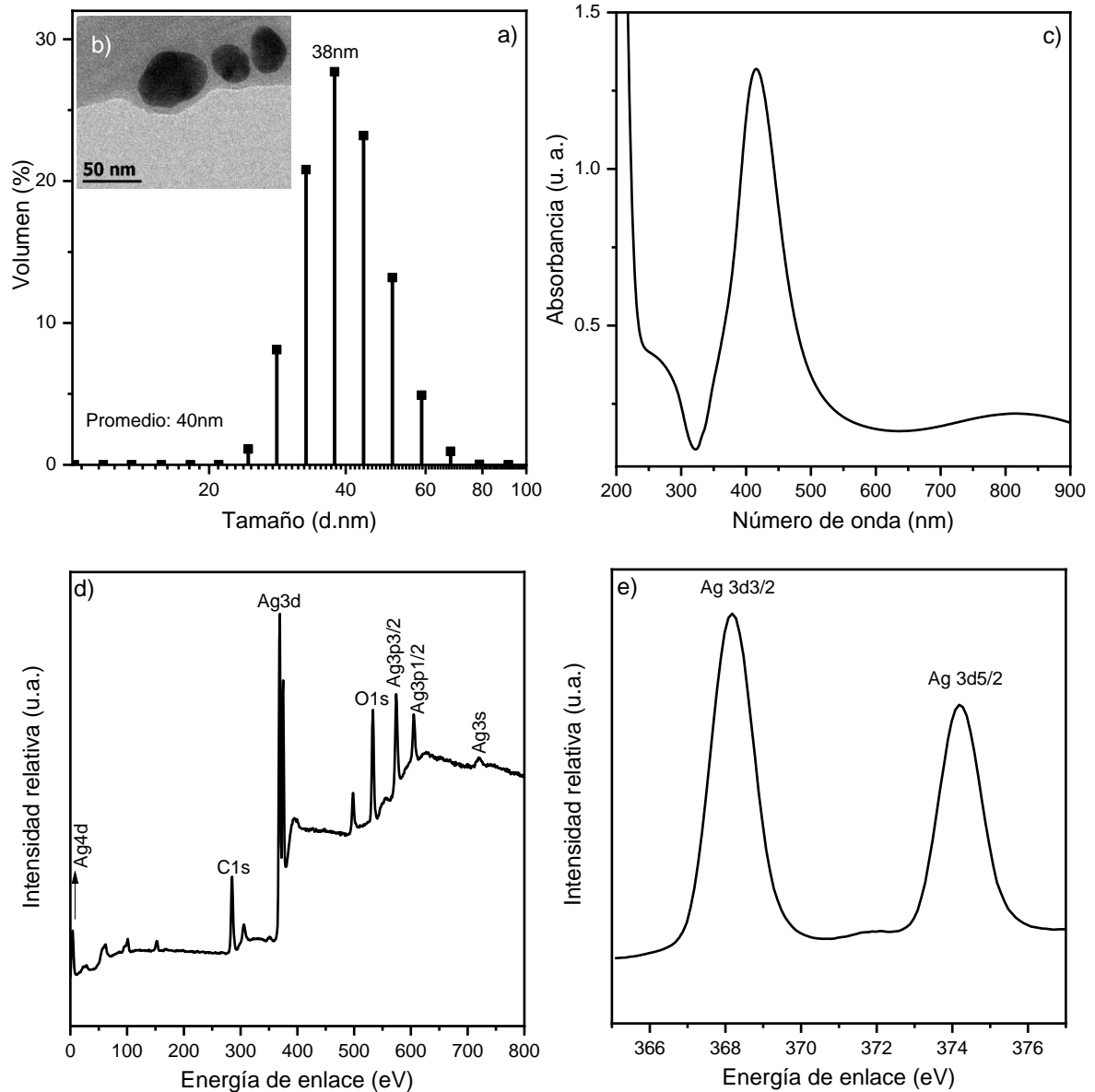


Figura 28. (a) Distribución de tamaño, (b) micrografía TEM, (c) absorción UV-Vis, y (d) y (e) espectros XPS de AgNPs.

### 6.1.2 Caracterización de las superficies anodizadas

Las micrografías mostradas en la Figura 29 revelan la formación de TiO<sub>2</sub> NTBs sobre las superficies tratadas electroquímicamente. La anodización de menor área (M0), generó una distribución organizada de TiO<sub>2</sub> NTBs y diámetros de poro de ~ 140 nm (Figura 29a). Pero, las Figura 29b y c tomadas de la superficie anodizada de mayor área (M1), exhibieron NTBs

rodeados de regiones sin crecimiento (Figura 29e), con diámetros de poro de ~200 nm y compuestos principalmente de Ti y O (Figura 29d). Los TiO<sub>2</sub> NTBs crecieron en dirección perpendicular a la superficie del metal, formando una estructura tipo colmena de abeja. Además, se identificó dependencia entre la cantidad de NTBs formados y el área tratada. Song et al. [255] concluyeron que la película anódica se componía principalmente de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos de vanadio. Ni et al. [256] mencionaron que la película de TiO<sub>2</sub> producida sobre una aleación de Ti-6Al-4V es eléctricamente aislante y reduce la cantidad de partículas depositadas durante el proceso EPD.

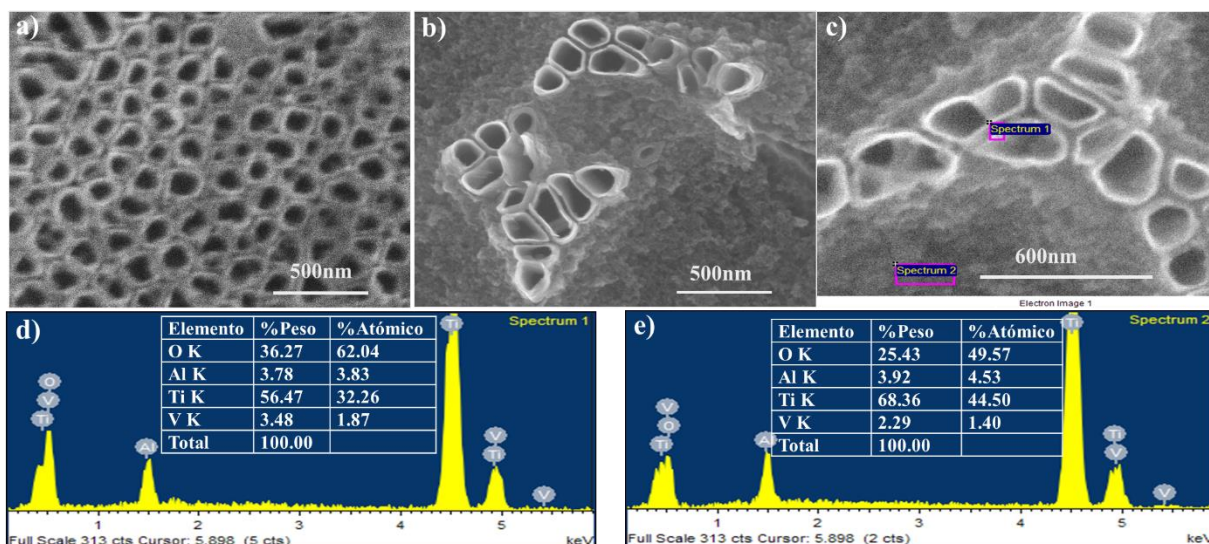


Figura 29. Resultados de los TiO<sub>2</sub> NTBs: a) micrografía de M0, b) micrografía de M1, c) microestructura y análisis de composición química de M1, d) EDS correspondiente al punto 1 en c (región de TiO<sub>2</sub> NTBs) y e) EDS del punto 2 en c (región sin crecimiento de TiO<sub>2</sub> NTBs).

En el perfil 3D de la superficie M1 (Figura 30) se distinguen paredes interconectadas de TiO<sub>2</sub> NTBs. El espacio que no contiene TiO<sub>2</sub> NTBs varió entre 1 a 3 μm (Figura 30a). La altura aproximada de los TiO<sub>2</sub> NTBs es de 1 μm (Figura 30b). En la Figura 30c se observa que los TiO<sub>2</sub> NTBs se construyeron sobre una base amplia y redujeron su área conforme incrementó su altura.

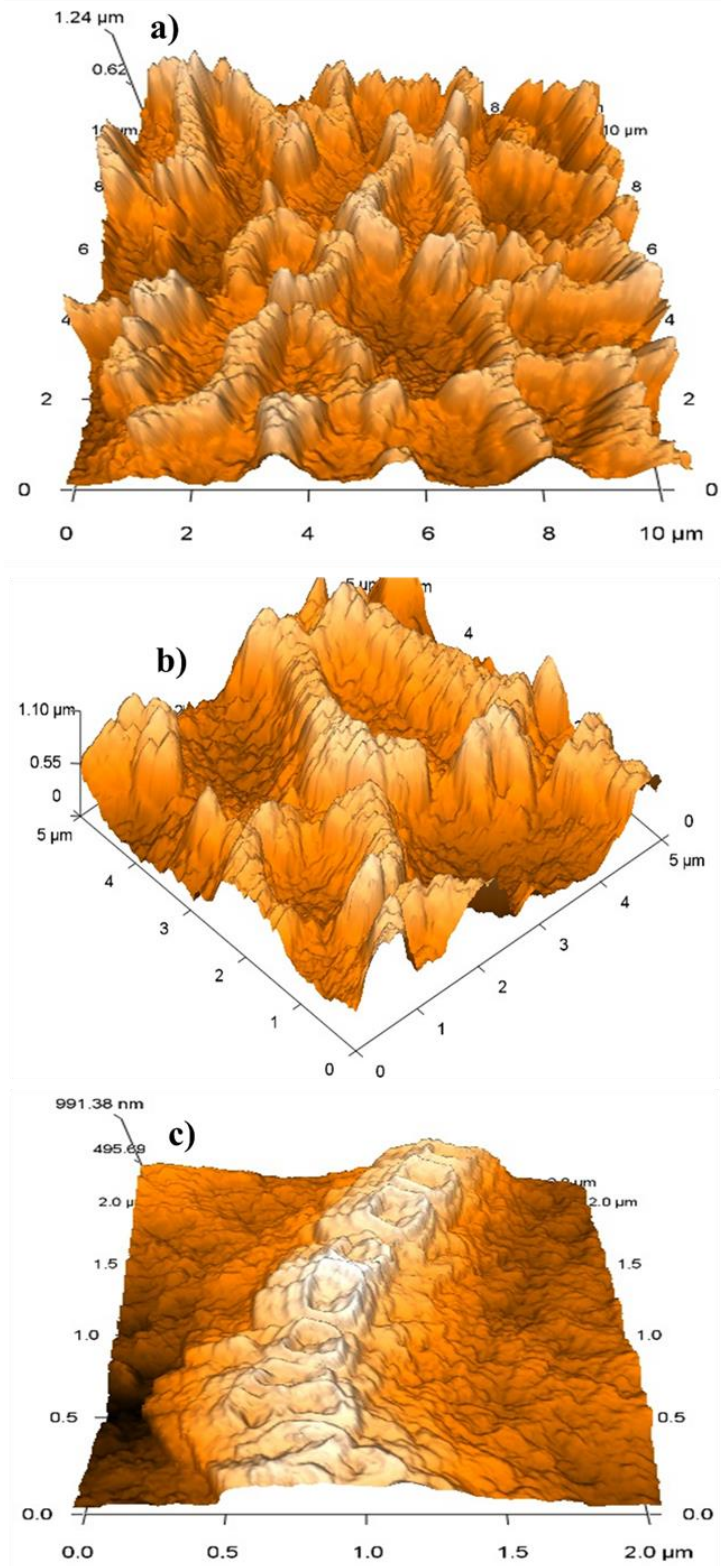


Figura 30. Imágenes AFM de TiO<sub>2</sub> NTBs de M1.

### 6.1.3 Optimización de la suspensión

La estabilidad de la suspensión es un factor importante en EPD, puesto que influye en la interacción repulsiva entre las partículas, la dirección y la velocidad de migración [257]. El valor de potencial Zeta depende de la naturaleza de la fase dispersa y de las propiedades del dispersante como el pH, la composición química y la conductividad. Estudios previos han demostrado que las partículas vitro-cerámicas de CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> suspendidas en agua presentaron una carga negativa [257]. En contraste, las partículas suspendidas en solventes como EtOH, isopropanol, ácido acético y n-butanol, están cargadas positivamente [257]. Las partículas se moverán hacia el ánodo o cátodo de acuerdo a la carga que presenten. Boccaccini et al. [141, 175] obtuvieron suspensiones estables de 45S5 BG NPs en EtOH-agua, regulando el potencial Zeta de las partículas. Además, Powers et al. [258] sugirieron que en EPD se requiere usar solventes con constante dieléctrica en el intervalo de 12 a 25. El ácido acético aporta una constante dieléctrica de 6.13 [259], demasiado baja para producir recubrimientos con EPD catódica [151]. Por otro lado, la constante dieléctrica del EtOH es de 24.55 [257]. En este estudio fue posible obtener la mezcla de solventes con el potencial Zeta requerido para EPD catódica. El valor de potencial zeta de la suspensión compuesta por 45S5 BG-CTS-EtOH-agua-GAA y medido con un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS, fue de  $+30.2 \pm 10$  mV, a un pH de 3.9, favoreciendo el proceso EPD.

### 6.1.4 Caracterización de los recubrimientos

La microscopía óptica (LM) fue usada para analizar las características superficiales de los recubrimientos obtenidos con EPD de VP y VC. Las micrografías fueron obtenidas a



magnificaciones de 0.7X y 11.5X (Figura 31). Las Figura 31a y b, muestran recubrimientos compuestos por partículas de 45S5 BG y CTS distribuidas homogéneamente en la superficie del sustrato. Las Figura 31c y d, revelan exceso de depósito en los bordes y textura más pronunciada, atribuida al uso de VC. La microporosidad de los recubrimientos se generó debido a la acumulación de las partículas sobre la superficie anodizada.

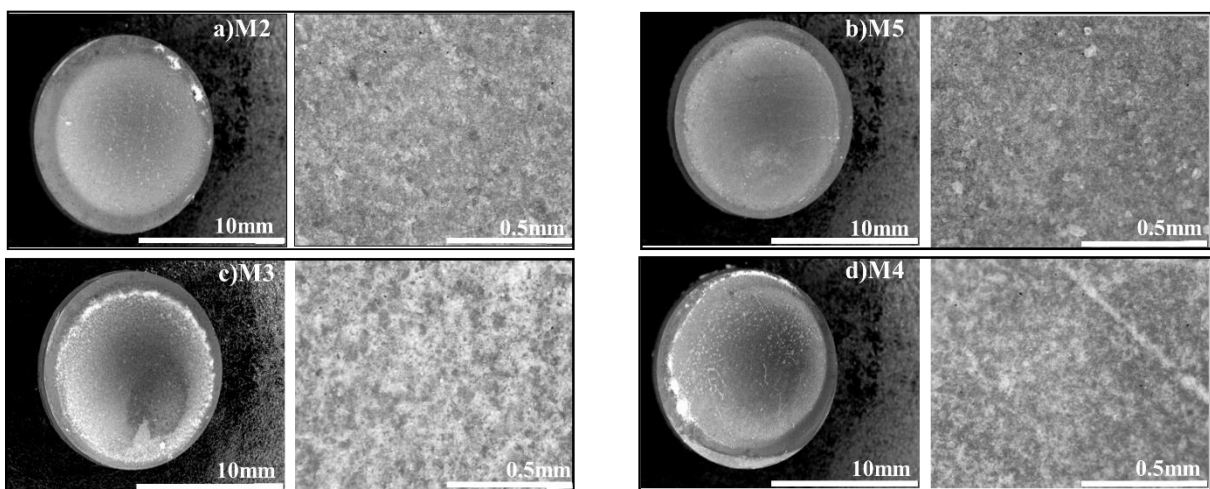


Figura 31. Micrografías ópticas (LM) de los recubrimientos a) M2, b) M5, c) M3 y d) M4.

La composición química del recubrimiento M3 se presenta en la Figura 32. La región en gris oscuro (spectrum 1) contenía una alta cantidad de carbono (C) que podría relacionarse con el CTS depositado (Figura 32a). La zona en gris (spectrum 2) se componía principalmente de titanio y se asoció con el sustrato anodizado (Figura 32b). Por último, en las partículas gris claro (spectrum 3) se identificó el silicio que compone al 45S5 BG (Figura 32c).

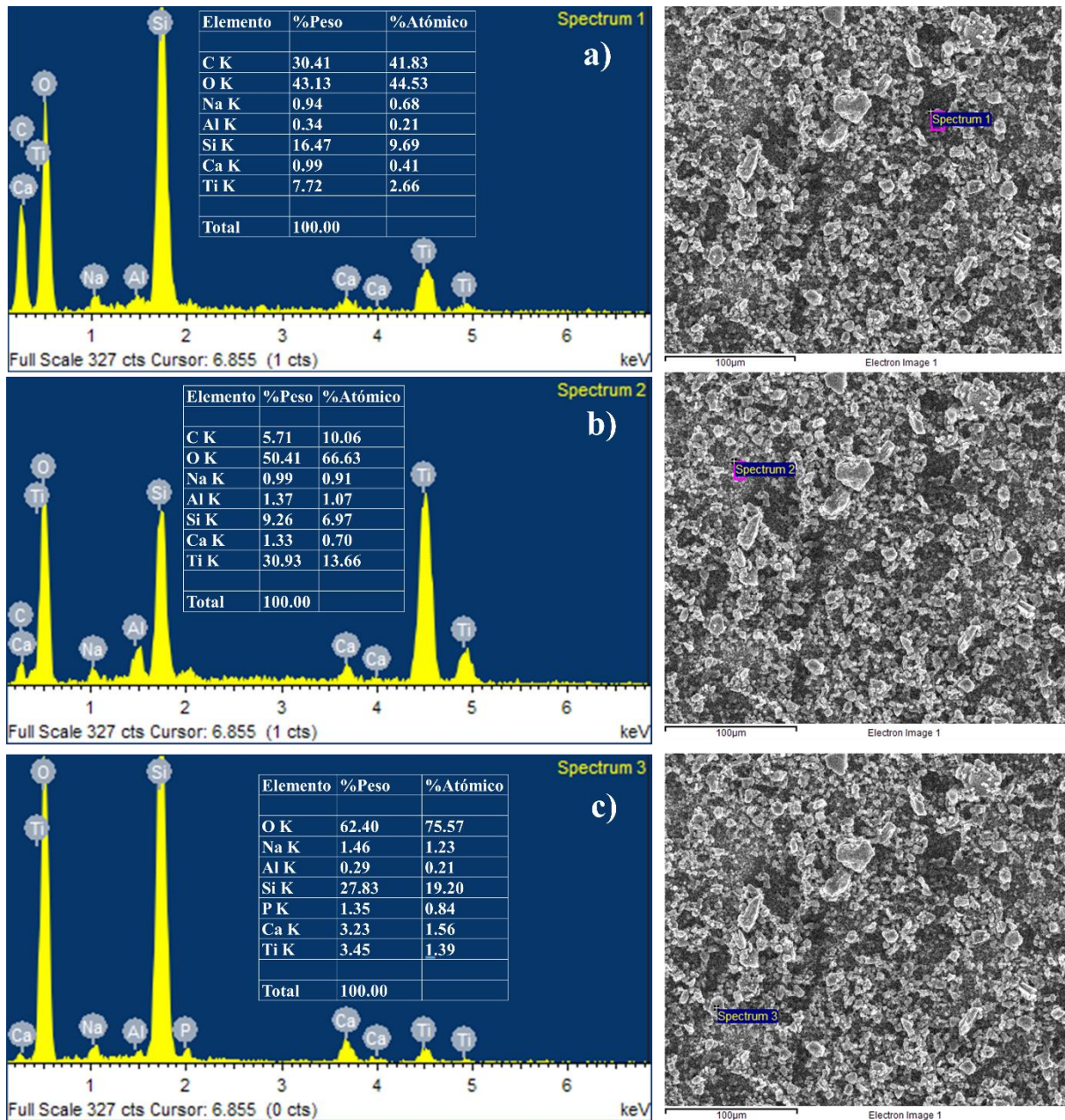
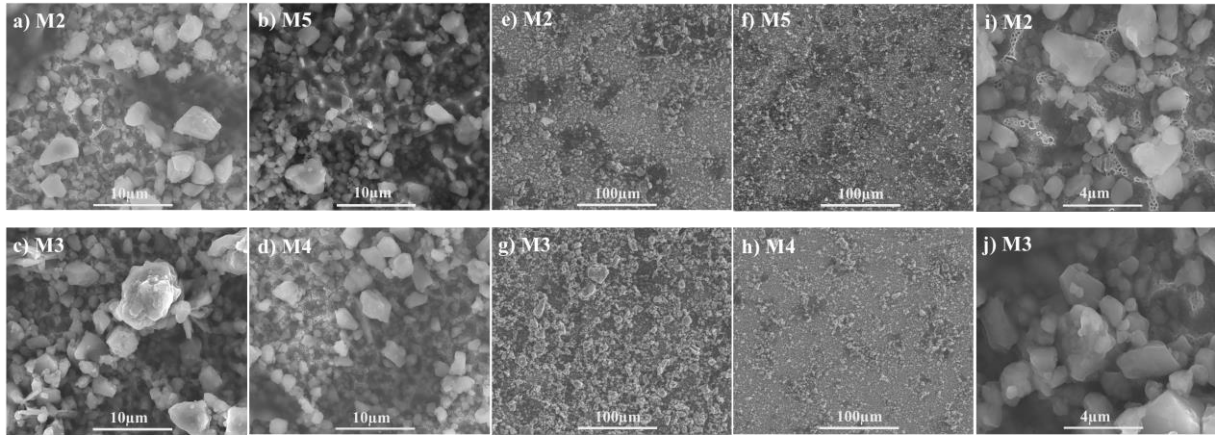


Figura 32. Análisis químico puntual EDS-RX de M3: a) región con CTS (espectro 1), b) región del sustrato de titanio anodizado (espectro 2) y c) partículas 45S5 BG (espectro 3).

Las micrografías SEM de los recubrimientos se muestran en la Figura 33. Los recubrimientos producidos con VP se componían de partículas de 45S5 BG con distribución de tamaño pequeño (Figura 33a, b, e y f) en comparación con las partículas depositadas con VC

(Figura 33c, d, g y h). De acuerdo a Chávez-Váldez et al. [123], el uso de VC permite el depósito de partículas grandes y genera recubrimientos gruesos de baja uniformidad, mientras que el VP produce recubrimientos con mayor uniformidad y compuestos de partículas más pequeñas. También se observó una disminución del tamaño de partícula depositada cuando se incorporó la alícuota de AgNPs, lo que resultó en un cambio de conductividad de la suspensión por el exceso de agua (Figura 33b, d, f y h) en comparación con las suspensiones sin la adición de una alícuota de AgNPs (Figura 33a, c, e y g). Estudios previos reportaron que la cantidad de depósito disminuyó con el incremento de agua, que provoca un aumento en la conductividad de la suspensión [129, 142]. El recubrimiento M4 producido con VC y AgNPs presentó una superficie uniformemente saturada de partículas de 45S5 BG en comparación con el resto de los recubrimientos. El recubrimiento M3 producido sin AgNPs (Figura 33c y g) se componía de partículas 45S5 BG más grandes que formaron agregados y poros más extensos que los observados en el resto de los recubrimientos, esto se atribuyó a que la suspensión usada en la fabricación de este recubrimiento permitió que se depositaran una mayor cantidad de partículas.

Las Figura 33i y j muestran las micrografías de recubrimientos producidos con VP y VC, respectivamente. El uso de VP redujo el tamaño de las partículas depositadas y las distribuyó uniformemente sobre la superficie del sustrato, manteniendo expuestos los TiO<sub>2</sub> NTBs como consecuencia del efecto aislante del TiO<sub>2</sub> (Figura 33i) [256]. El recubrimiento producido con VC exhibió menos TiO<sub>2</sub> NTBs expuestos, en virtud al aumento de la cantidad y tamaño de partículas depositadas (Figura 33j). Finalmente, el uso de VC (Figura 33j) permitió depositar aglomerados de CTS más grandes que los depositados con VP (Figura 33i).



**Figura 33. Micrografía SEM de los recubrimientos: altas magnificaciones (a, b, c y d), bajas magnificaciones (e, f, g y h), y micrografías mostrando  $\text{TiO}_2$  NTBs expuestos en los recubrimientos debido a los efectos de VP (i) y VC (j).**

Los parámetros descriptivos de la rugosidad fueron determinados mediante el análisis AFM de la aleación anodizada M1, así como de los recubrimientos producidos con VP y VC, M2 y M3, respectivamente. Los valores resultantes se muestran en la Tabla 12. Se obtuvieron los valores más bajos de  $S_a$ ,  $S_q$  y  $S_z$  para M1 y los más altos para M3, observándose esta tendencia para ambas imágenes,  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Los valores más altos en M3 indicaron grandes diferencias topográficas en los recubrimientos producidos con VC, es decir, tienen mayores longitudes entre sus picos y valles que los observados en M1 y M2. Esta característica se atribuyó a la amplia distribución de tamaño de partícula (desde nanómetros a micrómetros) depositada en M3. Una superficie más lisa resultó del dominio de amplios valles y paredes de  $\text{TiO}_2$  NTBs en M1, como también se muestra en las micrografías SEM (Figura 29b y c), brindando los valores más bajos de rugosidad. Además, la aproximación de los valores de  $S_q$  para M1 en las imágenes de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , señala la similitud y homogeneidad estructural a escala nanométrica. La marcada diferencia entre los valores de  $S_q$  en las imágenes de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  de la muestra M3, contrasta la topografía

irregular a través de picos agudos y valles profundos. En consecuencia, se infiere que los parámetros de rugosidad obtenidos en M2 indican una estructura y topografía predominantemente en la escala de nanómetros, producida por el depósito de partículas de tamaño específico (las más pequeñas). Se consideró que durante el proceso EPD, las partículas en el rango nanométrico cubren los huecos en la superficie, generando una estructura de mayor orden y una superficie más homogénea que la observada para M3.

La relación  $S_q/S_a$  es otro parámetro importante que señala la literatura [260], siendo 1.25 su valor para superficies que tienen una distribución gaussiana de alturas, coexistiendo picos y valles. Para el caso de M1, esta relación presentó valores aproximados a 1.16 para ambas áreas, debido al predominio de valles y homogeneidad estructural. La superficie M2 tuvo un valor de  $S_q/S_a$  de  $\sim 1.20$ , en ambas áreas, lo que indicó una aproximación a la distribución de alturas gaussianas, relacionada con una topografía más homogénea y al depósito de partículas de escala nanométrica. Por otro lado, el valor de  $S_q/S_a$  para la superficie M3 presentó valores de 1.19 y 1.12 indicando la presencia de valles profundos y picos altos, característicos de una topografía más rugosa resultante del depósito de partículas con amplia distribución de tamaños. De acuerdo a los resultados estadísticos, los valores de  $S_q$  y  $S_a$  mostraron diferencia significativa entre las superficies M1, M2 y M3 ( $p < 0.05$ ), en ambas áreas analizadas ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ). Los resultados confirmaron que existió una diferencia de rugosidad a nanoescala entre la superficie anodizada y los recubrimientos producidos. Además, se observó que también había diferencia entre la topografía de los recubrimientos producidos con VP y VC, en ambas áreas. En consecuencia, se infiere que los parámetros de rugosidad obtenidos para M2 indican una estructura y topografía predominantemente en la escala de nanómetros, producida por el depósito de partículas de tamaño específico (las más pequeñas). Se considera que durante el

proceso de EPD las partículas en el rango nanométrico cubren los huecos en la superficie generando una estructura de mayor orden y una superficie más homogénea que la observada para M3.

**Tabla 12. Análisis de rugosidad AFM de M1, M2 y M3.**

Muestra	AFM (5µm x 5µm)			AFM (10µm x 10µm)		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
RMSrugosidad (Sq) (nm)	249±7.29 <sup>a,*</sup>	506±71.51*	716±148.7*	249±1.42*	692±51.09*	1314.7±297*
Promedio de rugosidad (Sa) (nm)	213±5.67*	414±52.43*	601±109.0*	213±1.41*	576±48.52*	1164.5±247*
Altura máxima (Sz) (nm)	1141±66.2	2332±342.4	2909±501.7	1274±30.4	3200±227.4	5290.7±1412
Sq/Sa	1.16	1.22	1.19	1.16	1.20	1.12

<sup>a</sup> ± Los valores representan desviación estándar (SD)

<sup>b</sup> El asterisco representa los casos para los cuales p<0.05

El mapeo de composición química elemental obtenido por EDS-RX del recubrimiento M5 se muestra en la Figura 34. Las partículas de 45S5 BG se identificaron mediante el mapeo asignado al silicio (Si), calcio (Ca), fósforo (P) y sodio (Na), que se encontraban distribuidos en todo el recubrimiento e interactuando (cubiertos o encapsulados) con CTS. El componente principal de CTS, carbono (C), se concentró en algunas regiones del recubrimiento. Durante el proceso EPD, el agua es electrolizada, aumentando el pH local del cátodo y provocando que los grupos amino protonados del CTS pierdan su carga en la región de la superficie del cátodo, produciendo un recubrimiento insoluble por coagulación del CTS y en consecuencia la depositación de partículas 45S5 BG [134]. Además, las partículas de 45S5 BG se incrustaron en los cráteres (huecos o islas) que estaban rodeados de TiO<sub>2</sub> NTBs, evidenciando que las paredes de NTBs actuaron como medio de anclaje para las partículas depositadas. La superficie de la aleación anodizada se componía de titanio (Ti), aluminio (Al), oxígeno (O) y vanadio (V),

como se muestra en el mapeo. A través de este análisis también se observó la distribución de Ag en el recubrimiento. A pesar de que la Ag estaba presente en todos los recubrimientos, las imágenes mostraron que la Ag se acumuló ligeramente en la superficie expuesta de la aleación y en los NTBs. Durante la agitación ultrasónica, el 45S5 BG probablemente se disolvió, de modo que el Ca y el P contenidos en las partículas se acumularon en el aglomerado de CTS durante el proceso EPD, formando una capa de fosfato carbonatado deficiente en calcio, según lo informado por Rezwan et al. [142, 261]. Fadeeva et al. [262] observaron que los iones Ca y P podrían formar enlaces químicos entre macromoléculas de CTS. La presencia de O es muy prominente junto al Si, debido a la presencia de SiO<sub>2</sub> en el 45S5 BG. Los componentes de la aleación Ti-6Al-4V estaban presentes en el área analizada, indicando que el recubrimiento fue delgado.

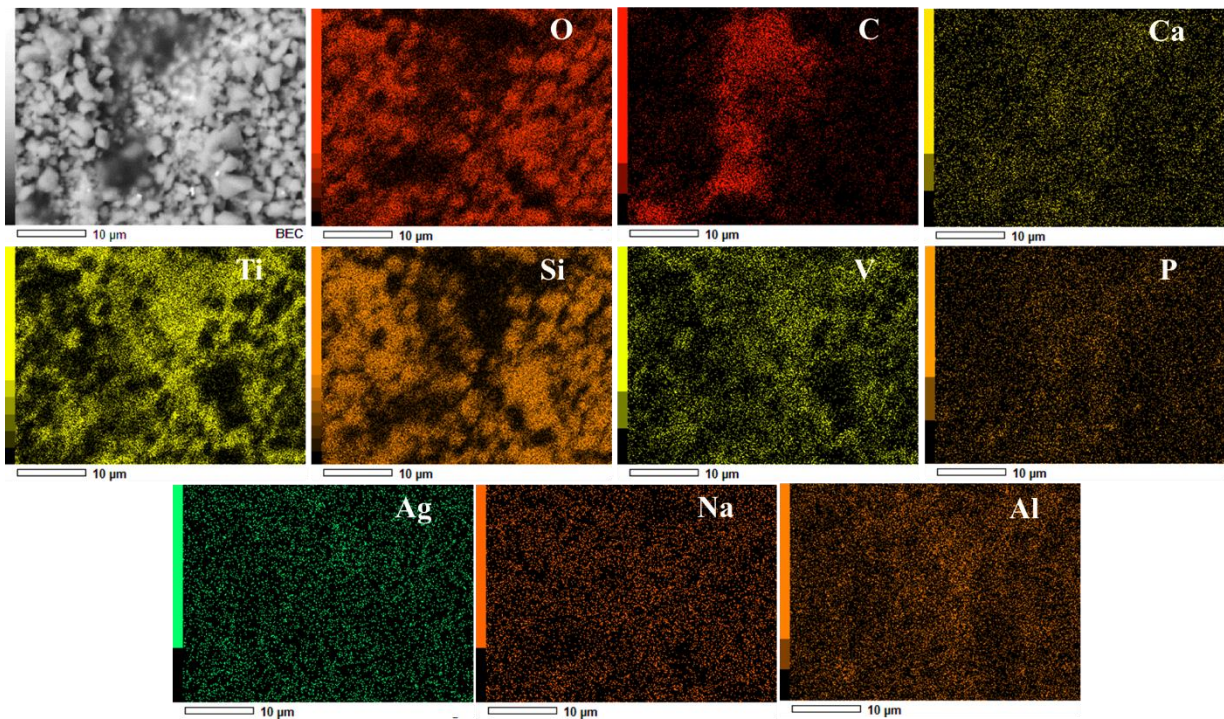


Figura 34. Mapeo químico elemental EDS-RX del recubrimiento M5.

La Figura 35 muestra la liberación de LDH (Figura 35a) y la concentración de NO (Figura 35b), producida por macrófagos de murino cultivados sobre las muestras durante 48 h. A las 24 h de cultivo no hubo diferencias estadísticamente significativas entre las muestras durante la liberación de LDH y NO.

La Figura 35a muestra la liberación de LDH por macrófagos cultivados sobre los recubrimientos durante 48h. La presencia de NTBs en M1 indujo un incremento significativo de LDH en respuesta a una mayor muerte celular, que podría estar relacionada con la baja adherencia de los macrófagos en comparación con la superficie de titanio pulido (M). En el estudio realizado por Rajyalakshmi et al. [133], la baja adherencia de los macrófagos se atribuyó al reducido ángulo de contacto de la superficie anodizada ( $\sim 7-10^\circ$ ) comparado con el ángulo de contacto del titanio anodizado ( $61^\circ$ ). Los recubrimientos M2, M3, M4 y M5, con partículas de 45S5 BG y CTS, disminuyeron la liberación de LDH con respecto a la generada por la superficie anodizada (M1), sugiriendo menor toxicidad. Esto se debe a la incrementada bioactividad de los recubrimientos conferida por las partículas de 45S5 BG [119, 263, 264] y CTS [175, 265]. Las partículas de AgNPs y 45S5 BG depositadas con VC (M4) redujeron la viabilidad celular e incrementaron la liberación de LDH, en contraste con el recubrimiento M5 producido con VP. Es bien sabido que el efecto citotóxico de los AgNPs se atribuye a la liberación de  $\text{Ag}^+$  [266]. Durante EPD, las AgNPs en contacto con agua pueden liberar  $\text{Ag}^+$  [267], las cuales reaccionan con CTS [268] en la región de la superficie del cátodo de alto pH, formando complejos amorfos Ag-CTS [167]. La degradación de los recubrimientos liberó iones Ag previamente complejados con CTS [121]. Pang et al. [167] observaron liberación de iones  $\text{Ag}^+$  de un recubrimiento en monocapa de Ag-CTS ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) durante las primeras 12 h de inmersión en 20 ml de agua de alta pureza. No se encontraron diferencias significativas entre la liberación de LDH del control y las muestras M, M2, M3 y M5. Sin embargo, la presencia de NTBs y AgNPs en M1 y M4 mostraron diferencias significativas entre los niveles de LDH del control y estas superficies.

La Figura 35b muestra la producción de NO por los macrófagos cultivados durante 48 h sobre los recubrimientos. Se identificó una alta producción de NO en los cultivos celulares



expuestos a M1, M2, M3, M4 y M5, con respecto al grupo control, atribuido a la presencia de los NTBs y las partículas que componían a los recubrimientos. Cabe mencionar que los macrófagos producen sustancias microbicidas y citotóxicas como el NO [49], para eliminar patógenos físicos o químicos. Además, la ininterrumpida alta concentración de NO generada por macrófagos puede desencadenar la etapa de apoptosis [270]. La presencia de NTBs en M1 generó mayor concentración de NO que la superficie no anodizada M. La presencia de partículas bioactivas de 45S5 BG y CTS en los recubrimientos M2, M4 y M5, disminuyó significativamente la producción de NO en comparación con la superficie anodizada M1. No se observó ninguna diferencia significativa en la producción de NO entre la superficie anodizada M1 y el recubrimiento M3 compuesto por grandes partículas de 45S5 BG embebidas en aglomerados de CTS. La liberación similar de NO en M3 en comparación con M1, podría atribuirse a la fagocitosis de partículas más grandes (~ 10 µm) por macrófagos, que forman células gigantes multinucleadas o células gigantes de cuerpo extraño [269]. Por lo tanto, el efecto de los productos de la solución 45S5 BG sobre la activación de los macrófagos juega un papel secundario [271].

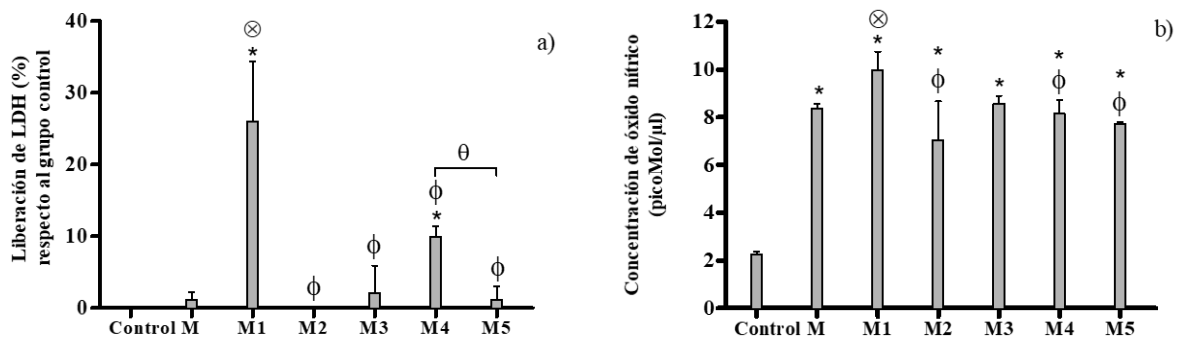


Figura 35. Resultados de la producción de a) LDH y b) NO, de macrófagos expuestos después de 48 h al control, M, M1, M2, M3, M4 y M5. \* Indica diferencias estadísticas vs. control; ⊗ indica diferencias estadísticas vs. titanio (M); φ indica diferencias estadísticas vs. titanio anodizado (M1); θ indica diferencias estadísticas vs. M5. ANOVA de dos vías con prueba Fisher's LSD post-hoc (p< 0.05).

### 6.1.5 Conclusiones

Los recubrimientos compuestos por 45S5 Bioglass® (45S5 BG)/quitosano (CTS)/nanopartículas de plata (AgNPs), se fabricaron por deposición electroforética (EPD) de voltaje pulsado (VP) y constante (VC) de 10 V, sobre una superficie de Ti-6Al-4V anodizada nanoestructurada 3D. Fue posible crear nanotubos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub> NTBs) por anodización electroquímica de la aleación Ti-6Al-4V a 30 V, formando una estructura de panal con regiones sin crecimiento de nanotubos, lo que permitió el anclaje de partículas de 45S5 BG en el área sin nanotubos. El uso de VP EPD facilitó la deposición de partículas más pequeñas, aumentando la uniformidad del recubrimiento y proporcionando rugosidad a nanoescala, en comparación con los desarrollados con VC. La microestructura y la composición química de los recubrimientos fueron los principales factores que influyeron en la liberación de lactato deshidrogenasa (LDH) y la producción de óxido nítrico (NO) por macrófagos de murino cultivados en los recubrimientos. La evaluación de los recubrimientos con células macrófagos murino, brindó información del efecto potencial que tienen estas células en la regeneración ósea primaria al estar en contacto con un implante nanoestructurado.

---

**CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y PUBLICACIONES****7.1 Conclusiones y perspectivas****7.2 Conclusiones del sistema de remoción**

Se caracterizó una zeolita natural de la región de San Luis Potosí (CLI), México. La zeolita natural tuvo una fase cristalina de clinoptilolita cálcica del sistema monoclinico, relación Si/Al de 4.33, área de superficie específica BET de 17.4 m<sup>2</sup>/g y estabilidad térmica.

El confinamiento de la zeolita natural nanoprosa 3D en una membrana tubular de celulosa para diálisis adsorbió exitosamente Rodamina 6G a 25 °C, en condiciones de oscuridad y agitación, después de 72 h.

La remoción de las moléculas de R6G de las soluciones acuosas se verificó mediante la disminución de la intensidad y el ancho de las bandas de absorción óptica. El sistema tuvo una eficiencia de eliminación máxima de ~ 90% a concentraciones iniciales de 32 mg de R6G/L y de ~ 40% a 168 mg/L, después de las 72 h.

La isoterma no-lineal de Liu presentó el mejor ajuste con un coeficiente de correlación ( $AdjR^2$ ) más alto de 0.999 y una capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) de 8.68 mg/g. La capacidad baja de adsorción de R6G por el sistema se atribuyó al empaquetamiento de la clinoptilolita dentro de la membrana.

La cinética de adsorción a las concentraciones de 32 y 47 mg de R6G/L se ajustaron al modelo de Orden Mixto no-lineal, y las concentraciones de 94 y 168 mg de R6G/L se ajustaron al modelo no-lineal de Elovich.

La cinética de difusión de Langmuir mostró el mejor ajuste. De acuerdo a esto, el proceso de eliminación de R6G estuvo dominado principalmente por la adsorción en sitios activos.

**7.3 Conclusiones de recubrimientos nanoestructurados**

Los recubrimientos compuestos por 45S5 Bioglass® (45S5 BG)/quitosano (CTS)/nanopartículas de plata (AgNPs), se fabricaron por deposición electroforética (EPD) de voltaje pulsado (VP) y constante (VC) de 10 V, sobre una superficie de Ti-6Al-4V anodizada nanoestructurada 3D.

Se desarrollaron nanotubos de dióxido de titanio 3D (TiO<sub>2</sub> NTBs) sobre la aleación de Ti-6Al-4V por anodización electroquímica a 30 V, formando una estructura de panal con

regiones sin crecimiento de nanotubos, lo que permitió el anclaje de partículas de 45S5 BG en el área sin nanotubos.

El uso de VP EPD facilitó la depositación de partículas más pequeñas, aumentando la uniformidad del recubrimiento y proporcionando rugosidad a nanoescala, en comparación con los desarrollados con VC.

La microestructura y la composición química de los recubrimientos fueron los principales factores que influyeron en la liberación de lactato deshidrogenasa (LDH) y la producción de óxido nítrico (NO) por macrófagos de murino cultivados en los recubrimientos.

#### **Como perspectivas se propone:**

Estudiar el proceso de remoción variando la concentración de adsorbente y la temperatura durante el proceso de remoción.

Medir la capacidad de adsorción del sistema utilizando aguas residuales de industrias, lagos, laboratorios, etc.

Confinar diferentes materiales y nanomateriales en la membrana de celulosa para evaluar la capacidad de adsorción de iones y moléculas altamente tóxicas.

Analizar la fotodegradación de la R6G adsorbida sobre la zeolita natural empacada.

Desarrollar superficies anodizadas y recubrimientos sobre una aleación de Ti-6Al-7Nb, usando las variables de proceso de este estudio.

Fabricar los recubrimientos sobre superficies de aleaciones que presenten geometrías definidas para implantes de fémur, cadera y dentales.

Realizar pruebas de bioactividad cultivando células osteoblastos sobre las superficies con AgNPs-45S5 BG-CTS.

Estudiar la fotodegradación de colorantes sobre las superficies anodizadas de Ti-6Al-4V.

#### 7.4 Publicaciones

**E. Estrada-Cabrera**, L.R. Torres-Ferrer, G. Luna-Barcenas, R. Ramirez-Bon, **Cellulose dialysis membrane containing raw clinoptilolite enhances the removal of Rhodamine 6G from aqueous solutions**, Microporous Mesoporous Mater. 321 (2021) 111113. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111113.

**E. Estrada-Cabrera**, L.R. Torres-Ferrer, O.G. Aztatzi-Aguilar, A. De Vizcaya-Ruiz, M.A. Meraz-Rios, D.G. Zarate-Triviño, A. Arizmendi-Morquecho, A. de Luna Bugallo, E. Prokhorov, G. Luna-Barcenas, **Chitosan-bioglass coatings on partially nanostructured anodized Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications**, Surf. Coatings Technol. 375 (2019) 468–476. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.07.002.



Contents lists available at ScienceDirect

## Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/micromeso>

## Cellulose dialysis membrane containing raw clinoptilolite enhances the removal of Rhodamine 6G from aqueous solutions

E. Estrada-Cabrera<sup>a</sup>, L.R. Torres-Ferrer<sup>a</sup>, G. Luna-Barcenas<sup>b,\*</sup>, R. Ramirez-Bon<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> *Nanociencias & Nanotechnology Program, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenca, C.P. 07360, Ciudad de México, México*<sup>b</sup> *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001, Querétaro, Qro., México*

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Clinoptilolite  
Dialysis tubing cellulose membrane  
Adsorption  
Rhodamine 6G  
Isotherms  
Kinetics and diffusional nonlinear models

## ABSTRACT

In this work, we studied the adsorption of Rhodamine 6G (R6G) using a simple removal system consisting of a raw natural zeolite, clinoptilolite (CLI) packed within a cellulose membrane. The structural, composition and thermal properties of CLI were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and thermal analysis (TG/DTG, HP-DSC). The results revealed that the natural zeolite consisted of a crystalline phase of calcium clinoptilolite (CLI) from the monoclinic system with Si/Al ratio of ~4.33, with high thermal stability. Besides, textural characterization obtained with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) technique showed a relatively large specific surface area of 17.4 m<sup>2</sup>/g and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) described the pore size distribution of CLI. The adsorption studies were carried out by immersing the CLI-membrane system into R6G solutions with various concentrations (C<sub>0</sub> = 32, 47, 94, 168 mg/L), at 25 °C. The cellulose membrane facilitated the mobility of R6G molecules by enhancing their removal from the solution and allowed the easy recovery of the contaminated zeolite after the experiment. The adsorption equilibrium was suitably represented by nonlinear Liu model with an adsorption capacity of 8.7 mg R6G/g CLI. The nonlinear kinetics were described by Mixed-order and Elovich models at low and high R6G concentrations, respectively. In addition, diffusional nonlinear models confirm the participation of various diffusional mechanisms during the adsorption of R6G. Our approach showed its potential for the adsorption of R6G and can be further applied in the treatment of wastewater contaminated with dyes, pesticides, ions, and dangerous molecules generated either by the industry or at the laboratory level.

## 1. Introduction

Dyes are widely used in the textile, plastic, paper, and food industries, among others [1–4], and it has been estimated that they are released from 1 to 15% in wastewater [1]. These molecules are difficult to remove from the water because they are designed with complex structures making them resistant to different available treatments such as chemical, biological degradation, and ultraviolet-visible (UV-vis) radiation exposure. Most of the industrial dyes are toxic and harmful because they can cause damage to the environment, health problems in humans and other living beings [5–7]. Therefore, the water polluted by industrial dyes represents serious current environmental problems that prompt for urgent solutions, if possible, with low-cost removal processes [8,9].

Some industrial dyes currently in use are Congo red, Janus green B, Malachite green, Crystal violet, Rhodamine 6G (R6G), etc [4,6]. For instance, rhodamine is a synthetic dye widely used in the textile and food industries [2]. There are different cationic dyes from the rhodamine family [3]. In particular, R6G is a toxic dye used in the pigmentation of silk, cotton, wool, paper, leather, and plastic [10]. Also, it is a fluorescent dye that has S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> absorption in the spectral region between 500 and 550 nm, with a maximum around 530 nm, and a fluorescent region between 550 and 590 nm, with a maximum at ~565 nm [11]. Furthermore, it is used as an activator molecule [12] to locate the position and dynamics of other molecules [13] and metallic nanoparticles, among others [14–16]. It is soluble in water and photostable [14]. In an investigation developed by Chang et al., they modified gold nanoparticles with R6G to detect organic mercury species [15]. Furthermore, it has been medically demonstrated that drinking

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [gabriel.luna@cinvestav.mx](mailto:gabriel.luna@cinvestav.mx) (G. Luna-Barcenas), [rrbon@cinvestav.mx](mailto:rrbon@cinvestav.mx) (R. Ramirez-Bon).<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111113>

Received 16 February 2021; Received in revised form 17 April 2021; Accepted 19 April 2021

Available online 24 April 2021

1387-1811/© 2021 Elsevier Inc. All rights reserved.



## Chitosan-bioglass coatings on partially nanostructured anodized Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications

E. Estrada-Cabrera<sup>a</sup>, L.R. Torres-Ferrer<sup>a</sup>, O.G. Aztatzí-Aguilar<sup>b,1</sup>, A. De Vizcaya-Ruiz<sup>b</sup>, M.A. Meraz-Rios<sup>c</sup>, D.G. Zarate-Triviño<sup>d</sup>, A. Arizmendi-Morquecho<sup>e</sup>, A. de Luna Bugallo<sup>f</sup>, E. Prokhorov<sup>g</sup>, G. Luna-Barcenas<sup>g,\*</sup>

<sup>a</sup> Nanociencia & Nanotechnology Program, Cinvestav del IPN, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatecas, C.P. 07360 Ciudad de México, México

<sup>b</sup> Toxicology Department, Cinvestav del IPN, C.P. 07360 Ciudad de México, México

<sup>c</sup> Molecular Hematology Department, Cinvestav del IPN, C.P. 07360 Ciudad de México, México

<sup>d</sup> Immunology & Virology Laboratory, Faculty of Biological Sciences, Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), 66455 San Nicolás de los Garza, NL, México

<sup>e</sup> CIMA V.S.C., Unidad Monterrey-PIT, Apodaca, Nuevo León C.P. 66600, México

<sup>f</sup> CONACYT—Cinvestav Unidad Querétaro, Querétaro, Qro. 76230, México

<sup>g</sup> Cinvestav del IPN Unidad Querétaro, C.P. 76230 Querétaro, Querétaro, México

<sup>1</sup> Dpto. Investigación en Immunología y Medicina Ambiental, Ins. Nac. Resp. Ismael Cosío Villegas, C.P. 14000 Ciudad de México, México

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Pulsed voltage  
Bioglass  
Nanostructured anodization  
Macrophage response  
Electrochromic deposition

### ABSTRACT

In this investigation we report the fabrication of composite coatings with silver nanoparticles (AgNPs), bioactive 45S5 Bioglass® (45S5 BG) and the polysaccharide chitosan (CTS) by voltage-pulsed (VP) and voltage-constant (VC) electrophoretic deposition (EPD) on Ti-6Al-4V anodized surfaces. AgNPs were synthesized by chemical reduction and subsequently added to a CTS-45S5 BG suspension. Electrochemical anodization of the alloy produced titanium dioxide nanotubes (TiO<sub>2</sub> NTBs) which offered nanoarchitecture on the substrate, promoting the apatite growth and generating a suitable microenvironment for macrophages. The different microstructures of the coatings produced with VP and VC affected the lactate dehydrogenase (LDH) and nitric oxide (NO) production from murine macrophages cultured on the coatings. These results initially help assess the bioactive coating's microstructure and chemical composition as a suitable implant.

### 1. Introduction

Bone repair requires a proper design of biomaterials with special features to restore its properties; such biomaterials must be temporarily or permanently biodegradable and biologically active [1]. In this regard, Ti-6Al-4V alloys are widely used as bone implants [2] due to their good mechanical, corrosion resistance and biocompatibility properties [3]. However, there are still unresolved issues such as structural, chemical and biological incompatibility that may produce rejection and failure of the implant. For instance, Mei et al. [4] mentioned that titanium alloy implants usually fail due to bacterial invasion. Furthermore, the physical bonding and osseointegration of the implant can be influenced by the implant's corrosion resistance, microstructure and surface morphology, as well as its application in the proper surgical operations for placing it in the body [5]. Thus, if bone tissue ingrowth is not sufficient, it will lead to implant failure [6]. An approach currently used to tackle incompatibility is to modify the surface of the metal

substrate by an electrochemical treatment [7] with a biocompatible coating to improve osseointegration [8]. A surface treatment enhances the functionality of the implant over a period of time within the human body [9].

Electrochemical anodization of titanium alloys produces surface-grown TiO<sub>2</sub> NTBs; these provide an adequate interface for the formation of bioactive species such as apatite, which influences osseointegration [10–12]. However, Rajyalakshmi et al. [13] concluded that the anodized surface of titanium foils have shown reduced adhesion of macrophage cells on TiO<sub>2</sub> NTBs structure. In this regard, the bioactive 45S5 BG can be used in ceramic/polymer coatings to enhance the implant's interaction with bone cell tissue [14,15]. BG reacts readily on a cellular level with the host tissue, forming bone-like hydroxyapatite layers and creating strong bonds with hard and soft tissues. Furthermore, previous studies have shown that the BG ionic solution products increase antibacterial and enzyme activity, enhance the differentiation of mesenchymal stem cells and the angiogenesis in the new tissue formation

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [aluna@investav.mx](mailto:aluna@investav.mx) (A. de Luna Bugallo), [gabriel.luna@investav.mx](mailto:gabriel.luna@investav.mx) (G. Luna-Barcenas).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.002>

Received 11 April 2019; Received in revised form 27 June 2019; Accepted 2 July 2019

Available online 10 July 2019

0257-8972/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Apéndice A

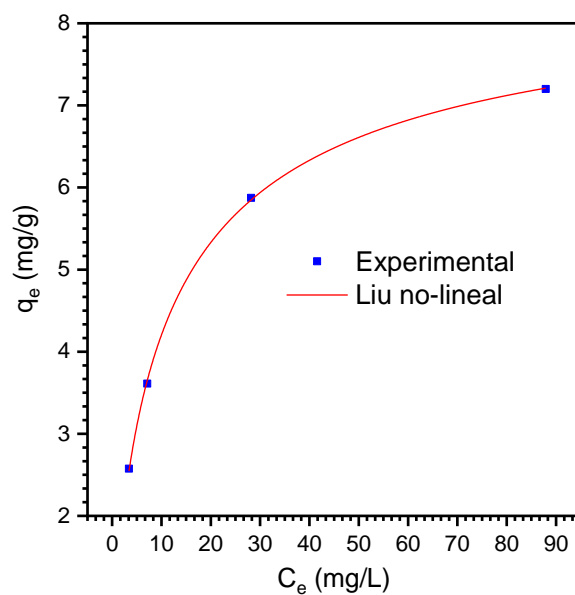


Figura 36. Isoterma no-lineal de Liu para la adsorción de R6G sobre el sistema.

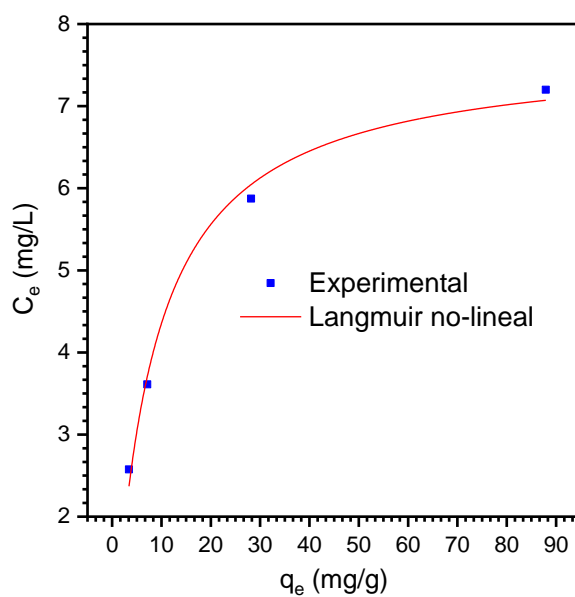


Figura 37. Isoterma no-lineal de Langmuir para la adsorción de R6G sobre el sistema.



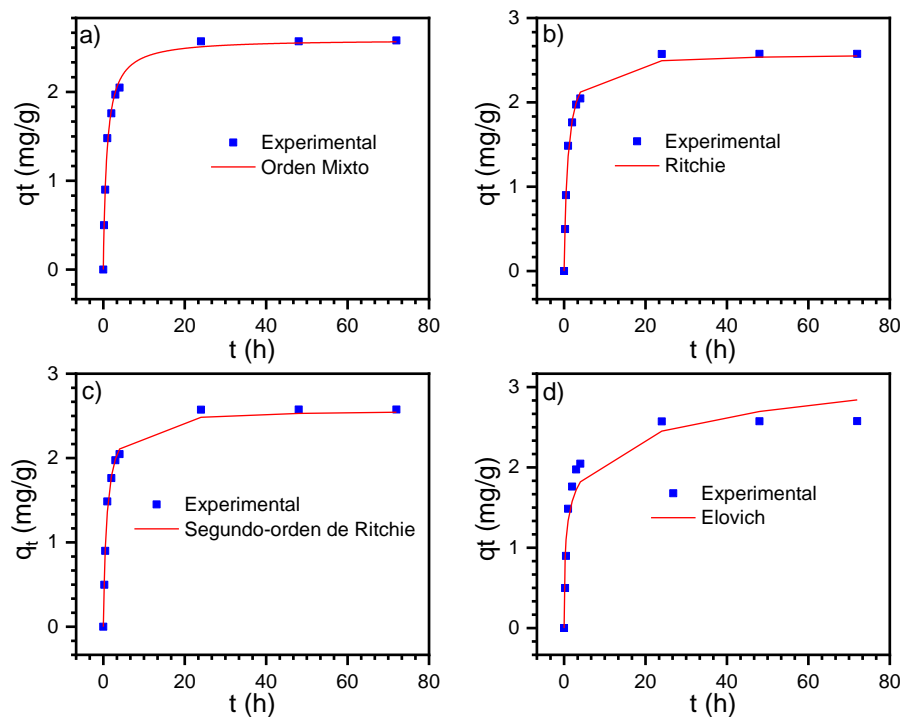


Figura 38. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 32 mg/L de R6G sobre el sistema.

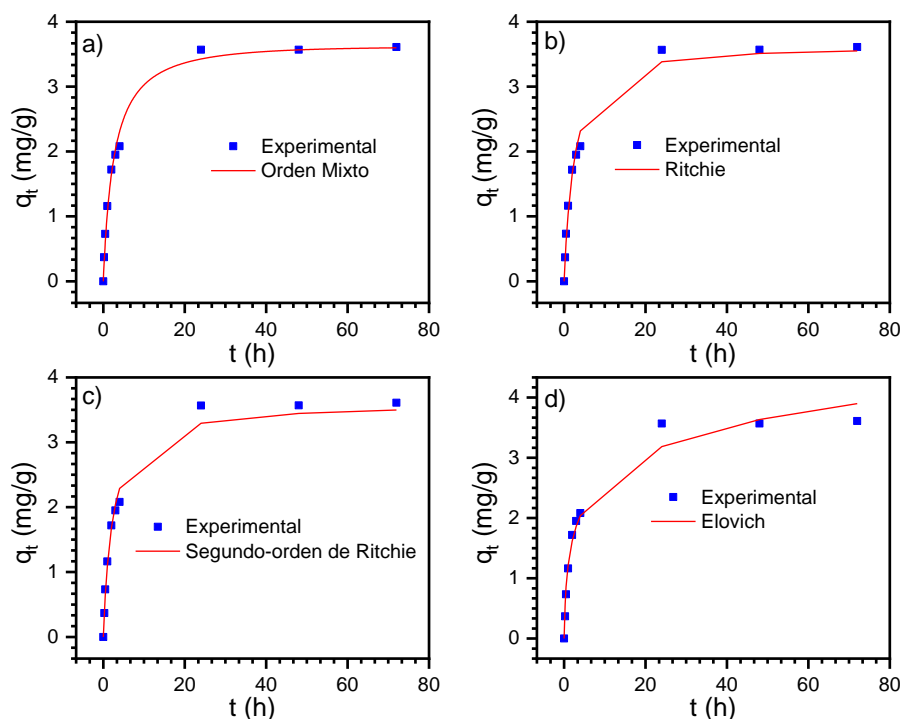


Figura 39. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 47 mg/L de R6G sobre el sistema.

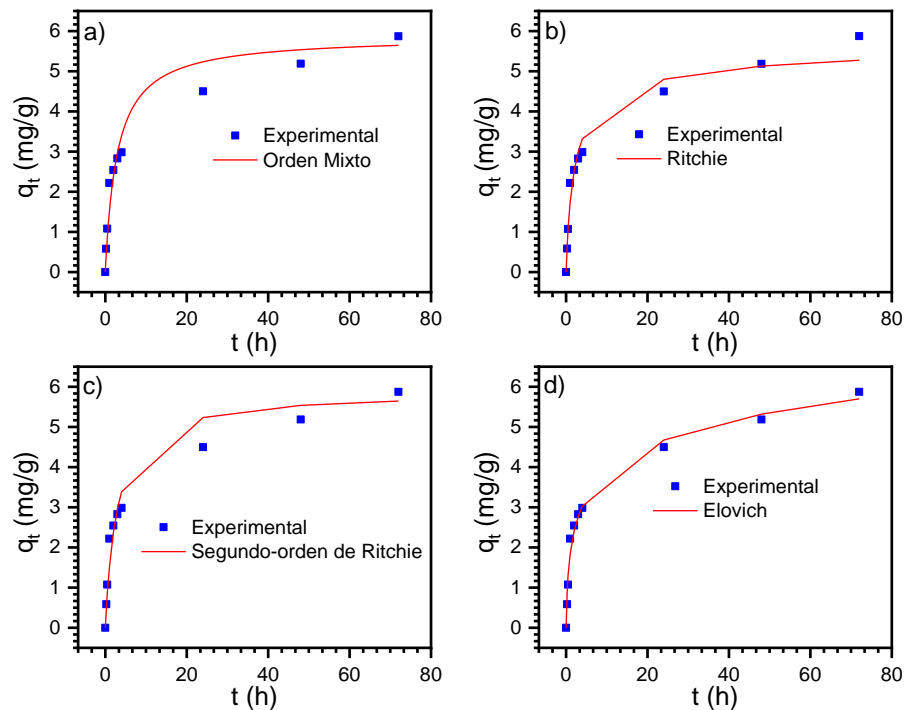


Figura 40. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 94 mg/L de R6G sobre el sistema.

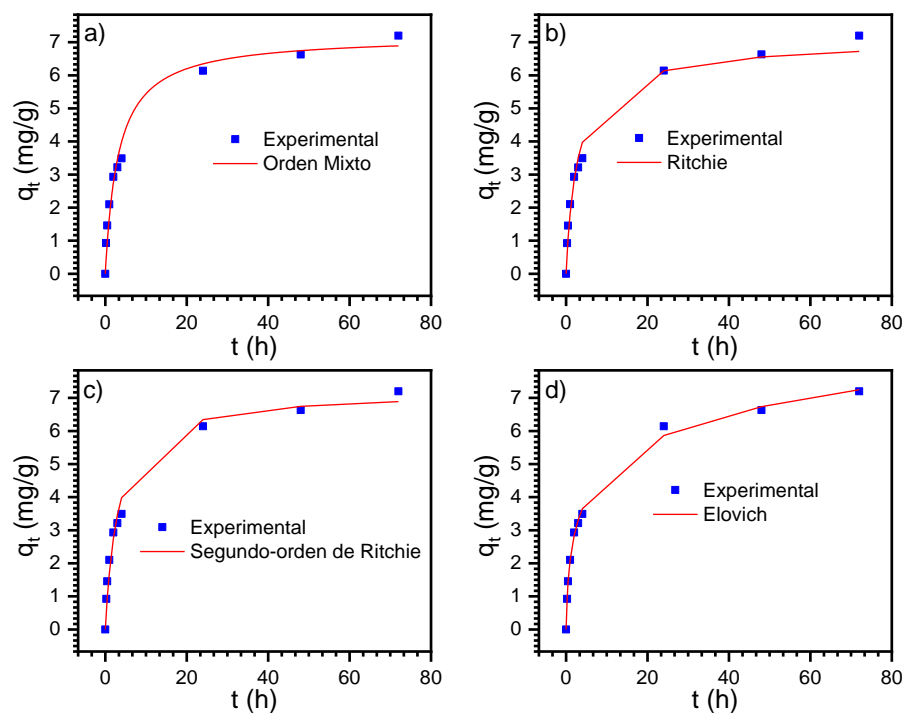


Figura 41. Modelos cinéticos no-lineales: a) Orden Mixto, b) Ritchie, c) Segundo-orden de Ritchie y d) Elovich, para la adsorción de 168 mg/L de R6G sobre el sistema.

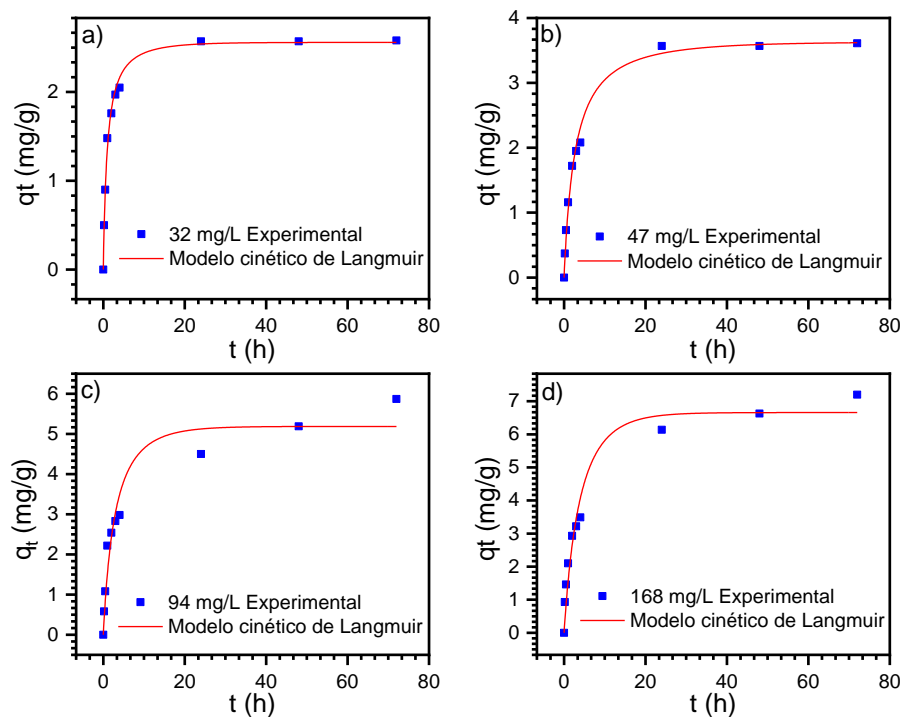


Figura 42. Modelo cinético de difusión no-lineal de Langmuir: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema.

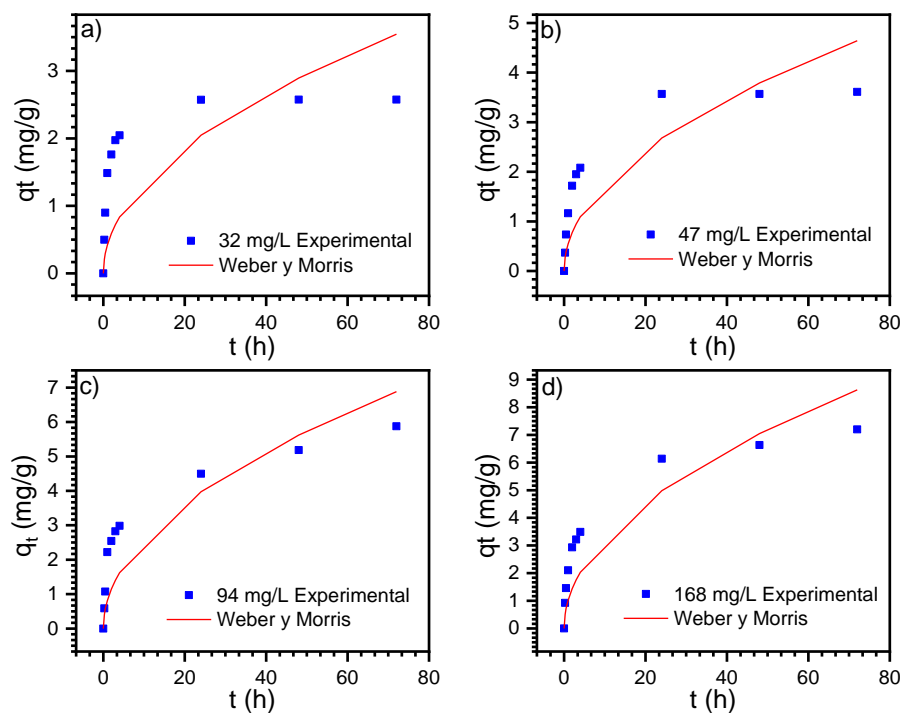


Figura 43. Modelo de difusión no-lineal de Weber y Morris: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema.

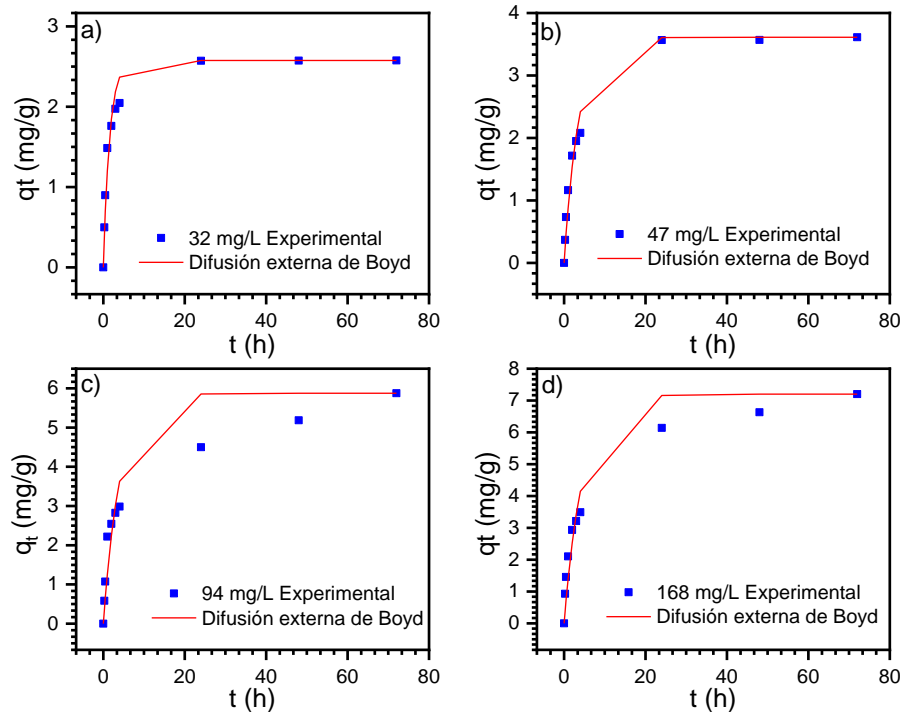


Figura 44. Modelo de difusión no-lineal externa de Boyd: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema.

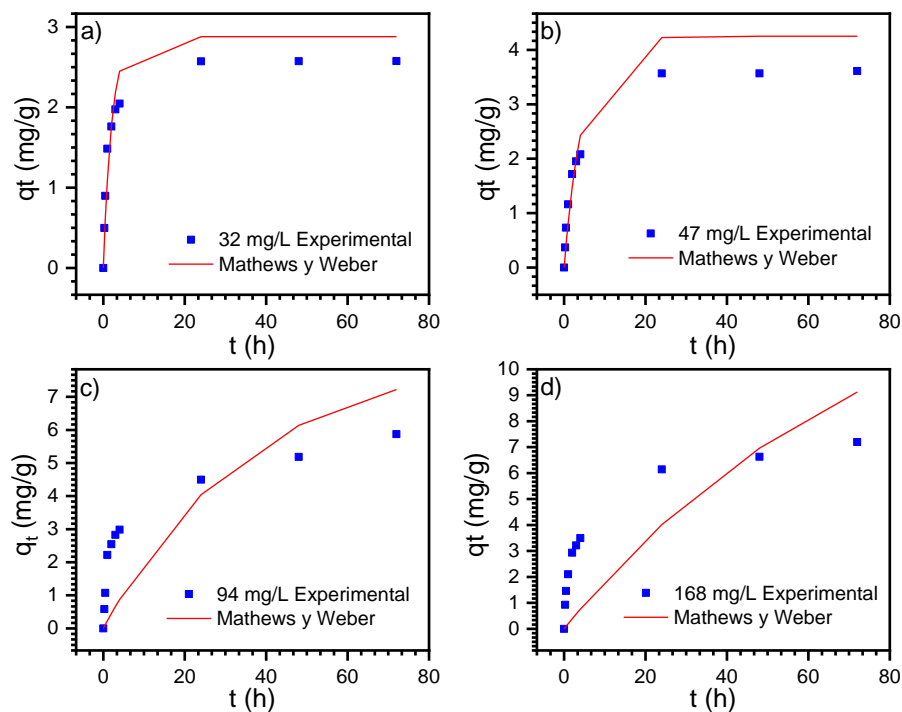


Figura 45. Modelo de difusión no-lineal de Mathews y Weber: a) 32 mg/L, b) 47 mg/L, c) 94 mg/L y d) 168 mg/L, para la adsorción de R6G sobre el sistema.



Figura 46. a) CLI inicial, b) sistema y solución de R6G, c) sistema en contacto con solución de R6G, d) adsorción durante 72 h, e) sistema extraído después de 72 h, f) CLI contaminado con R6G adsorbida en sitios activos.

**Bibliografía**

- [1] M. Luisa García-Betancourt, S. I. Ramírez Jiménez, A. González-Hodges, Z. E. Nuñez Salazar, I. Leilani Escalante-García, J. Ramírez Aparicio, Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water, in: Trace Met. Environ. New Approaches Recent Adv., IntechOpen, 2021. doi:10.5772/intechopen.93263.
- [2] A. Ramazani S.A., Y. Tamsilian, M. Shaban, Synthesis of Nanomaterials, in: Nanocomposite Mater., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2016: pp. 37–80. doi:10.1201/9781315372310-4.
- [3] H. Cao, Synthesis, Characterization, and Applications of Three-Dimensional (3D) Nanostructures, in: Synth. Appl. Inorg. Nanostructures, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 363–520. doi:10.1002/9783527698158.ch5.
- [4] G.Q. Lu, X.S. Zhao, in Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press, London 2004, pp. 1–13.. doi:10.1142/9781860946561\_0001.
- [5] G.C. Delgado-Ramos, Nanotechnology in Mexico: Global trends and national implications for policy and regulatory issues, Technol. Soc. 37 (2014) 4–15. doi:10.1016/j.techsoc.2013.09.005.
- [6] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 724–803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.
- [7] B. D. Fahlman, “Materials Chemistry,” Springer, Berlin, 2007, pp. 282-283. doi:10.1007/978-1-4020-6120-2.
- [8] K.W. Perrott, Surface Charge Characteristics of Amorphous Aluminosilicates, Clays Clay Miner. 25 (1977) 417–421. doi:10.1346/CCMN.1977.0250607.
- [9] J. Kyziol-Komosinska, C. Rosik-Dulewska, M. Franus, P. Antoszczyszyn-Szpicka, J. Czupiol, I. Krzyzewska, Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II) Ions, Polish J. Environ. Stud. 24 (2015) 1111–1123. doi:10.15244/pjoes/30923.
- [10] S. Chang, K.-Y.A. Lin, C. Lu, Efficient adsorptive removal of Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) from water using graphene oxide, Sep. Purif. Technol. 133 (2014) 99–107. doi:10.1016/j.seppur.2014.06.050.
- [11] M. Mohamed, L. Wilson, Kinetic Uptake Studies of Powdered Materials in Solution, Nanomaterials. 5 (2015) 969–980. doi:10.3390/nano5020969.
- [12] K.C. Khulbe, T. Matsuura, Removal of heavy metals and pollutants by membrane

- adsorption techniques, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 19. doi:10.1007/s13201-018-0661-6.
- [13] V. Prabhu, S. Uzzaman, V.M.B. Grace, C. Guruvayoorappan, Nanoparticles in Drug Delivery and Cancer Therapy: The Giant Rats Tail, *J. Cancer Ther.* 02 (2011) 325–334. doi:10.4236/jct.2011.23045.
- [14] M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J.A. Planell, Biomaterials in orthopaedics, *J. R. Soc. Interface.* 5 (2008) 1137–1158. doi:10.1098/rsif.2008.0151.
- [15] B. Yang, M. Uchida, H.M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo, Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials.* 25 (2004) 1003–1010. doi:10.1016/S0142-9612(03)00626-4.
- [16] J. Kunze, L. Müller, J.M. Macak, P. Greil, P. Schmuki, F.A. Müller, Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6995–7003. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.027.
- [17] E.W. Zhang, Y.B. Wang, K.G. Shuai, F. Gao, Y.J. Bai, Y. Cheng, X.L. Xiong, Y.F. Zheng, S.C. Wei, In vitro and in vivo evaluation of SLA titanium surfaces with further alkali or hydrogen peroxide and heat treatment, *Biomed. Mater.* 6 (2011) 025001. doi:10.1088/1748-6041/6/2/025001.
- [18] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein, Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9487–9558. doi:10.1021/cr500201c.
- [19] J. Liu, J. Liu, S. Attarilar, C. Wang, M. Tamaddon, C. Yang, K. Xie, J. Yao, L. Wang, C. Liu, Y. Tang, Nano-Modified Titanium Implant Materials: A Way Toward Improved Antibacterial Properties, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8 (2020). doi:10.3389/fbioe.2020.576969.
- [20] G. Balasundaram, T.J. Webster, Nanotechnology and biomaterials for orthopedic medical applications, *Nanomedicine.* 1 (2006) 169–176. doi:10.2217/17435889.1.2.169.
- [21] Kulprathipanja, S. (2010) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527629565>.
- [22] S. Ye, J. Sun, X. Yi, Y. Wang, Q. Zhang, Interaction between the exchanged Mn<sup>2+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions confined in zeolite-Y and their luminescence behaviours, *Sci. Rep.* 7 (2017) 46219. doi:10.1038/srep46219.
- [23] D. Farrusseng, A. Tuel, Perspectives on Zeolite-Encapsulated Metal Nanoparticles and their Applications in Catalysis, *New J. Chem.* 40 (2016) 3933. doi:10.1039/C5NJ02608C.
- [24] L.C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, A. Smaniotto, S.B.C. Pergher, Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, *Water Res.* 38 (2004) 3699–

3704. doi:10.1016/j.watres.2004.06.008.
- [25] N.S. Kehr, K. Riehemann, J. El-Gindi, A. Schäfer, H. Fuchs, H.J. Galla, L. De Cola, Cell adhesion and cellular patterning on a self-assembled monolayer of zeolite L crystals, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2248–2254. doi:10.1002/adfm.201000205.
- [26] Khodaverdi et al., Evaluation of synthetic zeolites as oral delivery vehicle for anti-inflammatory drugs, *Iran. J. Basic Med. Sci.* 17 (2014) 337–343.
- [27] A. Rahman, D. Likius, V. Uahengo, S. Iqbaluddin, A mini review highlights on the application of nano-materials for Kidney disease: A key development in Medicinal therapy, *Nephrol. Ren. Dis.* 2 (2017) 1–6. doi:10.15761/NRD.1000121.
- [28] T. Sağır, M. Huysal, Z. Durmus, B.Z. Kurt, M. Senel, S. Isık, Preparation and in vitro evaluation of 5-flourouracil loaded magnetite–zeolite nanocomposite (5-FU-MZNC) for cancer drug delivery applications, *Biomed. Pharmacother.* 77 (2016) 182–190. doi:10.1016/j.biopha.2015.12.025.
- [29] T. Ceyhan, M. Tatlier, H. Akçakaya, In vitro evaluation of the use of zeolites as biomaterials: effects on simulated body fluid and two types of cells, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 1557–1562. doi:10.1007/s10856-007-3049-y.
- [30] C.G. Joseph, Y.L. Sharain-Liew, A. Bono, L.Y. Teng, Photodegradation of Indigo Dye Using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$  System, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 8402–8406. doi:10.14233/ajchem.2013.14768.
- [31] K. Shen, M.A. Gondal, Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) S120–S127. doi:10.1016/j.jscs.2013.11.005.
- [32] S. Phoemphoonthanyakit, P. Seeharaj, P. Damrongsak, K. Locharoenrat, Effect of Adsorption Characteristics of Rhodamine 6G Dye Solution in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles on Fluorescence Quantum Yield, *J. Spectrosc.* 2019 (2019) 1–5. doi:10.1155/2019/2853989.
- [33] M. Qiu, C. Qian, J. Xu, J. Wu, G. Wang, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination.* 243 (2009) 286–292. doi:10.1016/j.desal.2008.04.029.
- [34] H. Aysan, S. Edebalı, C. Ozdemir, M. Celik Karakaya, N. Karakaya, Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of Methylene blue dye, *Microporous Mesoporous Mater.* 235 (2016) 78–86. doi:10.1016/j.micromeso.2016.08.007.
- [35] M. Ismail, K. Akhtar, M.I. Khan, T. Kamal, M.A. Khan, A. M. Asiri, J. Seo, S.B. Khan, Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-



- Remediation, Curr. Pharm. Des. 25 (2019) 3645–3663. doi:10.2174/1381612825666191021142026.
- [36] F.M. Machado, C.P. Bergmann, T.H.M. Fernandes, E.C. Lima, B. Royer, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1122–1131. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.020.
- [37] A.A. Basheer, New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water, *J. Mol. Liq.* 261 (2018) 583–593. doi:10.1016/j.molliq.2018.04.021.
- [38] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 170–183. doi:10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
- [39] C. Baslak, G. Arslan, M. Kus, Y. Cengeloglu, Removal of Rhodamine B from water by using CdTeSe quantum dot-cellulose membrane composites, *RSC Adv.* 6 (2016) 18549–18557. doi:10.1039/C5RA23433F.
- [40] V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *RSC Adv.* 2 (2012) 6380–6388. doi:10.1039/c2ra20340e.
- [41] M.T.A.M. Talib, R. Anwar, V.V. Vermol, O.H. Hassan and A.R. Jalil, "The potential of local clay as alternative body for ceramic craft: A case study in Sabak Bernam", *Proceedings of the International Symposium on Research of Arts Design and Humanities (ISRADH 2014)*, pp. 211-219, 2015.
- [42] A. A, P. A, Y. MR, Z. A, Application of Cellulosic Biomass for Removal of Cationic Dye Rhodamine 6G from Aqueous Solutions, *Int. J. Waste Resour.* 06 (2016) 3–6. doi:10.4172/2252-5211.1000256.
- [43] J. Liu, H. Yu, L. Wang, Superior absorption capacity of tremella like ferrocene based metal-organic framework in removal of organic dye from water, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122274. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122274.
- [44] R. Mukhopadhyay, D. Bhaduri, B. Sarkar, R. Rusmin, D. Hou, R. Khanam, S. Sarkar, J. Kumar Biswas, M. Vithanage, A. Bhatnagar, Y.S. Ok, Clay-polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment, *J. Hazard. Mater.* 383 (2020) 121125. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121125.
- [45] F.L. Arbeloa, I.L. Gonzalez, P.R. Ojeda, I.L. Arbeloa, Aggregate formation of Rhodamine 6G in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 78 (1982) 989. doi:10.1039/f29827800989.

- [46] M. Sakai, T. Ohmori, M. Fujii, Two-color picosecond time-resolved infrared super-resolution microscopy, in: *Handai Nanophotonics*, Elsevier Masson SAS, 2007: pp. 189–195. doi:10.1016/S1574-0641(07)80017-9.
- [47] F.M. Zehentbauer, C. Moretto, R. Stephen, T. Thevar, J.R. Gilchrist, D. Pokrajac, K.L. Richard, J. Kiefer, Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 121 (2014) 147–151. doi:10.1016/j.saa.2013.10.062.
- [48] F. Del Monte, J.D. Mackenzie, D. Levy, Rhodamine fluorescent dimers adsorbed on the porous surface of silica gels, *Langmuir.* 16 (2000) 7377–7382. doi:10.1021/la000540+.
- [49] R. Alford, H.M. Simpson, J. Duberman, G.C. Hill, M. Ogawa, C. Regino, H. Kobayashi, P.L. Choyke, Toxicity of Organic Fluorophores Used in Molecular Imaging: Literature Review, *Mol. Imaging.* 8 (2009) 341–354. doi:10.2310/7290.2009.00031.
- [50] M. Sakamoto, A. Shoji, M. Sugawara, Giant unilamellar vesicles containing Rhodamine 6G as a marker for immunoassay of bovine serum albumin and lipocalin-2, *Anal. Biochem.* 505 (2016) 66–72. doi:10.1016/j.ab.2016.04.011.
- [51] S. Thaler, C. Haritoglou, T.J. Choragiewicz, A. Messias, A. Baryluk, C.A. May, R. Rejdak, M. Fiedorowicz, E. Zrenner, F. Schuettauf, In Vivo Toxicity Study of Rhodamine 6G in the Rat Retina, *Investig. Ophthalmology Vis. Sci.* 49 (2008) 2120. doi:10.1167/iovs.07-1476.
- [52] H.-Y. Chang, T.-M. Hsiung, Y.-F. Huang, C.-C. Huang, Using Rhodamine 6G-Modified Gold Nanoparticles To Detect Organic Mercury Species in Highly Saline Solutions, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1534–1539. doi:10.1021/es103369d.
- [53] Y. Gu, G. Meng, M. Wang, Q. Huang, C. Zhu, Z. Huang, R6G/8-AQ co-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for fluorescence detection of trace Hg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in aqueous solution, *Sci. China Mater.* 58 (2015) 550–558. doi:10.1007/s40843-015-0071-0.
- [54] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 956–964. doi:10.1016/j.jenvman.2006.11.002.
- [55] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Mutagenic activity of Rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in *Salmonella* and DNA damage in Chinese hamster ovary cells., *Cancer Res.* 39 (1979) 4412–4417. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/387214>.
- [56] F. Gomri, G. Fingueneisel, T. Zimny, S.A. Korili, A. Gil, M. Boutahala, Adsorption of Rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite–alginate in single and binary systems, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 156. doi:10.1007/s13201-018-0823-6.

- [57] Y.-H. Wu, K. Xue, Q.-L. Ma, T. Ma, Y.-L. Ma, Y.-G. Sun, W.-X. Ji, Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from in situ conversion of coal gasification fine slag, *Microporous Mesoporous Mater.* 312 (2021) 110742. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110742.
- [58] S. Zhuang, Y. Liu, J. Wang, Covalent organic frameworks as efficient adsorbent for sulfamerazine removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 383 (2020) 121126. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121126.
- [59] X. Huang, H. Zhao, X. Hu, F. Liu, L. Wang, X. Zhao, P. Gao, P. Ji, Optimization of preparation technology for modified coal fly ash and its adsorption properties for Cd<sup>2+</sup>, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122461. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122461.
- [60] D.L. Postai, C.A. Demarchi, F. Zanatta, D.C.C. Melo, C.A. Rodrigues, Adsorption of Rhodamine B and Methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 1713–1723. doi:10.1016/j.aej.2016.03.017.
- [61] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. A.* 10 (2009) 716–724. doi:10.1631/jzus.A0820524.
- [62] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [63] V. Belessi, G. Romanos, N. Boukos, D. Lambropoulou, C. Trapalis, Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 836–844. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.045.
- [64] M. Naghizadeh, M.A. Taher, M. Behzadi, F.H. Moghaddam, Preparation a novel magnetic natural nano zeolite for preconcentration of cadmium and its determination by ETAAS, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 8 (2017) 261–267. doi:10.1016/j.enmm.2017.10.001.
- [65] F. Jafari-zare, A. Habibi-yangjeh, Competitive Adsorption of Methylene Blue and Rhodamine B on Natural Zeolite: Thermodynamic and Kinetic Studies, *Chinese J. Chem.* 28 (2010) 349–356. doi:10.1002/cjoc.201090078.
- [66] L.M.C. Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2002.
- [67] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. doi:10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [68] L.N. Affonso, J.L. Marques, V.V.C. Lima, J.O. Gonçalves, S.C. Barbosa, E.G. Primel,

- T.A.L. Burgo, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, T.R.S. Cadaval, Removal of fluoride from fertilizer industry effluent using carbon nanotubes stabilized in chitosan sponge, *J. Hazard. Mater.* 388 (2020) 122042. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122042.
- [69] Q. Liu, Y. Li, H. Chen, J. Lu, G. Yu, M. Möslang, Y. Zhou, Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020) 121040. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121040.
- [70] Z. Li, N. Potter, J. Rasmussen, J. Weng, G. Lv, Removal of Rhodamine 6G with different types of clay minerals, *Chemosphere.* 202 (2018) 127–135. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.071.
- [71] A.R.K. Gollakota, V. Volli, V.S. Munagapati, J.-C. Wen, C.-M. Shu, Synthesis of novel ZSM-22 zeolite from Taiwanese coal fly ash for the selective separation of Rhodamine 6G, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 15381–15393. doi:10.1016/j.jmrt.2020.10.070.
- [72] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Adsorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 36 (2001) 715–725. doi:10.1081/ESE-100103755.
- [73] D. Sternik, M. Majdan, A. Deryło-Marczewska, G. Żukociński, A. Gładysz-Płaska, V.M. Gun'ko, S. V. Mikhalovsky, Influence of Basic Red 1 dye adsorption on thermal stability of Na-clinoptilolite and Na-bentonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) 607–615. doi:10.1007/s10973-010-1014-3.
- [74] E. Khodaverdi, R. Honarmandi, M. Alibolandi, R.R. Baygi, F. Hadizadeh, G. Zohuri, Evaluation of synthetic zeolites as oral delivery vehicle for anti-inflammatory drugs, *Iran J Basic Med Sci.* 17 (2014) 337–343. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24967062>.
- [75] Umaña Peña, Juan Carlos, (2002), Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón (Tesis doctoral), Universitat Politècnica de Catalunya, Catalunya.
- [76] Y. Li, G. Zhu, Y. Wang, Y. Chai, C. Liu, Preparation, mechanism and applications of oriented MFI zeolite membranes: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 312 (2021) 110790. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110790.
- [77] J. Cejka, H. Bekkum van, A. Corma, F. Schuth, Introduction to Zeolite Science and Practice 3<sup>rd</sup> revised edition, 2009. doi:10.1016/0144-2449(92)90130-H.
- [78] S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev, Nanosized zeolites: Quo Vadis?, *Comptes Rendus Chim.* 19 (2016) 183–191. doi:10.1016/j.crci.2015.11.005.
- [79] C. Martinez, A. Corma, Zeolites, in: J.R. Poeppelemeier (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 103–131.

- [80] W.M. Meier, H.J. Moeck, The topology of three-dimensional 4-connected nets: Classification of zeolite framework types using coordination sequences, *J. Solid State Chem.* 27 (1979) 349–355. doi:10.1016/0022-4596(79)90177-4.
- [81] N. Vilaça, R. Amorim, A.F. Machado, P. Parpot, M.F.R. Pereira, M. Sardo, J. Rocha, A.M. Fonseca, I.C. Neves, F. Baltazar, Potentiation of 5-fluorouracil encapsulated in zeolites as drug delivery systems for in vitro models of colorectal carcinoma, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 112 (2013) 237–244. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.07.042.
- [82] P. Misaelides, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous Mesoporous Mater.* 144 (2011) 15–18. doi:10.1016/j.micromeso.2011.03.024.
- [83] E.P. Favvas, C.G. Tsanaktsidis, A.A. Sapalidis, G.T. Tzilantonis, S.K. Papageorgiou, A.C. Mitropoulos, Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels, *Microporous Mesoporous Mater.* 225 (2016) 385–391. doi:10.1016/j.micromeso.2016.01.021.
- [84] C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, P. Spanoghe, Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 33 (2015) 457–485. doi:10.1260/0263-6174.33.5.457.
- [85] H. Fu, Y. Li, Z. Yu, J. Shen, J. Li, M. Zhang, T. Ding, L. Xu, S.S. Lee, Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122481. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122481.
- [86] Y. Li, P. Bai, Y. Yan, W. Yan, W. Shi, R. Xu, Removal of  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by synthetic clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 203–211. doi:10.1016/j.micromeso.2018.07.010.
- [87] J.N. Putro, S.P. Santoso, S. Ismadji, Y.-H. Ju, Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model, *Microporous Mesoporous Mater.* 246 (2017) 166–177. doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.032.
- [88] P. Pal, Nanotechnology in Water Treatment, in: *Ind. Water Treat. Process Technol.*, Elsevier, 2017: pp. 513–536. doi:10.1016/B978-0-12-810391-3.00007-2.
- [89] O. Oter, H. Akcay, Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II), *Water Environ. Res.* 79 (2007) 329–335. doi:10.2175/106143006X111880.
- [90] S. Tang, L. Lin, X. Wang, A. Feng, A. Yu, Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance, *J. Hazard. Mater.* 386 (2020)

121960. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121960.
- [91] A.A. Alqadami, M. Naushad, Z.A. ALothman, M. Alsuhybani, M. Algamdi, Excellent adsorptive performance of a new nanocomposite for removal of toxic Pb(II) from aqueous environment: Adsorption mechanism and modeling analysis, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020) 121896. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121896.
- [92] M. Molla Mahmoudi, A. Nadali, H.R. Soheil Arezoomand, A.H. Mahvi, Adsorption of cationic dye textile wastewater using Clinoptilolite: isotherm and kinetic study, *J. Text. Inst.* 110 (2019) 74–80. doi:10.1080/00405000.2018.1465329.
- [93] S. Afshin, Y. Rashtbari, M. Vosoughi, R. Rehman, B. Ramavandi, A. Behzad, L. Mitu, Removal of Basic Blue-41 dye from Water by Stabilized Magnetic Iron Nanoparticles on Clinoptilolite Zeolite, *Rev. Chim.* 71 (2020) 218–229. doi:10.37358/RC.20.2.7919.
- [94] S.M. Hosseini-fard, M.A. Aroon, B. Dahrazma, Application of PVDF/HDTMA-modified clinoptilolite nanocomposite membranes in removal of reactive dye from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 251 (2020) 117294. doi:10.1016/j.seppur.2020.117294.
- [95] D.L. Bish, J.M. Boak, Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 45 (2001) 207–216. doi:10.2138/rmg.2001.45.5.
- [96] S.K. Wahono, J. Stalin, J. Addai-Mensah, W. Skinner, A. Vinu, K. Vasilev, Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity, *Microporous Mesoporous Mater.* 294 (2020) 109871. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109871.
- [97] M. Khosravi, H.E. Cathey, I.D.R. Mackinnon, Comprehensive mineralogical study of Australian zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 312 (2021) 110753. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110753.
- [98] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *Mineral. Mag.* 62 (1998) 533–571. doi:10.1180/002646198547800.
- [99] W.J. Mortier, J.R. Pearce, Thermal stability of the heulandite-type framework: crystal structure of the calcium/ammonium form dehydrated at 483K, *Am. Mineral.* 66 (1981) 309–314.
- [100] P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek, V. Nguyen, Synthesis and Modification of Clinoptilolite, *Molecules.* 22 (2017) 1107. doi:10.3390/molecules22071107.

- [101] J.R. Boles, Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some Heulandite group zeolites, *Am. Miner.* 57 (1972) 1463–1493.
- [102] M.W. Ackley, R.F. Giese, R.T. Yang, Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations, *Zeolites*. 12 (1992) 780–788. doi:10.1016/0144-2449(92)90050-Y.
- [103] D.A. Kennedy, F.H. Tezel, Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 262 (2018) 235–250. doi:10.1016/j.micromeso.2017.11.054.
- [104] D. Ruiz-Serrano, R. Ramírez-Bon, Cd Sorption from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite and Its Modified Forms Clinoptilolite -Na and Clinoptilolite -NH<sub>4</sub>, *J. Miner. Met. Mater. Eng.* 2 (2016) 23–29. doi:10.20941/2414-2115.2016.02.4.
- [105] Z.-Y. Ji, J.-S. Yuan, X.-G. Li, Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 483–488. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.010.
- [106] L. Bacakova, M. Vandrovцова, I. Kopova, I. Jirka, Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomater. Sci.* 6 (2018) 974–989. doi:10.1039/C8BM00028J.
- [107] M. Moazeni, S. Parastar, M. Mahdavi, A. Ebrahimi, Evaluation efficiency of Iranian natural zeolites and synthetic resin to removal of lead ions from aqueous solutions, *Appl. Water Sci.* 10 (2020) 60. doi:10.1007/s13201-019-1135-1.
- [108] S. Jorfi, M.J. Ahmadi, S. Pourfadakari, N. Jaafarzadeh, R.D.C. Soltani, H. Akbari, Adsorption of Cr(VI) by Natural Clinoptilolite Zeolite from Aqueous Solutions: Isotherms and Kinetics, *Polish J. Chem. Technol.* 19 (2017) 106–114. doi:10.1515/pjct-2017-0056.
- [109] H. El-Azim, F. Mourad, Removal of Heavy Metals Cd (II), Fe (III) and Ni (II), from Aqueous Solutions by Natural (Clinoptilolite) Zeolites and Application to Industrial Wastewater, *Asian J. Environ. Ecol.* 7 (2018) 1–13. doi:10.9734/AJEE/2018/41004.
- [110] P. Liu, P.F. Borrell, M. Božič, V. Kokoľ, K. Oksman, A.P. Mathew, Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> from industrial effluents, *J. Hazard. Mater.* 294 (2015) 177–185. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.001.
- [111] M. Jasni, N. Abdullah, M. Rasat, K.N. Salihin Wong, M. Mohd Amin, Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solution By Bio-Adsorbent Pouch, in: *Proc. 2nd Int. Conf. Adv. Sci. Innov. ICASI 2019*, 18 July, Banda Aceh, Indones., EAI, 2019. doi:10.4108/eai.18-7-2019.2288487.

- [112] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in: C.P. Bergmann, F.M. Machado (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 33–69. doi:10.1007/978-3-319-18875-1\_3.
- [113] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewsk, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [114] L.M. Camacho, S. Deng, R.R. Parra, Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 393–398. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.017.
- [115] J. Jiao, J. Sun, R. Ullah, S. Bai, C. Zhai, One-step synthesis of hydrophobic clinoptilolite modified by silanization for the degradation of crystal violet dye in aqueous solution, *RSC Adv.* 10 (2020) 22809–22818. doi:10.1039/D0RA03151H.
- [116] Gurkeerat Singh, *Textbook of Orthodontics*, 3ra. Ed, The health sciences, Faridabad, Haryana, India, 2015, pp. 308.
- [117] Batchelor A., Chandrasekaran M., *Service Characteristics Of Biomedical Materials And Implants*. London, UK, Imperial College Press, 2004.
- [118] Narushima, T. New-generation metallic biomaterials. In *Metals for Biomedical Devices*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 355–378. doi:10.1533/9781845699246.4.355.
- [119] M.U. Jurczyk, K. Jurczyk, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, Nanostructured titanium-45S5 Bioglass scaffold composites for medical applications, *Mater. Des.* 32 (2011) 4882–4889. doi:10.1016/j.matdes.2011.06.005.
- [120] C.T. Laurencin, L.S. Nair, *Nanotechnology and Tissue Engineering*, 2008. doi:10.1201/9781420051834.
- [121] F. Pishbin, V. Mouriño, J.B. Gilchrist, D.W. McComb, S. Kreppel, V. Salih, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, Single-step electrochemical deposition of antimicrobial orthopaedic coatings based on a bioactive glass/chitosan/nano-silver composite system, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7469–7479. doi:10.1016/j.actbio.2013.03.006.
- [122] S.G. Caridade, E.G. Merino, N.M. Alves, J.F. Mano, Biom mineralization in chitosan/Bioglass® composite membranes under different dynamic mechanical conditions., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 33 (2013) 4480–3. doi:10.1016/j.msec.2013.06.044.
- [123] A. Chávez-Valdez, A.R. Boccaccini, Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and Pulsed direct current methods, *Electrochim. Acta.* 65 (2012) 70–



89. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.015.
- [124] G.S. Zakharova, TiO<sub>2</sub> (Anatase) films nanotubes, *Russ. J. Inorg. Chem.* 59 (2014) 24–28. doi:10.1134/S0036023614020235.
- [125] A. Roguska, M. Pisarek, M. Andrzejczuk, M. Lewandowska, K.J. Kurzydowski, M. Janik-Czachor, Surface characterization of Ca-P/Ag/TiO<sub>2</sub> nanotube composite layers on Ti intended for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 100A (2012) 1954–1962. doi:10.1002/jbm.a.34044.
- [126] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Biomaterials science. An introduction to materials in medicine*, 2nd edn, The Netherlands/New York, NY: Elsevier/Academic Press. Revell, Amsterdam, 2004.
- [127] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [128] S. Mei, H. Wang, W. Wang, L. Tong, H. Pan, C. Ruan, Q. Ma, M. Liu, H. Yang, L. Zhang, Y. Cheng, Y. Zhang, L. Zhao, P.K. Chu, Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes, *Biomaterials.* 35 (2014) 4255–4265. doi:10.1016/j.biomaterials.2014.02.005.
- [129] M. Mehdipour, A. Afshar, A study of the electrophoretic deposition of bioactive glass–chitosan composite coating, *Ceram. Int.* 38 (2012) 471–476. doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.029.
- [130] D. Jugowiec, A. Łukaszczyk, Ł. Cieniek, M. Kot, K. Reczyńska, K. Cholewa-kowalska, E. Pamuła, T. Moskalewicz, Electrophoretic deposition and characterization of composite chitosan-based coatings incorporating bioglass and sol-gel glass particles on the Ti-13Nb-13Zr alloy, *Surf. Coat. Technol.* 319 (2017) 33–46. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.03.067.
- [131] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. doi:10.1016/j.actbio.2012.04.005.
- [132] A. Pawlik, M.A.U. Rehman, Q. Nawaz, F.E. Bastan, G.D. Sulka, A.R. Boccaccini, Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers, *Electrochim. Acta.* 307 (2019) 465–473. doi:10.1016/j.electacta.2019.03.195.
- [133] A. Rajyalakshmi, B. Ercan, K. Balasubramanian, T.J. Webster, Reduced adhesion of macrophages on anodized titanium with select nanotube surface features, *Int. J. Nanomedicine.* 6 (2011) 1765–1771. doi:10.2147/IJN.S22763.

- [134] F. Pishbin, A. Simchi, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass<sup>®</sup> composite coatings for orthopaedic applications, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 5260–5268. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.026.
- [135] A.R. Boccaccini, C. Peters, J.A. Roether, D. Eifler, S.K. Misra, E.J. Minay, Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass<sup>®</sup> coatings on NiTi shape memory alloy wires, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 8152–8159. doi:10.1007/s10853-006-0556-z.
- [136] L.-C. Gerhardt, A.R. Boccaccini, Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 3867–3910. doi:10.3390/ma3073867.
- [137] J. Rhoades, S. Roller, Antimicrobial Actions of Degraded and Native Chitosan against Spoilage Organisms in Laboratory Media and Foods, *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (2000) 80–86. doi:10.1128/AEM.66.1.80-86.2000.
- [138] H. Ueno, T. Mori, T. Fujinaga, Topical formulations and wound healing applications of chitosan, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 52 (2001) 105–115. doi:10.1016/S0169-409X(01)00189-2.
- [139] A.W.G. Nijhuis, S.C.G. Leeuwenburgh, J.A. Jansen, Wet-Chemical Deposition of Functional Coatings for Bone Implantology, *Macromol. Biosci.* 10 (2010) 1316–1329. doi:10.1002/mabi.201000142.
- [140] A. Stamboulis, L.L. Hench, Bioresorbable Polymers: Their Potential as Scaffolds for Bioglass<sup>®</sup> Composites, *Key Eng. Mater.* 192 (2001) 729–732. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.192-195.729.
- [141] S. Seuss, M. Lehmann, A. Boccaccini, Alternating Current Electrophoretic Deposition of Antibacterial Bioactive Glass-Chitosan Composite Coatings, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 12231–12242. doi:10.3390/ijms150712231.
- [142] E. Avcu, F.E. Baştan, H.Z. Abdullah, M.A.U. Rehman, Y.Y. Avcu, A.R. Boccaccini, Electrophoretic Deposition of Chitosan-based Composite Coatings for Biomedical Applications: A Review, *Prog. Mater. Sci.* 103 (2019) 69–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2019.01.001.
- [143] S.B. Goodman, Z. Yao, M. Keeney, F. Yang, The future of biologic coatings for orthopaedic implants, *Biomaterials*. 34 (2013) 3174–3183. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.01.074.
- [144] R. Zhang, W. Zhang, X. Bai, X. Song, C. Wang, X. Gao, X. Tian, F. Liu, Report: Discussion on the development of nano Ag/TiO<sub>2</sub> coating bracket and its antibacterial property and biocompatibility in orthodontic treatment., *Pak. J. Pharm. Sci.* 28 (2015) 807–10. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25796158>.

- [145] Chen, J & Roether, A & Boccaccini, Aldo. Tissue engineering scaffolds from bioactive glass and composite materials. *Top Tissue Eng.* Vol. 4 (2008).
- [146] I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1353–1367. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011.
- [147] S. Put, J. Vleugels, O. Van Der Biest, Functionally graded WC ± Co materials produced by electrophoretic deposition, *Scr. Mater.* 45 (2001) 1139–1145.
- [148] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 1–61. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [149] L.J. Vandeperre, Electrophoretic deposition of materials, *Membr. Technol.* 2002 (1999) 13. doi:10.1016/S0958-2118(02)80166-5.
- [150] O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre, Electrophoretic Deposition of Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 327–352. doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.327.
- [151] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3154–3159. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02591.x.
- [152] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD), *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1837–1845. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.031.
- [153] M.N. Naim, M. Kuwata, H. Kamiya, I.W. Lenggoro, Deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in surfactant-containing aqueous suspension by a pulsed DC charging-mode electrophoresis, *J. Ceram. Soc. Japan.* 117 (2009) 127–132. doi:10.2109/jcersj.117.127.
- [154] A.R. Boccaccini, M. Erol, W.J. Stark, D. Mohn, Z. Hong, J.F. Mano, Polymer/bioactive glass nanocomposites for biomedical applications: A review, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 1764–1776. doi:10.1016/j.compscitech.2010.06.002.
- [155] R. Sridharan, A.R. Cameron, D.J. Kelly, C.J. Kearney, F.J. O'Brien, Biomaterial based modulation of macrophage polarization: a review and suggested design principles, *Mater. Today.* 18 (2015) 313–325. doi:10.1016/j.mattod.2015.01.019.
- [156] P. Italiani, E. Töpfer, D. Boraschi, Modulation of Macrophage Activation, in: *Immune Rebalancing*, Elsevier, 2016: pp. 123–149. doi:10.1016/B978-0-12-803302-9.00007-5.
- [157] T.J. Kindt, R.A. Goldsby, B.A. Osborne, *Inmunología de Kuby*, 6th ed., McGraw-Hill, Cambridge, n.d. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>.

- [158] V. Stone, H. Johnston, R.P.F. Schins, Development of in vitro systems for nanotoxicology: methodological considerations, *Crit. Rev. Toxicol.* 39 (2009) 613–626. doi:10.1080/10408440903120975.
- [159] B. Turyna, J. Milc, A. Laczka, K. Cholewa, M. Laczka, Biocompatibility of glass-crystalline materials obtained by the sol-gel method: effect on macrophage function., *Biomaterials.* 17 (1996) 1379–86. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8830963>.
- [160] J.C.D.A. Vitral, M.R. Fraga, M.A. de Souza, A.P. Ferreira, R.W.F. Vitral, In-vitro study of the cellular viability and nitric oxide production by J774 macrophages with ceramic, polycarbonate, and polyoxymethylene brackets., *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 137 (2010) 247–53. doi:10.1016/j.ajodo.2008.03.028.
- [161] Botello, A.V., J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández, 2005. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.
- [162] V. Sutariya B., Y. Pathak, eds., *Biointeractions of Nanomaterials*, CRC Press, 2015.
- [163] J. Luis, Densification and Electrophoretic Deposition (EPD) on Ti-6Al-4V substrate using Bioglass®, *Sci. Tech.* 32 (2006) 243–248. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84911652043>.
- [164] E. Krasicka-Cydzik, Anodic Layer Formation on Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications, *Titan. Alloy. Towar. Achiev. Enhanc. Prop. Divers. Appl.* (2012). doi:10.5772/34395.
- [165] A.-M. Azad, R. Hershey, A. Aboelzahab, V. Goel, Infection mitigation efficacy of photoactive titania on orthopedic implant materials., *Adv. Orthop.* 2011 (2011) 571652. doi:10.4061/2011/571652.
- [166] A. Boccaccini, X. Chatzistavrou, Y. Mohamad, V. Califano. “Biodegradable polymer-bioceramic composite scaffolds for bone tissue engineering. Department of Materials”, Imperial College London, London SW7 2BP, UK. June, 2009.
- [167] X. Pang, I. Zhitomirsky, Electrodeposition of hydroxyapatite-silver-chitosan nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3815–3821. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.022.
- [168] A. Ates, G. Akgül, Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water, *Powder Technol.* 287 (2016) 285–291. doi:10.1016/j.powtec.2015.10.021.
- [169] C. Colella, A critical reconsideration of biomedical and veterinary applications of natural

- zeolites, *Clay Miner.* 46 (2011) 295–309. doi:10.1180/claymin.2011.046.2.295.
- [170] M.C. Díaz-Nava, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos, M.T. Alarcón-Herrera, A. Aguilar-Elguezabal, Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs, *J. Incl. Phenom.* 51 (2005) 231–240. doi:10.1007/s10847-004-6716-3.
- [171] Y.-W. Lin, T.-W. Cheng, K.-W. Lo, C.-Y. Chen, K.-L. Lin, Synthesis and characterization of a mesoporous Al-MCM-41 Molecular Sieve Material and its Moisture Regulation Performance in Water Molecule Adsorption/Desorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110643. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110643.
- [172] T. Tang, L. Zhang, H. Dong, Z. Fang, W. Fu, Q. Yu, T. Tang, Organic template-free synthesis of zeolite Y nanoparticle assemblies and their application in the catalysis of the Ritter reaction, *RSC Adv.* 7 (2017) 7711–7717. doi:10.1039/C6RA27129D.
- [173] N.K. Soni, R. Salani, P.D. Sharma, Kinetics and Mechanism of Oxidation of L-ascorbic Acid by Silver (I) in Acid Perchlorate Medium, *Int. J. Sci. Res.* 3 (2012) 62–66. doi:10.15373/22778179/July2014/22.
- [174] L. Mohan, C. Anandan, N. Rajendran, Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti-6Al-7Nb for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 50 (2015) 394–401. doi:10.1016/j.msec.2015.02.013.
- [175] N. Raddaha, L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, S. Virtanen, J. Roether, A. Boccaccini, Electrophoretic Deposition of Chitosan/h-BN and Chitosan/h-BN/TiO<sub>2</sub> Composite Coatings on Stainless Steel (316L) Substrates, *Materials (Basel).* 7 (2014) 1814–1829. doi:10.3390/ma7031814.
- [176] R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications, in: *Atomic force microscopy imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale*, 2012. doi:10.5772-37583.
- [177] A.G.N. Wamba, E.C. Lima, S.K. Ndi, P.S. Thue, J.G. Kayem, F.S. Rodembusch, G.S. dos Reis, W.S. de Alencar, Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 21807–21820. doi:10.1007/s11356-017-9825-4.
- [178] F.M. Kasperiski, E.C. Lima, G.S. dos Reis, J.B. da Costa, G.L. Dotto, S.L.P. Dias, M.R. Cunha, F.A. Pavan, C.S. Correa, Preparation of CTAB-functionalized aqai stalk and its efficient application as adsorbent for the removal of Direct Blue 15 and Direct Red 23

- dyes from aqueous media, *Chem. Eng. Commun.* 205 (2018) 1520–1536. doi:10.1080/00986445.2018.1458028.
- [179] D.S.P. Franco, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, G.S. dos Reis, É.C. Lima, G.L. Dotto, Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for Methylene blue, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 296–305. doi:10.2166/wst.2016.504.
- [180] X. Guo, J. Wang, A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling, *J. Mol. Liq.* 288 (2019) 111100. doi:10.1016/j.molliq.2019.111100.
- [181] R.-L. Tseng, P.-H. Wu, F.-C. Wu, R.-S. Juang, A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 153–161. doi:10.1016/j.cej.2013.10.013.
- [182] N.S. Yousef, R. Farouq, R. Hazzaa, Adsorption kinetics and isotherms for the removal of nickel ions from aqueous solutions by an ion-exchange resin: application of two and three parameter isotherm models, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 21925–21938. doi:10.1080/19443994.2015.1132474.
- [183] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 276–284. doi:10.1016/j.micromeso.2007.08.002.
- [184] D. Ruiz-Serrano, M. Flores-Acosta, E. Conde-Barajas, D. Ramírez-Rosales, J.M. Yáñez-Limón, R. Ramírez-Bon, Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite, *J. Mol. Struct.* 980 (2010) 149–155. doi:10.1016/j.molstruc.2010.07.007.
- [185] K. Elaiopoulos, T. Perraki, E. Grigoropoulou, Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 441–449. doi:10.1016/j.micromeso.2007.10.021.
- [186] A. Burton, Recent trends in the synthesis of high-silica zeolites, *Catal. Rev.* 60 (2018) 132–175. doi:10.1080/01614940.2017.1389112.
- [187] S. Kraljević Pavelić, J. Simović Medica, D. Gumbarević, A. Filošević, N. Pržulj, K. Pavelić, Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo, *Front. Pharmacol.* 9 (2018) 1–15. doi:10.3389/fphar.2018.01350.
- [188] M.S. Joshi, V.V. Joshi, A.L. Choudhari, M.W. Kasture, Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy, *Mater. Chem. Phys.* 48 (1997) 160–163. doi:10.1016/S0254-0584(97)80112-5.
- [189] M.J. Wilson, ed., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994. doi:10.1007/978-94-011-0727-3.

- [190] F. Pechar, D. Rykl, Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group, *Chem. Zvesti.* 35 (1981) 189–202.
- [191] M.K. Doula, Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere.* 67 (2007) 731–740. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.072.
- [192] M.A. Klunk, M. Das, S. Dasgupta, A.N. Impiombato, N.R. Caetano, P.R. Wander, C.A.M. Moraes, Comparative study using different external sources of aluminum on the zeolites synthesis from rice husk ash, *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 015023. doi:10.1088/2053-1591/ab608d.
- [193] P.K.J. Kumar, P.M. Rao, D.L.R. Setty, Thermal behaviour of natural heulandite crystals, *Cryst. Res. Technol.* 24 (1989) 1027–1033. doi:10.1002/crat.2170241014.
- [194] N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. Ahmad Panahi, F. Atabi, B.K. Shahraki, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent, *Environ. Prot. Eng.* 39 (2013) 139–152. doi:10.5277/EPE130111.
- [195] S.P.M. Cabral de Souza, E.G. De Araújo, F.E. De Moraes, E.V. Dos Santos, M.L. Da Silva, C.A. Martinez-Huitle, N.S. Fernandes, Determination of calcium in tablets containing calcium citrate using thermogravimetry (TG), *Brazilian J. Therm. Anal.* 2 (2013) 17–22. doi:10.18362/bjta.v2i1.7.
- [196] M.R. Abukhadra, M.G. Basyouny, A.M. El-Sherbeeney, M.A. El-Meligy, The effect of different green alkali modification processes on the clinoptilolite surface as adsorbent for ammonium ions; characterization and application, *Microporous Mesoporous Mater.* (2020) 110145. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110145.
- [197] E. Chmielewská, S. Nagyová, M. Reháková, N. Bogdanchikova, Study of the Clinoptilolite-Rich Tuff-Based Composites for Some Aqueous Anionic Species Recovery, in: *Chem. Prot. Environ.* 4, Springer US, Boston, MA, 2007: pp. 5–21. doi:10.1007/0-387-27448-0\_1.
- [198] A. Zendelska, M. Golomeova, Š. Jakupi, K. Lisičkov, S. Kuvendžiev, M. Marinkovski, Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metal ions from water resources, *Geol. Maced.* 32 (2018) 21–32.
- [199] T. Yousefi, M. Torab-Mostaedi, A. Charkhi, A. Aghaei, Cd(II) Sorption on Iranian Nano Zeolites: Kinetic and Thermodynamic Studies, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 1 (2016) 75–83. doi:10.7508/jwent.2016.02.001.
- [200] W. Mozgawa, M. Król, K. Barczyk, FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *CHEMIK.* 65 (2011) 667–674. doi:https://www.researchgate.net/publication/281213262.

- [201] W. Mozgawa, The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129–137. doi:10.1016/S0022-2860(01)00741-4.
- [202] W. Parham, Natural zeolites, *Nat. Resour. Forum.* 13 (1989) 107–115. doi:10.1111/j.1477-8947.1989.tb00324.x.
- [203] T. Perraki, A. Orfanoudaki, Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 9–16. doi:10.1016/S0169-1317(03)00156-X.
- [204] C. Che, T.D. Glotch, D.L. Bish, J.R. Michalski, W. Xu, Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals, *J. Geophys. Res.* 116 (2011) E05007. doi:10.1029/2010JE003740.
- [205] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, S. Irusta, J. Arbiol, M.R. Ibarra, J. Santamaría, Sustained release of doxorubicin from zeolite–magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation, *Nanotechnology.* 17 (2006) 4057–4064. doi:10.1088/0957-4484/17/16/011.
- [206] H. Sanaeishoar, M. Sabbaghan, F. Mohave, Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates, *Microporous Mesoporous Mater.* 217 (2015) 219–224. doi:10.1016/j.micromeso.2015.06.027.
- [207] C. Chen, J. Xu, Q. Zhang, Y. Ma, L. Zhou, M. Wang, Superhydrophobic materials as efficient catalysts for hydrocarbon selective oxidation, *Chem. Commun.* 47 (2011) 1336–1338. doi:10.1039/C0CC03926H.
- [208] M. Retajczyk, A. Wróblewska, A. Szymańska, B. Michalkiewicz, Isomerization of limonene over natural zeolite-clinoptilolite, *Clay Miner.* 54 (2019) 121–129. doi:10.1180/clm.2019.18.
- [209] G.S. dos Reis, E.C. Lima, C.H. Sampaio, F.S. Rodembusch, C.O. Petter, B.G. Cazacliu, G.L. Dotto, G.E.N. Hidalgo, Novel kaolin/polysiloxane based organic-inorganic hybrid materials: Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 260 (2018) 106–116. doi:10.1016/j.jssc.2018.01.028.
- [210] V.J. Inglezakis, A. Satayeva, A. Yagofarova, Z. Tauanov, K. Meiramkulova, J. Farrando-Pérez, J.C. Bear, Surface Interactions and Mechanisms Study on the Removal of Iodide from Water by Use of Natural Zeolite-Based Silver Nanocomposites, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1156. doi:10.3390/nano10061156.
- [211] K. Pourreza, S. Sharifnia, M. Khatamian, B. Rezaei, Effect of Cation Exchange on the Performance of Clinoptilolite Mineral in the Ethanol Dewatering Process, *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 861–870. doi:10.1260/0263-6174.29.9.861.
- [212] A.J. Bain, P. Chandna, G. Butcher, J. Bryant, Picosecond polarized fluorescence studies



- of anisotropic fluid media. II. Experimental studies of molecular order and motion in jet aligned Rhodamine 6G and resorufin solutions, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 10435–10449. doi:10.1063/1.481679.
- [213] A. Ozkan, A. Sener, H. Ucbeyiay, Investigation of coagulation and electrokinetic behaviors of clinoptilolite suspension with multivalent cations, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 823–832. doi:10.1080/01496395.2017.1380669.
- [214] R. Vogel, M. Harvey, G. Edwards, P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, H. Rubinsztein-Dunlop, Dimer-to-Monomer Transformation of Rhodamine 6G in Aqueous PEO-PPO-PEO Block Copolymer Solutions, *Macromolecules.* 35 (2002) 2063–2070. doi:10.1021/ma010995l.
- [215] S. Terdale, A. Tantray, Spectroscopic study of the dimerization of Rhodamine 6G in water and different organic solvents, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 662–671. doi:10.1016/j.molliq.2016.10.090.
- [216] Y. Lu, A. Penzkofer, Absorption behaviour of methanolic Rhodamine 6G solutions at high concentration, *Chem. Phys.* 107 (1986) 175–184. doi:10.1016/0301-0104(86)85002-9.
- [217] A. Penzkofer, W. Leupacher, Fluorescence behaviour of highly concentrated Rhodamine 6G solutions, *J. Lumin.* 37 (1987) 61–72. doi:10.1016/0022-2313(87)90167-0.
- [218] M. Chapman, W.B. Euler, Rhodamine 6G Structural Changes in Water/Ethanol Mixed Solvent, *J. Fluoresc.* 28 (2018) 1431–1437. doi:10.1007/s10895-018-2318-0.
- [219] K. Adachi, K. Watanabe, S. Yamazaki, pH-Responsive Switchable Aggregation Phenomena of Xanthene Dyes Adsorbed on Tungsten(VI) Oxide Colloid Surface, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13046–13057. doi:10.1021/ie5018817.
- [220] M.O. Sinnokrot, E.F. Valeev, C.D. Sherrill, Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10887–10893. doi:10.1021/ja025896h.
- [221] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525–5534. doi:10.1021/ja00170a016.
- [222] E. Vuorimaa, M. Ikonen, H. Lemmetyinen, Photophysics of Rhodamine dimers in Langmuir-Blodgett films, *Chem. Phys.* 188 (1994) 289–302. doi:10.1016/0301-0104(94)00231-2.
- [223] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa, Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 1. Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20030–

20037. doi:10.1021/jp047552e.
- [224] P. Innocenzi, H. Kozuka, T. Yoko, Dimer-to-monomer transformation of Rhodamine 6G in sol–gel silica films, *J. Non. Cryst. Solids*. 201 (1996) 26–36. doi:10.1016/0022-3093(95)00620-6.
- [225] B. Lasio, L. Malfatti, P. Innocenzi, Photodegradation of Rhodamine 6G dimers in silica sol–gel films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 271 (2013) 93–98. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.08.007.
- [226] A. Nag, D. Goswami, Solvent effect on two-photon absorption and fluorescence of Rhodamine dyes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 206 (2009) 188–197. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.06.007.
- [227] M. Barzan, F. Hajiesmaeilbaigi, Investigation the concentration effect on the absorption and fluorescence properties of Rhodamine 6G dye, *Optik (Stuttg)*. 159 (2018) 157–161. doi:10.1016/j.ijleo.2018.01.075.
- [228] M.J. Puchana-Rosero, E.C. Lima, B. Mella, D. da Costa, E. Poll, M. Gutterres, A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from Tannery wastewater, *J. Chil. Chem. Soc.* 63 (2018) 3867–3874. doi:10.4067/s0717-97072018000103867.
- [229] C.B. Gupt, S. Bordoloi, S. Sekharan, A.K. Sarmah, Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application, *J. Hazard. Mater.* 396 (2020) 122594. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122594.
- [230] E. Baran, B. Acemioglu, Competitive Removal of Malachite Green and Rhodamine B Using Clinoptilolite in a Two-Dye System, *Clays Clay Miner.* 64 (2016) 299–313. doi:10.1346/CCMN.2016.0640308.
- [231] Y. Zhao, E. Abdullayev, Y. Lvov, Nanotubular Halloysite Clay as Efficient Water Filtration System for Removal of Cationic and Anionic Dyes, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 64 (2014) 012043. doi:10.1088/1757-899X/64/1/012043.
- [232] N.K. Lee, H.R. Khalid, H.K. Lee, Adsorption characteristics of cesium onto mesoporous geopolymers containing nano-crystalline zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 242 (2017) 238–244. doi:10.1016/j.micromeso.2017.01.030.
- [233] N. Kumar, H. Mittal, V. Parashar, S.S. Ray, J.C. Ngila, Efficient removal of Rhodamine 6G dye from aqueous solution using nickel sulphide incorporated polyacrylamide grafted gum karaya bionanocomposite hydrogel, *RSC Adv.* 6 (2016) 21929–21939. doi:10.1039/C5RA24299A.
- [234] G.M. Lüle Senöz, Removal of basic dyes from wastewater by using natural zeolite:

- Kinetic and equilibrium Studies, *Technol. Appl. Sci.* 12 (2017) 130–139. doi:<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0120>.
- [235] Y. Abdellaoui, M.T. Olguin, M. Abatal, A. Bassam, G. Giacomán-Vallejo, Relationship between Si/Al ratio and the sorption of Cd(II) by natural and modified clinoptilolite-rich tuff with sulfuric acid, *Desalin. Water Treat.* 150 (2019) 157–165. doi:10.5004/dwt.2019.23792.
- [236] C.S. Umpierrez, L.D.T. Prola, M.A. Adebayo, E.C. Lima, G.S. dos Reis, D.D.F. Kunzler, G.L. Dotto, L.T. Arenas, E. V. Benvenuti, Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye, *Environ. Technol.* 38 (2017) 566–578. doi:10.1080/09593330.2016.1202329.
- [237] F.M. Machado, C.P. Bergmann, E.C. Lima, M.A. Adebayo, S.B. Fagan, Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes, *Mater. Res.* 17 (2013) 153–160. doi:10.1590/S1516-14392013005000204.
- [238] S. Zhuang, R. Chen, Y. Liu, J. Wang, Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation, *J. Hazard. Mater.* 385 (2020) 121596. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121596.
- [239] G. William Kajjumba, S. Emik, A. Öngen, H. Kurtulus Özcan, S. Aydın, Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, in: *Adv. Sorption Process Appl.*, IntechOpen, 2019: pp. 1–19. doi:10.5772/intechopen.80495.
- [240] C.. Cheung, J.. Porter, G. Mckay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Res.* 35 (2001) 605–612. doi:10.1016/S0043-1354(00)00306-7.
- [241] M.K. Rai, B.S. Giri, Y. Nath, H. Bajaj, S. Soni, R.P. Singh, R.S. Singh, B.N. Rai, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from almond shell: kinetics, equilibrium and thermodynamics study, *J. Water Supply Res. Technol.* 67 (2018) 724–737. doi:10.2166/aqua.2018.047.
- [242] E. Nyankson, J. Adjasoo, J.K. Efavi, R. Amedalor, A. Yaya, G.P. Manu, K. Asare, N.A. Amartey, Characterization and Evaluation of Zeolite A/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite as a Potential Adsorbent for Removal of Organic Molecules from Wastewater, *J. Chem.* 2019 (2019) 1–13. doi:10.1155/2019/8090756.
- [243] R. Krishna, A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes, *Gas Sep. Purif.* 7 (1993) 91–104. doi:10.1016/0950-4214(93)85006-H.
- [244] H. Javadian, F. Ghorbani, H. Tayebi, S.H. Asl, Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic,

- isotherm and thermodynamic studies, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 837–849. doi:10.1016/j.arabjc.2013.02.018.
- [245] S.M. Al-Jubouri, S.M. Holmes, Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 476–491. doi:10.1016/j.cej.2016.09.081.
- [246] D.C.T. Farías-Piñeira, L.O. Picazo-Mozo, D.C.B. Concepción-Rosabal, D.C.L.C. Ménorval, Cuban clinoptilolite for Rhodamine B adsorption. Characterization of the obtained zeolite-dye materials, *Rev. Cuba. Química.* 30 (2018) 175–190.
- [247] A. Dyer, J. Hriljac, N. Evans, I. Stokes, P. Rand, S. Kellet, R. Harjula, T. Moller, Z. Maher, R. Heatlie-Branson, J. Austin, S. Williamson-Owens, M. Higgins-Bos, K. Smith, L. O'Brien, N. Smith, N. Bryan, The use of columns of the zeolite clinoptilolite in the remediation of aqueous nuclear waste streams, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 2473–2491. doi:10.1007/s10967-018-6329-8.
- [248] D.S. Singare, S. Marella, K. Gowthamrajan, G.T. Kulkarni, R. Vooturi, P.S. Rao, Optimization of formulation and process variable of nanosuspension: An industrial perspective, *Int. J. Pharm.* 402 (2010) 213–220. doi:10.1016/j.ijpharm.2010.09.041.
- [249] K. Shameli, M. Bin Ahmad, S.D. Jazayeri, P. Shabanzadeh, P. Sangpour, H. Jahangirian, Y. Gharayebi, Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method, *Chem. Cent. J.* 6 (2012) 469. doi:10.1186/1752-153X-6-73.
- [250] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 668–677. doi:10.1021/jp026731y.
- [251] P. Mulvaney, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir.* 12 (1996) 788–800. doi:10.1021/la9502711.
- [252] A.A. Ashkarran, A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1442–1447. doi:10.1016/j.cap.2010.05.010.
- [253] J. Yu, G. Dai, B. Huang, Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 16394–16401. doi:10.1021/jp905247j.
- [254] B. Cheng, Y. Le, J. Yu, Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite nanowires, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 971–977. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.013.

- [255] H.J. Song, M.K. Kim, G.C. Jung, M.S. Vang, Y.J. Park, The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 8738–8745. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.11.022.
- [256] J. Ni, C.J. Frandsen, K. Noh, G.W. Johnston, G. He, T. Tang, S. Jin, Fabrication of thin film TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Co–28Cr–6Mo alloy by anodization, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1460–1466. doi:10.1016/j.msec.2012.12.068.
- [257] W. Zhang, X. Chen, X. Liao, Z. Huang, X. Dan, G. Yin, Electrophoretic deposition of porous CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> glass–ceramic coatings with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as additive on Ti–6Al–4V alloy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 2261–2271. doi:10.1007/s10856-011-4418-0.
- [258] R.W. Powers, The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 490. doi:10.1149/1.2134246.
- [259] I.M. Kolthoff, S. Bruckenstein, Acid-Base Equilibria in Glacial Acetic Acid. I. Spectrophotometric Determination of Acid and Base Strengths and of Some Dissociation Constants 1, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1–9. doi:10.1021/ja01582a001.
- [260] B.R. Kumar, T.S. Rao, AFM Studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 7 (2012) 1881–1889.
- [261] K. Rezwani, Q.Z. Chen, J.J. Blaker, A.R. Boccaccini, Biodegradable and bioactive porous polymer / inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering, 27 (2006) 3413–3431. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.039.
- [262] I. V. Fadeeva, S.M. Barinov, A.Y. Fedotov, V.S. Komlev, Interactions of Calcium Phosphates with Chitosan, *Chem. Technol.* 441 (2011) 387–390. doi:10.1134/S0012500811120044.
- [263] W. Paul, C.P. Sharma, Nanoceramic Matrices: Biomedical Applications, *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 2 (2006) 41–48. doi:10.3844/ajbbsp.2006.41.48.
- [264] S. Seuss, M. Heinloth, A.R. Boccaccini, Development of bioactive composite coatings based on combination of PEEK, bioactive glass and Ag nanoparticles with antibacterial properties, *Surf. Coatings Technol.* 301 (2016) 100–105. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.03.057.
- [265] J. Sarvaiya, Y.K. Agrawal, Chitosan as a suitable nanocarrier material for anti-Alzheimer drug delivery, *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 454–465. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.08.052.
- [266] A. Pratsinis, P. Hervella, J.-C. Leroux, S.E. Pratsinis, G. a. Sotiriou, Toxicity of Silver

- Nanoparticles in Macrophages, *Small*. 9 (2013) 2576–2584. doi:10.1002/sml.201202120.
- [267] K. Jamuna-Thevi, S.A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab, M.R.M. Toff, Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum*. 86 (2011) 235–241. doi:10.1016/j.vacuum.2011.06.011.
- [268] R.C.F. Cheung, T.B. Ng, J.H. Wong, W.Y. Chan, Chitosan: An Update on Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Mar. Drugs*. 13 (2015) 5156–5186. doi:10.3390/md13085156.
- [269] Z. Xia, J.T. Triffitt, A review on macrophage responses to biomaterials, *Biomed. Mater.* 1 (2006) R1–R9. doi:10.1088/1748-6041/1/1/R01.
- [270] L. Bosca, M. Zeini, P.G. Través, S. Hortelano, Nitric oxide and cell viability in inflammatory cells: a role for NO in macrophage function and fate, *Toxicology*. 208 (2005) 249–258. doi:10.1016/j.tox.2004.11.035.
- [271] I.A. Silver, M. Erecinska, Interactions of Osteoblastic and Other Cells with Bioactive Glasses and Silica In Vitro and In Vivo, *Materwiss. Werksttech*. 34 (2003) 1069–1075. doi:10.1002/mawe.200300710.