

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química
Programa de Doctorado en Ciencias Exactas, Mención Química

Para Obtener el Grado Académico de Doctor

Síntesis y Caracterización de Materiales Basados en TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Inmovilizado en Carbón Activado para la Eliminación de Contaminantes de Origen Farmacéutico

POR

JOHN JAIRO ALVEAR DAZA

Dirección de Tesis

Dr. Luis R. Pizzio

Codirector de Tesis

Dr. Julián Andrés Rengifo Herrera



Argentina, 2023



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



C I N D E C A

Centro de Investigación y Desarrollo en
Ciencias Aplicadas 'Dr. Jorge Juan Ronco'

Síntesis y Caracterización de Materiales Basados en TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Inmovilizado en Carbón Activado para la Eliminación de Contaminantes de Origen Farmacéutico

JOHN JAIRO ALVEAR DAZA

Ing. Sanitario y Ambiental

Dirección de Tesis

Dr. Luis R. Pizzio

Codirector de Tesis

Dr. Julián Andrés Rengifo Herrera

Septiembre 2023

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Programa de Doctorado en Ciencias Exactas, Mención Química

Agradecimientos

En primer lugar, expreso agradecimiento a mis supervisores Prof. Dr. Luis R. Pizzio y el Dr. Julián A. Rengifo-Herrera por su apoyo, orientación y oportunidades que me han brindado durante el periodo de realización de este proyecto de investigación.

Agradezco a los especialistas técnicos y al personal del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA).

Deseo agradecer al gobierno argentino, al Consejo Nacional de Investigación Científica y Técnica (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo financiero y la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Agradecimientos especiales a los grupos de investigación en catálisis y analítica, del Departamento de Fisicoquímica y Química Analítica e inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (Chile) y a los profesores Dr. Cristian H. Campos y Dr. David Contreras, por la cooperación que permitió realizar una estancia de investigación en el desarrollo de este trabajo.

Agradecimiento especial a la profesora Dra. Cecilia Torres del Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Sede Concepción (Chile), por la cooperación que permitió realizar una estancia de investigación en el desarrollo de este trabajo

Por último, pero no menos importante, dedico esta tesis a mi familia y amigos por su paciencia, apoyo y cuidado durante esta etapa académica, su ánimo me hizo avanzar constantemente.

Lista de Publicaciones

Publicaciones generadas a partir del trabajo reportado en este documento:

1. **John J. Alvear-Daza**, Gustavo A. Pasquale, Julián A. Rengifo-Herrera, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio, *“Mesoporous activated carbon from sunflower shells modified with sulfonic acid groups as solid acid catalyst for itaconic acid esterification”*, Catalysis Today, 2020.
2. **John J. Alvear-Daza**, Daniel Pais-Ospina, Diego A. Marín-Silva, Adriana Pinotti, Laura Damonte, Luis R. Pizzio, Paula Osorio-Vargas, Julián A. Rengifo-Herrera, *“Facile photocatalytic immobilization strategy for P-25 TiO₂ nanoparticles on low density polyethylene films and their UV-A photo-induced super hydrophilicity and photocatalytic activity”*, Catalysis Today, 2020.
3. **John J. Alvear-Daza**, Antonela Cánneva, Jorge A. Donadelli, Manuela Manrique-Holguín, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio, *“Removal of diclofenac and ibuprofen on mesoporous activated carbon from agroindustrial wastes prepared by optimized synthesis employing a central composite design”*, Biomass Conversion and Biorefinery, 2021.
4. **John J. Alvear-Daza**, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio, *“Performance and optimization of adsorption treatment for the removal of ibuprofen and diclofenac from groundwater using activated carbon”*, Environmental Research, 2023.
5. **John J. Alvear-Daza**, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio, *“TiO₂/TPA immobilized on mesoporous activated carbon for enhanced photocatalytic degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at circumneutral pH”*, Adsorption, 2024.
6. **John J. Alvear-Daza**, Diego M. Ruiz, Gustavo A. Pasquale, Julian A. Rengifo-Herrera Gustavo P. Romanellia, Luis R. Pizzioa, *“Mesoporous activated carbon obtained from Yerba Mate stem as suitable catalyst and the production of levulinic esters biofuel additives”*, 2023 -**Sometido**-

7. **John J. Alvear-Daza**, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio, “*Szomolmokitá and magnetite modified whit fluorine supported onto activated carbon to adsorptive-photocatalytic removal of diclofenac and ibuprofen under simulated sunlight irradiation*”, 2023 -**Sometido-**

Otras publicaciones:

8. **John J. Alvear-Daza**, Alejandra García-Barco, Paula Osorio-Vargas, Héctor M. Gutiérrez-Zapata, Janeth Sanabria, Julián A. Rengifo-Herrera, “*Resistance and induction of viable but non culturable states (VBNC) during inactivation of E. coli and Klebsiella pneumoniae by addition of H₂O₂ to natural well water under simulated solar irradiation*”, Water Research, 2020.
9. Manuela Manrique-Holguín, **John J. Alvear-Daza**, Julián A. Rengifo-Herrera, Luis R. Pizzio, “*g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites and their application in photocatalytic CO₂ reduction: A minireview*”, LAAR - Latin American Applied Research, 2022.
10. **John J. Alvear-Daza**, Janeth Sanabria, Victor A. Castaño-Rodríguez, Alejandra Correa-Betancourt, Silvia Binet, Francisco H. Sánchez, Guillermo A. Muñoz-Medina, Héctor M. Gutiérrez-Zapata, Luis R. Pizzio, Julián A. Rengifo-Herrera, “*Goethite (α -FeOOH) photocatalytic activity at natural concentrations by the addition of H₂O₂ at neutral pH and the simultaneous presence of fluoride and bicarbonate*”, Applied Research, 2023.
11. Manrique Holguin, Manuela; **Alvear-Daza, John J.**; Murillo Sierra, Juan; Irvicelli, Karina; Canneva, Antonela; Donadelli, Jorge; Valencia, Hoover; Melin, Victoria; Campos, Cristian; Torres, Cecilia; Pizzio, L; Contreras, David; Rengifo-Herrera, Julián, “*Nitrogen-modified TiO₂ by wet synthesis using different precursors resulted in TiO₂-defective surfaces, TiO₂-surface complexes, and/or heterojunctions. Evidence that visible light absorption is not always related to N-TiO₂ doped materials*”, Chemistry of Materials, 2023.

Resumen

En este trabajo, se determinaron inicialmente las condiciones óptimas para la síntesis de carbón activado mesoporoso (BC) usando cascara de semilla de girasol (CSG) como precursor, siguiendo un diseño estadístico de experimentos de tipo factorial 2^2 de composición central - DCC. Se emplearon como agentes activantes H_3PO_4 y NaOH en concentraciones que van de 20 a 80% p/p y temperaturas en el rango 300-600 °C en atmósfera de nitrógeno. Se determinaron la capacidad de adsorción de un colorante tipo como el azul de metileno (MB), el cual es un método estándar para determinar las propiedades adsorbentes del carbón activado y los fármacos diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB), así como, las condiciones óptimas de los procesos de adsorción de dichos fármacos en matriz de agua simulada.

El carbón activado con las mejores propiedades texturales (superficie específica S_{BET} , tamaño promedio de poro D_p y volumen de mesoporoso V_{meso}), así como la mayor capacidad de adsorción de los compuestos de interés (DI e IB), fue seleccionado para estudiar la optimización del proceso de adsorción en muestras de agua natural subterránea. Fueron optimizados los parámetros (concentración inicial del fármaco, pH de la solución y dosis de carbón activado), se realizó el análisis termodinámico de la adsorción para cada uno de los fármacos y se estudió el efecto en la adsorción de los fármacos de la presencia de los iones (NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) presentes de forma en el agua natural.

El efecto de fotosensibilización del carbón activado, y las propiedades fotocatalíticas del nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) un semiconductor libre de metales y del TiO_2 modificado con ácido tungstofosfórico ($\text{TiO}_2\text{-TPA}$) fueron estudiadas en la degradación de los fármacos DI e IB. Particularmente, para el carbón activado fue evaluado no solo en sus propiedades de adsorción sino también en sus capacidades para fotosensibilizar la producción de formas reactivas de oxígeno (FRO) capaces de degradar tanto el IB como el DI bajo irradiación UV y visible. Por otra parte, los materiales de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ fueron estudiados tanto en la generación de FROs como en la degradación fotocatalítica de IB y DI bajo diferentes longitudes de onda. Las propiedades texturales y fisicoquímicas del

carbón activado obtenidos fueron estudiadas utilizando adsorción-desorción de N_2 , SEM-EDS, XPS, y espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) a 77 K.

El material BC con la mayor superficie específica y mesoporosidad (relación superficie asignada a mesoporos respecto a la superficie específica) fue el utilizado como soporte de nanopartículas de TiO_2 modificadas con 30% de ácido tungstofosfórico (TPA) para obtener materiales compuestos (TiO_2 -TPA:BC) con alta capacidad de adsorción y fotodescomposición de productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCPc) bajo irradiación visible. Se utilizaron dos procedimientos para la inmovilización de las nanopartículas de TiO_2 (ultrasonido y sol-gel) para preparar este material híbrido, a diferentes relaciones (1:2, 1:1, 1:0,8, 1:0,7, 1:0,6 y 1:0,5) TiO_2 -TPA:BC. También, se modificó el BC con urea en una relación (1:4) como una alternativa de precursor de un semiconductor no metálico (g- C_3N_4), los experimentos de iluminación consistieron en el uso de una housing equipado con un alampara de xenón (luz monocromática) y filtros de corte en el rango UV y vis, además se usó un simulador solar para la evaluación de los materiales con mejor actividad fotocatalítica. La caracterización fisicoquímica del material híbrido obtenido incluye: isothermas de adsorción-desorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos X y espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (UV-vis DRS).

En resumen, en este trabajo fueron sintetizados, caracterizados y evaluados una variedad de materiales novedosos basados en óxidos metálicos semiconductores y semiconductores libres de metales soportados en materiales carbonosos de origen lignocelulósico para la remoción de contaminantes de origen farmacéuticos del agua mediante procesos de adsorción-fotodegradación. La optimización del proceso de síntesis de carbón activado permitió obtener un material con excelentes propiedades texturales superficie específica de $1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, una variedad de grupos funcionales como C-OH (fenoles), C-O-C, C-O, C=O (quinonas), O-C=O y estructuras gráficas de carbono. Estas características fisicoquímicas y texturales posibilitó diferentes mecanismos de adsorción (enlaces de H, interacciones electrostáticas e interacciones hidrofóbicas) tanto de moléculas de IB como de DI. Por otro lado, análisis de EPR a 77 K permitió poner en evidencia presencia de radicales libres ambientalmente persistentes (EPFRs). Los materiales híbridos TiO_2 -TPA:BC y g- C_3N_4 -BC presentaron un importante efecto en la foto degradación de

los fármacos DI e IB, bajo irradiación solar simulada y en concentraciones cercanas a las presentes en fuentes hídricas. Los resultados suponen un avance importante en el desarrollo de materiales con aplicaciones tecnológicas que hagan uso de la luz solar natural para el control de la contaminación del agua por compuestos farmacéuticos.

Palabras Clave: Carbón activado. TiO_2 , TPA, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Adsorción, Foto-degradación, Diclofenaco, Ibuprofeno.

Abstract

In this work, the optimal conditions for the synthesis of mesoporous activated carbon (BCm) using sunflower seed shell (SSS) as precursor were initially determined, following a statistical design of experiments of central composition of type factorial 2^2 - CCD. H_3PO_4 and NaOH were used as activating agents at concentrations ranging from 20 to 80% w/w and carbonization temperatures comprised between 300 and 600 °C under nitrogen gas enriched atmospheres. The adsorption capacity of methylene blue (MB) and the pharmaceutical compounds diclofenac (DI) and ibuprofen (IB) were determined, as well as the optimum conditions of the adsorption processes in a simulated water matrix.

The activated carbon with the best textural properties (specific surface area S_{BET} , average pore size D_p and volume V_{meso}), as well as the highest adsorption capacity of the model pollutants (DI and IB) was selected to study the optimization of the adsorption process in natural water samples (groundwater sample). The parameters (initial pollutant concentration, initial pH of the solution, and activated carbon dosage) were optimized while, thermodynamic analysis was performed for each of the pollutants and it was also evaluated the effect of anions such as NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , typically present in natural waters, on the pollutants adsorption.

The properties as photosensitizer of biochar, and the photocatalytic activities of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), a metal-free semiconductor, and TiO_2 modified with tungstophosphoric acid ($\text{TiO}_2\text{-TPA}$) were studied in the degradation of DI and IB. Particularly, the adsorption features of biochar were not only evaluated but

also its abilities to photosensitize the production of reactive oxygen forms (ROS) capable to oxidize both IB and DI under UV and visible irradiation. Furthermore, g-C₃N₄ and TiO₂-TPA materials were studied both in the generation of ROS and in the photocatalytic degradation of IB and DI under different wavelengths. The textural and physicochemical properties of the obtained activated carbon were studied using N₂ adsorption-desorption, SEM-EDS, XPS, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy at 77 K, X-ray microtomography.

The BCm material with the highest specific surface area and mesoporosity ratio was used as a support for TiO₂ nanoparticles modified with 30% tungstophosphoric acid (TPA) to obtain hybrid materials with the potential to adsorption and photocatalytically degrade the pharmaceuticals products under visible and simulated sunlight irradiation. Two procedures: ultrasound and sol-gel were used to prepare this hybrid material, at different ratios (1:2, 1:1, 1:0.8, 1:0.7, 1:0.6 1:0.5) TiO₂-TPA:BC. The physicochemical characterization of the obtained composite material includes: N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), and X-ray microtomography.

Finally, in this research work, a variety of novel materials based on activated carbon, hybrid activated carbon/TiO₂-TPA, activated carbon/g-C₃N₄, were synthesized characterized and evaluated for the removal of pharmaceutical products form water by adsorption – photodegradation processes. The obtained activated carbon exhibited textural and physicochemical properties such as high specific surface area (1530 m² g⁻¹), and a variety of surface functional groups like C-OH (phenols), C-O-C, C-O, C=O (quinones), O-C=O groups and carbon graphitic structures, allowing different physical interactions between the pollutants and activated carbon surface. On the other hand, EPR measurements at 77 K showed showed the presence of environmentally persistent free radicals (EPFRs) and how under UV or visible light adsorption, these species could promote electron transfer reactions responsible of ROS formation. The hybrid materials activated carbon/TiO₂-TPA and activated carbon/g-C₃N₄ showed a significant effect on the oxidation of DI and IB, under simulated solar irradiation and at concentrations close to those present in natural water samples. The results represent an important advance in the development of materials with environmental applications making

the use of natural sunlight for the control of water contamination by pharmaceutical compounds.

Keywords: Carbón activado, TiO₂, TPA, g-C₃N₄, Adsorption, Photo-degradation, Diclofenac, Ibuprofen.

Contenido

Agradecimientos.....	3
Lista de Publicaciones.....	4
Resumen.....	6
Abstract.....	8
Capítulo 1.....	23
1. Introducción.....	23
1.1. Contaminantes de interés emergentes: Problemática y perspectivas	23
1.2. Medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (NSAID) en fuentes hídricas	26
1.3. Sistemas de tratamiento propuestos para la remoción de compuestos farmacéuticos.....	29
1.3.1. Tratamientos convencionales para eliminar IB y DI en aguas y sus limitaciones	30
1.3.1.1. Adsorción de contaminantes en carbón activado - CA	31
1.3.1.1.1. Residuos Lignocelulósicos como precursores de carbón activado –(Carbón activado).....	33
1.3.1.1.2. Cáscara de semilla de girasol (CSG), como potencial precursor de carbón activado.....	33
1.4. Tratamientos alternativos	37
1.4.1. Procesos Avanzados de Oxidación - PAOs.....	38
1.4.2. Materiales Híbridos	40
1.5. Fenómenos fotofísicos involucrados en la formación de estados excitados y procesos fotoquímicos en la generación de especies reactivas de oxígeno sobre compuestos orgánicos.	42
1.6. Efectos de las especies reactivas de oxígeno – FROS.....	44
1.7. Antecedentes de la tesis	46
1.8. Estructura de la Tesis.....	48
Capítulo 2.....	50

2.	Metodología experimental.....	50
2.1.	Preparación y caracterización del material - CSG.....	51
2.2.	Preparación del carbón activado	51
2.2.1.	Activación ácida / básica (H_3PO_4 /NaOH).....	52
2.2.2.	Tratamiento térmico	52
2.3.	Síntesis de fotocatalizadores y materiales híbridos (carbón activado:fotocatalizadores).....	53
2.3.1.	Preparación de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con ácido tungstofosfórico (TiO_2 -TPA).	53
2.3.2.	Preparación de nitruro de carbono grafitico g- C_3N_4	53
2.3.3.	Preparación del material híbrido carbón activado/ TiO_2 -TPA	54
2.3.3.1.	Síntesis sol-gel de materiales híbridos carbón activado/ TiO_2	54
2.3.3.2.	Síntesis materiales híbridos carbón activado/ TiO_2 por ultrasonido	54
2.3.4.	Preparación del material híbrido carbón activado/g- C_3N_4	55
2.4.	Caracterización de los materiales	55
2.4.1.	Caracterización del carbón activado	55
2.4.2.	Caracterización de los fotocatalizadores	55
2.5.	Evaluación de los materiales	55
2.5.1.	Evaluación de la capacidad de adsorción del carbón activado	55
2.5.2.	Cinética de adsorción	56
2.5.3.	Test de evaluación en los efectos de parámetros: pH, concentración inicial de DI e IB, dosis de carbón activado y temperatura.....	57
2.5.4.	Estudios termodinámicos de los procesos de adsorción de DI e IB en el carbón activado	57
2.5.5.	Evaluación de la desorción y reciclado del carbón activado ..	58
2.5.6.	Recuperación térmica del Carbón activado	59

2.5.7.	Experimentos de degradación de IB y DI bajo irradiación de los diferentes materiales híbridos, semiconductores y carbón activado preparados	59
2.6.	Técnicas analíticas de caracterización e instrumentación	61
2.6.1.	Análisis elemental de C, H, N, O	61
2.6.2.	Titulación potenciométrica con n-butilamina	62
2.6.3.	Difracción de rayos X - DRX.....	62
2.6.1.	Espectroscopia de reflectancia difusa – DRS en UV-vis.....	63
2.6.2.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier - FTIR	63
2.6.3.	Espectroscopía de fotoelectrones emitida por rayos X - XPS .	64
2.6.4.	Espectroscopia Raman.....	65
2.6.5.	La microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva – SEM/EDS	66
2.6.6.	Análisis térmico diferencial – DTA y termogravimétrico – TGA o calorimetría de barrido diferencial – DSC	67
2.6.7.	Adsorción – desorción de N ₂ a -196°C, método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	67
2.6.8.	Número de azul de metileno (MBN).....	68
2.6.9.	Cromatografía líquida de alta resolución – HPLC y HPLC/MS	69
2.6.10.	Resonancia espín electrónica (ESR)	70
2.6.11.	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo – ICP-OES	72
Capítulo 3	73
3.	Síntesis de carbón activado usando como precursor cascara de semilla de girasol por activación química con H₃PO₄ y NaOH – Diseño experimental de composición central (DCC) 2³.....	73
Capítulo 4	100
4.	Rendimiento y optimización de la adsorción de diclofenaco e ibuprofeno sobre carbón activado en muestras de aguas subterráneas naturales	100
Capítulo 5	126

5.	Comportamiento como fotosensibilizador del carbón activado sintetizado bajo condiciones óptimas y actividad fotocatalítica de nanopartículas de (TiO₂-TPA) y nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) bajo irradiación UV y visible	126
	Capítulo 6	174
6.	Síntesis de materiales híbridos TiO₂-TPA:BC vía ultrasonido y sol-gel para la degradación de ibuprofeno y diclofenaco	174
7.	Referencias	216
8.	ANEXO 1. Resultados Estadísticos Capítulo 3: Síntesis de Carbón activado 243	
9.	ANEXO 2. Resultados Estadísticos Capítulo 4: Optimización del proceso de adsorción de DI e IB	252
10.	ANEXO 3. Resultados Graficas de degradación Capítulo 5:.....	254
11.	ANEXO 4. Resultados Materiales híbridos Capítulo 6:	256

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1.	Revisión bibliográfica de la presencia de fármacos antiinflamatorios no esteroideos (ibuprofeno y diclofenaco) en diferentes matrices de agua.	27
Tabla 1-2.	Revisión bibliográfica de la síntesis de Carbón activado usando como precursor, derivados de la planta de girasol.	34
Tabla 1-3.	Ventajas y desventajas de las tecnologías de adsorción y fotocatalíticas	40
Tabla 1-4.	Antecedentes de materiales compuestos y/o híbridos basados en carbón activado de residuos lignocelulósicos como soporte de semiconductores como TiO ₂ y g-C ₃ N ₄	46
Tabla 3-1.	Diseño experimental de tipo diseño compuesto central (DCC) para la síntesis de BCs a partir de CSG.	75
Tabla 3-2.	Análisis de la composición proximal, elemental y química de la cáscara cruda de semillas de girasol.	76
Tabla 3-3.	Composición química del CSG por activación química	76
Tabla 4-1.	Caracterización fisicoquímica de muestras de agua subterránea.	102
Tabla 4-2.	Diseño experimental de composición central (DCC) 2 ³ in 3 bloques para la óptima adsorción de ibuprofeno and diclofenaco sobre agua subterránea natural.	103

Tabla 4-3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB) sobre BC. Condiciones experimentales: Agua desionizada (Milli-Q) ($0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$), volumen de solución 50 mL, cantidad de carbón activado de 0,5 g L^{-1} , tiempo de contacto de 24 h, concentración inicial de DI e IB de 1 -100 mg L^{-1} , pH de 3,0, y agitación a 250 rpm.	111
Tabla 5-1. Diseño de experimentos: estudio del efecto individual de los materiales carbón activado y $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ en la degradación de ibuprofeno y diclofenaco.	128
Tabla 5-2. Diseño de experimentos: estudio del efecto de los materiales carbón activado, $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la degradación de Ibuprofeno y diclofenaco en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.	128
Tabla 5-3. efecto de los materiales BC, $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la degradación de diclofenaco en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.	152
Tabla 5-4. efecto de los materiales BC, $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la degradación de Ibuprofeno en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.	153
Tabla 6-1. Relaciones peso a peso utilizadas para la síntesis de los materiales híbridos BC: $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ mediante los métodos ultrasonido y sol-gel.....	175
Tabla 6-2. Matriz de experimentos de irradiación para evaluar el efecto de los diferentes materiales en la degradación de DI mediante el uso de cañón equipado con lampara de xenón y filtro de corte para $\lambda > 450 \text{ nm}$. Tiempo de tratamiento 300 min.	176
Tabla 6-3. Matriz de experimentos de fotodegradación de DI e IB mediante el uso de simulador solar.	177
Tabla 6-4. Determinación de parámetros texturales y valores de fuerza acida para los materiales híbridos $\text{TiO}_2\text{-TPA-BC}$	180
Tabla 6-5. Parámetros de los modelos de adsorción Langmuir y Freundlich para la adsorción de DI sobre BC, $\text{TiO}_2\text{-TPA}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$	203
Tabla 6-6. Parámetros de los modelos de adsorción Langmuir y Freundlich para la adsorción de IB sobre BC, $\text{TiO}_2\text{-TPA}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$	203
Tabla 8-1. Resumen del análisis de varianza (ANOVA) de la superficie de respuesta del modelo CCD para la síntesis de carbón activado mesoporoso.	243
Tabla 8-2. Respuestas experimentales del CCD para la síntesis de carbón activado a partir de cáscara de semillas de girasol utilizando H_3PO_4 como agente activador.	243
Tabla 8-3. Respuestas experimentales del CCD para la síntesis de carbón activado a partir de cáscara de semillas de girasol utilizando NaOH como agente activador.	244
Tabla 8-4. Respuestas experimentales de las condiciones teóricas del CCD para los agentes activadores H_3PO_4 y NaOH	244
Tabla 8-5. Z- potencial del carbón activado comercial y de los materiales sintetizados en las mejores condiciones experimentales y óptimas del CCD.	245

Tabla 8-6. Propiedades fisicoquímicas de los adsorbatos diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno.....	245
Tabla 8-7. Rendimiento del carbón activado derivado de SSS con diferentes métodos de activación.....	245
Tabla 8-8. Constantes de isothermas de Langmuir, Temkin y Freundlich para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno sobre CAs de cáscara de semilla de girasol a 25 °C.....	246
Tabla 8-9. Parámetros cinéticos calculados para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno en AC-544-80H a 25 °C	247
Tabla 8-10. Constantes de adsorción obtenidas con la isoterma de Temkin para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno sobre CA de cáscara de semilla de girasol a 25 °C.....	248
Tabla 8-11. Capacidad de adsorción por unidad de superficie (efecto de SBET sobre Q_{eq}).....	248
Tabla 8-12. Constante de adsorción de ibuprofeno, diclofenaco y azul de metileno obtenido a través de la aplicación de modelo de difusión interpartícula.	249
Tabla 9-1. Respuestas experimentales del diseño DCC para la adsorción de diclofenaco en agua subterránea natural sobre carbón activado de cascara de Semilla de girasol.....	252
Tabla 9-2. Respuestas experimentales del diseño DCC para la adsorción de ibuprofeno en agua subterránea natural sobre carbón activado de cascara de Semilla de girasol.....	253
Tabla 9-3. Resumen del análisis de varianza (ANOVA) para la superficie de respuesta del modelo CCD para la adsorción de diclofenaco e ibuprofeno en carbón activado.....	253
Tabla 11-1. Seguimiento del contenido de TiO_2 -TPA en los materiales híbridos sintetizados vía sol-gel y ultrasonido después de tratamiento térmico a 600°C durante 8 h.....	256
Tabla 11-2. Comparación del área especificade de superficie de los materiales híbridos determinada teórica y experimentalmente	257

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1. Curvas TG/DTG para cáscara de semilla de girasol cruda y activada químicamente. a) CSG crudo, b) CSG-H (80%), y c) CSG-N (50%).....	78
Figura 3-2. Micrografías SEM representativa de cáscara de semilla de girasol cruda y CSG activado con H_3PO_4 y NaOH. a) SEM-EDX de CSG crudo, b) CSG-H, y c) CSG-N.....	79

Figura 3-3. Efecto de interacción del tiempo de carbonización y el agente activador sobre las variables de respuesta (Q_{MB} , S_{BET} , V_{meso} y D_p); a. carbón activado sintetizado con el agente ácido (H_3PO_4), b. carbón activado sintetizado con el agente básico (NaOH).....	82
Figura 3-4. Micrografías SEM de carbón activado: a) BC-450-78H, b) BC-300-50N, c) BC-544-80H, d) BC-300-40N.....	84
Figura 3-5. Determinación de a) adsorción – desorción de N_2 del carbón activado a 77 K, y b) Espectro de DRIFT del BC.	86
Figura 3-6. Espectros XPS C1s, O1s y P2p de carbón activado activados con H_3PO_4 y NaOH: a) BC-544-80H, b) BC-450-78H, c) BC-300-50N, d) BC-300-40N, e) ACcom.	88
Figura 3-7. Titulación potenciométrica de carbón activado activados con H_3PO_4 y NaOH en condiciones óptimas de síntesis y carbón activado comercial.	89
Figura 3-8. Isotherma de adsorción de compuestos farmacéuticos y colorante: a) DIC en la concentración inicial de 1000 mg L^{-1} , b) IBU en la concentración inicial de 200 mg L^{-1} , y c) MB en la concentración inicial de 1000 mg L^{-1} (pH=6.5; T= $25\text{ }^\circ\text{C}$; 40 rpm durante 24 h).....	93
Figura 3-9. Ajustes cinéticos de adsorción para DIC, IBU y MB en CA activados con ácido fosfórico ($25\text{ }^\circ\text{C}$), utilizando los modelos cinéticos: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) difusión intrapartícula y d) modelo de Elovich.	98
Figura 3-10. Boyd plot for the adsorption of DIC, IBU and MB on AC-544-80H.....	98
Figura 4-1. Caracterización multitécnica del carbón activado proveniente de cascaras de semilla de girasol, a.) microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X - SEM/EDX, b.) espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier - FTIR, c y d.) espectroscopia fotoelectrónica de rayos X - XPS y e.) análisis térmico diferencial - DTG y análisis termogravimétrico - TG.....	105
Figura 4-2. Efecto de las condiciones operativas sobre la adsorción de DI e IB: efecto del pH (a y b), efecto de la concentración inicial (c y d), efecto de la cantidad de BC (e y f), y efecto de la temperatura sobre DI e IB (g y h), respectivamente. Condiciones experimentales: Agua Milli-Q ($0,056\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$), volumen de la solución 50 mL, cantidad de carbón activado de 1 g L^{-1} , y agitación a 250 rpm.	107
Figura 4-3. Adsorción de DI e IB sobre diferentes cantidades de BC. Condiciones: $0,05 - 1,0\text{ g L}^{-1}$ de carbón activado en 50 mL de solución (5 mg L^{-1}), 60 min a $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$	110
Figura 4-4. Procesos de desorción de diclofenaco con diferentes eluyentes, a. Acetonitrilo, b. Etanol y c. Solución de NaOH. Condiciones: cantidad BC ($0,5\text{ g L}^{-1}$) en 50 mL de solución (5 mg L^{-1}), 60 min a $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. (A1: primer test de adsorción, A2: adsorción posterior al uso del solvente, D1-2-3: corresponden a los ciclos de desorción consecutivos).....	114

Figura 4-5. Procesos de desorción de ibuprofeno con diferentes eluyentes, a. Acetonitrilo, b. Etanol y c. Solución de NaOH. Condiciones: concentración de BC (0,5 g L ⁻¹) en 50 mL de solución (5 mg L ⁻¹), 60 min a 25 ± 2 °C. (A1: primer test de adsorción, A2: adsorción posterior al uso del solvente, D1-2-3: corresponden a los ciclos de desorción consecutivos).....	115
Figura 4-6. Eficacia de adsorción de productos farmacéuticos durante los experimentos de reciclado en BC, (a) DI y (b) IB. Condiciones experimentales: Agua desionizada (0,056 µS cm ⁻¹), pH de 3, temperatura de solución de 25 ± 2 °C, volumen de solución de 50 mL, concentración de carbón activado de 0,5 g L ⁻¹ , y agitación a 250 RPM.	116
Figura 4-7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del carbón activado a 77 K de las muestras, a.) carbón activado prístino y b.) carbón activado después de 4 pruebas de reciclado.....	116
Figura 4-8. Diagramas de superficie de respuesta del % de eliminación de DI por BC en agua subterránea natural (R ² = 0,94), a.) 6.5 mg L ⁻¹ , b.) 15.75 mg L ⁻¹ , y c.) 25 mg L ⁻¹ de concentraciones iniciales de DI. Condición experimental: Temperatura de la solución de 25 ± 2 °C, volumen de la solución 50 mL, 45 min de tiempo de contacto y agitación a 250 RPM.	118
Figura 4-9. (a) Diagrama de Pareto y (b) diagrama de efectos principales obtenidos del análisis ANOVA de la adsorción de DIC en aguas subterráneas naturales.....	119
Figura 4-10. Diagramas de superficie de respuesta del % de eliminación de IB por adsorción sobre BC en agua subterránea natural (R ² = 0,96), a.) 6,5 mg L ⁻¹ , b.) 15,75 mg L ⁻¹ , y c.) 25 mg L ⁻¹ de concentraciones iniciales de DI. Condición experimental: Temperatura de la solución de 25 ± 2 °C, volumen de la solución de 50 mL, 45 min de tiempo de contacto, y agitación a 250 RPM.....	120
Figura 4-11. Gráfico de Pareto y (b) de efectos principales obtenidos del análisis ANOVA de la adsorción de IB en aguas subterráneas naturales.	121
Figura 4-12. Eficiencia de adsorción de productos farmacéuticos durante los experimentos de reuso del adsorbente en aguas subterráneas naturales, (a) DI y (b) IB.	122
Figura 4-13. Efectos de los iones inorgánicos bajo adsorción DI e IB en BC, (a) Nitrato (NO ₃ ⁻), (b) Bicarbonato (HCO ₃ ⁻), y (c) Sulfatos (SO ₄ ⁼).	124
Figura 5-1. TGA-FTIR a muestras de cascaras de semillas de girasol activadas con H ₃ PO ₄ (80% p/p) (a), espectro Raman del carbón activado (b), espectro EPR 77K en oscuridad del carbón activado (c), y tomografía de rayos-X del carbón activado (d).	131
Figura 5-2. Caracterización del carbón activado, a.) espectro DRS, b.) adsorción-desorción de N ₂ y c.) micrografías SEM y espectro EDS.....	132
Figura 5-3. Caracterización TiO ₂ -TPA, a.) difractograma DRX b.) espectros DRS, c.) adsorción-desorción de N ₂ , d.) micrografías SEM y espectros FT-IR.	135

Figura 5-4. Caracterización material g-C ₃ N ₄ , a.) Micrografía SEM y espectro EDS, b.) Espectro DRX, c.) Espectro DRS, d.) diagrama Tauc (αhv) ^{1/2} vs Eg, e.) Espectro FT-IR, f.) Espectro XPS y g.) adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.	137
Figura 5-5. Efecto de fotólisis en la degradación de los fármacos a.) diclofenaco, b.) ibuprofeno y c) espectro de emisión de luz de lámpara de xenón y efecto de los filtros de corte $\lambda > 320$ nm y $\lambda > 455$ nm. Condiciones de ensayo: reactor cilíndrico de cuarzo, volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación 300 min, concentración de fármacos 50 mg L ⁻¹	139
Figura 5-6. Rutas de fotodegradación directa de diclofenaco, adaptado de (Agüera et al., 2005).	140
Figura 5-7. Rutas de fotodegradación de Ibuprofeno, adaptado de Luo S y col 2018 (Luo et al., 2018).	141
Figura 5-8. Capacidad de adsorción de los fármacos DI e IB (mg g ⁻¹) para BC y TiO ₂ -TPA en oscuridad. Condiciones de ensayo: volumen útil de 50 mL, tiempo 300 min, concentración de fármacos 50 mg L ⁻¹ , concentración de BC y TiO ₂ -TPA 0.5 g L ⁻¹ , 250 rpm.	142
Figura 5-9. Efecto de la irradiación usando diferentes filtros de corte de luz sobre la superficie del carbón activado mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a,) DI y b,) IB.	147
Figura 5-10. Efecto de la irradiación usando diferentes filtros de corte de luz sobre la superficie del TiO ₂ -TPA mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a,) DI y b,) IB.	148
Figura 5-11. Efecto de diferentes longitudes de onda en la fotodegradación de los fármacos DI e IB sobre los materiales: a-b.) Carbón activado y c-d.) TiO ₂ -TPA. Condiciones de ensayo: Reactor de cuarzo con volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación 300 min, concentración de fármacos 50 mg L ⁻¹ , concentración de BC y TiO ₂ -TPA 0.5 g L ⁻¹ , 250 rpm.	149
Figura 5-12. Controles experimentales, fotólisis ($\lambda > 320$ nm, $\lambda > 455$ nm y SinFiltro) y curva de adsorción para los fármacos: a. DI y b. IB. Condiciones de ensayo: reactor de cuarzo con un volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación de 300 min, concentración de fármacos 2,0 mg L ⁻¹ , concentración de BC a 0.5 g L ⁻¹ , 250 rpm. .	152
Figura 5-13. Seguimiento de la fotodegradación de los fármacos DI e IB en solución mediante HUHPLC, usando a y b.) carbón activado, c y d.) TiO ₂ -TPA y e y f.) g-C ₃ N ₄	157
Figura 5-14. Seguimiento de los fármacos y posibles productos de fotodegradación mediante HPLC después de 5 horas de irradiación y posterior desorción usando diferentes filtros de corte: ensayos de desorción sobre los materiales BC, TiO ₂ -TPA y g-C ₃ N ₄	159

Figura 5-15. Espectro de EPR abaja temperatura (77 K) sobre el carbón activado irradiado mediante lampara de xenón a 100 W cm ⁻² y usando filtros de corte de longitudes de onda ($\lambda > 320, 455$ nm y Sin Filtro).....	163
Figura 5-16. Mecanismos sugeridos de fotosensibilización de carbón activado de origen lignocelulósico bajo iluminación con longitudes de onda: en el UV (a) y en el visible (b).....	165
Figura 5-17. Efecto de la luz solar simulada en la degradación de los fármacos DI e IB. D: cantidad de fármaco recuperado por desorción expresado como: C/C ₀ , DI _R /IB _R : cantidad removida de fármaco.	166
Figura 5-18. Espectros EPR spin trapping obtenidos por irradiación 300 W cm ⁻² , en presencia de agente de captura de spin DMPO en suspensión de a.) TiO ₂ -TPA y b.) g-C ₃ N ₄ , y agente POBM en suspensión de c.) TiO ₂ -TPA y d.) g-C ₃ N ₄	168
Figura 6-1. Micrografías SEM-EDX de los materiales: a.) TiO ₂ -TPA-BC-(S) y b.) TiO ₂ -TPA-BC-(U).	178
Figura 6-2. Adsorción-desorción de N ₂ en material: a.) TiO ₂ -TPA-BC-(S) y b.) TiO ₂ -TPA-BC-(U).	179
Figura 6-3. Titulación potenciométrica con <i>n-bitilamina</i> de los materiales a.) TiO ₂ -TPA-BC-(S) y b.) TiO ₂ -TPA-BC-(U).....	179
Figura 6-4. a.) Espectro UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis DRS) de los materiales TiO ₂ -TPA, BC, TiO ₂ -TPA-BC-(U) y TiO ₂ -TPA-BC-(S) en la relación (1:2 – TiO ₂ -TPA:BC). y b.) derivada de la función Kubelka-Munk $F(R)=(1-R)^2/(2R)$ vs longitud de onda.....	181
Figura 6-5. Difracción de rayos-X (DRX) de los materiales TiO ₂ -TPA. BC, TiO ₂ -TPA-BC-(U) y TiO ₂ -TPA-BC-(S) en la relación (1:2 – TiO ₂ -TPA:BC).....	182
Figura 6-6. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales: a.) TiO ₂ -TPA:BC-(U) y b.) TiO ₂ -TPA:BC-(S) en la relación (1:2).....	183
Figura 6-7. Tomografía de rayos X del material híbrido TiO ₂ -TPA:BC-(S) (1:2). ...	184
Figura 6-8. Espectros XPS de las muestras de TiO ₂ -TPA:BC-(S): a. espectro survey, b. C1s, c. O1s, d. Ti2p y e. W4f.....	185
Figura 6-9. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR para el carbón activado.	187
Figura 6-10. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR para la urea. .	188
Figura 6-11. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR de los materiales: a. g-C ₃ N ₄ , b. BC y c. g-C ₃ N ₄ -BC.....	189
Figura 6-12. Espectros XPS para muestras de g-C ₃ N ₄ :BC-(S): a. espectro survey, b. C1s, c. N1s y d. O1s.	190
Figura 6-13. Fotodegradación de DI a diferentes relaciones (TiO ₂ -TPA:BC) sintetizado por el método sol-gel: a.) tratamientos con irradiación, b.) tratamientos en oscuridad y por el método Ultrasonido: c.) tratamientos con irradiación, d.)	

tratamientos en oscuridad. (BC _{1:2} = contenido de carbón activado en la relación 1:2).	191
Figura 6-14. Test de evaluación del material híbrido en ciclos de reuso en la degradación de diclofenaco en material TiO ₂ -TPA:BC-(S) y b.) TiO ₂ -TPA:BC-(U)	194
Figura 6-15. Concentración de Ti y w por el método ICP-OES.....	195
Figura 6-16. Evaluación de la degradación fotocatalítica de DI e IB usando un simulador solar: a-b. DI, c-d. IB.....	197
Figura 6-17. Cromatogramas seguimiento degradación bajo irradiación solar simulada: a. DI, b. IB.....	198
Figura 6-18. Efecto de la irradiación solar simulada sobre la superficie de los materiales híbridos mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a.) DI y b.) IB sobre el material TiO ₂ -TPA:BC -(U), c.) DI y d.) IB sobre el material TiO ₂ -TPA:BC -(S).....	200
Figura 6-19. Cinética de adsorción de compuestos farmacéuticos: a.) DI y b.) IB, e Isoterma de adsorción de c.) DI en la concentración inicial de 1-1000 mg L ⁻¹ , d.) IB en la concentración inicial de 1-200 mg L ⁻¹ (pH=6.5; T= 25 °C; 40 rpm durante 24 h). y en concentración inicial de 50 mg L ⁻¹ (pH=6.5; T= 25 °C; 40 rpm durante 300 min).	202
Figura 6-20. Efecto de la luz solar simulada en la degradación de los fármacos: a y b.) tratamientos de control fotólisis, Luz+ BC, TiO ₂ -TPA y g-C ₃ N ₄ seguimiento de DI e IB, respectivamente, c y d.) IB. Efecto de la Luz en los materiales híbridos (Luz+ TiO ₂ -TPA:BC-(S) y g-C ₃ N ₄ :BC) (D: cantidad fármaco (C/C ₀) como resultado de la desorción, DI _R /IB _R : cantidad removida de fármaco, IBs: cantidad de fármaco en solución).....	205
Figura 6-21. Espectros EPR a 77 K bajo iluminación en el UV y Visible sobre los materiales: a. BC, b. g-C ₃ N ₄ y c. g-C ₃ N ₄ :BC. Espectro ESP con sonda de captura de spin usando DMPO en tratamientos de iluminación sobre el material g-C ₃ N ₄ , d. en agua y e. en metanol.....	208
Figura 6-22. Valores de degradación de DI e IB alcanzados durante cuatro ciclos de reuso utilizando los materiales híbridos, durante la eliminación con luz solar simulada.....	211
Figura 10-1. Degradación-adsorción de diclofenaco e ibuprofeno mediante diferentes filtros de corte de longitudes de onda sobre los materiales a y b.) BC, c y d.) TiO ₂ -TPA, y e y f.) g-C ₃ N ₄	255
Figura 10-2. Cromatogramas de los tratamientos de Fotólisis a diferentes longitudes de onda sobre los fármacos: a. DI y b. IB.....	255
Figura 10-3. Espectros simulados EPR para los aductos a.) DMPO-•OH, b.) POBM-•OH y DMPO-O• ₂	256
Figura 11-1. Actividad fotocatalítica del TiO ₂ -TPA:BC _{com} en la relación (1:2) en la degradación de diclofenaco bajo irradiación en el visible (λ>455 nm).	258

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Contaminantes de interés emergentes: Problemática y perspectivas

Los principios activos de compuestos farmacéuticos (PhAC), los productos para el cuidado personal (PPCP), los pesticidas, las hormonas naturales y sintéticas y los productos químicos industriales (como retardantes de llama, plastificantes, aditivos alimentarios, etc) se descargan continuamente al medio ambiente a través de diferentes fuentes antropogénicas, lo que puede resultar en efectos tóxicos y adversos en los ecosistemas y por consiguiente en los seres humanos (Malaj et al., 2014; Rizzo et al., 2019). Diferentes estudios muestran que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) son origen importante de varios contaminantes emergentes, incluidos PhAC y PPCP para aguas superficiales (Ebele et al., 2017a; Petrović et al., 2003; Richardson y Ternes, 2014). La razón es que la mayoría de las PTAR han sido diseñadas para eliminar los nutrientes y patógenos de las aguas residuales y dependen en gran medida de la eliminación de sólidos, los procesos biológicos y la desinfección. Desafortunadamente, muchos contaminantes emergentes son biorecalcitrantes y resisten la degradación en las fases del tratamiento biológico (Fatta-Kassinos et al., 2011). Las eficiencias de remediación en sistemas de tratamiento de agua convencionales pueden ser inferiores al 10% en el caso de compuestos farmacéuticos como carbamazepina, atenolol, acetilsalicílico, lincomicina y diclofenaco (Patel et al., 2019). Este grupo de químicos, típicamente detectados en ecosistemas acuáticos y agua residuales a bajas concentraciones (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$), también se conocen como contaminantes de preocupación emergente (CEC por sus siglas en inglés) (Rizzo et al., 2019).

La organización mundial de la salud (OMS) reportó en 2017, el impacto a la salud de los productos farmacéuticos en algunos países. Algunos autores han reportado

que en China se consumen un total de 36 antibióticos, con una producción de 90.000 ton año⁻¹ de las cuales 53.800 ton podrían ingresar al medioambiente (Y. Zhang et al., 2018). Actualmente, la prevalencia de la pandemia de COVID-19 ha hecho que el uso de medicamentos haya aumentado y, por lo tanto, incremente sustancialmente la producción de productos de desecho farmacéuticos. Se estima un aumento promedio en la producción de desechos medicinales en un 102.2% (Khasawneh y Palaniandy, 2021). Se han reportado más de 4000 compuesto farmacéuticos tanto de uso veterinario como médico alrededor del mundo estimando una producción aproximada de 100.000 ton año⁻¹. El destino final de un consumo en esa magnitud de productos farmacéuticos resulta en su presencia en cuerpos de agua (Miarov et al., 2020; Mumtaz et al., 2022).

Los PhAC y PPCP son un grupo único de contaminantes ambientales emergentes, debido a su capacidad inherente para inducir efectos fisiológicos en humanos a dosis bajas. Diferentes estudios plantean inquietudes sobre los posibles efectos adversos para los seres humanos y la vida silvestre. El riesgo ambiental planteado por estos contaminantes se ha evaluado en los criterios de persistencia, bioacumulación y toxicidad. El diclofenaco e Ibuprofeno son unos de los fármacos más reportados y cuantificados en diferentes fuentes hídricas como el agua de grifo, agua subterránea, plantas de tratamiento de agua residual, ríos y sedimentos (Ebele et al., 2017b).

El ibuprofeno (IB), ácido 2-(isobutilfenil)propionico, un antiinflamatorio no esteroideo (NSAID por sus siglas en ingles), es uno de los ingredientes farmacéuticos activos más utilizados en todo el mundo, especialmente recetado para el tratamiento de la fiebre, migraña, dolores musculares, artritis y dolores dentales (J. Zeng et al., 2015). Como resultado de sus aplicaciones generalizadas, la producción mundial de IB superó las 15.000 t/año (J. Zeng et al., 2015). Como principal preocupación ambiental, después de la aplicación de la dosis terapéutica, 15% de IB se excreta del cuerpo en la forma inalterada y posteriormente puede entrar en aguas residuales municipales (Shu et al., 2014). Adicionalmente, se ha identificado que uno de los principales aportantes de ibuprofeno en sus formas no metabolizadas y metabolizadas es el desperdicio médico que no se ha manejado adecuadamente (M. Chen et al., 2018).

El diclofenaco (DI), ácido 2-(2-(2,6-diclorofenil amino fenil) acético, también hace parte de la familia antiinflamatorio no esteroideo que, se usa regularmente como analgésico, antiartrítico, reumático en pacientes ambulatorios (Y. Zhang et al., 2008b). Aunque existe evidencia de que la fotólisis directa puede degradar rápidamente el DI en condiciones ambientales naturales, la exposición a largo plazo con una concentración mínima observada de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, puede afectar la salud general de los peces, lo que resulta en daño renal y cambios en las branquias (Qiu et al., 2020). El consumo promedio mundial de DI se estima en 1443 ± 58 toneladas año⁻¹ (producción que no reporta los valores asociados a salud veterinaria) (Acuña et al., 2015).

Diferentes tecnologías se han implementado para el control de la contaminación de estos fármacos, inicialmente las tecnologías convencionales como los tratamientos biológicos logran eliminar entre un 70-90% de IB y 60-90% de DI, condición que favorece la presencia de los fármacos en los efluentes de las PTAR municipales y posteriormente en fuentes de agua superficiales a nivel de concentraciones de ng L^{-1} y $\mu\text{g L}^{-1}$ (Samal et al., 2022). La presencia de PhCA es una problemática global que ha fomentado el desarrollo de diferentes estudios sobre la degradación o eliminación completa de fármacos como IB y DI en medio acuoso. En la literatura pueden encontrarse diferentes estrategias para la eliminación de estas sustancias en agua como, procesos de oxidación (Qiu et al., 2020; Trovó y Nogueira, 2011; Vogna et al., 2004), degradación electroquímica (C. F. Chang et al., 2017), fotodegradación (Trovó y Nogueira, 2011; Vogna et al., 2004) y ultrafiltración por membrana (Bourassi et al., 2021; Vergili, 2013). Desafortunadamente, estas tecnologías presentan algunos inconvenientes relacionados con altos costos de operación, la posible lixiviación de sustancias químicas y la generación de subproductos tóxicos. Sin embargo, una alternativa prometedora para la eliminación de productos farmacéuticos en agua, son los procesos de adsorción que utilizan materiales de bajo costo, como el carbón activado procedente de residuos agroindustriales (Hamid et al., 2022).

1.2. Medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (NSAID) en fuentes hídricas

Los analgésicos y antiinflamatorios son los principales contribuyentes de PPCP en aguas residuales domésticas u hospitalarias debido a que son ampliamente usados con fines médicos y veterinarios para lograr reducir el dolor y la fiebre. Según el mecanismo de acción, los analgésicos se clasifican en paracetamol (acetaminofén), antiinflamatorios no esteroideos (NSAID), opioides (morfina), cannabis (marihuana medicinal), alcohol e inhibidores de la COX-2 (ciclooxigenasa) (Batt et al., 2007; Samal et al., 2022). Los antiinflamatorios y analgésicos más comunes, comercialmente disponibles y ampliamente utilizados son diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol (Samal et al., 2022).

Las fuentes de contaminación ambiental por estos compuestos farmacéuticos son: i) el crecimiento intensivo de la industria farmacéutica, ii) la falta de metodologías eficientes para la eliminación, el almacenamiento de los desechos farmacéuticos, incluidos el tratamiento de las aguas residuales farmacéuticas, iii) el consumo humano generalizado, a menudo descontrolado, y la ubicuidad veterinaria, piscícola y uso agrícola, iv) la liberación de medicamentos caducados y usados en vertederos de aguas residuales y residuos sólidos (Tyumina et al., 2020).

Una vez liberados al medio ambiente, existe la posibilidad de transporte de largo alcance de algunos PPCP dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la molécula y las características del medio ambiente receptor (Ebele et al., 2017b). Los PPCP generalmente tienen baja volatilidad y son altamente polares e hidrofílicos. Por lo tanto, su distribución a través del medio ambiente se producirá principalmente a través del transporte acuoso y la dispersión de la cadena alimentaria (Caliman y Gavrilesco, 2009). El transporte de PPCP entre diferentes medios ambientales depende del comportamiento de sorción del compuesto en las plantas de tratamiento, el suelo y el sistema agua-sedimento. Por ejemplo, se han encontrado varios grupos de PPCP en muestras de lodos de PTAR, debido a adsorción de los fármacos en los sedimentos creando una vía potencial para que los PPCP lleguen al medio ambiente a través de contaminación directa o la aplicación de estos lodos a tierras agrícolas como fertilizante (van Wieren et al., 2012). La esorrentía de biosólidos que contienen PPCP, ya sea de vertederos o aplicados en tierras agrícolas, pueden liberar estas sustancias a las aguas

superficiales o subterráneas circundantes, representando un riesgo para la vida acuática y la salud pública (Ebele et al., 2017b). En la Tabla 1-1 se presenta la presencia de IB y DI y sus concentraciones en diferentes matrices ambientales.

Tabla 1-1. Revisión bibliográfica de la presencia de fármacos antiinflamatorios no esteroideos (ibuprofeno y diclofenaco) en diferentes matrices de agua.

No.	Compuesto Farmacéutico	Tipo ambiente / ubicación	Ref.
1.	Ibuprofeno (0.3 – 3.5 $\mu\text{g L}^{-1}$)	Afluyente-efluente PTAR / Alemania	(Huppert et al., 1998)
2.	Diclofenaco (2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$)	Efluente PTAR / Alemania	(Ferrari et al., 2004)
3.	Diclofenaco (1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$)	Agua superficial / Alemania	(Ferrari et al., 2004)
4.	Ibuprofeno (3086 ng L^{-1})	Efluentes PTAR / Reino Unido	(Ashton et al., 2004)
5.	Diclofenaco (424 ng L^{-1})	Efluentes PTAR / Reino Unido	(Ashton et al., 2004)
6.	Ibuprofeno (0.3 - 90 ng L^{-1})	Agua superficial / Gales del Sur	(Kasprzyk-Hordern et al., 2008)
7.	Diclofenaco (0.5 - 40 ng L^{-1})	Agua superficial / Gales del Sur	(Kasprzyk-Hordern et al., 2008)
8.	Diclofenaco (543 ng L^{-1})	Agua Superficial Reino Unido	(J. Zhou y Broodbank, 2014)
9.	Diclofenaco (1 - 12 ng L^{-1})	Agua de Lago / Suiza	(Buser et al., 1998)
10.	Diclofenaco (11 - 310 ng L^{-1})	Agua superficial / Suiza	(Buser et al., 1998)
11.	Diclofenaco (207 – 6,674 ng L^{-1})	Afluyente PTAR / Portugal	(Salgado et al., 2010)
12.	Ibuprofeno (550 – 106,490 ng L^{-1})	Afluyente PTAR / Portugal	(Salgado et al., 2010)
13.	Diclofenaco (26 – 1,612 ng L^{-1})	Efluente PTAR / Portugal	(Salgado et al., 2010)
14.	Ibuprofeno (518 – 43,655 ng L^{-1})	Efluente PTAR / Portugal	(Salgado et al., 2010)
15.	Ibuprofeno (8 – 50 ng L^{-1})	Agua superficial / Hungría	(Varga et al., 2010)

16.	Diclofenaco (7 – 90 ng L ⁻¹)	Agua superficial / Hungría	(Varga et al., 2010)
17.	Diclofenaco (0.02 – 0.06 µg L ⁻¹)	Agua Superficial / Brasil	(Stumpf et al., 1999)
18.	Diclofenaco (46 ng L ⁻¹)	Agua subterránea / USA	(Kathleen Miller y Meek, 2006)
19.	Ibuprofeno (1 – 34 ng L ⁻¹)	Agua superficial / USA	(S. Zhang et al., 2007)
20.	Ibuprofeno (2.8 µg L ⁻¹)	Agua de lago / USA	(C. Wu et al., 2009)
21.	Diclofenaco (0.026 – 0.19 µg L ⁻¹)	Agua de lago / Canadá	(Metcalf et al., 2003)
22.	Ibuprofeno (0.061 – 0.14 µg L ⁻¹)	Agua de lago / Canadá	(Metcalf et al., 2003)
23.	Ibuprofeno (742 - 1406 ng L ⁻¹)	Efluente PTAR / México	(Gibson et al., 2010)
24.	Diclofenaco (2052 - 4824 ng L ⁻¹)	Efluente PTAR / México	(Gibson et al., 2010)
25.	Ibuprofeno (4.6 – 39.8 µg L ⁻¹)	Efluente PTAR / Brasil	(Ferreira, 2014)
26.	Ibuprofeno (132 – 414 µg L ⁻¹)	Agua superficial / Sur Korea	(J.-W. Kim et al., 2009)
27.	Ibuprofeno (30 ng L ⁻¹)	Efluente PTAR / China	(Lin et al., 2005)
28.	Ibuprofeno (1414 ng L ⁻¹)	Agua Superficial / China	(Peng et al., 2008)
29.	Diclofenaco (2.1 - 230 ng L ⁻¹)	Agua de Lago / China	(Ma et al., 2016)
30.	Ibuprofeno (19.8 ng L ⁻¹)	Agua de Lago / China	(Ma et al., 2016)
31.	Diclofenaco (100 - 131 ng L ⁻¹)	Efluente PTAR / Taiwán	(T. H. Fang et al., 2012)
32.	Ibuprofeno (552 - 1600 ng L ⁻¹)	Efluente PTAR / Taiwán	(T. H. Fang et al., 2012)
33.	Diclofenaco (3 ng L ⁻¹)	Agua superficial / África	(Agunbiade y Moodley, 2014)
34.	Ibuprofeno (5 ng L ⁻¹)	Agua superficial / África	(Agunbiade y Moodley, 2014)
35.	Ibuprofeno (117 ng L ⁻¹)	Agua residual / África	(Matongo et al., 2015)

36.	Ibuprofeno (85 ng L ⁻¹)	Agua superficial / África	(Matongo et al., 2015)
37.	Diclofenaco (0.154 – 13.48 µg L ⁻¹)	Agua subterránea / África	(Olatunde et al., 2014)
38.	Diclofenaco (20 – 57 µg L ⁻¹)	Agua superficial / África	(Olatunde et al., 2014)
39.	Diclofenaco (0.20 – 0.43 µg L ⁻¹)	Afluente PTAR / Colombia	(Botero-Coy et al., 2018)
40.	Diclofenaco (0.11 – 0.45 µg L ⁻¹)	Efluente PTAR / Colombia	(Botero-Coy et al., 2018)
41.	Diclofenaco (1.08 – 3.04 µg L ⁻¹)	Agua residual Hospital / Colombia	(Botero-Coy et al., 2018)
42.	Diclofenaco (<1 µg L ⁻¹)	Agua superficial / Argentina	(Valdés et al., 2014)

Lo anteriormente expuesto demuestra que la presencia de NSAID específicamente DI e IB, a concentraciones del orden de ng L⁻¹ y µg L⁻¹, en diferentes tipos de agua (superficiales y subterráneas) y en diferentes regiones del planeta es una amenaza latente para el medio ambiente y la salud. Es por ello por lo que la búsqueda de nuevas metodologías que permitan su eliminación del agua se ha convertido en un tema relevante en la actualidad (Ebele et al., 2017b).

1.3. Sistemas de tratamiento propuestos para la remoción de compuestos farmacéuticos

En particular, la industria farmacéutica está produciendo cada vez más moléculas estables para lograr el efecto farmacológico deseado. Sin embargo, como resultado, los productos farmacéuticos son más persistentes en el medio ambiente, donde se detectan en parte por el desarrollo de nuevos estándares analíticos que están disponibles de forma comercial y que han permitido identificar la presencia de nuevos grupos de residuos farmacéuticos. Además, la eficacia limitada de los procesos actuales de tratamiento de aguas residuales domésticas, hospitalarios o de la industria farmacéutica generan un problema adicional al concentrar estas sustancias en los efluentes de los sistemas de tratamiento.

Los microcontaminantes, en particular los productos farmacéuticos, son difíciles de eliminar de las aguas residuales porque sus concentraciones están en el rango de 10^{-3} – 10^{-6} mg L⁻¹, que es significativamente menor que la de los macrocontaminantes tradicionales (DQO, DBO₅, fósforo y compuestos nitrogenados) (Richardson y Ternes, 2018). Además, los microcontaminantes emergentes abarcan una amplia gama de compuestos con variaciones significativas en sus características principales tales como la biodegradabilidad, solubilidad, la adsorción y la volatilización (Ajala et al., 2022), lo cual, influye en su comportamiento y destino en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Además, las características de las plantas de tratamiento de aguas residuales (es decir, tratamientos terciario, secundario y primario) presentan variaciones operativas como el tiempo de retención de lodos, temperatura, pH, parámetros hidráulicos y el tipo de reactor empleado que afectan negativamente la remoción de los fármacos (Majumder et al., 2021).

Por ejemplo, los sistemas de tratamiento secundarios de aguas residuales no pueden eliminar por completo los compuestos traza. Fluoroquinolonas, sulfonamidas, tetraciclinas y los bloqueadores β tienen una eficacia de eliminación de 40 a 75%, mientras que los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (NSAID) generalmente tienen una eficacia de eliminación más alta de alrededor de 90%, con la excepción del diclofenaco (menos de 60%). Por lo tanto, se necesitan tecnologías alternativas para reducir aún más el riesgo de transferencia de estos microcontaminantes al medio ambiente acuático (Meijide et al., 2022).

1.3.1. Tratamientos convencionales para eliminar IB y DI en aguas y sus limitaciones

La coagulación y la floculación son ineficientes para la eliminación de IB debido a la naturaleza química y su baja concentración. La eliminación eficiente de IB se logra mediante adsorción y tratamiento con membrana, pero su alto costo operacional limita su aplicación (Méndez-Arriaga et al., 2009). Además, el tratamiento de adsorción y filtración en membrana es simplemente un proceso de separación física, donde el IB y DI pasan de la fase acuosa a una fase sólida sin cambios químicos y logrando su concentración debiendo realizar una disposición

final de este residuo (Alessandretti et al., 2021). La degradación de fármacos por acción de la luz solar, con la ventaja de un bajo costo y la modificación de la estructura química, ha sido estimada por Pal y col., (Pal et al., 2010). Sus resultados mostraron que dicha degradación es limitada para el IB en aplicaciones reales ya que la reacción suele ser lenta con una vida media ($t_{1/2}$) de 9900 h (tiempo que tarda la concentración de un reactivo, en alcanzar el 50% de su concentración inicial) (M. Chen et al., 2018). Mientras, el DI se fotodegrada directamente en aguas naturales con un tiempo ($t_{1/2}$) de 39 min bajo irradiación UV (40 mJ/cm²) (Patel et al., 2019). Tratamientos de biodegradación con cultivos fúngicos se han evaluado en la degradación de compuestos farmacéuticos, estos procesos biológicos generan enzimas oxidativas que incluyen peroxidasas, lacasas y enzimas intracelulares como el citocromo P450, con la desventaja que presentan extensos tiempos de tratamiento (a escala de días) reportándose una transformación parcial de DI e IB de alrededor del 50-60%. Similarmente, los tratamientos de fitorremediación que emplean microorganismos asociados a la rizosfera de plantas para la transformación o a acumulación de contaminantes presentan una remoción entre el 60-70% y 40-94% para el DI e IB, respectivamente después de 8 días de tratamiento (Patel et al., 2019).

1.3.1.1. Adsorción de contaminantes en carbón activado - CA

De acuerdo con lo anterior, el tratamiento de adsorción se muestra como una de las técnicas más destacadas para la eliminación y tratamiento de contaminantes en agua. La adsorción es un proceso de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, durante el cual los productos químicos presentes en el líquido se acumulan o se adsorben en la fase sólida. El proceso de adsorción desde de la fase líquida a la superficie del adsorbente incluye los siguientes pasos: (i) la transferencia de masa de las moléculas de adsorbato presente en el seno de la solución a través de la película que rodea a la partícula sólida hasta la superficie de la misma, (ii) las moléculas del adsorbato se transportan desde la superficie de la partícula hacia los sitios activos en la superficie dentro de los poros por difusión y (iii) adsorción de las moléculas de soluto en los sitios activos en las superficies interiores de los poros. Los adsorbatos pueden ser capturados por interacción física o por medio de una reacción química entre el adsorbato y grupos superficiales del adsorbente. La

adsorción física se logra mediante enlaces de hidrógeno, interacción dipolar y fuerzas de Van der Waals. No hay intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Esto se debe a que la adsorción física no requiere energía de activación o es muy baja, pero generalmente requiere muy poco tiempo para alcanzar el equilibrio. La adsorción física es un proceso reversible e inespecífico. Por su parte, la adsorción química es el resultado del enlace químico entre las moléculas de adsorbato y adsorbente, que son irreversibles y específicas. Además, las propiedades electrónicas, así como la química del adsorbente se transforman. La unión covalente entre el adsorbato y el adsorbente es una adsorción química débil, mientras que la adsorción química fuerte suele ser la unión por enlace iónico (Phoon et al., 2020).

Los carbones activados (CA) son materiales altamente porosos con una gran área de superficie específica y alta capacidad de adsorción. Debido a sus propiedades de adsorción, los CA se emplean comúnmente en procesos de purificación y decoloración de efluentes que apuntan a disminuir la concentración de materiales peligrosos. Sin embargo, presenta como principales limitaciones, la no destrucción del contaminante, la necesidad de regenerar (generalmente se realiza por vía térmica y es costosa) el adsorbente para su reúso y su manejo como un residuo peligroso.

Comercialmente, los CA se producen por pirólisis y activación de materiales no renovables con alto contenido de carbono, como coque de petróleo, brea y carbón, que son materias primas costosas. Como una excelente alternativa a los precursores basados en combustibles fósiles no renovables, el uso de materiales de fuentes renovables como los residuos agroindustriales o residuos lignocelulósicos para la producción de carbón activado se ha vuelto muy importante ya que estos residuos son materiales baratos, accesibles, abundantes y no peligrosos (Morali et al., 2018).

1.3.1.1.1. Residuos Lignocelulósicos como precursores de carbón activado –(Carbón activado)

El carbón activado es un material rico en carbono producido por la combustión de biomasa orgánica en ausencia total (pirólisis) o parcial (gasificación) de oxígeno a temperaturas comprendidas entre 300 y 1000 °C (Saifullah et al., 2018).

Varios residuos agroindustriales, como las semilla y los residuos de aceituna, los residuos de té, la cáscara de arroz, la cáscara de cacao, el polvo de corcho y las semillas del melocotón, se han utilizado para la síntesis de carbón activado y se han evaluado en la adsorción de productos farmacéuticos como el diclofenaco. Por ejemplo, el carbón activado sintetizado a partir de residuos de té (Malhotra et al., 2018), cáscara de cacao (Saucier et al., 2015), residuos de aceitunas (Baccar et al., 2012b) y semilla de melocotón (Torrellas et al., 2015) ha logrado capacidades máximas de adsorción de DI de 62 mg g⁻¹, 63.5 mg g⁻¹, 56.2 mg g⁻¹, and 200 mg g⁻¹, respectivamente. En cuanto a la adsorción de IB, se encontró que los carbones activados sintetizados a partir de cáscara de arroz (Álvarez-Torrellas y Rodríguez y et al., 2016), polvo de corcho (Mestre et al., 2009), y Agave sisalana (Mestre et al., 2019b) fueron adecuados para eliminarlo del agua obteniendo valores de remoción de 239.8 mg g⁻¹, 320 mg g⁻¹, 325 mg g⁻¹. Estos resultados demuestran que estos materiales adsorbentes presentan un potencial enorme para ser utilizados en la remoción de IB y DI en matrices acuosas.

1.3.1.1.2. Cáscara de semilla de girasol (CSG), como potencial precursor de carbón activado

El girasol (*Helianthus annuus*) se siembra comúnmente y se cosecha para la producción de aceite vegetal a partir de sus semillas y algunos productos no derivados del aceite como confitería, horticultura, etc. Un informe reciente del USDA (Baysal et al., 2018b), reveló que la producción mundial de girasol de para el año 2018 fue de 45,65 millones de toneladas métricas. Los principales productos fueron Ucrania (14 millones de ton), Rusia (11 millones de ton), UE (8.6 millones de ton), Argentina (3.3 millones de ton), China (2.85 millones de ton), Turquía (1.45 millones de ton), EE. UU. (1.2 millones de ton) y otros países (3.15 millones de ton).

El uso industrial dominante del girasol es la producción de aceite (a partir de las semillas), la industria alimentaria y más recientemente como fuente de energía renovable a través de la producción de biodiesel. Según el reciente informe del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación, la producción de girasol en el país alcanzó los 3,3 millones de ton en 2019, de las cuales alrededor de 1,26 millones de ton se destinaron a la obtención de aceite. De esta cantidad, aproximadamente el 30%-35% del peso de la semilla corresponde a la cáscara, lo que hace muy interesante su uso como material de partida para la obtención de carbón activado ya que este residuo sería de una fuente renovable, abundante y de bajo costo (Alvear-Daza et al., 2022). Adicionalmente, se han reportado diferentes investigaciones sobre la síntesis de carbón activado basadas en los subproductos de la Agroindustria del girasol como se muestra en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2. Revisión bibliográfica de la síntesis de Carbón activado usando como precursor, derivados de la planta de girasol.

Subproducto del girasol	Producto final	Agente activante	Objetivo	Referencia
Tallo y medula	Carbón activado	NaOH, KOH	Adsorción de azul de metileno	(Baysal et al., 2018b)
Extracto de harina de semillas	Carbón activado	ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄	Adsorción de azul de metileno	(Morali et al., 2018)
Cascara de semilla	Carbón activado	Sin activación química	Carbón activado a partir de Flach Carbonization™	(Antal et al., 2007)
Cascara de semilla	CSG sin carbonización	H ₂ SO ₄	Adsorción de colorante (AV17)	(Thinakaran et al., 2008)
Cascara de semilla	Carbón activado	KOH	Carbón activado como Electrodo de carbono	(X. Li et al., 2011)

Cascara de semilla	nanotubos de carbono (CNT)	Sin activación química	CNT como supercondensadores	(H. Y. Zhang et al., 2015)
Cascara de semilla	Carbón activado	ZnCl ₂	Adsorción de Cr (VI)	(Zou et al., 2015)
Cascara de semilla	CSG sin carbonización	NaOH	Adsorción de colorante industria textil	(Oguntimein, 2015)
Cascara de semilla	Carbón activado	H ₃ PO ₄	Adsorción de azul de metileno	(Girgis et al., 2011)
Cascara de semilla	Compuesto Carbón activado- Magnetita	ZnCl ₂ , FeCl ₃	Adsorción de (o-methoxy-pheno)	(Casoni et al., 2020)
Cascara de semilla	Carbón activado Bioaceite gas	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ NaOH	Obtención de productos de valor agregado	(Casoni et al., 2019)
Cascara de semilla	Carbón activado Pd/Carbón activado	H ₃ PO ₄	hidrogenación de Furfural	(Casoni et al., 2018)
Cascara de semilla	Carbón Activado	KOH	Adsorción de CO ₂	(S. Deng et al., 2015)
Cascara de semilla	Carbón activado	ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄	Características fisicoquímicas	(Liou, 2010b)
Cascara de semilla	Carbón activado	KOH	Material catódico para uso en baterías	(Liu et al., 2021b)
Residuo de semilla	Carbón activado	K ₂ CO ₃	Adsorción de Azul de metileno y acido azul 15	(Foo y Hameed, 2011b)
Cascara de semilla	Carbón activado	ZnCl ₂	Adsorción azul de metileno	(Baytar et al., 2018b)
Tallos Hojas Polvo y Cascaras de semilla	Carbón activado	ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	Adsorción de Cd(II), Cu(II), Cr(VI), y Ni(II)	(Anastopoulos et al., 2021)

Cascara de semilla	Carbón activado	H ₃ PO ₄ , NaOH	Adsorción diclofenaco e ibuprofeno	Este trabajo
--------------------	-----------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------

En general, los resultados publicados sugieren que la cascara de semilla de girasol puede ser un precursor potencial para la síntesis de carbón activado generando un producto de valor agregado a partir de un residuo agroindustrial con adecuadas propiedades para ser utilizado como adsorbente de contaminantes orgánicos en agua. Sin embargo, es necesario estudiar las condiciones y parámetros de síntesis que permitan obtener un carbón activado con las mejores propiedades texturales para la adsorción de contaminantes como los fármacos antiinflamatorios. Los principales agentes activantes de carácter ácidos y básicos empleados en este tipo de residuo son el H₃PO₄ y NaOH debido a que el uso de estos promueve: una única etapa de tratamiento térmico generando superficies carbonosas altamente funcionalizadas, requiere temperaturas considerablemente menores, se alcanzan mayores rendimientos y capacidades de adsorción disminuyendo así los costos del proceso de síntesis.

Los principales componentes de la lignocelulosa son: la celulosa un polisacárido lineal que contiene que contiene celobiosa y glucosa unidas por enlaces β-(1,4)-glucosidos. La hemicelulosa es la segunda estructura principal de la lignocelulosa y consiste en cadenas cortas de polisacáridos diferentes como la xilosa, manosa, arabinosa y glucosa que están unidas por enlaces β-(1,4)-y/o β-(1,3)-glucosidos. La lignina se une covalentemente a la celulosa y la hemicelulosa, lo que otorga propiedades de durabilidad a la lignocelulosa(Manmai et al., 2020). El NaOH es un agente reductor que tiene un efecto nucleofílico debido a un par de electrones libres en su grupo hidróxido (-OH), el pretratamiento con NaOH provoca la ruptura de los enlaces de las moléculas de ésteres entre la hemicelulosa y la lignina, esto da lugar a la solubilización de fragmentos de lignina y hemicelulosa dejando la celulosa expuesta. Esta modificación con NaOH puede generar más sitios activos (grupos funcionales oxigenados) que el KOH, la activación de biomasa con NaOH ha reportado un incremento del contenido de oxígeno en la superficie de los materiales (aprox. 33%) y del área específica de superficie (3 a 4

veces), recuperación significativa. Lo que hace del NaOH se considera un enfoque económicamente viable (Hamid et al., 2022; Islam et al., 2015, 2017).

Las reacciones principales de residuos lignocelulósicos en presencia de H_3PO_4 a temperaturas elevadas son la deshidratación y la formación de fosfatos condensados. Los ácidos fosfórico o polifosfórico pueden reaccionar con el precursor carbonoso para formar ésteres de fosfato o polifosfato. El ácido fosfórico cataliza la hidrólisis de los enlaces glicosídicos en la hemicelulosa y la celulosa, y también rompe los enlaces aril éter en la lignina, a bajas temperaturas. A medida que aumenta la temperatura, las especies orgánicas se forman tras la hidrólisis de los biopolímeros. Se puede combinar con especies de fósforo para formar enlaces fosfato. Dichos enlaces sirven para reticular y conectar los fragmentos de biopolímeros, uniendo efectivamente la materia volátil al producto de carbono y, por lo tanto, generando un aumento neto en el rendimiento de carbono durante la pirólisis. Los grupos superficiales muy ácidos en carbonos que contienen fósforo pueden estar relacionados con polifosfatos unidos al carbono mediante enlaces P-O-C. Se sabe que, en cualquier ácido fosfórico condensado, hay un átomo de hidrógeno fuertemente ácido ($pK < 2$) por cada átomo de fósforo. Además, los ácidos fosfóricos en cadena tienen un átomo de hidrógeno débilmente ácido ($pK = 6-9$) en cada uno de los extremos de la cadena. Se ha informado de un aumento progresivo de la estabilidad de las polifosfatos con un número creciente de unidades tetraédricas $[PO_4]$. Una explicación adicional de la estabilidad química puede ser la unión química a la superficie del carbono y el impedimento estérico en el espacio poroso (Hosseinzai et al., 2022; Puziy et al., 2005).

1.4. Tratamientos alternativos

Para mejorar la eficiencia en la eliminación de algunos contaminantes biorecalcitrantes, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) convencionales requieren apoyo y tecnologías adicionales para reducir aún más el riesgo de transferir estas sustancias al medio ambiente acuático. Además, las actuales y progresivas regulaciones ambientales entorno a los microcontaminantes farmacéuticos y su potencial riesgo a la salud pública son de interés actual. Por ejemplo, la Comisión Europea actualizó La lista de Vigilancia de la Directiva

Marco del Agua, para obtener más datos de seguimiento en toda la región, con el objetivo final de regular mejor los contaminantes prioritarios en el medioambiente acuático (Bijlsma et al., 2021). Además, considerando a los efluentes de las PTAR convencionales como la principal fuente de contaminación por fármacos en concentraciones relativamente altas, que con frecuencia superan $1 \mu\text{g L}^{-1}$, se sugiere la necesidad de mejorar el tratamiento aplicado a las PTAR convencionales, empleando procesos de tratamiento terciarios avanzados adicionales como se describe a continuación.

1.4.1. Procesos Avanzados de Oxidación - PAOs

Los PAOs también se pueden emplear como procesos terciarios de tratamiento para eliminar los contaminantes emergentes. Estos procesos son métodos químicos, electroquímicos o fotoquímicos, que generan in-situ formas reactivas de oxígeno (FROs), principalmente radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con alto poder oxidante, ($E, (\text{pH } 7.0) = +2.31 \text{ V vs. NHE}$) que favorecen la degradación de compuestos orgánicos, mediante diferentes reacciones (Alessandretti et al., 2021). Los procesos químicos fotoinducidos, como el foto-Fenton, la fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis, dependen de la radiación ultravioleta o visible y del uso de oxidantes, como el peróxido de hidrógeno o catalizadores a base de dióxido titanio u óxidos de hierro para generar FROs (Meijide et al., 2022).

La fotocatalisis heterogénea se caracteriza por la utilización de un material semiconductor como el TiO_2 , que al ser iluminado por luz UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$), induce una separación de carga o formación de pares electrón/hueco como resultado de la transferencia de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción; tanto los electrones como los huecos fotodegradados pueden migrar a la superficie del TiO_2 para participar en reacciones redox, que finalmente generan FROs como los radicales $\cdot\text{OH}$ y el radical anión superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) y el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) (Mohamed y Bahnemann, 2012; Ochiai y Fujishima, 2012; Rengifo-Herrera et al., 2022a; Serpone y Emeline, 2012).

El TiO_2 , es el material más extensamente utilizado como fotocatalizador, ya que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un

amplio rango de pH, es relativamente económico, fotoestable y simple de obtener. Sin embargo, las tecnologías basadas en este material presentan algunas limitaciones:

- La alta velocidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas y se traduce en la baja concentración de FROs generados.
- La necesidad de utilizar fuentes de iluminación artificiales, debido a la baja proporción de radiación UV en la luz solar que llega a la superficie del planeta (aproximadamente 4 – 7%).
- el TiO_2 no puede absorber longitudes de onda más abundantes en la superficie de la tierra, como la luz visible.
- El pequeño tamaño de partícula que dificulta su posterior separación de efluentes líquidos.

Con el objetivo de incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco minimizando su recombinación y extender el espectro de absorción hacia el visible, se ha estudiado la modificación del semiconductor, a través de diferentes estrategias. como la adición de polioxometalatos (Rengifo-Herrera et al., 2014, 2016a) y el dopaje con nitrógeno, el cual ha experimentado un enorme crecimiento en los últimos años (Asahi et al., 2014; Rengifo-Herrera et al., 2022b). El dopaje con nitrógeno ha mostrado un gran potencial en la obtención de materiales de TiO_2 con absorción de luz visible y una importante actividad fotocatalítica. Del mismo modo, se ha explorado la adición de heteropoliácidos tipo Keggin como el ácido tungstofosfórico (TPA) y tungstosilícico (TSA) al TiO_2 obteniéndose materiales con alta actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes (naranja de metilo y verde de malaquita) y fenoles clorados (4-clorofenol) disueltos en agua (Blanco y Pizzio, 2011; Rengifo-Herrera et al., 2011, 2014, 2016a).

Estas investigaciones determinaron que estos materiales modificados con ácido tungstofosfórico y tungstosilícico presentan absorción de luz visible debido a la formación de complejos superficiales entre los aniones Keggin del TPA y TSA con la superficie del TiO_2 .

En la práctica, una de las desventajas de usar este semiconductor es la separación de las partículas o los agregados de TiO_2 (las cuales generalmente son nanométricos o micrométricos respectivamente) del efluente tratado, limitando su aplicación a escala piloto (Y. Tao et al., 2006). Para superar este inconveniente, se lo puede depositar sobre un soporte, el cual permitiría conservar una alta área de superficie específica del material y catalíticamente activa (O'Shea et al., 1999). Se han utilizado diversos sustratos como soporte del TiO_2 para la degradación fotocatalítica de contaminantes disueltos en agua. Entre los más empleados se encuentra el vidrio en forma de malla, tela de lana o esferas, membranas celulósicas, arcillas, membranas cerámicas, zeolitas (Gomez et al., 2013) y carbón activado, entre los más comunes.

1.4.2. Materiales Híbridos

La implementación de materiales híbridos que implican el uso de procesos de tratamientos simultáneos tiene el propósito de minimizar las desventajas de los tratamientos individuales al mismo tiempo que mejora la eficiencia de eliminación del contaminante.

Tabla 1-3 muestra las ventajas y desventajas de las tecnologías de adsorción y fotocatalíticas.

Tabla 1-3. Ventajas y desventajas de las tecnologías de adsorción y fotocatalíticas

Proceso (característica)	Ventajas	Desventajas
Fotocatálisis Heterogénea	Estabilidad del fotocatalizador en fase acuosa, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , etc.	Recombinación rápida del par electrón-hueco fotogenerados
	Alta actividad	Respuesta de luz visible limitada.
	Recuperación y reciclabilidad razonable del fotocatalizador.	
	Bajo costo, fácil de operar y completamente	destruye la

	estructura química de contaminantes orgánicos	de concentración.
	Destrucción de estructuras químicas de contaminantes orgánicos usando semiconductores y luz.	En algunos casos los subproductos de degradación carecen de estudios en cuanto a la estructura química y su toxicidad.
Adsorción	Un proceso de alta efectividad con cinética rápida.	Métodos no destructivos y no selectivos.
	Buena capacidad para separar una amplia gama de contaminantes (metales pesados y contaminantes orgánicos).	El costo de la regeneración es alto y resulta en pérdida de material.
	Adaptable a multitud de formatos de tratamiento con un equipamiento sencillo.	El proceso de tratamiento se puede variar con diferentes valores de pH.
	Buena calidad del efluente tratado.	Se requiere un proceso adicional para el adsorbente después del tratamiento de aguas, por ejemplo, incineración o regeneración.
		Técnica no destructiva mediante el uso de un material sólido para eliminar los contaminantes del medio acuoso.

*Adaptado de (Phoon et al., 2020).

Recientemente se ha demostrado que el uso de materiales híbridos (materiales compuestos de carbón activado obtenidos de residuos lignocelulósicos y semiconductores como TiO_2) son ventajosos para aplicaciones en fotocatalisis

(Fazal et al., 2020; L. Lu et al., 2019; Moreno-Valencia et al., 2017; Silvestri et al., 2019, 2020; H. Y. Zhang et al., 2015). El carbón activado es el producto de la pirolisis o gasificación de material lignocelulósico, al ser un material rico en carbono (un material con alta conductividad eléctrica) puede capturar o almacenar los electrones fotogenerados en la capa de conducción del TiO₂ con lo que se mejora la eficiencia del proceso fotocatalítico. Se ha sugerido que es posible disminuir la recombinación de pares electrón-hueco que ocurre en la fotocatalisis, porque pueden actuar como sumideros de los electrones fotogenerados (aceptor de electrones) y así favorecer la producción de los agentes oxidantes (Castilla-Caballero et al., 2023). Los materiales híbridos permiten un transporte de masa mejorado al aumentar la superficie de contacto del fotocatalizador, generando un efecto simultáneo de adsorción/fotodegradación. Por otro lado, la modificación al TiO₂ con ácido tungstofosfórico (TPA) favorecería la absorción de la luz en el rango visible. De forma sinérgica la fotogeneración de ROS en carbones activados con composición química variada en grupos funcionales con grandes cantidades de oxígeno quimisorbido en la superficie presentan bajo irradiación con luz UV o luz solar simulada un importante potencial para la degradación de contaminantes orgánicos (Bandosz & Ania, 2018). Como consecuencia se espera un efecto sinérgico semiconductor-soporte que puede generar un efecto de auto limpieza del material híbrido a tiempos prolongados de tratamiento lo que incrementaría la eficiencia del tratamiento y el número de ciclos de reuso, además de permitir una degradación del contaminante en vez de solamente una transferencia de este de una fase a otra.

1.5. Fenómenos fotofísicos involucrados en la formación de estados excitados y procesos fotoquímicos en la generación de especies reactivas de oxígeno sobre compuestos orgánicos.

La luz, debido a su carácter dual, puede describirse igualmente como una onda electromagnética oscilante (formada por campos eléctricos y magnéticos) y como partículas (fotones). La energía de los fotones irradiados en el visible y ultravioleta (200 a 700 nm) está en el rango de 2 a 6 eV, que es comparable con la energía de los enlaces químicos de algunas moléculas. Un ejemplo simplificado de lo anterior puede observarse cuando se usa luz monocromática, es decir, un flujo de fotones

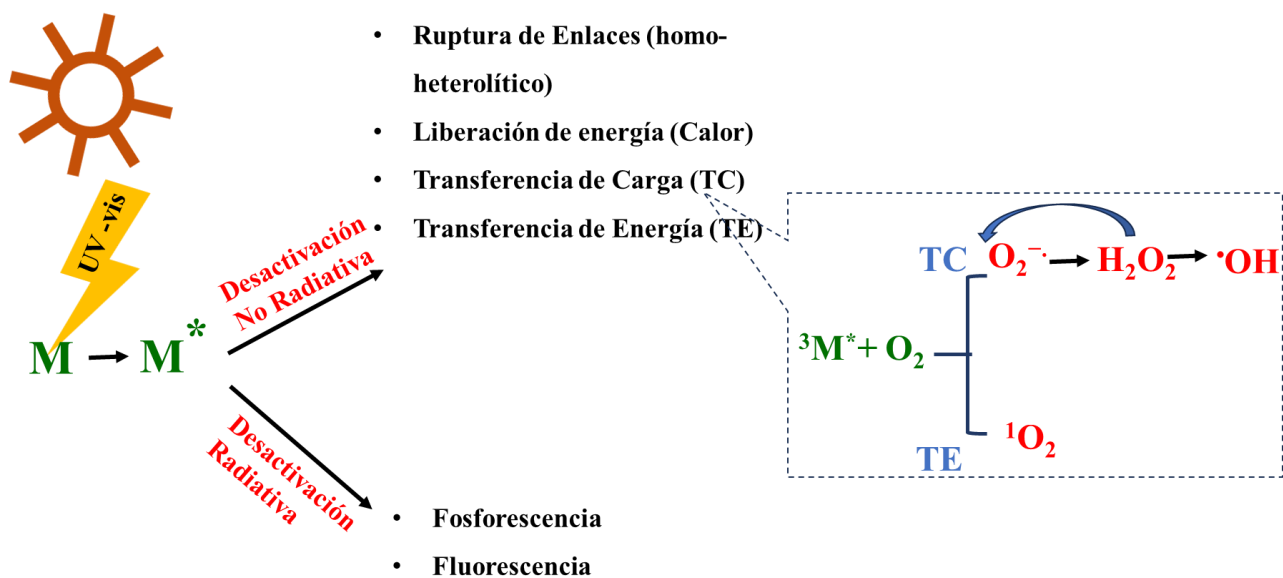
con la misma energía y en contacto con una molécula, pueden ocurrir fenómenos de absorción de esta energía, involucrando la formación de estados excitados (transición entre estados basal (i) y excitado (f) de la molécula absorbente de luz), es decir, la energía del fotón absorbido ($h\nu$) es igual a la diferencia entre las energías de los estados ($E_f - E_i$). Cuando un electrón es excitado en la dirección de giro opuesta al electrón el estado basal, se conocen como estados simples (singlete en inglés). Sin embargo, algunas veces la dirección del giro de un electrón excitado puede ser invertida, cuando esto sucede, el electrón es asignado a un nuevo orbital de menor energía, lo que se conoce como un estado triplete excitado ($^3M^*$). Una molécula por absorción de un fotón también puede formar estados excitados triplete, lo que aumenta la probabilidad de utilización de al menos parte de la energía del fotón absorbido en procesos que puedan modificar las propiedades químicas de la molécula o de otras moléculas, iniciando reacciones de oxidación fotosensibilizada (Kozinska et al., 2012).

En el Esquema 1-1 se describe el mecanismo de fotoexcitación de interés en este trabajo, inicialmente la interacción entre las moléculas (M) y la luz ($h\nu$) puede promover la absorción de un fotón, lo que significa la excitación de la molécula y la absorción del exceso de energía. El estado excitado no es permanente, por lo que pueden ocurrir diferentes mecanismos en los cuales la molécula desactiva o disipa la energía absorbida, estos pueden ser entre otros: la desactivación radiativa, es decir, mecanismos de fluorescencia o fosforescencia y la desactivación no radiativa, en los que se encuentra mecanismos como escisión o rotura de enlaces homolíticos, o heterolíticos, liberación de energía en forma de calor (proceso de extinción), transferencia de energía y transferencia de carga hacia otra molécula. El caso de estudio que nos interesa la presencia de oxígeno molecular inicia procesos de fotogeneración de especies reactivas de oxígeno (FROs) por dos rutas:

Ruta 1 – Transferencia de carga (TC): el estado excitado triplete induce la transferencia de electrones al oxígeno molecular promoviendo la generación de anión superóxido, también se pueden generar radicales hidroxilo por descomposición del peróxido de hidrógeno que comúnmente se forma por dismutación del superóxido. La formación de radicales hidroxilo también podría ocurrir como resultado de la reducción de un electrón del H_2O_2 por el estado

excitado triplete de la molécula fotosensibilizada o su radical aniónico (Kozinska et al., 2012).

Ruta 2 – Transferencia de energía (TE): la transferencia de energía se produce entre el oxígeno molecular en estado fundamental y la molécula en estado excitado triplete, lo que da como resultado la generación de dioxígeno excitado singulete (Kozinska et al., 2012).



Esquema 1-1. Mecanismos de fotooxidación y formación de especies reactivas de oxígeno

1.6. Efectos de las especies reactivas de oxígeno – FROS.

Las especies altamente reactivas como $\cdot OH$ y $\cdot O_2$, promueven la oxidación de diferentes tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El radical hidroxilo ($\cdot OH$), tiene una naturaleza no selectiva, altamente oxidante ($E^\circ = +2.80$ V). Las constantes de velocidad de reacción de segundo orden para este oxidante con numerosos compuestos orgánicos evaluados se acercan al orden de ($10^7 - 10^{10} M^{-1} s^{-1}$), puede oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos, incluidos los colorantes que tiene una estructura compleja y estable. Durante la fotocatalisis, tanto el radical superóxido como el hidroxilo son importantes y se complementan entre sí, el radical superóxido puede oxidar los contaminantes orgánicos

directamente o sufrir más reacciones para formar el radical hidroxilo. La degradación de los compuestos orgánicos por el radical hidroxilo puede ser a través de la extracción de hidrógeno, el ataque electrofílico o la transferencia de electrones. Sin embargo, la extracción de hidrógeno se ha destacado como la ruta más común para la degradación de compuestos orgánicos. Durante la abstracción de hidrógeno, el hidrógeno se elimina del compuesto orgánico para formar un radical orgánico como se muestra en la ecuación (1-1). La reacción posterior con el oxígeno transforma el radical orgánico en radical peroxilo. Estos radicales peroxilo sufren una serie de reacciones térmicas de degradación oxidativa, que conducen a la mineralización completa del compuesto orgánico a dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas (Ec. 1-2). La adición electrófila es otro mecanismo propuesto mediante el cual el radical hidroxilo se agrega al sistema π del compuesto orgánico para formar el radical orgánico (Ec. 1-3). En los casos en que la extracción de hidrógeno o la adición electrófila son desfavorables debido a la sustitución múltiple de halógenos o al impedimento estérico, la transferencia de electrones es una ruta posible para iniciar la degradación del compuesto orgánico. El radical hidroxilo es reducido a iones de hidróxido por el compuesto orgánico mientras se forma el radical orgánico (Ec. 1-4). A partir de entonces, el radical orgánico sufre las transformaciones representadas en la ecuación. (1-2). Además del ataque de los radicales sobre los compuestos orgánicos, la reducción directa por los electrones de la banda de conducción (Ec. (1-3)) y la oxidación por los agujeros de la banda de valencia se ha informado como otras rutas posibles a través de las cuales se inicia la degradación de contaminantes orgánicos como los colorantes durante la fotocatalisis de semiconductores (Kanakaraju et al., 2018; Mamba y Mishra, 2016).



Minimizar la recombinación es el objetivo final en cualquier aplicación fotocatalítica que conduce a la formación eficiente de especies radicales y un mayor

rendimiento fotocatalítico. Las tasas más altas de recombinación dan como resultado la pérdida de las especies reactivas responsables de la formación de las especies radicales, lo que reduce considerablemente la actividad fotocatalítica. Como proceso de superficie, la fotocatalisis de semiconductores requiere que tanto el donante como el aceptor de electrones estén en contacto con el fotocatalizador. El contacto íntimo entre el fotocatalizador y el donante/aceptor de electrones asegura una transferencia de carga eficiente y minimiza la recombinación (Mamba y Mishra, 2016).

1.7. Antecedentes de la tesis

El principal objetivo de este trabajo fue sintetizar y evaluar un grupo de materiales híbridos basado en semiconductores soportados en un carbón activado en el que se evaluaron; la capacidad de adsorción, los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos heterogéneos impulsados por luz UV, Visible y solar simulada para la adsorción-fotodegradación simultánea de los fármacos diclofenaco e ibuprofeno. Hasta la fecha algunos trabajos reportados enfocados en la síntesis de materiales híbridos carbón activado:semiconductor para la degradación de fármacos se muestran en la Tabla 1-4.

Tabla 1-4. Antecedentes de materiales compuestos y/o híbridos basados en carbón activado de residuos lignocelulósicos como soporte de semiconductores como TiO₂ y g-C₃N₄

Material híbrido – método de síntesis	Degradación	Referencia
TiO ₂ /carbón activado –Hidrolisis	Naranja de metilo	(L. Lu et al., 2019)
TiO ₂ /pBC – sol-gel	Sulfametoxazol	(H. Zhang et al., 2017)
TiO ₂ /carbón activado – Impregnación/ Pirolisis	Azul de metileno	(Silvestri et al., 2020)
TiO ₂ /AC – Impregnación	Ibuprofeno	(Gu et al., 2019)
Carbón activado/TiO ₂ – sol-gel	Sulfametoxazol	(J. R. Kim y Kan, 2016)
Carbón activado/ TiO ₂ - Hidrotermal	Balofloxacina	(C. L. Wang et al., 2016)
Carbón activado/TiO ₂ – sol-gel	Naranja de metilo	(Pang et al., 2020)

	Enrofloxacin	
Carbón activado/TiO ₂ - Impregnación	Diclofenaco	(Gar Alalm et al., 2016a)
Carbón activado/TiO ₂ dopado con N - hidrotérmico	Ibuprofeno	(El-Sheikh et al., 2017)
Carbón activado magnético/TiO ₂ codopado F-N – sol gel	Ácido salicílico	(Ma et al., 2017)
Hydrochar/TiO ₂ - hidrotérmico	Azul de metileno	(Donar et al., 2018)
AC/TiO ₂ – sol gel	Azul de metileno	(Dalto et al., 2021)
Biochar/TiO ₂ – sol gel	Safranina	(Cai et al., 2018)
TiO ₂ /bio-char – sol gel	Azul de metileno	(Zhai et al., 2019)
PAC/TiO ₂	Carbamazepine, diclofenaco	(Ziegmann y Frimmel, 2010)
ACF/TiO ₂ – Impregnación	Diclofenaco	(Moreno-Valencia et al., 2017)
AC/TiO ₂ – Impregnación	Amoxicilina, ampicilina	(Gar Alalm et al., 2016b)
TiO ₂ /BC – sol gel	Brilliant Blue KN-R	(S. Zhang y Lu, 2018)
TiO ₂ /BC – sol gel, mezcla, mecánica	Acid Orange 7	(Silvestri et al., 2019)
TiO ₂ /BC – solvotérmico	Acetaminofen	(Peñas-Garzón et al., 2019)
TiO ₂ /BC – Ultrasonido e impregnación húmeda	Fenol	(Lisowski et al., 2018)
TiO ₂ /BC – Ultrasonido	Fenol	(Lisowski et al., 2017)
TiO ₂ /BC – Calcificación	Azul de metileno	(Khataee et al., 2017)
TiO ₂ /BC – precipitación húmeda	Agua residual textil simulada	(Fazal et al., 2020)
BC@g-C ₃ N ₄ – Policondensación térmica	Azul de metileno	(Pi et al., 2015)
g-C ₃ N ₄ -C – Crecimiento conjunto in-situ	Mercaptobenzotiazol	(Z. Zhu et al., 2018)

En general el efecto de la luz sobre el carbón activado puede impulsar tres rutas de generación de ROS: i.) Los radicales libres ambientalmente persistentes (EPFR por sus siglas en inglés) del carbón activado pueden reaccionar con el O₂ para inducir radicales ·OH, ii.) el carbón activado puede fomentar la activación de agentes oxidantes como el H₂O₂ o persulfato para inducir radicales ·OH o SO₄^{·-}, respectivamente, y iii) la capacidad de intercambio de electrones (CIE) del carbón activado favorece el efecto fotocatalítico de los semiconductores soportados en el carbón activado. Por lo anterior, el desarrollo de materiales híbridos basados en carbón activado y semiconductores, evidencian un excelente comportamiento fotocatalítico y de adsorción con potenciales aplicaciones medioambientales.

1.8. Estructura de la Tesis

El trabajo de tesis está dividido en tres partes. La primera parte (Capítulo 3 – Capítulo 4) plantean la evaluación y determinación de las condiciones óptimas de síntesis y posterior caracterización de carbones activado, obtenidos por activación química mediante NaOH y H₃PO₄ usando cáscaras de semillas de girasol provenientes de la industria aceitera como precursor. Las condiciones óptimas de generación de materiales mesoporosos (relación agente activante: CSG, temperatura de carbonización) fueron estudiadas mediante un diseño estadístico de superficie de respuesta (MSR), los materiales resultantes se evaluaron en la remoción de diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB) disueltos en agua. Finalmente, el capítulo 4 describe las condiciones óptimas de operación del proceso de adsorción (pH, concentración inicial de fármaco, dosis de carbón activado y temperatura) y el análisis termodinámico para cada uno de los fármacos evaluados, la optimización del proceso de adsorción en muestras de agua natural (agua subterránea) evaluada mediante diseños experimentales de tipo factorial. Finalmente, se analizó el efecto en la adsorción de los fármacos por la presencia de los iones (NO₃⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻) los cuales se encuentran naturalmente en el agua subterránea.

La segunda parte (Capítulo 5 – Capítulo 6), estudia el comportamiento como fotosensibilizador del carbón activado, así como el efecto fotocatalítico individual de (TiO₂-TPA y g-C₃N₄) mediante irradiación a diferentes longitudes de onda ($\lambda > 320$ nm, ($\lambda > 450$ nm y $\lambda > 550$ nm) en la degradación de los fármacos DI e IB. Se

incluye también las caracterizaciones multi-técnica de los materiales preparados que incluyen XPS, EPR, SEM, TGA y titulación potenciométrica. El capítulo 6, se centra en la preparación de materiales compuestos (carbón activado-TiO₂-TPA) mediante dos rutas de síntesis: en primer lugar, mediante el método sol-gel busca una integración del semiconductor y el soporte obtenido a partir de CSG, recubriendo de este con el precursor de TiO₂ a partir de la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio, modificado con ácido tungstofosfórico, un heteropoliácido tipo Keggin. Por otra parte, se usará el método ultrasonido, empleando TiO₂-TPA y carbón activado preformados a diferentes relaciones peso a peso. Los materiales compuestos serán caracterizados por multi-técnicas que incluyen XPS, DRS, DRX, TGA-FTIR, SEM ATR-FTIR, RAMAN y BET. Se evaluarán la adsorción y fotodegradación bajo diferentes fuentes de irradiación de los fármacos.

2. Metodología experimental

La caracterización fisicoquímica tanto de los carbones activados derivados de cáscara de semilla de girasol (CA-CSG) como de los fotocatalizadores modificados (TiO_2 -TPA, $g\text{-C}_3\text{N}_4$) fue realizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), en un equipo Kratos Axis Ultra Analyzer (Japón) con monocromador $\text{AlK}\alpha$ y neutralizador de carga, espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) en un equipo Perkin-Elmer (USA) equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRIFT) y unode reflectancia total atenuada (FT-IR-ATR) en un equipo Perkin-Elmer (USA), termogravimetría acoplada a espectroscopia de infrarojo (TGA-FT-IR), la cual consiste en una termobalanza TA Instruments, modelo Q50 acoplado con un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet is10, con un detector DTGS y una ventana de KBr, potencial cero de carga (PZC) en un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS, microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS) en un equipo Phillips 505 y acoplado a un detector EDAX 9100, titulación potenciométrica usando un equipo Metrohm 794 Basic Titrino (Switzerland), adsorción-desorción de N_2 en un equipo Micromeritics ASAP 2010 (USA), espectroscopia de resonancia espín electrónico (ESR) usando un EMX micro 6/1 Bruker ESR equipado con un resonador de cavidad Bruker Super High QE, difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips PW 1732 equipado con una fuente (20 mA and 40 kV), un filtro de níquel y escaneando en ángulos comprendidos entre 5 y 60° de 2θ a una velocidad de barrido de 1° por minuto, espectroscopia Raman en un equipo Raman Horiba Jobin-Yvon T 64000 con un láser de Ar^+ a 514.5 y 488 nm, análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA) usando el equipo Shimadzu DT-50 thermal analyzer (Japan), microtomografía de rayos -X (Bruker Skyscan 1173, es fuente-muestra-detector y la muestra es quien rota durante el escaneo. En este tipo de configuración la resolución espacial varía según la posición de la muestra, siendo la máxima resolución del orden de los 6 micrones). Por otro lado, se realizaron

análisis químico elemental de carbono, hidrogeno y nitrógeno (CHON) usando un equipo CHN628 equipado con modulo TruSpec Micro Oxygen LECO® (USA), análisis próximo (ASTM-D1762) isotermas de adsorción de (DI, IB y MB) además de análisis termodinámicos y cinéticos para las diferentes moléculas de interés. La cuantificación y seguimiento de la capacidad de adsorción y fotodegradación de ambos fármacos fue evaluada mediante cromatografía líquida (HPLC y UHPLC), Se usó HPLC (LC20AT-Shimadzu) y un UHPLC (Ultimate 3000) equipados con detector UV-Vis.

2.1. Preparación y caracterización del material - CSG

Una muestra de 100 g de semillas obtenidas en un mercado local se trituró usando un molino eléctrico, posteriormente el material fue lavado con agua desionizada para eliminar impurezas y secado en un horno a 100 °C durante 12 horas para desecar la muestra. Las muestras trituradas se tamizaron usando un tamiz ASTM tamaño # 40 - 170 para producir un tamaño de partícula entre 0,42 y 0,09 mm. El material resultante denominado cáscara de semilla de girasol - CSG, se pesó y caracterizó por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termogravimétrico diferencial (DTG). También se determinaron los porcentajes de humedad (ASTM D 4442-92), ceniza (ASTM D 1102-84 R01) y materia volátil (ASTM E 897-8). Finalmente, se determinó el análisis ultimo o análisis elemental de la materia prima en términos de carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno, además de la composición bioquímica (Hemicelulosa, celulosa y lignina) (Alvear-Daza et al., 2021, 2022).

2.2. Preparación del carbón activado

La síntesis de carbón activado (BC) por activación química del material (cáscaras de semillas de girasol - CSG), se realizó utilizando H_3PO_4 y NaOH como agentes activantes, evaluando la influencia del (tipo) de agente activante, relación (material precursor-agente) activante y la temperatura de carbonización sobre las propiedades fisicoquímicas y texturales.

2.2.1. Activación ácida / básica (H₃PO₄ /NaOH)

El carbón activado fue preparado a partir de CSG (10-20 g) usando una solución de H₃PO₄ (Merck) al 85% (p/p) y perlas de NaOH (Merck) al 97% (p/p), como agentes activantes a una concentración específica de impregnación entre 20–80% p/p. Entre 10 - 20 g de CSG fueron adicionados a 100 mL de una solución de agente activante y calentados a 75 °C y 50 °C, respectivamente durante 1 hora. La mezcla se agitó continuamente en un Erlenmeyer usando una plancha de agitación, a 350 rpm durante el proceso de impregnación. Luego las muestras se filtraron y secaron en un horno a 100 °C durante 12 horas. Finalmente, se obtuvieron tres tipos de muestras para realizar la carbonización: la cáscara de semilla de girasol triturada sin impregnación y la CSG impregnada con H₃PO₄ y NaOH en diferentes concentraciones (CSG_{N%}, CSG_{H%}), las que se almacenaron en desecador hasta su posterior tratamiento térmico (Alvear-Daza et al., 2022).

2.2.2. Tratamiento térmico

100 g de cada muestra impregnada a diferentes concentraciones de agente activante (H₃PO₄, NaOH) se carbonizaron a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C durante 1 h (velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹) en atmósfera de nitrógeno, utilizando un horno eléctrico Estigia® (Argentina). Las muestras se enfriaron bajo un flujo de nitrógeno y luego se lavaron con agua destilada caliente para eliminar el exceso de agente activador. Además, las muestras activadas por NaOH fueron lavadas con una solución de HCl (0,1 mol L⁻¹), seguidas de lavados con agua destilada caliente hasta que el efluente alcanzó un pH de ~ 6,5. Por último, el material resultante se secó a 100 °C durante 24 h y se almacenó en un desecador. Los materiales se etiquetaron como BC-T-Y_{H,N}, donde T representa la temperatura de carbonización e Y_{H,N} la concentración de agente activador (Y_H: H₃PO₄, Y_N: NaOH). Para determinar el rendimiento de los carbones activados sintetizados se usó la ecuación 2-1 (Alvear-Daza et al., 2021, 2022).

$$Y(\text{wt. \%}) = \frac{M_{SBC}}{M_{PCSG}} \times 100 \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde,

M_{BC} : es la masa seca del carbón activado (BC-T- $Y_{H,N}$) en gramos

M_{PCSG} : es la masa del polvo de cáscara de semilla de girasol (material precursor)

2.3. Síntesis de fotocatalizadores y materiales híbridos (carbón activado:fotocatalizadores).

2.3.1. Preparación de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con ácido tungstofosfórico (TiO₂-TPA).

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Rengifo-Herrera et al., 2016. El isopropóxido de titanio (26,7 g) se mezcló con etanol absoluto (186,6 g) y se agitó durante 10 minutos bajo atmósfera de N₂ a temperatura ambiente para obtener una solución homogénea. Luego, 0,33 mL de HCl 0,28 M se adicionaron lentamente a la mezcla anterior para catalizar la reacción sol-gel dejando reposar durante 3 h. Después de eso, se agregó una solución de agua-alcohol-urea (la urea actuará como agente formador de poros) en proporción 1:5:1 a la solución hidrolizada, junto con una solución de etanol conteniendo una cantidad determinada de ácido tungstofosfórico (TPA, H₃PW₁₂O₄₀.23H₂O) para alcanzar una proporción del 30% (p/p) del heteropoliácido en el material híbrido. Esta relación de TiO₂-TPA ya ha sido previamente reportada por nuestro grupo de investigación como aquella que presenta una alta actividad fotocatalítica (Rengifo-Herrera et al., 2016b). El gel se secó en un vaso de precipitados a temperatura ambiente. Los sólidos fueron molidos y lavados con agua destilada tres veces durante 24 horas c/u para eliminar la urea, en un sistema con agitación continua. Finalmente, los sólidos se trataron térmicamente a 500°C durante 2 h (Rengifo-Herrera et al., 2016b).

2.3.2. Preparación de nitruro de carbono grafítico g-C₃N₄

El g-C₃N₄ se preparó mediante descomposición térmica de la urea. 4 g de urea se colocaron en un crisol de cerámica y se sometieron a tratamiento térmico en horno hasta alcanzar 500 °C, con una rampa de 2 °C min⁻¹ durante 2 horas en atmosfera enriquecida de nitrógeno. Después del tratamiento térmico, se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente.

2.3.3. Preparación del material híbrido carbón activado/TiO₂-TPA

Estos materiales fueron preparados siguiendo dos metodologías diferentes: (a) sol-gel y (b) ultrasonido. Los resultados teóricos de preparación para el material híbrido fueron confirmados por calcinación a 600°C durante 8 hr.

2.3.3.1. Síntesis sol-gel de materiales híbridos carbón activado/TiO₂

Se siguió la síntesis sol-gel del TiO₂-TPA mediante la metodología descrita en el ítem 2.3.1, hasta obtener una solución hidrolizada en agitación durante 1 hora. Después, fueron adicionados diferentes relaciones peso a peso de carbón activado (TiO₂-TPA:BC) (1:2, 1:1, 1:0.8, 1:0.7, 1:0.6, 1:0.5). Los geles se secaron a temperatura ambiente en un vaso de precipitados, los sólidos se lavaron con agua destilada durante tres períodos de 24 h. Finalmente, los sólidos se trataron térmicamente a 500 °C durante 2 h en atmosfera de N₂. La muestra se denominará TiO₂-TPA-BC-(S 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

2.3.3.2. Síntesis materiales híbridos carbón activado/TiO₂ por ultrasonido

El material híbrido sintetizado por el método ultrasonido (denominado TiO₂-TPA-BC-(U1, 2, 3, 4, 5 y 6)) se preparó con TiO₂-TPA preformado (tratado térmicamente a 500 °C durante 2 h) dispersado en 40 mL de una solución de etanol y agregando el carbón activado a diferentes relaciones peso a peso. Esta suspensión se agito durante 4 h, seguido de 30 min de tratamiento con ultrasonido, frecuencia de 40 KHz y potencia 300 W y dejando posteriormente en el horno a 60 °C durante 12 h. Finalmente, el sólido se calcinó a 500 °C durante 2 h en atmósfera de nitrógeno. Los materiales resultantes se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas tales como: determinación de superficie específica S_{BET} a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR) y difracción de rayos X (DRX).

2.3.4. Preparación del material híbrido carbón activado/g-C₃N₄

El carbón activado preformado se mezcló con urea en una relación (1:4 p/p) y se adicionaron a 20 mL de etanol al 96% (v/v). Posteriormente, la solución se llevó a baño de ultrasonido durante 30 min. Después, la suspensión se secó en horno durante 12 horas a 60 °C. Finalmente, la muestra se trató térmicamente a 500 °C durante 2 hora en atmosfera de N₂.

2.4. Caracterización de los materiales

2.4.1. Caracterización del carbón activado

Los diferentes materiales carbonosos, se caracterizaron mediante las técnicas SEM-EDS, TGA-DTG, adsorción-desorción de N₂, PZ, titulación potenciométrica, FT-IR, ATR-FT-IR, EPR y XPS.

2.4.2. Caracterización de los fotocatalizadores

El material modificado TiO₂-TPA, se caracterizó a través de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), SEM-EDS, adsorción-desorción de N₂, DRX y ATR-FT-IR.

Los materiales híbridos (BC-fotocatalizadores), se caracterizaron mediante las técnicas de microtomografías SEM-EDS, BET, XPS, TG, ICP, Raman, DRX y EPR.

2.5. Evaluación de los materiales

2.5.1. Evaluación de la capacidad de adsorción del carbón activado

Inicialmente, se utilizó azul de metileno (MB) para determinar la máxima capacidad de adsorción de todos los BC sintetizados siguiendo métodos estándar (JISK 1470/1991). Se prepararon experimentos por lotes utilizando diferentes concentraciones de MB de 10 a 1000 mg L⁻¹. La adsorción de diclofenaco e ibuprofeno se llevó a cabo para los BC con la mayor capacidad de adsorción de MB determinada a partir del modelo estadístico y utilizando concentraciones iniciales

de 0,5 a 1000 mg L⁻¹ para DI y de 0,5 a 200 mg L⁻¹ para IB. En todos los experimentos se utilizaron 10 mg de adsorbente por 10 mL de solución con agitación a 40 rpm durante 24 h a temperatura ambiente (unos 25 °C) y un pH inicial de la solución de 6,5. A continuación, se agitaron las soluciones y el sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV-vis (espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35, EE.UU.) a 645, 276 y 222 nm para MB, DI e IB, respectivamente. La capacidad de adsorción de los BC (Q_{eq} mg g⁻¹) se calculó como se muestra en la Ecuación 2-2 (Alvear-Daza et al., 2022).

$$Q_{eq}(mg\ g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{w} \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde, C_0 y C_e (mg L⁻¹) representan la concentración inicial y final en el equilibrio, respectivamente. V (L) representa el volumen de las soluciones de MB, DI e IB, y w (g) es la masa seca de los BC utilizados. Por último, los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin (Teoría en ANEXO 1) calculados mediante las ecuaciones 2-3, 2-4 y 2-5, respectivamente.

$$Q_{eq}(mg\ g^{-1}) = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Ec. 2-3}$$

$$Q_{eq}(mg\ g^{-1}) = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 2-4}$$

$$Q_{eq}(mg\ g^{-1}) = \frac{RT}{B} \times \ln(K_T C_e) \quad \text{Ec. 2-5}$$

2.5.2. Cinética de adsorción

Se extrajeron tres mililitros de muestra a intervalos de 5 minutos durante los primeros 30 minutos y, posteriormente, se tomó una muestra cada hora hasta alcanzar la concentración de equilibrio. Los experimentos se realizaron por separado para una concentración inicial de 100 mg L⁻¹ de DI, IB y MB, respectivamente, a un pH inicial de 6,5, volumen de 50 mL y una agitación de 40

rpm. Tras la filtración, la cantidad de compuesto adsorbido a diferentes tiempos (t) se determinó siguiendo la Ecuación 6 (Alvear-Daza et al., 2022).

$$q_t = \frac{((C_0 - C_t) \times V}{w} \quad \text{Ec. 2-6}$$

Donde, C_0 y C_t (mg L^{-1}) representan la concentración final e inicial de los compuestos adsorbidos en el momento (t), V (L) el volumen de la solución de MB, DI e IB, y w (g) es la masa seca de BC utilizados.

2.5.3. Test de evaluación en los efectos de parámetros: pH, concentración inicial de DI e IB, dosis de carbón activado y temperatura

Para estudiar el efecto del pH (a valores de 3,0, 6,0, 9,0 y 12,0) en la adsorción de DI e IB, se ajustó este parámetro con NaOH o HCl 1 mol L^{-1} . En este conjunto de experimentos, se utilizó 1 g L^{-1} de carbón activado y una concentración inicial de 50 mg L^{-1} de DI o IB durante 5 h. El efecto de la concentración inicial de ambos contaminantes se llevó a cabo utilizando valores de 5, 15, 25, y 50 mg L^{-1} con concentraciones iniciales de adsorbente de 1 g L^{-1} , durante 5 h, ajustando el pH inicial según los experimentos anteriores. El efecto de la concentración de carbón activado sobre la adsorción de los contaminantes se evaluó variando su concentración a 0,05, 0,25, 0,5, 0,75 y $1,0 \text{ g L}^{-1}$, ajustando el pH según los experimentos anteriores y manteniendo la temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. El efecto de la temperatura sobre la adsorción de contaminantes se evaluó a 25, 35, 45 y $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos los experimentos se realizaron por triplicado, utilizando 50 mL de muestra en agua Milli-Q ($0,056 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y agitación magnética a 250 rpm. Se usó espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), para medir la concentración de IB y DI en solución acuosa. (Alvear-Daza)

2.5.4. Estudios termodinámicos de los procesos de adsorción de DI e IB en el carbón activado

Los parámetros termodinámicos fueron determinados en la adsorción de los fármacos DI e IB sobre el carbón activado con las mejores propiedades texturales previamente seleccionado en base a los experimentos anteriormente descritos. Se

realizaron ensayos a temperaturas de 25 °C (298 K), 35 °C (308 K), 45°C (318 K) y 55 °C (328 K), concentraciones iniciales de DI e IB de 1 a 100 mg L⁻¹, y un volumen de solución de 50 mL usando agua desionizada (0.056 µS cm⁻¹), una dosis de carbón activado de 0.5 g L⁻¹, tiempo de contacto de 24 h, pH de solución de 3,0 y agitación constante a 250 rpm. La constante de equilibrio termodinámico (K_C; adimensional) fue derivada la constante de isoterma de Langmuir a partir de la forma linealizada de Lineweaver-Burk como se describe en las ecuaciones 2-7 a 2-9.

$$K_c = M_w * 55,5 * 1000 * K_L \quad \text{Ec. 2-7}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_c) \quad \text{Ec. 2-8}$$

$$\ln (K_c) = \frac{(T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ)}{RT} \quad \text{Ec. 2-9}$$

Donde, el número 55,5 es el número de moles del agua pura por litro (1000 g L⁻¹ dividido por 18 g L⁻¹, M_w es el peso molecular del adsorbato (g mol⁻¹) y el 1000x55,5xK_L es un término adimensional. ΔG°, ΔH°, ΔS° son la energía libre de Gibbs (kJ mol⁻¹), entalpia (kJ mol⁻¹) y entropía (J mol⁻¹ K⁻¹), respectivamente. R y T son la constante de los gases ideales (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) y el valor de la temperatura absoluta (K), respectivamente. ΔS° y ΔH° fueron determinados por el intercepto y la pendiente de la gráfica entre ln (K_C) y 1/T (Tran et al., 2016, 2017)

2.5.5. Evaluación de la desorción y reciclado del carbón activado

El reciclado del adsorbente se evaluó mediante cuatro ciclos de adsorción-desorción en condiciones controladas de pH, concentración inicial de IB o DI, dosificación de carbón activado y temperatura, de acuerdo con el experimento de optimización por lotes (sección 2.5) (tiempo de agitación de 1 h y agitación magnética a 250 rpm). Después de cada ciclo de adsorción, se utilizaron una solución de NaOH y dos solventes para realizar la desorción, incluyendo acetonitrilo, etanol en concentraciones de 5, 10, 15, 25 y 40 % (v/v). Los experimentos de desorción se llevaron a cabo lavando el carbón activado tres veces con la solución eluyente, seguidas de un lavado con agua desionizada y secando a 80 °C durante 24 h (Alvear-Daza).

2.5.6. Recuperación térmica del Carbón activado

La regeneración del carbón activado se llevó a cabo en un horno en atmosfera de nitrógeno. Los experimentos se realizaron para determinar la temperatura óptima de regeneración. Para esto, se pesaron aproximadamente 1 g de carbón activado previamente usado en la adsorción de los fármacos y se calcino durante 1 h a una velocidad de 5 °C min⁻¹ desde 25 °C a la temperatura designada (450 °C, 500 °C y 550 °C). la atmósfera se mantuvo durante el intervalo de calentamiento y enfriamiento. La tasa de pérdida (η) por efecto térmico fue calculada acorde a la ecuación 2-10. Li et al., 2017

$$\eta = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{Ec. 2-10}$$

Donde,

M_1 : masa de carbón activado antes de la regeneración

M_2 : masa de carbón activado después de la regeneración

2.5.7. Experimentos de degradación de IB y DI bajo irradiación de los diferentes materiales híbridos, semiconductores y carbón activado preparados

Los experimentos de irradiación se realizaron utilizando 50 mL de una solución 50 mg L⁻¹ de IB o DI que fueron adicionados a un reactor de cuarzo al cual se le agregaron ya sea el carbón activado, el TiO₂-TPA, el g-C₃N₄ o los materiales híbridos en una concentración de 1 g L⁻¹ a un pH inicial de 6,5. Posteriormente esta suspensión fue irradiada con un housing equipado con una lámpara de Xe (100 W) durante 5 h. Las longitudes de onda de irradiación modificaron utilizando filtros (New Port) que cortan a longitudes de onda por debajo de 320, 450 y 590 nm. Se extrajeron muestras de la solución a diferentes tiempos de irradiación, se filtraron utilizando una membrana de PTFE a 0,22 μ m y se midió la presencia de DI o IB en un fotoespectrómetro UV-vis a 276 y 222 nm para DI e IB respectivamente. Por otro lado, la presencia de los fármacos sobre la superficie de los materiales sólidos irradiados fue seguida a través de espectrometría de FT-IR equipado con un

aditamento de reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR). Para estos últimos análisis, se separó el sólido de la suspensión mediante centrifugación y se secó mediante un desecador al vacío durante 48 h. Posteriormente, se realizaron experimentos usando el mismo set-up previamente reportado, pero utilizando una concentración inicial de DI e IB de 2 mg L⁻¹ y evaluando la presencia de sustancias orgánicas en la solución a través de UHPLC (UltiMate 3000 Thermo Fisher) equipado con una columna C18 (20mm x 4.6 mm d.i.). La fase móvil para el DI fue una mezcla de 75 % metanol y 25 % de agua desionizada (conteniendo 1,0 % ácido acético) con un flujo de 0,8 mL min⁻¹. La longitud de onda de detección se fijó en 276 nm (Cheng et al., 2016a). La fase móvil del IB fue una mezcla de 85 % acetonitrilo y 15 % de agua Milli-Q (conteniendo 1,0 % ácido fórmico) con un flujo de 0,8 mL min⁻¹. La longitud de onda de detección se fijó en 222 nm (Liu et al., 2019) y el volumen de inyección fue de 20 µL. Luego se evaluó la presencia de DI e IB o sus productos de degradación en la superficie de los sólidos, siguiendo la metodología de extracción reportada en la sección 2.3.5. En esta ocasión, el líquido obtenido luego de los lavados y previamente filtrado fue inyectado en un UHPLC bajo las mismas condiciones.

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron utilizando una solución de DI e IB como compuesto farmacéutico objetivo. Inicialmente, se agregó una concentración de 1 g L⁻¹ de los diferentes materiales híbridos TiO₂-TPA-BC-(S) y (U) en 50 mL de solución de DI (50 mg L⁻¹) con pH inicial de 6.5 en una botella Pyrex y se mantuvieron en oscuridad bajo agitación constante durante 60 min. Después, las suspensiones se iluminaron durante 5 h utilizando el housing (Newport, EE.UU.) como fuente de luz. Este sistema fue equipado con filtro de vidrio que permite el paso de longitudes de onda mayores a 450 nm ($\lambda > 450$ nm). Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de irradiación y se evaluó el contenido de DI usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35. En una segunda etapa experimental los materiales compuestos con máximo porcentaje de degradación de DI fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de IB y DI usando un simulador solar (SUNTEST – HANUA) cuya intensidad total es de 300 Wm⁻² siguiendo el avance de la reacción por HPLC (LC20AT-Shimadzu y siguiendo las mismas condiciones de fase móvil, flujo y volumen de inyección reportadas). La lámpara del simulador solar tiene una distribución del espectro con alrededor de 0.5% de fotones emitidos en la longitud de onda 300 nm (rango UV-C), y cerca del 4,0 % entre 300 y 400 nm

(rango UV-B y UV-A), la distribución de fotones emitida desde 400 a 800 siguió el espectro solar. y las metodologías de detección descritas previamente. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Los experimentos fotocatalíticos realizados sobre los materiales híbridos (BC-g-C₃N₄ y BC-TiO₂-TPA) se realizaron empleando luz solar simulada mediante un simulador Atlas Suntest CPS+ (Atlas Material Testing Technology, Mount Prospect, IL) con lámpara de xenón equipada con un filtro (Atlas UV suntest), para simular la emisión del espectro de luz solar natural a una irradiancia de 300 Wm⁻². para esto, 50 mL de una solución de DI e IB a 2 mg L⁻¹ con un pH inicial de 6,5 se adicionó en recipientes cilíndricos de Pyrex, en agitación constante (250 rpm). Estas suspensiones, inicialmente se dejaron en agitación durante 60 min y después fueron irradiadas durante 5 h. La temperatura de los experimentos nunca fue superior a 30 °C. El seguimiento de DI e IB fue monitoreado por UHPLC a tiempos de reacción de 0, 30, 60, 150 y 300 min, además al final del tratamiento el sólido fue separado por centrifugación y posteriormente se emplearon ensayos de desorción para cada material, la solución resultante fue analizada por UHPLC.

2.6. Técnicas analíticas de caracterización e instrumentación

Una descripción detallada de las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de la superficie del BC a base de CSG con activación química (H₃PO₄ y NaOH) y los semiconductores sintetizados TiO₂-TPA y g-C₃N₄ así como, los materiales híbridos BC-semiconductores, requirió de las siguientes técnicas y metodologías de caracterización que da lugar al estudio de la composición elemental, fases cristalinas, propiedades ópticas, química de superficie, estructura y textura de los materiales, efectos de la síntesis térmica, capacidad de adsorción y propiedades de foto degradación. Fueron analizadas y determinadas por las siguientes técnicas y metodologías:

2.6.1. Análisis elemental de C, H, N, O

El análisis último fue realizado mediante espectrometría de emisión atómica por plasma en un analizador elemental modelo LECO CHNS 628 Series and TruSpec

Micro Oxygen Add-On Module. La técnica es totalmente automatizada, y se basa en la combustión completa de la muestra, en condiciones óptimas (950 a 1300 °C y atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos en gases simples (anhídrido carbónico, nitrógeno y agua). En el análisis último, el contenido de oxígeno se calculó restando la suma de los porcentajes determinados de carbono, hidrógeno y nitrógeno de 100 (Moralı et al., 2018).

2.6.2. Titulación potenciométrica con n-butilamina

La técnica de titulación potenciométrica permite determinar la fuerza ácida y el número de sitios ácidos en superficie de materiales sólidos. La técnica se basa en la diferencia de potencial entre el ambiente ácido alrededor de la membrana del electrodo, por tanto, el potencial es un indicador de las propiedades ácidas de las partículas sólidas. La titulación consiste en agregar un sólido a caracterizar en un solvente no acuoso (acetonitrilo), al que se le agrega n-butilamina como base. En primer lugar, se suspendieron 0,05 g del sólido en acetonitrilo (Merck). A continuación, la suspensión se valora con n-butilamina 0,025 N (Carlo Erba) utilizando el aparato Metrohm 794 Basic Titrino con electrodo de doble unión y se agitan durante 3 h. Esta técnica permite evaluar el número total de sitios ácidos y su fuerza ácida. El potencial inicial del electrodo (E_i) se utiliza como parámetro para indicar la fuerza ácida máxima de los sitios superficiales, y el número total de sitios ácidos presentes viene dado por el valor alcanzado por la meseta (meq/g sólido). La fuerza ácida de estos sitios puede clasificarse según la escala siguiente $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles) y $E_i < -100$ mV (sitio muy débil) (Alvear-Daza et al., 2021).

2.6.3. Difracción de rayos X - DRX

Los difractogramas obtenidos por DRX dan una información útil sobre la composición y la estructura cristalina de los materiales, Cuando los rayos X inciden sobre materiales sólidos, se dispersan por los electrones que giran alrededor del núcleo de los átomos. Estas ondas dispersas, emitidas en múltiples direcciones, interfieren entre sí. La naturaleza de la interferencia puede ser constructiva o destructiva, según la dirección y el tipo de interacción de las ondas.

La difracción es la interferencia constructiva de los rayos X dispersos (Ali et al., 2022). Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se registraron utilizando un equipo PhilipsPW 1732 con un registrador incorporado y radiación $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, y un ángulo de escaneo entre 5 y 60 ° de 2θ a una velocidad de escaneo de 1 ° por minuto (Rengifo-Herrera et al., 2016c).

2.6.1. Espectroscopia de reflectancia difusa – DRS en UV-vis

El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa se utiliza comúnmente en UV-visible, infrarrojo cercano (NIR) e infrarrojo medio (a veces denominado DRIFT o DRIFTS) para obtener información espectroscópica molecular. Un espectro de reflectancia se obtiene mediante el análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie en función de la frecuencia (generalmente en números de onda, cm^{-1}) o de la longitud de onda (normalmente en nanómetros, nm). Pueden producirse dos tipos diferentes de reflexión: reflexión regular o reflexión especular, normalmente asociada a la reflexión en superficies lisas y pulidas, como los espejos, y la reflexión difusa asociada a la reflexión desde las denominadas superficies mate u opacas texturadas como los polvos. Las muestras de interés para la espectroscopia de reflectancia difusa son, por tanto, simultáneamente dispersoras y absorbentes de radiación electromagnética (Mirabella, 1998). Los espectros de reflectancia difusa de los materiales se registraron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer UV-vis Lambda 35, utilizando una cámara de reflectancia Labsphere RSA-PE-20 con una esfera integradora de 50 mm de diámetro y un recubrimiento interno de Spectralon fija, en el rango de longitud de onda de 250-800 nm. Spectralon fue utilizado como referencia (Rengifo-Herrera et al., 2016c).

2.6.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier - FTIR

En la espectroscopia infrarroja, la energía infrarroja que cubre una gama de frecuencias se dirige a la muestra. La absorción se produce cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la de una vibración, de modo que la molécula pasa a un estado de excitación vibracional. A continuación, se detecta la pérdida de

esta frecuencia de radiación del haz tras atravesar la muestra (E. Smith y Dent, 2005). El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella molecular de la muestra. Los fotones IR tienen energía suficiente para hacer vibrar grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen. Al igual que las transiciones electrónicas, las transiciones vibracionales corresponden a energías distintas, y las moléculas absorben la radiación IR sólo a determinadas longitudes de onda y frecuencias. Los enlaces químicos vibran a frecuencias características y, cuando se exponen a la radiación IR, absorben la radiación a frecuencias que coinciden con sus modos de vibración. La medición de la frecuencia de absorción de la radiación produce un espectro que puede utilizarse para identificar grupos funcionales y compuestos (Dutta, 2017). Los espectros FTIR de la cáscara de semilla de girasol en bruto (CSG), el carbón activado generado (BC) por las dos vías de activación química (H_3PO_4 y NaOH) se registraron en el rango de $4000-550\text{ cm}^{-1}$ en un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer Frontier que emplea un instrumento DRIFT (Perkin Elmer). El número total de escaneos fue 1024 con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . La asignación de las bandas en los espectros infrarrojos estaba de acuerdo con Morali U., Baysal y Escobar C. (Baysal et al., 2018b; Escobar Caicedo et al., 2016; Morali et al., 2018). La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT), se aplica para analizar polvos y sólidos de superficie rugosa, ya que la técnica se basa en la dispersión de la radiación dentro de la muestra. La luz incidente en una muestra puede dar como resultado un solo reflejo de la superficie (reflectancia especular) o ser reflejada de forma múltiple dando lugar a una luz difusa mente dispersa sobre un área amplia que se utiliza en las mediciones DRIFT. La muestra se diluye en una matriz en polvo no absorbente como KBr o KCl. Esto asegura una penetración más profunda de la luz incidente en la muestra, lo que aumentará la luz difusa dispersada (Larkin, 2011).

2.6.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitida por rayos X - XPS

XPS es una técnica que se puede utilizar para determinar la composición química en la superficie de un material y para determinar los estados de enlace de los elementos y se basa en el efecto fotoeléctrico. Normalmente se puede obtener información química de la muestra hasta una profundidad de 10 nm e implica la

detección de fotoelectrones emitidos por una muestra como resultado de la irradiación de la misma por fotones de rayos X. El análisis de la energía cinética de los electrones emitidos desde la superficie proporciona información sobre los estados electrónicos de los átomos en la región de la superficie (Engelhard et al., 2017). La energía de ligadura del electrón (E_B) es el parámetro que identifica específicamente al electrón, tanto en términos de su elemento de origen como de su nivel de energía atómica. La relación entre los parámetros que intervienen en el experimento XPS es: $E_B = h\nu - E_K - W$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K es la energía cinética del electrón, W es la función de trabajo del espectrómetro. Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro; los que se someten a dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro. Una vez emitido un fotoelectrón, el átomo ionizado debe relajarse de alguna manera. Esto puede conseguirse mediante la emisión de un fotón de rayos X, lo que se conoce como fluorescencia de rayos X («Electron Spectroscopy», 2019). El análisis de XPS fue llevado a cabo mediante un XPS Analyser Kratos Model Axis Ultra con un Al $K\alpha$ monocromático y neutralizador de carga, con una fuente de rayos x operada a 10.0 kV y 10 mA. El programa de software de deconvolución fue proporcionado por Kratos, el fabricante del instrumento XPS. Las muestras en polvo se prepararon en pastillas y depositadas sobre carbono adherido al porta muestras (Rengifo-Herrera et al., 2016c).

2.6.4. Espectroscopia Raman

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones que la componen pueden ser absorbidos o dispersados, o puede que no interactúen con el material y lo atraviesen directamente. Los fotones dispersos pueden observarse colectando la luz en un ángulo con respecto al haz de luz incidente, y siempre que no haya absorción de ninguna transición electrónica que tenga energías similares a la de la luz incidente, la eficacia aumenta como la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente. Los fotones dispersos pueden observarse recogiendo la luz en un ángulo con respecto al haz de luz incidente, y siempre que no haya absorción de ninguna transición electrónica que tenga energías similares a la de la luz incidente, la eficacia aumenta como la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente. La

espectroscopia Raman utiliza una única frecuencia de radiación para irradiar la muestra y se detecta la radiación dispersada por la molécula, con una unidad de vibracional diferente del haz incidente. Así, a diferencia de la absorción infrarroja, la dispersión Raman no requiere que la radiación incidente coincida con la diferencia de energía entre los estados básico y excitado. En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración (E. Smith y Dent, 2005). Se realizaron análisis espectrales Raman utilizando excitación a 488 y 514.5 nm con una potencia de láser AR+ de 10 mW con un tiempo de adquisición de datos de 10 s. El rango espectral se seleccionó como 800 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} . Mediante un equipo Raman Horiba Jobin-Yvon t64000 (Rengifo-Herrera et al., 2016c).

2.6.5. La microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva – SEM/EDS

El SEM utiliza un haz enfocado de electrones que reaccionan con la muestra para producir una imagen topológica y una composición relativa. Al entrar en contacto con la muestra, el haz de electrones enfocado producirá electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Estas señales se obtienen de volúmenes de emisión específicas dentro de la muestra y pueden utilizarse para examinar muchas características de la misma (topografía de la superficie, cristalografía, composición, etc.). Las señales de imagen de mayor interés son los electrones secundarios y retrodispersados, ya que éstos varían principalmente como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, confinada a un volumen muy pequeño cerca de la zona de impacto del haz, permite obtener imágenes con una resolución aproximada al tamaño del haz de electrones focalizado. El aspecto tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como al efecto de relieve de sombras del contraste de electrones secundarios y retrodispersados. La adición de un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) a un microanalizador de sonda de electrones permite evaluar rápidamente los elementos constituyentes de la muestra (Goldstein et al., 2003). Las micrografías de las muestras se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando equipos Philips 505. El análisis de rayos X (EDS) de

dispersión de energía de las muestras se realizó utilizando un analizador EDAX 9100 con un potencial de trabajo de 15 kV y muestras con soporte de grafito metalizadas con oro (Rengifo-Herrera et al., 2016c).

2.6.6. Análisis térmico diferencial – DTA y termogravimétrico – TGA o calorimetría de barrido diferencial – DSC

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material y la fracción de componentes volátiles al monitorear el cambio de peso que ocurre cuando una muestra se calienta a una velocidad constante. El análisis térmico diferencial (DTA) consiste en la detección de los cambios de la capacidad calorífica asociados con las transiciones de fase y reacciones (endotérmicas y exotérmicas) que experimenta la muestra al ser calentada. Esta detección se realiza comparando la temperatura de la muestra con la de un material inerte utilizado como referencia, normalmente alúmina, mientras ambos se calientan a idéntica velocidad en un mismo horno (Rajisha et al., 2011). Para la obtención de las medidas se ha empleado un Shimadzu DT-50 thermal analyzer (japan). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en flujo de N₂ y utilizando alrededor de 20 mg (Alvear-Daza et al., 2021, 2022).

2.6.7. Adsorción – desorción de N₂ a -196°C, método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La técnica para determinar una isoterma de adsorción suele denominarse "método volumétrico BET", ya que fue el tipo de medición realizado originalmente por Emmett y Brunauer (1937) y descrito por Emmett (1942). Brunauer (1937) y descrito por Emmett (1942). La evaluación de la superficie a partir de los datos de la isoterma de fisorción mediante el método BET consta de dos etapas. En primer lugar, es necesario construir el diagrama BET y, a partir de él, obtener el valor de la capacidad de la monocapa (n_m). La segunda etapa es el cálculo de la superficie específica, a (BET), a partir de n_m y para ello es necesario conocer el área media, σ , ocupada por cada molécula en la monocapa completa (es decir, el área de la sección transversal molecular) (F. Rouquerol, 2014). La metodología BET, se basa

en un modelo de fisisorción que asume a la superficie adsorbente se representa como un conjunto de sitios equivalentes en los que las moléculas se adsorben de forma aleatoria. Se supone que la probabilidad de ocupación de un sitio es independiente de la ocupación de los sitios vecinos y que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (es decir, la monocapa localizada ideal). Las moléculas de la primera capa actúan como sitios para las moléculas de la segunda capa; estos a su vez son sitios para moléculas en la tercera capa y así sucesivamente para moléculas en las capas superiores (K. Sing, 2001). Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C utilizadas para determinar los parámetros texturales de los diferentes materiales preparados se empleó un analizador de fisisorción, ASAP 2020 M (Micromeritics, EE. UU.). Las muestras se desgasificaron a 100 °C. La superficie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se calculó usando la ecuación BET. El volumen total de poro (VT) se obtuvo a P/P₀ = 0.995. El área de superficie de microporo y el volumen de microporos se calcularon mediante el método BET (Alvear-Daza et al., 2022).

2.6.8. Número de azul de metileno (MBN)

El número de azul de metileno se define como la cantidad máxima de colorante adsorbido en 1.0 g de adsorbente. Se refiere en la literatura como (q_{eq}). En este ensayo, 10.0 mg de carbón activado se ponen en contacto con 10.0 mL de una solución de azul de metileno en diferentes concentraciones (10, 25, 50, 100, 250, 500, 600, 750 y 1000 mg L⁻¹), purum p.a. ≥ 97.0 AT de Sigma Aldrich, en agitación a 150 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La concentración restante de azul de metileno se analiza utilizando un espectrofotómetro UV / Vis, (Perkin Elmer Lambda 35) a 645 nm. La cantidad de azul de metileno adsorbido de cada solución es calculada por la Ecuación 2-11:

$$q_{eq}(mg.g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \text{Ec. 2-11}$$

Donde,

C₀: (mg.L⁻¹) concentración de azul de metileno en el momento inicial (t=0)

C_e: (mg.L⁻¹) concentración de azul de metileno en el tiempo de equilibrio

V: (L) es el volumen de la solución tratada

M: masa del adsorbente.

Para determinar el modelo de fisorción que mejor describe los resultados de azul de metileno obtenidos, se usaron los modelos de Langmuir (Ec. 2-12), Freundlich (Ec. 2-13) y Temkim (Ec. 2-14) para el análisis se realizan gráficos (q_{eq}) en función de C_e y se determinan los parámetros mediante una regresión de ajustes por mínimos cuadrados (Alvear-Daza et al., 2022). El software OriginPro 8 se usó para las rutinas de cálculo.

$$q_{eq}(mg \cdot g^{-1}) = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Ec. 2-12}$$

$$q_{eq}(mg \cdot g^{-1}) = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 2-13}$$

$$q_{eq}(mg \cdot g^{-1}) = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Ec. 2-14}$$

El parámetros $Q_{max.}(mg/g)$ es la cantidad máxima de concentración de azul de metileno (MB) adsorbido en una monocapa, K_L es la constante de disociación de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción, K_F las unidades están en (volumen/masa), varían en función de n y muestra la relación de la cantidad de (MB) adsorbida por la de la solución. $1/n$ es el parámetro de afinidad que indica la interacción adsorbente-adsorbato. RT/b es un factor relacionado con el calor de adsorción mientras que K_T (L/mg) es la constante de equilibrio de Temkin.

2.6.9. Cromatografía líquida de alta resolución – HPLC y HPLC/MS

La cromatografía es un método, usado principalmente para la separación de compuestos de una muestra, también definida como migración en zonas, en la cual se pretende que los componentes se distribuyan en dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras la otra se mueve. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido o un gel y puede estar extendida como una capa o distribuida como una película. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa (Oscar Alberto Quattrocchi, 1992). Cromatografía líquida de alta performance (HPLC) es una técnica cromatográfica que implica el paso de una mezcla líquida a través de una columna que contiene una fase estacionaria. Los componentes de la muestra se separan al migrar a través de una columna a diferentes velocidades y eluyen del sistema en

tiempos diferentes. Los analitos participan en una interacción de tres modos entre la fase estacionaria, la muestra y la fase móvil. Los analitos fuertemente retenidos en fase estacionaria eluyen más tarde, mientras que los analitos que no interactúan migran más rápidamente y eluyen antes a través del sistema. La detección de los analitos eluidos puede lograrse mediante un único detector o varios detectores conectados en serie (Gika et al., 2015).

La concentración de contaminantes orgánicos en las soluciones se determinó sobre la base del análisis cuantitativo de cromatografía líquida de Ultra/alta resolución precedida UHPLC/HPLC. Se usó HPLC (LC20AT-Shimadzu) y un UHPLC (Ultimate 3000) equipados con detector UV-Vis (longitud de onda para IBU $\lambda = 220$ nm y para DCF $\lambda = 276$ nm). Columna Hypersil GOLD de Thermo Scientific de longitud 25 cm, diámetro 4,6 mm y granulación - 5 μm se utilizó como columna cromatográfica. La fase móvil para DIC consistió en una mezcla de agua y metanol en una relación de 75:25 (v/v), agua con un contenido de ácido acético 1%. La fase móvil para IBU fue una mezcla Acetonitrilo y agua en una relación de 85:15 (v/v), agua con un contenido de ácido fórmico 1%. Flujo de fase móvil de 0.8 mL min^{-1} , volumen de inyección de 20 μL (Cheng et al., 2016b; Liu et al., 2019).

2.6.10. Resonancia espín electrónica (ESR)

La espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR) detecta los electrones no apareados y proporciona información detallada sobre la estructura y el enlace de las especies paramagnéticas. Las interacciones entre el campo electromagnético y la materia pueden ocurrir de dos maneras: i) La componente eléctrica $e_1(t)$ interactúa con los momentos dipolares eléctricos debido a la distribución heterogénea de cargas a escala molecular. Esta interacción puede inducir numerosas transiciones en átomos y moléculas. ii) La componente magnética $b_1(t)$ interactúa con los momentos magnéticos de algunas llamadas entidades paramagnéticas. Estas son principalmente, algunos núcleos atómicos, su momento magnético se debe a los protones y neutrones, átomos y moléculas con electrones no apareados, como radicales libres y complejos de iones de transición. En lo sucesivo, las entidades para las que el momento magnético es de origen electrónico se denominarán centros paramagnéticos (Bertrand, 2010).

Aunque la espectroscopia EPR es el método más específico para detectar y caracterizar radicales libres, presenta dificultades importantes, debido a la naturaleza de algunos radicales libres la relajación de la red de espín ocurre muy rápido afectando el límite de detección. Un método alternativo para la detección y caracterización de radicales reactivos es el atrapamiento de spin, en este enfoque experimental se emplean sondas diamagnéticas (trampas de espín) que, a través de interacciones con radicales primarios de vida corta, forman aductos de espín secundarios de vida más larga. Algunos aductos utilizados para identificar radicales hidroxilo son N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) y α -(4-piridil-1-óxido)-N-terc-nitrona (POBN), los radicales atrapados se identifican en función de los espectros EPR característicos de los aductos de espín correspondientes (Kozinska et al., 2012).

Los análisis de espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker EMX que opera en la banda X de frecuencia ($\sim 9,5$ GHz), con un rango de modulación de 10 G y una exploración de campo de 500 m T, los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y a baja temperatura (~ 300 K y 77 K). Para las determinaciones de radicales libres ambientalmente persistentes (EPFRs por sus siglas en inglés) se irradió in-situ muestras de carbón activado y materiales híbridos, 50 mg depositados en el capilar de EPR durante 30 min de iluminación. Mientras, para el seguimiento de ROS, se adicionaron 20 mg de los materiales y se suspendió en 500 μ L de una solución de DMPO o POBN 50 mM en agua para radicales \cdot OH, se dispersó vigorosamente usando un vortex durante la iluminación. Posteriormente, se tomaron alícuotas de 50 μ L en capilares de punto de fusión después de ser irradiada mediante housing o simulador solar, N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) y α -(4-piridil-1-óxido)-N-terc-nitrona (POBN) se utilizaron como trampas de spin. (Henríquez et al., 2022; Veiga et al., 2020a). Los espectros y los valores de los parámetros EPR se obtuvieron utilizando el software Win-EPR.

2.6.11. Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo – ICP-OES

El plasma acoplado inductivamente de argón (ICP) es una fuente útil de emisiones de átomos e iones para la espectrometría de emisión óptica (OES). La técnica ICP-OES se basa en la detección y cuantificación de la emisión espontánea de fotones desde los átomos y/o iones de una muestra introducida en un plasma de acoplamiento inductivo. La alta temperatura del plasma destruye completamente la muestra, por lo que el resultado analítico no suele verse influenciado por la naturaleza del enlace químico del elemento que se desea determinar (ausencia de interferencia química). En el plasma, los átomos y los iones se excitan para emitir radiación electromagnética (Luz), La luz emitida se resuelve espectralmente con ayuda de una difracción óptica, y la cantidad de luz emitida (intensidad) se mide con un detector. Las longitudes de onda se utilizan para la identificación de los elementos, mientras que las intensidades sirven para la determinación de sus concentraciones (Nölte, 2021). En las técnicas basadas en ICP, la generación del plasma se realiza sometiendo un flujo de Ar, previamente ionizado por una descarga eléctrica, a la acción de un campo electromagnético oscilante inducido por una corriente de radio frecuencia (Aguirre M., 2015).

Capítulo 3

3. Síntesis de carbón activado usando como precursor cascara de semilla de girasol por activación química con H_3PO_4 y NaOH – Diseño experimental de composición central (DCC) 2³.

Resumen

La síntesis de carbón activado a partir de cáscaras de semillas de girasol utilizando H_3PO_4 (AC-H) y NaOH (AC-N) como agentes activantes se optimizó mediante un diseño compuesto central (DC) para construir un modelo de segundo orden (cuadrático) con puntos factoriales 2^k ($k=2$) en el que se utilizaron como variables la concentración de agente activante (20-80% p/p) y la temperatura de carbonización (300-600 °C bajo atmósfera de N_2). En las condiciones optimizadas sugeridas por el diseño experimental para AC-H (H_3PO_4 al 80% p/p y carbonizado a 544 °C) y AC-N (NaOH al 50% p/p y carbonizado a 300 °C), los materiales mostraron la mayor superficie específica (S_{BET}) y adsorción de azul de metileno (MB). El AC-H presentó diversos grupos funcionales superficiales, como $-\text{P}_2\text{O}_7$, P-O-C y $-\text{COOH}$, O=C , así como una elevada porosidad y acidez causadas por el tratamiento con H_3PO_4 . En cuanto a las adsorciones de diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB), AC-H y AC-N exhibieron capacidades máximas de adsorción de 690,2 y 105,7 mg g^{-1} y 23,6 y 4,5 mg g^{-1} respectivamente. La novedad de este estudio radica en el uso combinado de un procedimiento de diseño experimental y una caracterización fisicoquímica exhaustiva para encontrar las mejores condiciones de síntesis de carbón activado que presenten una elevada área superficial específica, mesoporosidad y diversidad de grupos funcionales superficiales para su aplicación en la eliminación de contaminantes farmacéuticos en el agua.

Método experimental

Materiales y reactivos

Ácido fosfórico (H₃PO₄) 85 % (p/v) (Anedra®), hidróxido de sodio (NaOH) 94 % en peso (Anedra®), azul de metileno (MB) purum p.a. ≥ 97.0 AT (Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico 37% (p/v) (HCl) (Anedra®), acetonitrilo (CH₃CN) (PanReac-AppliChem), solución amortiguadora de fosfato (pH 3,0) (Anedra®), diclofenaco sódico (Parafarm-Saporiti), R/S-ibuprofeno (Parafarm-Saporiti) con una pureza del 99.3% y 99.5%, respectivamente, y carbón activado comercial (Norit® GAC 1240 W) fueron adquiridos y utilizados sin otro tratamiento adicional.

Diseño experimental de composición central

El software Statgraphics Centurion XVI (versión 16.1.03) fue empleado para modelar y analizar un modelo de superficie de respuesta de tipo diseño de composición central (DCC) (Sahoo y Barman, 2012). Se utilizaron dos puntos factoriales (concentración de agente activador, x₁: p%; temperatura de carbonización, x₂: °C) (es decir, las variables del proceso) de dos niveles (k=2) combinados con 2^k puntos axiales, n_c (número de rutinas en el punto central), y los datos experimentales se ajustaron a un modelo de superficie de respuesta de segundo orden (Ec.12).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \epsilon \quad \text{Ec. 12}$$

Donde y representa las variables de respuesta seleccionadas, capacidad de adsorción de azul de metileno QMB (y_1 , mg g⁻¹), área superficial específica, S_{BET} (y_2 , m² g⁻¹), volumen mesoporoso, V_{meso} (y_3 , cm³ g⁻¹), y diámetro medio de poro, D_p (y_4 , nm). Se utilizaron coeficientes de regresión para términos de intercepción, lineales, de interacción y cuadráticos, donde $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$ y β_{ii} es el término residual (Charola et al., 2019; Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery, 2016). El DCC generó doce rutinas experimentales para cada agente activador, como se muestra en la Tabla 3-1. Los rangos de temperatura de carbonización y concentración del

agente activador (H_3PO_4 , NaOH) fueron 300-600 °C y 20%-80%, respectivamente (Alvear-Daza et al., 2022).

Tabla 3-1. Diseño experimental de tipo diseño compuesto central (DCC) para la síntesis de BCs a partir de CSG.

Factores			Niveles				Punto axial (+ α)
			Punto axial (- α)	Bajo (-)	Punto central (0)	Alto (+)	
x_1 : concentración agente activante (% p/p)		de	21,71	30	50	70	78,28
x_2 : Temperatura carbonización (°C)			308,57	350	450	550	591,21
Run	x_1		x_2			Variable respuesta	Unidades
1	- α		0				
2	0		+ α			S_{BET}	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
3	0		0				
4	+		-				
5	0		0				
6	-		+			V_p	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
7	+ α		0				
8	+		+			D_p	nm
9	-		-				
10	0		0			Q_{MB}	mg g^{-1}
11	0		- α				
12	0		0				

Resultados y discusión

Caracterización de la cáscara de la semilla de girasol cruda y de los materiales obtenidos por activación química.

Los análisis proximales y elementales de la CSG se muestran en la Tabla 3-2. Estos revelan una importante cantidad de materia volátil, con un 63.5% de la masa total, seguida de un 22.7% de carbono fijo, un 11.6 de humedad y un 2.2% de cenizas. Asimismo, la Tabla 3-3 muestra la composición química de residuo CSG crudo mostrando una elevada cantidad de celulosa, seguida de lignina y hemicelulosa.

Tabla 3-2. Análisis de la composición proximal, elemental y química de la cáscara cruda de semillas de girasol.

Análisis	CSG (%)
próximo	
Material volátil	63,50
Cenizas	2,18
Carbón fijo	22,67
Humedad	11,65
Elemental	
C	43,71
N	0,62
H	6,15
O	41,89
H/C *	1,7
O/C *	0,71
Formula Empírica	CH _{1,7} O _{0,71} N _{0,012}

Tabla 3-3. Composición química del CSG por activación química

Composición química	CSG (%)	CSG-H (%)	CSG-N (%)
Celulosa	50,72	3,30	12,38
Lignina	23,70	24,86	2,92
Hemicelulosa	18,77	0,15	1,20

La Figura 3-1 representa los resultados obtenidos con termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (DTG) para el CSG crudo y el CSG activado con H₃PO₄ (CSG-H) y NaOH (CSG-N) en los mejores niveles experimentales (es decir,

concentración de agente activante, x_1 : p%) del modelo CCD, con una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno a un caudal constante de 40 mL min^{-1} y calentamiento de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$. En la curva DTG (Figura 3-1a) se observan tres señales significativas referidas a la descomposición térmica de los componentes lignocelulósicos: un primer pico ($T_{\text{máx}} = 63,8\text{ }^\circ\text{C}$) correspondiente a la eliminación de agua y componentes volátiles ligeros a temperaturas menores a $120\text{ }^\circ\text{C}$; un segundo pico ($T_{\text{máx}} = 309,9\text{ }^\circ\text{C}$) referido a la degradación térmica de la hemicelulosa de $220\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, y un tercero ($T_{\text{máx}} = 459,4\text{ }^\circ\text{C}$) atribuido a la descomposición térmica de la lignina y la celulosa de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, que concuerda muy bien con los resultados reportados por Mostafa et al. y Yang et al. (El-Sayed y Mostafa, 2014; Yang et al., 2007). Los porcentajes de pérdida de peso relacionados con los pasos mencionados fueron del 10,2%, 52,2% y 35,9% respectivamente. Las Figura 3-1b y 4-1c muestran las curvas TG y DTG de los materiales activados CSG-H y CSG-N respectivamente. Los materiales activados con H_3PO_4 (80 % p/p) mostraron tres zonas de descomposición térmica, mientras que los activados con NaOH (50 % p/p) mostraron cuatro zonas. Ambos materiales mostraron diferencias importantes en los porcentajes de pérdida de peso ($P_m\%$) y en el intervalo de temperaturas en que se produjeron. Las muestras de CSG activadas con ácido mostraron una primera zona ($T < 150\text{ }^\circ\text{C}$) característica de la eliminación de agua y volátiles ligeros ($P_m\% = 9,3$) y una segunda zona extensa (T en el rango $150\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) correspondiente a la descomposición térmica de celulosa y lignina ($P_m\% = 22$). La pérdida de peso continua de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y se debió a la descomposición del carbón (Panicker et al., 2006). Como se observa en la (Tabla 3-3), la activación ácida fue responsable de la elevada eliminación de celulosa (3,3%) y hemicelulosa (0,15%) en comparación con los materiales CSG crudos (50,7% y 18,7% respectivamente), mientras que el contenido de lignina permaneció casi inalterado (24,9%) (Liou, 2010a). Por otra parte, la activación de CSG con NaOH mostró una pérdida de peso de alrededor del 30,7% en la primera zona ($T < 170\text{ }^\circ\text{C}$), relacionada con la eliminación de agua y componentes volátiles. En la segunda y tercera zonas se produjo una pérdida de peso del 2,3% y el 7,9%. Por último, a temperaturas comprendidas entre 390 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ se produjo una pérdida de peso equivalente al 17,4%. Según Casoni et al (Casoni et al., 2019), la lignina, la celulosa y la hemicelulosa están íntimamente relacionadas en la estructura de la CSG, por lo que la descomposición térmica de cada una de ellas no puede analizarse por separado. Sin embargo, mientras que la degradación de la

hemicelulosa tiene lugar a bajas temperaturas, cabe esperar que la descomposición de la celulosa y la lignina se produzca a las temperaturas más altas (Ania y Raymundo-Piñero, 2019). La Tabla 3-3 muestra que el tratamiento con NaOH condujo a la eliminación casi completa de la lignina y la hemicelulosa, mientras que la celulosa también sufrió una reducción, pero en menor medida, como también constataron otros autores (Manmai et al., 2020; Zheng et al., 2009).

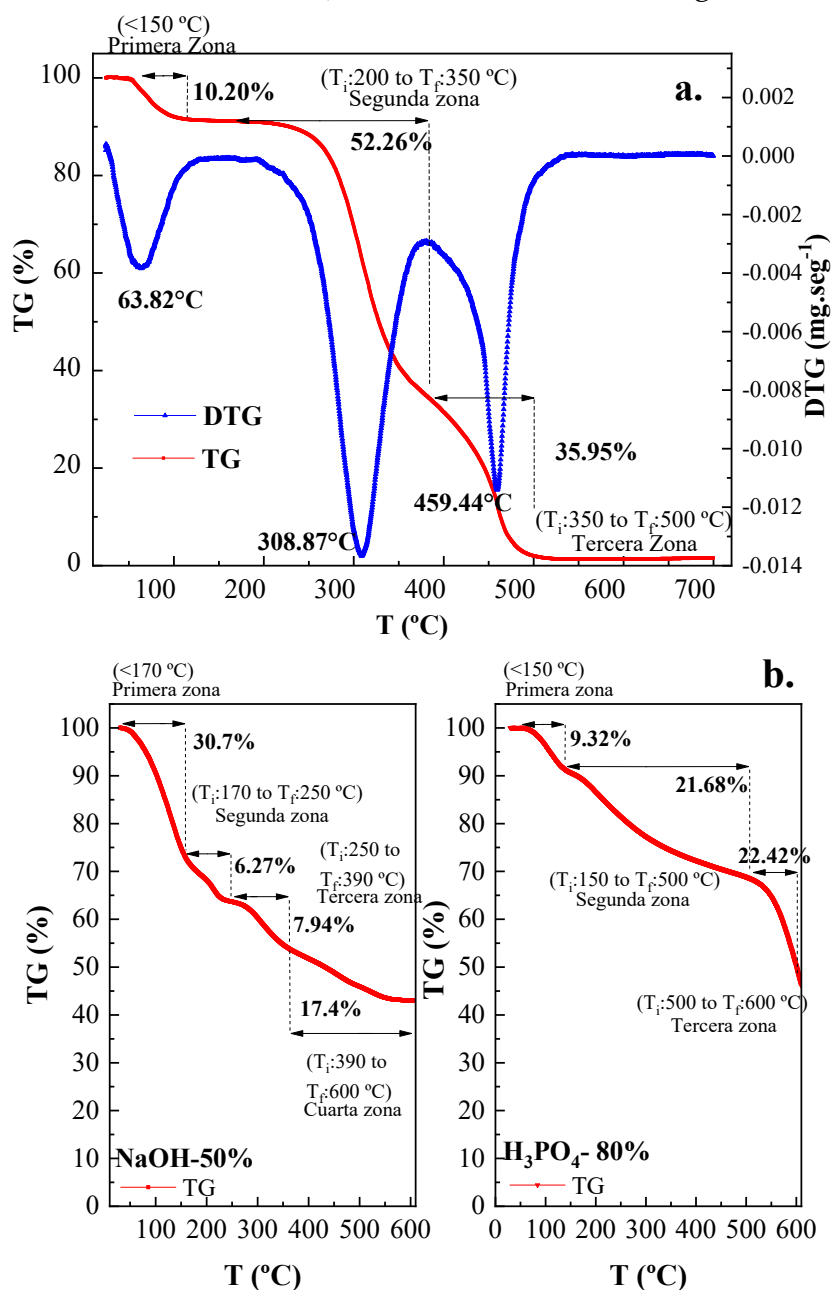


Figura 3-1. Curvas TG/DTG para cáscara de semilla de girasol cruda y activada químicamente. a) CSG crudo, b) CSG-H (80%), y c) CSG-N (50%).

La Figura 3-2 muestra las micrografías SEM representativas obtenidas a partir de CSG crudo en las que se observa una estructura vegetal uniforme. Las micrografías muestran que el tratamiento con H_3PO_4 conservaba la estructura de canales, a diferencia del tratamiento con NaOH que mostró un cambio significativo.

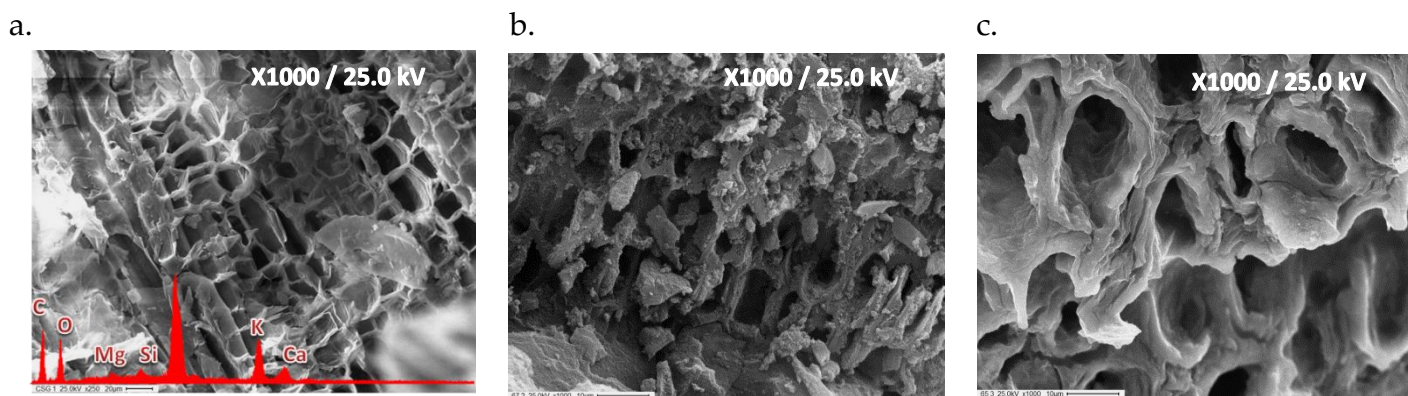


Figura 3-2. Micrografías SEM representativa de cáscara de semilla de girasol cruda y CSG activado con H_3PO_4 y NaOH. a) SEM-EDX de CSG crudo, b) CSG-H, y c) CSG-N.

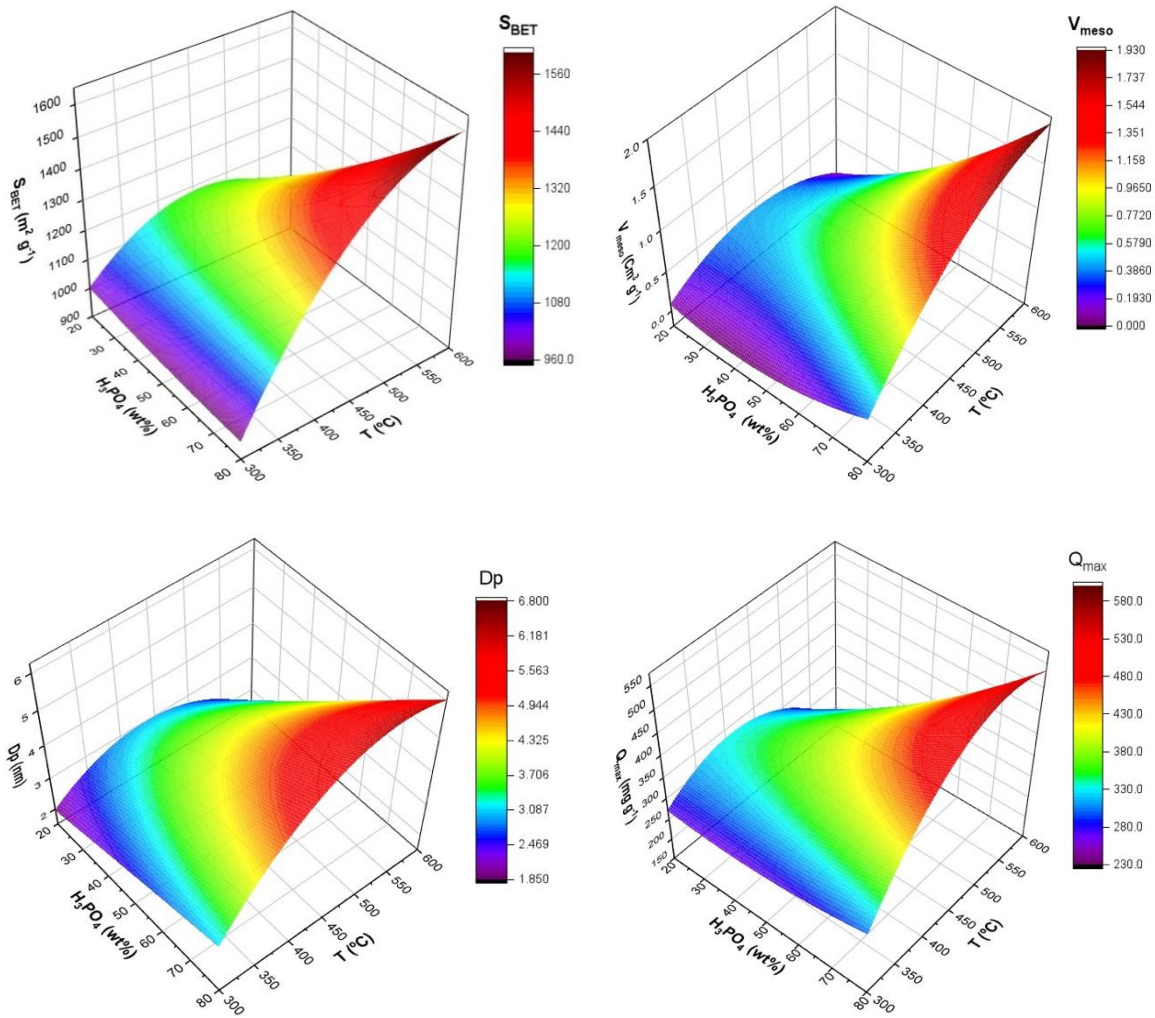
El tratamiento ácido mantuvo las características morfológicas del CSG ligadas a la lignina, mientras que el tratamiento alcalino produjo un cambio estructural importante ya que la lignina se redujo fuertemente (J. S. Kim et al., 2016; Prahas et al., 2008; Selvaraju y Bakar, 2017).

Análisis y evaluación de la síntesis de carbón activado mediante un modelo de diseño compuesto central

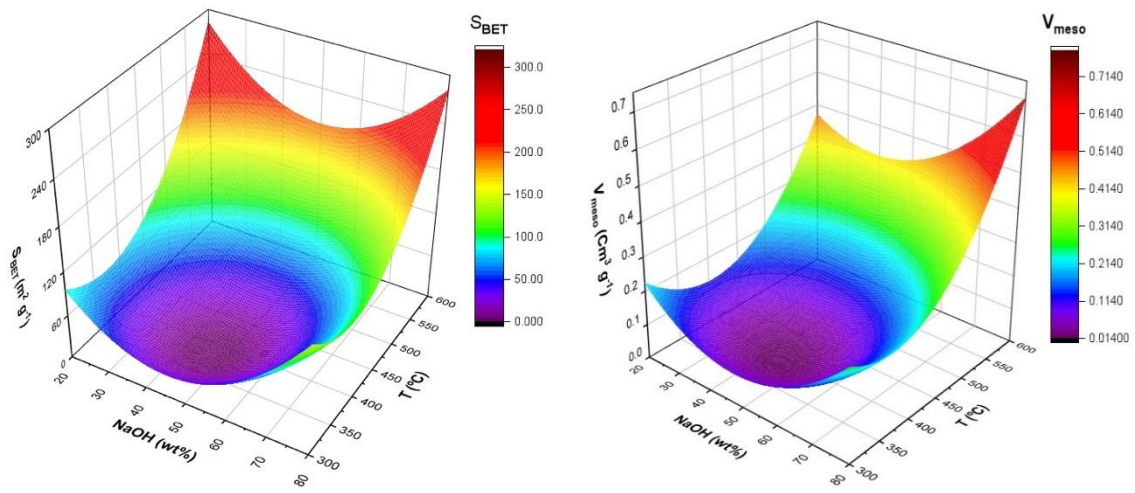
El efecto de las variables experimentales (temperatura de carbonización y concentración del agente activador) se investigó y optimizó utilizando un modelo DCC y la metodología de superficie de respuesta (RSM). El análisis de la varianza (ANOVA) para el BC activado tanto con H_3PO_4 como con NaOH mostró el R cuadrado (R^2) de mejor ajuste estadístico que describe la correlación entre los datos experimentales y las variables de respuesta (Q_{MB} , S_{BET} , V_{meso} y D_p), y el valor P ($<0,05$) que indica que los efectos no se debieron a variaciones aleatorias (es decir, factores con efecto significativo, Tabla 8-1 – Anexo1). (Izquierdo et al., 2011).

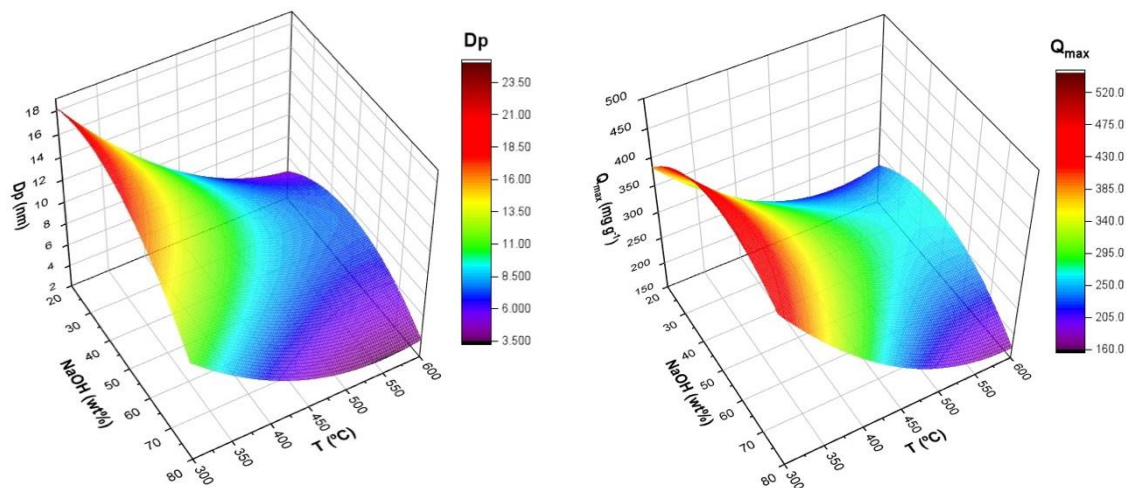
Los valores de R^2 se situaron en torno a 0,97-0,93 y 0,98-0,93 para los materiales sintetizados utilizando ácido y base como agentes activadores, respectivamente. La Figura 3-3 muestra las superficies de respuesta en función de la concentración de agente activante y de la temperatura de carbonización, manteniendo constante el tiempo tratamiento térmico (1 h). La superficie de respuesta (Figura 3-3a) muestra que el rango óptimo de temperatura de tratamiento térmico y concentración de H_3PO_4 se situó en torno a 450-600 °C y 50-80 % (p/p) respectivamente. Sin embargo, una temperatura de carbonización de 450 °C y una concentración de H_3PO_4 del 78% en peso condujeron al BC con la mayor superficie específica BET (S_{BET}) (1408 $m^2 g^{-1}$), volumen mesoporoso (V_{meso}) (1,71 $cm^3 g^{-1}$), diámetro medio de poro (D_p) (6,1 nm) y adsorción de azul de metileno (Q_{MB}) (526 $mg g^{-1}$) (ver Tabla 8-2). El carbón activado sintetizado con NaOH como agente activante (Figura 3-3b), que exhibió los valores más altos de S_{BET} y V_{meso} , se obtuvo en rangos óptimos de temperatura de carbonización y concentraciones de NaOH de 550 y 600 °C y 50 y 80 % (p/p) respectivamente. Por otro lado, se obtuvieron valores elevados de D_p y Q_{MB} a temperaturas de carbonización comprendidas entre 300 y 350 °C y concentraciones de NaOH entre 20 y 50 % (p/p). La Tabla 8-3 muestra que los valores más altos de S_{BET} (204 $m^2 g^{-1}$) y V_{meso} (0,45 $cm^3 g^{-1}$) se obtuvieron cuando la temperatura de carbonización y la concentración de NaOH fueron 600 °C y 50% (p/p) respectivamente, mientras que los valores más altos de D_p (20,7 nm) y Q_{MB} (394 $mg g^{-1}$) se alcanzaron cuando estos valores fueron 300 °C y 50 % (p/p).

Se utilizó un modelo matemático (Ecuación 1) para determinar las condiciones óptimas de síntesis de los carbones activados mesoporosos que presentaban la mayor adsorción de MB. Así, las condiciones óptimas para los BC sintetizados utilizando H_3PO_4 como agente activador serían 544 °C y una concentración de ácido del 80 % (p/p) (AC-544-80H), mientras que los materiales preparados con NaOH como agente activador pueden mostrar condiciones óptimas a 300 °C y 40% (p/p) (AC-300-40N). La Tabla 8-4 muestra la caracterización textural para ambos materiales sintetizados bajo las condiciones teóricas óptimas, exhibiendo S_{BET} y Q_{MB} máximos de 1531 $m^2 g^{-1}$ y 536 $mg g^{-1}$ para H_3PO_4 y 281 $m^2 g^{-1}$ y 304 $mg g^{-1}$ para NaOH.



a.





b.

Figura 3-3. Efecto de interacción del tiempo de carbonización y el agente activador sobre las variables de respuesta (Q_{MB} , S_{BET} , V_{meso} y D_p); a. carbón activado sintetizado con el agente ácido (H_3PO_4), b. carbón activado sintetizado con el agente básico (NaOH).

Caracterización fisicoquímica del carbón activado con la mayor capacidad de adsorción de MB

La caracterización fisicoquímica del BC sintetizado se realizó para los mejores materiales obtenidos del modelo DCC (BC-450-78H, BC-300-50N) y en los que presentaban las condiciones óptimas de síntesis (BC-544-80H y BC-300-40N). El rendimiento de las muestras BC-450-78H, BC-300-50N, BC-544-80H y BC-300-40N fue del 36,8%, 6,18%, 32,5% y 8,31%, respectivamente. Como se observó en los materiales sintetizados utilizando H_3PO_4 como agente activador, el rendimiento disminuyó a medida que aumentaron las temperaturas del tratamiento térmico, como se ha sugerido en otros estudios. Estas altas temperaturas de carbonización pueden conducir a la liberación de más volátiles, lo que reduciría la cantidad de BC obtenida mostrando rendimientos (32%-33%) similares a los obtenidos en este trabajo (Girgis et al., 2011; Liou, 2010a). Además, la cantidad obtenida de los materiales activados con NaOH fueron unas 5 veces inferiores a los obtenidos cuando se utilizó ácido fosfórico como agente activador y con valores similares a los ya reportados por Baysal et al. (Baysal et al., 2018a), quienes también utilizaron

NaOH para sintetizar BC a partir de médula de girasol, obteniendo un rendimiento que oscilaba entre el 9% y el 10%. (Foo y Hameed, 2012).

La Figura 3-4 muestra las micrografías SEM del material BC: (a) BC-450-78H, (b) BC-300-50N, (c) BC-544-80H, y (d) BC-300-40N. Como se muestra en la Figura 3-4 a y c a diferentes aumentos, la superficie de los materiales sintetizados con ácido presenta una morfología con estructura porosa como resultado de la eliminación del H_3PO_4 durante la carbonización, dejando libre el espacio previamente ocupado por el agente activador (H. Deng et al., 2010). Según Girgis et al. (Girgis et al., 2011), cuando se usa H_3PO_4 como agente activador en la carbonización de cáscaras de semillas de girasol a 500 °C, el material lignocelulósico sufre deshidratación, hidrólisis y redistribución de biopolímeros (es decir, escisión de enlaces éter entre la lignina y la celulosa) y alteraciones estructurales debidas al tratamiento térmico, provocando primero una expansión de la estructura celular seguida de una contracción regulada causada por el espacio ocupado por el H_3PO_4 . Además, estos resultados concuerdan muy bien con los datos reportados en la Tabla 3-3, donde se observa una fuerte eliminación de celulosa y hemicelulosa más que de lignina en las muestras tratadas con ácido. Las temperaturas de carbonización de los materiales BC-450-78H y BC-544-80H fueron inferiores a la temperatura de descomposición de la celulosa-lignina, conservándose la estructura relacionada con la lignina. Las Figura 3-4b y 4-4d muestran micrografías SEM de materiales sintetizados con NaOH como agente activador que presentan una morfología irregular y colapsada que indica un fuerte daño superficial causado por el NaOH. Los datos de la Tabla 3-3 indican una fuerte eliminación de lignina y hemicelulosa, dejando principalmente celulosa en las muestras tratadas con NaOH. La base puede atacar eficazmente el enlace entre la lignina y la hemicelulosa en los complejos lignina-carbohidrato (LCC); en particular, escinde los enlaces éter y éster en la estructura CSG. El NaOH también es eficaz para escindir los enlaces éter y carbono-carbono (C-C) en las moléculas de lignina. Esta naturaleza de reacción del NaOH se incrementa al aumentar la concentración de NaOH (Islam et al., 2015; J. S. Kim et al., 2016).

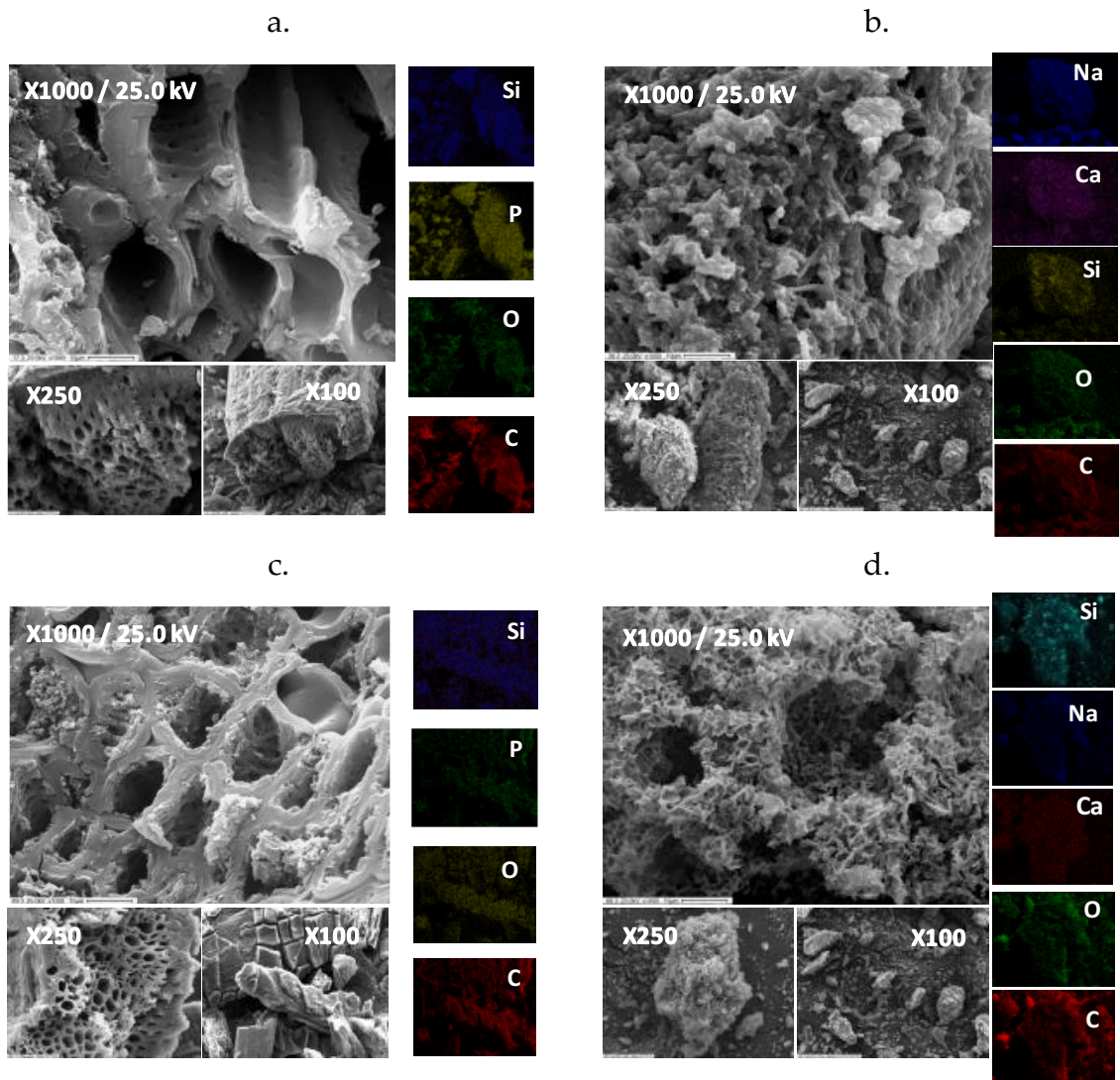


Figura 3-4. Micrografías SEM de carbón activado: a) BC-450-78H, b) BC-300-50N, c) BC-544-80H, d) BC-300-40N.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los BC se muestran en la Figura 3-5a. Las isothermas de los materiales BC-450-78H y BC-544-80H se puede clasificar como de tipo IV con bucle de histéresis H3, que es característico de un sólido mesoporoso de hendidura estrecha (K. S. W. Sing, 1985). Por otra parte, las isothermas de los materiales BC-300-50N y BC-300-40N se clasifican como tipo IV con laso de histéresis H3 a menudo asociado con agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de hendidura (Tang et al., 2015).

La Figura 3-5b muestra los espectros DRIFT del material BC (BC-450-78H, BC-300-50N, BC-544-80H, BC-300-40N,) comparado con carbón activado comercial (ACcom). Los materiales activados con ácido BC-450-78H y BC-544-80H mostraron varios picos en la región comprendida entre 1800 y 800 cm^{-1} . La muestra BC-544-80H mostró una banda a 1630 cm^{-1} asociada a modos de vibración de enlaces C=C o grupos -C=O altamente conjugados con el anillo aromático de grupos quinona procedentes de la lignina (Nishimiya, 1998; Z. M. Wang et al., 2002). junto con bandas a 1770 y 1320 cm^{-1} , probablemente debidas a la presencia de grupos carbonilo, y dos señales débiles a 895 y 850 cm^{-1} atribuidas a especies -C=C-. La muestra BC-450-78H mostró la banda a 1620 cm^{-1} correspondiente a la presencia de enlaces C=C o grupos -C=O en quinonas. Este mismo espectro BC-450-78H también mostró una banda a 1300 cm^{-1} (asociada a la presencia de grupos -C=O) y las señales a 897 y 841 cm^{-1} (atribuidas a enlaces -C=C-). Sin embargo, las señales a 1300 y 895 también pueden deberse a vibraciones de estiramiento P=O en P-O-C de aromáticos y P=OOH procedentes de H_3PO_4 (H. Deng et al., 2010; Kumar y Jena, 2016).

Los espectros DRIFT de las muestras BC-300-40N y BC-300-50N revelaron la presencia de bandas a 2940-2920 y 2860-2850 cm^{-1} asignadas al estiramiento CH_{sp^3} . Sin embargo, el BC-300-50N también mostró la presencia de bandas a 1770 cm^{-1} probablemente debidas a grupos -C=O procedentes de la deshidrogenación de la celulosa a 300 °C (Nishimiya, 1998) señales a 881 y 781 cm^{-1} atribuidas a -C=C- y aromáticos, respectivamente, provenientes de residuos de lignina. La desaparición de las bandas a 881 y 781 cm^{-1} se observó cuando la concentración de NaOH fue del 40% en peso. Por otra parte, el espectro DRIFT del carbón activado comercial (ACcom) mostró señales en 1510, 1340 y 926 cm^{-1} probablemente debidas a -C=C- de aromáticos y deformaciones CH_2 (Baysal et al., 2018a; Islam et al., 2017; Mistar et al., 2020; Pezoti et al., 2016; Ponomarev y Sillanpää, 2019; Y. Sun y Webley, 2010).

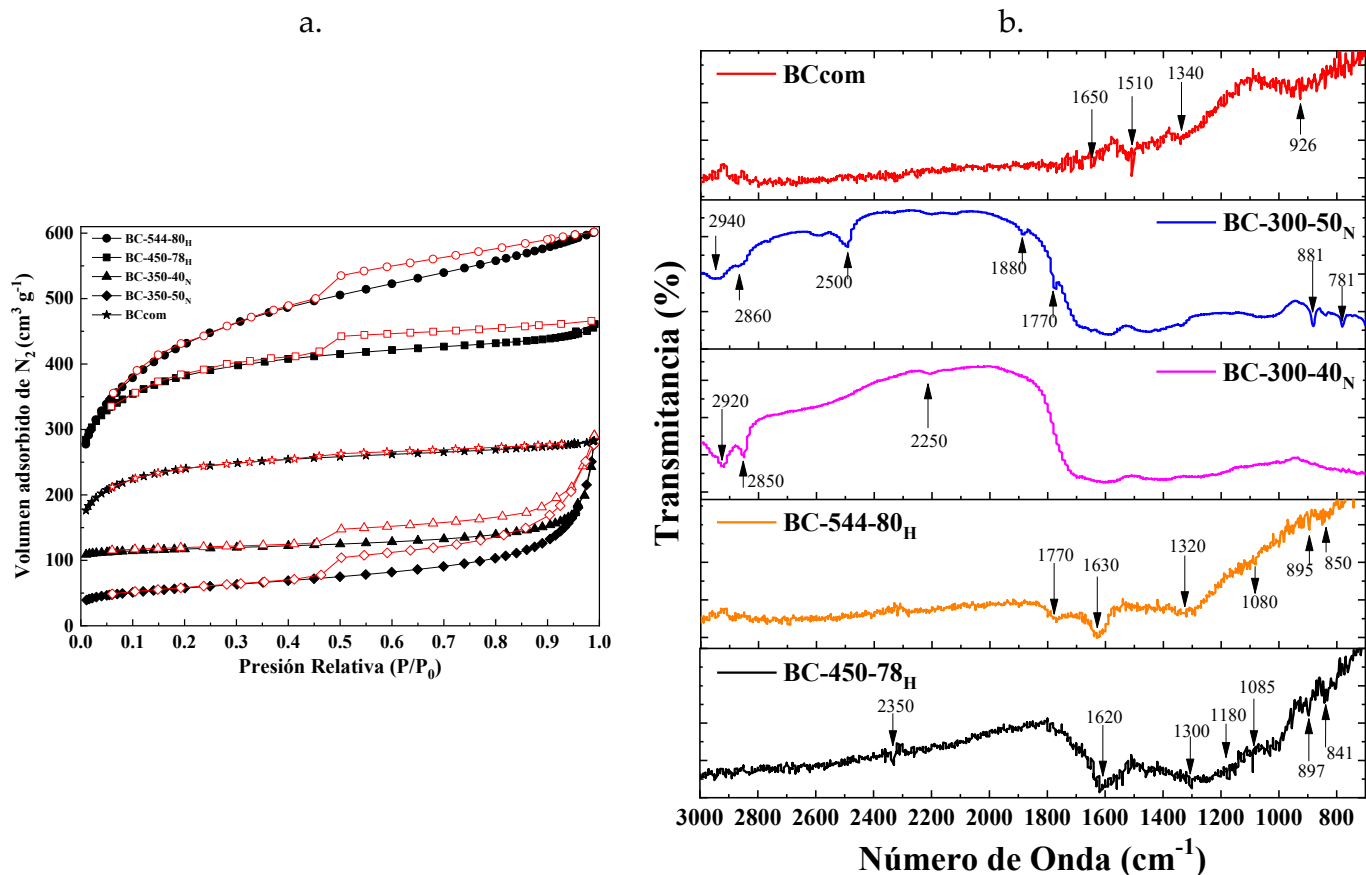


Figura 3-5. Determinación de a) adsorción – desorción de N_2 del carbón activado a 77 K, y b) Espectro de DRIFT del BC.

La composición química de la superficie se estudió mediante análisis XPS, como se muestra en la Figura 3-6. Se deconvolucionaron los espectros C1s, O1s y P2p de los materiales activados con ácido fosfórico. El espectro C1s XPS en todos los materiales reveló la presencia de los grupos funcionales: C-C hidrocarburo o C-H/carbono adventicio (284.1-284.4 eV), C-OH, carbono amorfo, hidroxilo o éter carbono aromático (284.8-285.2 eV), carbonilo -C-O-C (285.5-286.1 eV), O-C=O carboxilo, enlaces éter -C-O (286.3-287.6 eV) y enlaces C=O (alrededor de 287.8 eV) (Bedia et al., 2018; Montoya y Petriciolet, 2012; M. Smith et al., 2016), mientras que los materiales BC-544-80H y ACcom presentaron señales en la región C1s correspondientes a satélites π - π^* de especies carbonosas debido a carbono grafitico (289,5 y 295,3 eV) (Fujimoto et al., 2016). El espectro O1s XPS mostró dos rangos intensos similares, uno entre 530,0 y 531,6 eV, asignado al carbonilo O=C, y el otro entre 532,7 y 533,3 eV atribuido a los grupos C-OH y O-C, para todos los materiales excepto para el BC-450-78H que presentó un pico intenso a 533,82 eV

asociado al oxígeno quimisorbido (Bedia et al., 2018). También se observó la señal de H₂O quimisorbida alrededor del intenso pico a 535,9 eV (Puziy et al., 2008). Por otro lado, el espectro P2p XPS de ambos materiales mostró un pico intenso alrededor de 134.1 eV asociado a grupos P-O-C y fósforo pentavalente en fosfatos o especies C-O-PO₃ (Elmouwahidi et al., 2017).

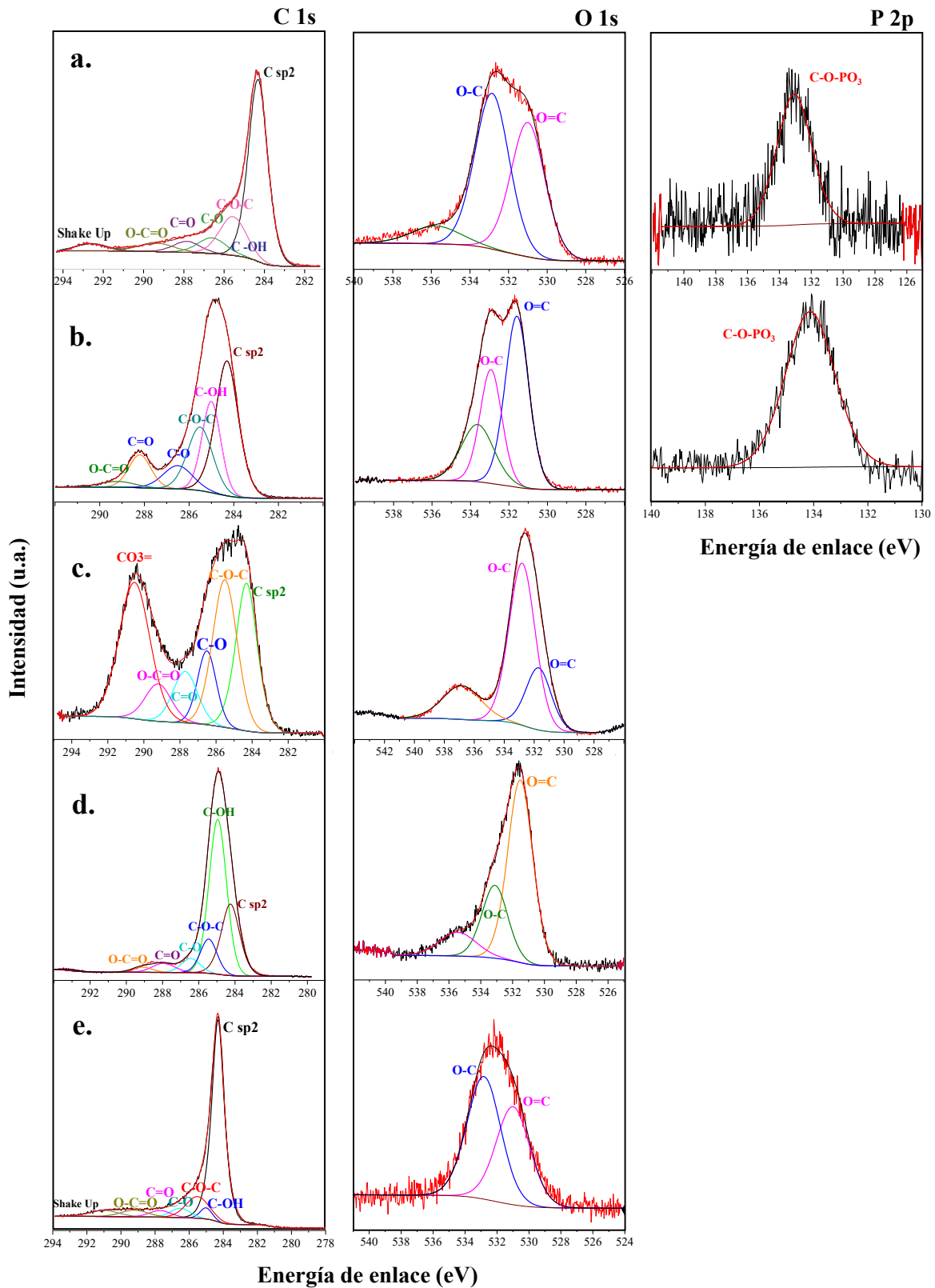


Figura 3-6. Espectros XPS C1s, O1s y P2p de carbón activado activados con H_3PO_4 y NaOH : a) BC-544-80H, b) BC-450-78H, c) BC-300-50N, d) BC-300-40N, e) ACcom.

La caracterización DRIFT y XPS reveló rasgos compatibles con la presencia de residuos de lignina (naturaleza aromática) y especies carbonosas grafiticas en los materiales BC-544-80H, mientras que los BC que utilizaron NaOH como agente activante mostraron varias especies compatibles con la descomposición de la celulosa (alifáticas) y, en menor medida, algunas especies aromáticas.

En la Figura 3-7 se muestran las curvas de titulación potenciométrica con *n*-butilamina de las muestras de BC-544-80H, BC-450-78H, BC-300-50N, BC-300-40N y ACcom. Según los datos obtenidos, los materiales BC-544-80H, BC-450-78H mostraron valores de E_i superiores a 100 mV (458 y 416 mV respectivamente) debido a la presencia de sitios ácidos muy fuertes. Sin embargo, los materiales ACcom, BC-300-40N y BC-300-50N (valores E_i de 14, -1 y -26 mV respectivamente) mostraron sitios ácidos muy débiles o inexistentes. La Tabla 8-5 muestra el punto de carga cero de los materiales BC-544-80H, BC-450-78H, ACcom, BC-300-50N y BC-300-40N, que es de 4.2, 4.6, 5.4, 6.5 y 7.1 respectivamente. Estos valores de PZC disminuyen paralelamente al incremento de la acidez (E_i). Estas características químicas superficiales indican la posibilidad de diferentes interacciones entre adsorbatos y BCs.

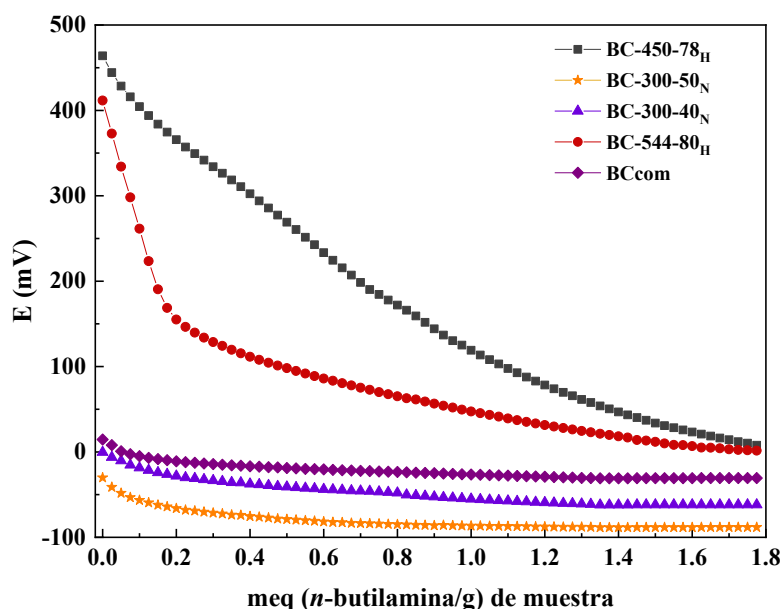


Figura 3-7. Titulación potenciométrica de carbón activado activados con H_3PO_4 y NaOH en condiciones óptimas de síntesis y carbón activado comercial.

Pruebas de adsorción de azul de metileno, ibuprofeno y diclofenaco sobre los carbones activados

Se realizaron ensayos de adsorción de MB, DI e IB a pH 6,5 para estudiar las interacciones entre las moléculas orgánicas y los carbones activados. En los ensayos de adsorción de DI e IB, las especies predominantes al pH de trabajo fueron las especies aniónicas o desprotonadas (DI^- e IB^- $pH > pK_a$). Al pH de trabajo, las superficies BC-544-80H, BC-450-78H y ACcom presentan una carga neta negativa ($PZC < pH$). Esta condición dificultaría la adsorción de DI e IB.

La Figura 3-8a muestra la adsorción de DI ($0,5-1000 \text{ mg L}^{-1}$) sobre diferentes materiales de BC, siendo la mayor capacidad de adsorción la de la muestra BC-544-80H, seguida de BC-450-78H, ACcom, BC-300-40N, y BC-300-50N con valores Q_{eq} de 692, 555, 32, 24, 13 mg g^{-1} respectivamente. Estos resultados indicaron que los valores Q_{eq} aumentaban al aumentar la superficie específica del material, lo que inicialmente podría estar asociado a interacciones inespecíficas (fisorción). Sin embargo, la mayor capacidad de adsorción de DI sobre BC tratado con ácido sugiere la contribución de otros mecanismos de adsorción probablemente debidos a la interacción de la molécula de DI^- con grupos funcionales superficiales presentes en el material carbonoso como $-C-OH$, entre otros, identificados por XPS y DRIFT. Estas interacciones junto con las inespecíficas mencionadas anteriormente explicarían los altos valores de Q_{max} obtenidos para los materiales BC-544-80H, y BC-450-78H a pesar que su superficie neta está cargada negativamente (4.21 y 4.63 PZC), respectivamente. se ha sugerido que las interacciones a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos $-COOH$ y $C-O$ de los carbones activados y DI a valores de pH en el rango $4,2 < pH < 10,0$ junto con las interacciones de grupos fosfato serían responsables de la adsorción de las moléculas (Bhadra et al., 2016a). Además, podrían también existir interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del DI y electrones π de especies carbonosas gráficas (Moral-Rodríguez et al., 2019). También se pueden considerar las interacciones hidrofóbicas entre el diclofenaco ($\text{Log } K_{ow} = 4.51$) y las superficies del carbón como un posible mecanismo de adsorción (Nam et al., 2014). Por otro lado, BC-544-80H y BC-450-78H mostraron el mayor diámetro de poro con características mesoporosas, condiciones que permitirían que el mecanismo de llenado de poros participara en la mejora de la

adsorción de diclofenaco (Inyang y Dickenson, 2015). Como se mencionó en el caso de los Carbones activados preparados mediante tratamiento ácido, la lignina se eliminó de forma parcial y probablemente también se carbonizó en parte, dejando diferentes especies orgánicas como fenoles, ésteres y otros grupos funcionales oxigenados. Esta materia orgánica no carbonizada, que podría ser de naturaleza aromática, puede interactuar con las moléculas de diclofenaco a través del conocido mecanismo denominado difusión y partición, en el que el diclofenaco adsorbido puede transferirse a la matriz carbonácea (Inyang y Dickenson, 2015). También podían producirse interacciones π aromáticas entre el diclofenaco y las especies aromáticas no carbonizadas. (Alvear-Daza et al., 2022)

Aunque los carbones tratados con NaOH presentaban una ligera carga superficial neta positiva (véase PZC), la cantidad de diclofenaco adsorbida en estos materiales fue baja. Esta escasa capacidad de adsorción puede explicarse por los bajos valores de superficie específica y volumen mesoporoso de estos materiales. Del mismo modo, en comparación con los carbones activados modificados con ácido, estos materiales mostraron una elevada eliminación de lignina en lugar de hemicelulosa y celulosa, que no pudieron carbonizarse totalmente dejando materia orgánica alifática dentro del material e impidiendo tener interacciones π aromáticas entre el DI y la superficie del adsorbente. Otro hallazgo importante es que los carbones activados tratados con NaOH no mostraron la presencia de señales satélites π - π^* debidas a especies grafiticas que pudieron afectar negativamente a la adsorción del diclofenaco. (Moral-Rodríguez et al., 2019).

Por otro lado, aunque la muestra de ACcom mostró valores de superficie específica ($852 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) altos y en el orden de los de los adsorbentes preparados por activación ácida (1408 y 1531 respectivamente), la pobre adsorción de DI se atribuyó a su menor diámetro de poro y a la escasa presencia de grupos funcionales oxigenados.

La Figura 3-8b muestra que la adsorción de IB ($0.5\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$) en las muestras de carbón activado mostró patrones de adsorción similares a los del DI. Los valores Q_{eq} fueron 105, 81, 43, 3,8, 4 mg g^{-1} para BC-544-80H, BC-450-78H, ACcom, BC-300-40N, y BC-300-50N respectivamente. Como se mencionó anteriormente para la adsorción de DI, estos valores disminuyeron paralelamente a la caída de S_{BET} . También en este caso, en las condiciones experimentales (pH 6,5), la molécula de IB presentó una carga negativa (por deprotonación del grupo $-\text{COOH}$) que

dificultaría su adsorción en la superficie del BC modificado con ácido (también en el ACcom) que presentaría una carga neta negativa. Sin embargo, estos materiales mostraron la mayor adsorción de IB, probablemente debido a interacciones del tipo π - π entre IB⁻ (aceptor π) y los anillos bencénicos aromáticos (donante π) del adsorbente. (Mestre et al., 2019a). Los grupos -C-OH de la superficie de los BC también podrían interactuar mediante enlaces de hidrógeno con los grupos carboxílicos del IB y a través de fuerzas de Van der Waals (Guedidi et al., 2013).

Similar a lo reportado por Mestre et al. (Mestre et al., 2019a) el material ACcom, que también presentaría repulsión electrostática con las moléculas objetivo, tiene una mayor fracción de superficie microporosa (sólo el 40% del S_{BET} se asigna a la presencia de mesoporos) que podría ser responsable de los efectos de exclusión por tamaño, reduciendo así la capacidad de adsorción de ibuprofeno.

Para BC-300-40N y BC-300-50N se observó una disminución drástica de su capacidad de adsorción. A pH 6.5 las principales especies de ibuprofeno en solución están desprotonadas, y la carga superficial neta del material sería ligeramente positiva (cuando el $pH_{PZC} > pH$ de la solución), lo que sugiere una interacción electrostática débil beneficiosa. Así pues, los bajos valores de S_{BET} de los carbones activados sintetizados con NaOH como agente activador parecen ser la razón principal de su baja adsorción de IB.

La adsorción del colorante catiónico MB⁺ a pH 6.5 en las diferentes muestras de BC (Figura 3-8c) siguió el orden BC-544-80H > BC-450-78H > BC-300-40N > BC-300-50N > ACcom con valores Q_{eq} de 546, 526, 304, 243, 119 mg g⁻¹, respectivamente. Para los carbones modificados con ácido fosfórico, los posibles mecanismos pueden incluir interacciones electrostáticas entre las especies superficiales -COO⁻ o fosfato y C-PO₃⁻ cargadas negativamente del adsorbente y el colorante catiónico, MB⁺ (Sumalinog et al., 2018). La elevada superficie específica de los BC tratados con ácido también puede contribuir a la adsorción de MB. Otros mecanismos de adsorción responsables de la adsorción del colorante pueden implicar enlaces de hidrogeno (con el grupo amino de la molécula) e interacciones π aromáticas (Vargas et al., 2011).

En comparación con la adsorción de IB y DI en los BC sintetizados utilizando NaOH como agente activador, la adsorción de MB en BC-300-40N > BC-300-50N experimentó un aumento significativo, probablemente debido a las interacciones entre el átomo N del grupo amino del colorante y los grupos COOH y C-OH a través de enlaces de hidrogeno junto con interacciones electrostáticas. (Spagnoli et al., 2017).

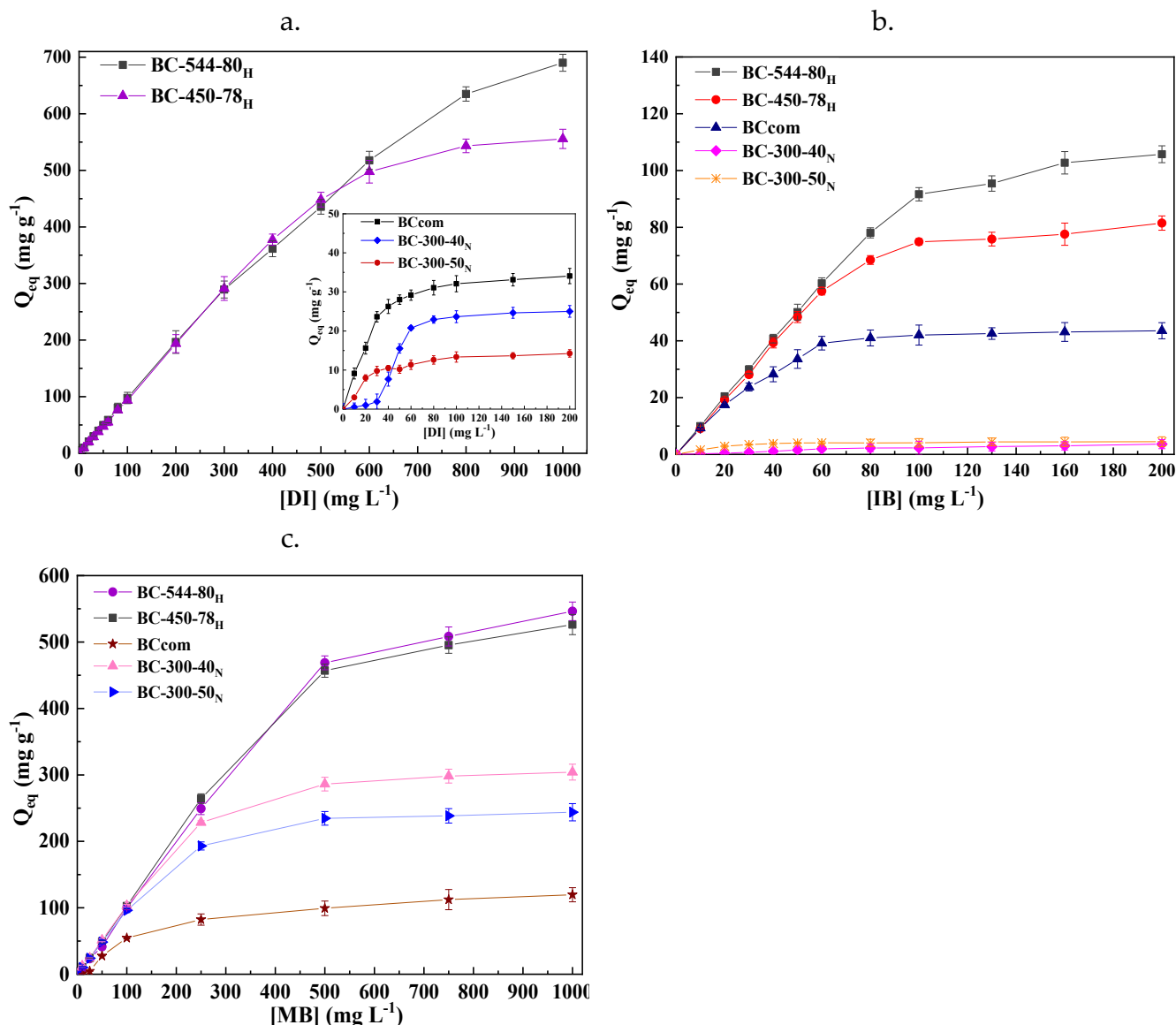


Figura 3-8. Isotherma de adsorción de compuestos farmacéuticos y colorante: a) DIC en la concentración inicial de 1000 mg L⁻¹, b) IBU en la concentración inicial de 200 mg L⁻¹, y c) MB en la concentración inicial de 1000 mg L⁻¹ (pH=6.5; T= 25 °C; 40 rpm durante 24 h)

En cambio, la capacidad de adsorción del ACcom fue menor, lo que puede atribuirse a la restricción de difusión del MB en la estructura porosa, compuesta principalmente por microporos (diámetro medio de 2.04 nm) y las dimensiones moleculares del MB (anchura, 1.43 nm; profundidad, 0.61 nm; y grosor, 0.4 nm), que podrían afectar negativamente a la adsorción del colorante. (L. Sun et al., 2013). Entre las tres moléculas, el diclofenaco presenta las dimensiones más pequeñas (0.97 x 0.96 nm), por lo que su difusión se vio menos afectada por la presencia de poros estrechos. Los posibles mecanismos de adsorción analizados en este trabajo se ilustran en el Esquema 3-1 – Anexo 2.

Se analizaron modelos de isothermas de Langmuir, Temkin y Freundlich para estudiar la adsorción de DI, IB y MB (véase la Tabla 8-8 y Tabla 8-10). Para evaluar el ajuste de cada modelo de isoterma, se calcularon el coeficiente R-cuadrado (R^2) y la desviación estándar normalizada Δq (%) (Juang et al., 2002). Los resultados mostraron que el mejor ajuste para DI se consiguió con la isoterma de Langmuir para todos los materiales BC-544-80H, BC-450-78H, ACcom, BC-300-40N y BC-500-50N, obteniéndose valores de Q_{max} de 725, 614, 46, 27 y 15 $mg\ g^{-1}$ y factor de separación (K_L), una constante adimensional (Khan et al., 2013), con la mayor afinidad de adsorción de $1.5 \times 10^{-3} L\ mg^{-1}$ para la muestra BC-450-78H (porque $K_L < 1$). Por otro lado, la adsorción de IB mostró un buen ajuste con la isoterma de Langmuir para los materiales BC-544-80H, BC-450-78H, ACcom, BC-300-40N, y BC-300-50N con valores Q_{max} de 217, 204, 76, 5, y 6 $mg\ g^{-1}$ y K_L alrededor de 5.91×10^{-3} , 5.35×10^{-3} , 1.45×10^{-2} , 4.4×10^{-2} , y $3 \times 10^{-3} L\ mg^{-1}$ respectivamente. Estos valores sugieren una adsorción favorable de IB sobre estos materiales.

Por último, la adsorción de MB en los materiales BC-544-80H, BC-450-78H, BC-300-40N, BC-300-50N y ACcom también se ajustó muy bien a la isoterma de Langmuir, con valores de Q_{max} de 755, 533, 390, 384 y 151 $mg\ g^{-1}$, el factor de separación (K_L) de 1.8×10^{-3} , 1.2×10^{-3} , 3.12×10^{-3} , 2.69×10^{-3} y $6.6 \times 10^{-3} L\ mg^{-1}$, lo que indica que la adsorción fue favorable. (Álvarez-Torrellas y Muñoz y et al., 2016),

Los resultados experimentales mostraron que la muestra BC-544-80H tiene la mayor capacidad de adsorción para los adsorbatos IB, DI y MB. En comparación con informes recientes sobre materiales adsorbentes procedentes de residuos lignocelulósicos, como el carbón activado de agave sisalana ($325\ mg\ g^{-1}$ de IB).

(Mestre et al., 2019a), semillas de durazno (141.2 mg g^{-1} de IB) y carbón activado de cáscara de arroz ($239,8 \text{ mg g}^{-1}$ de IB) (Álvarez-Torrellas y Muñoz y et al., 2016), carozos de aceituna (11.07 mg g^{-1} de DI) (Larous y Meniai, 2016a), carbón activado de torta de residuos de aceituna (56.2 mg g^{-1} de DI) (Baccar et al., 2012a), y carbón activado de cáscara de mangostán (1193 mg g^{-1} de MB) (Nasrullah et al., 2019) estos valores de Q_{max} sugieren que aplicando el diseño de experimentos para optimizar la síntesis del material adsorbente a partir de CSG, se generó un material adsorbente eficiente para eliminar los compuestos farmacéuticos de soluciones acuosas (Alvear-Daza et al., 2022).

La síntesis de carbón activado a partir de CSG ha sido explorada recientemente por diferentes investigadores. Sin embargo, en algunos de estos estudios se utilizaron diferentes tipos de agentes activadores o métodos de síntesis. Además, no incluían información sobre la adsorción de DI e IB que son moléculas que presentan hoy en día un gran interés para removerlas de fuentes hídricas. Por ejemplo, el carbón activado reportado por (Baytar et al., 2018a), que se sintetizó utilizando ZnCl_2 como agente activante en una proporción $\text{ZnCl}_2/\text{muestra}$ de 1:1 y tratamiento por microondas o térmico (a $400\text{-}600^\circ\text{C}$), mostró una estructura microporosa con un S_{BET} de $1511 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Además, los espectros FT-IR detectaron la presencia de grupos funcionales carbonilo, éter y ésteres tras la síntesis (Alvear-Daza et al., 2022).

Por otra parte, (Girgis et al., 2011) describieron un carbón activado mesoporoso con una S_{BET} de $437 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ preparado mediante activación con H_3PO_4 (50 % p/p) y tratamiento térmico a 500°C . Este carbón activado reveló una capacidad de adsorción del colorante MB de alrededor de 38 mg g^{-1} . Finalmente, (Foo y Hameed, 2011a), reportaron un carbón activado sintetizado por activación con solución de K_2CO_3 para lograr una relación de impregnación de 1:1.5 (p/p%) con tratamiento térmico a $400\text{-}600^\circ\text{C}$ en un horno de microondas, el cual exhibió alta adsorción de MB (capacidad de adsorción de 473 mg g^{-1}) una importante área superficial específica de $1411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De igual manera identificaron varios grupos funcionales superficiales como $-\text{CH}_2$ (alquilo), $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (éster, éter y fenol), y $-\text{C}-\text{O}$ con alta capacidad de adsorción de 473 mg g^{-1} . La Tabla 8-7 (anexo1) muestra que los materiales aquí reportados exhibieron el mayor Q_{max} de adsorción de MB en comparación con otros materiales basados en residuos lignocelulósicos reportados en la literatura.

Pruebas cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción de MB, IB y DI se estudió mediante los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo, de difusión intrapartícula y de Elovich (Ecs. 9-11 en material suplementario) en el material BC-544-80H, que mostró la mayor capacidad de adsorción. Las comparaciones entre los datos experimentales y los predichos por el modelo se realizaron utilizando el coeficiente al cuadrado (R^2) y la desviación estándar normalizada Δq (%).

Los parámetros cinéticos (Tabla 8-9) mostraron una baja desviación estándar (q) de 9.41, 8.65 y 7.26 para DI, IB y MB respectivamente. Los resultados revelaron que la cinética de pseudo-segundo orden se ajustó muy bien ($R^2 = 0,99$) para todas las moléculas), describiendo el proceso de adsorción que ocurre en la muestra BC-544-80H. Los valores de K_2 calculados para DI, IB y MB fueron 0.011, 0.015 y 0.012 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ respectivamente, lo que sugiere que las velocidades de adsorción de las diferentes moléculas fueron muy similares.

La Tabla 8-9 enumera los parámetros cinéticos para las moléculas objeto de estudio donde se obtuvieron valores de desviación estándar relativamente bajos ($q = 9.41, 8.65$ y 7.26 , respectivamente para DI, IB y MB), lo que sugiere una buena concordancia con los datos experimentales. Por otra parte, los valores de $R^2 = 0.99$ para todas las moléculas prueba indicaron que el modelo de pseudo-segundo orden es más adecuado para describir el proceso de adsorción en el material BC-544-80H. Este modelo sugiere que el proceso de adsorción está controlado por una tasa de ocupación de los sitios de adsorción, que es proporcional al cuadrado del número de sitios desocupados. Estos resultados concuerdan con datos anteriores sobre la adsorción ibuprofeno, diclofenaco y azul de metileno en carbones activados procedentes de residuos lignocelulósicos, como el Agave sisalana (Mestre et al., 2019a). carozo de aceituna (Mansouri et al., 2015) y aserrín de pino (Álvarez-Torrellas y Muñoz y et al., 2016).

Según la Figura 3-9, el ajuste lineal de los modelos muestra una etapa inicial en la que se produce una adsorción rápida. Aunque el modelo de difusión interpartícula no proporcionó un buen ajuste con los datos experimentales, se pudo observar que en su trazado (Figura 3-9 c) hay tres etapas separadas. La primera etapa implica la difusión del adsorbato a través de la solución hasta la superficie externa del

adsorbente, la segunda etapa debida a efectos de difusión interpartícula de las moléculas de colorante y compuestos farmacéuticos a través de los poros del sólido, y la tercera es la etapa final de equilibrio (Ahmad y Rahman, 2011). Además, la gráfica no presenta un corte con el origen, lo que indica que el proceso intrapartícula en la solución de DI, IB y MB sobre el AC-544-80H no sería el único paso que controlaba la velocidad. La velocidad de adsorción también pudo verse influida por otros mecanismos, como la difusión de la película y la adsorción de las moléculas en el interior de los poros (Fan et al., 2017). Los valores de K_{pi} , C_i y R^2 determinados para las tres etapas se recogen en la Tabla 8-12. Los valores calculados de C_i son todos distintos de cero, lo que confirma que la difusión en los poros del adsorbente no es el único mecanismo que controla la velocidad de adsorción. (Sumalinog et al., 2018). La adsorción de DI dio lugar a valores de C_i más altos, lo que sugiere que el efecto de la capa límite es mayor para la absorción de esta molécula en comparación con la adsorción de MB e IB. (Mahmoud et al., 2012).

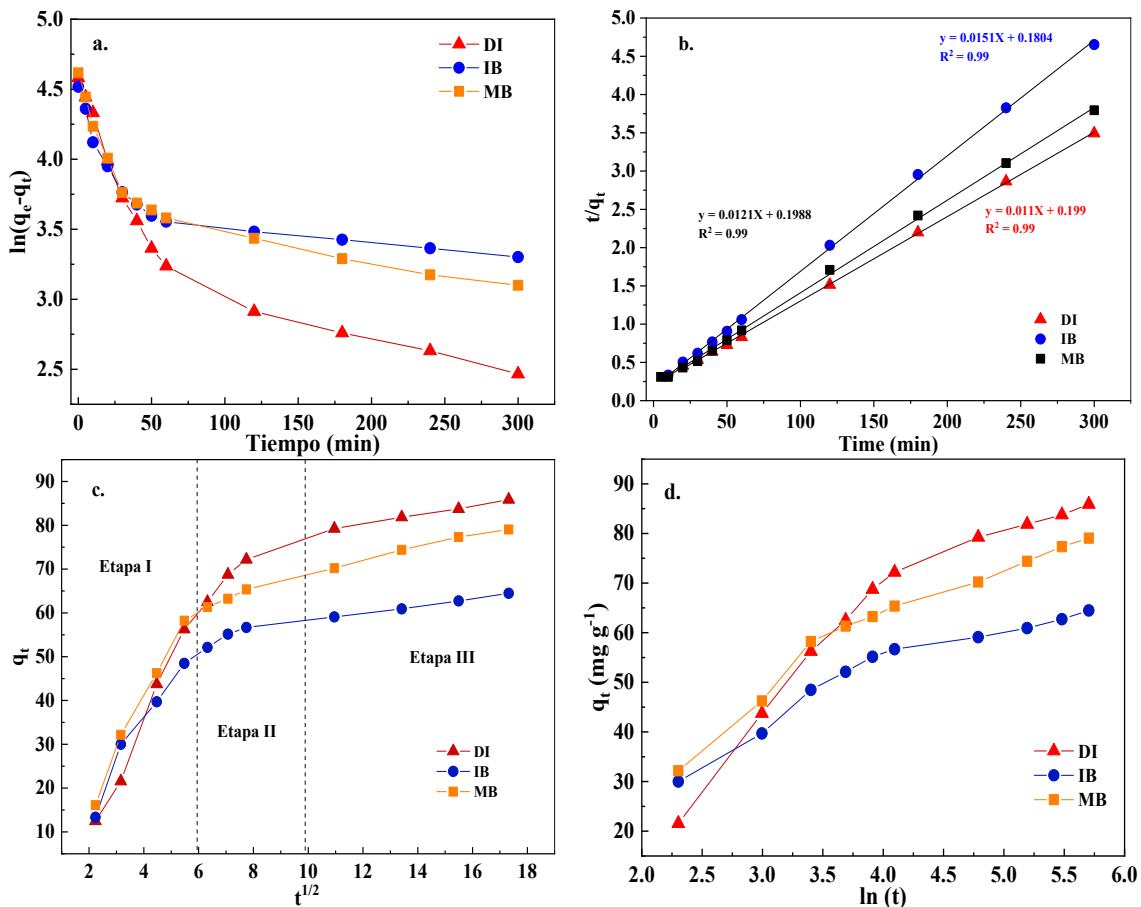


Figura 3-9. Ajustes cinéticos de adsorción para DIC, IBU y MB en CA activados con ácido fosfórico (25 °C), utilizando los modelos cinéticos: a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden, c) difusión intrapartícula y d) modelo de Elovich.

Por último, para distinguir entre el transporte por difusión en película (transporte desde la capa límite hidrodinámica localizada alrededor del adsorbente hasta la superficie externa del adsorbente) y difusión interpartícula (transporte al interior de la partícula adsorbente a través de la difusión por el líquido del poro), se evaluó el modelo de Boyd el cual permite identificar la etapa controlable de la transferencia de masa durante la adsorción. La Figura 3-10 muestra el diagrama de Boyd, en el que la gráfica lineal para la adsorción de todas las concentraciones iniciales de DI, IB y MB no pasa por el origen. Esto sugiere que el proceso de adsorción está controlado por la difusión de la película (Ahmad y Rahman, 2011) (Alvear-Daza et al., 2022).

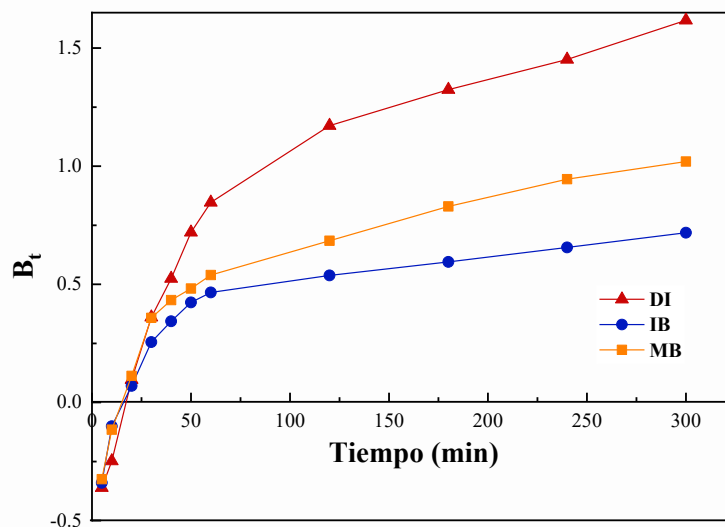


Figura 3-10. Boyd plot for the adsorption of DIC, IBU and MB on AC-544-80_H

Conclusiones

En este capítulo, el uso de una metodología robusta de diseño experimental de tipo diseño compuesto central (DCC) permitió identificar las condiciones experimentales óptimas, como la temperatura de tratamiento térmico y la concentración de agente activante, para sintetizar carbón activado a partir de cáscaras de semillas de girasol con interesantes características texturales,

fisicoquímicas y de adsorción. Los valores óptimos de las temperaturas de tratamiento térmico fueron 450 y 300 °C con las concentraciones más altas de 78% (p/p) para H₃PO₄ y 50% (p/p) para NaOH, respectivamente. Los valores optimizados a través del modelo fueron 544 °C y 80% (p/p) de H₃PO₄, y 300 °C y 40% (p/p) de NaOH.

El análisis XPS de las muestras BC-544-80H y BC-450-78H confirmó una modificación química de la superficie a través del espectro P2p que mostraba grupos funcionales asociados al enlace P-O-C. adicionalmente análisis DRIFT mostró señales a 1300 y 895 también pueden deberse a vibraciones de estiramiento P=O en P-O-C de aromáticos y P=OOH procedentes de H₃PO₄, y valores de ácidos de 458 y 416 mV respectivamente. Características de superficie que sugirieren fuertes interacciones a través de la formación de enlaces de hidrógeno y los fármacos.

Los resultados revelaron que el material con mayor superficie específica (1531 m² g⁻¹), debido principalmente a la presencia de mesoporos, fue el BC-544-80H activado con 80% (p/p) de ácido fosfórico y tratamiento térmico a 544 °C. Este material mostró la mayor capacidad de adsorción para azul de metileno, diclofenaco e ibuprofeno, con capacidades de adsorción experimentales de 546, 692, 105 mg g⁻¹, respectivamente, y ajustadas al modelo de Langmuir. El modelo cinético de pseudo-segundo orden resultó más adecuado para describir la velocidad de adsorción de las moléculas ensayadas.

4. Rendimiento y optimización de la adsorción de diclofenaco e ibuprofeno sobre carbón activado en muestras de aguas subterráneas naturales

Resumen

Se sintetizó un BC con altas propiedades adsorbentes bajo condiciones optimizadas en el capítulo anterior (concentración de agente activante, H_3PO_4 80% (p/p) y temperatura de carbonización de 544 °C). El BC sintetizado presentó una superficie específica BET de 1531 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, un volumen de poro de 0,98 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro promedio de 5.5 nm. Además, la morfología y las características fisicoquímicas del BC se evaluaron mediante técnicas SEM-EDS, TG, XPS y FT-IR. El material se utilizó para estudiar la adsorción de compuestos farmacéuticos antiinflamatorios como el ibuprofeno (IB) y el diclofenaco (DI) en muestras de aguas subterráneas naturales. Con el fin de obtener la máxima eficiencia de adsorción de cada una de las moléculas, se optimizaron los efectos de parámetros como el pH, la dosis de carbón activado y la concentración inicial de IB o DI mediante un diseño estadístico de composición central (DCC).

Los resultados revelaron que las condiciones óptimas para eliminar DI e IB de muestras de aguas subterráneas naturales utilizando el BC sintetizado fueron valores de pH de 8,0 y 7,0, una dosis de BC de entre 0,79 y 1,0 g L^{-1} , y un tiempo de contacto de 60 min para DI e IB, respectivamente. Se obtuvo también un procedimiento exitoso para desorber ambos contaminantes del BC, mediante el uso de eluciones con soluciones de acetonitrilo, lo que permitió el estudio posterior de reutilización, cuyos principales resultados fueron que el BC redujo después de cuatro ciclos de reutilización su eficiencia de adsorción en alrededor del 28 y 34% para diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente. Por último, se estudió el efecto de iones, como el nitrato, carbonato/bicarbonato y el sulfato en concentraciones

habitualmente encontradas en agua subterráneas naturales sobre la adsorción de ambos contaminantes en el BC, utilizando agua desionizada (Milli-Q).

Metodología

Materiales y reactivos

Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85 % (p/v) (Anedra®), hidróxido de sodio en perlas (NaOH) 94 % (p/p) (Anedra®), ácido clorhídrico (HCl) 37% (p/p) (Anedra®), acetonitrilo (CH_3CN) (Grado HPLC PanReac-AppliChem), sulfato sódico (Na_2SO_4) 99t% (Sigma-Aldrich), nitrato sódico (NaNO_3) 99 % (Sigma-Aldrich), bicarbonato sódico (NaHCO_3) 99.7 % (Sigma-Aldrich), diclofenaco sódico (Parafarm-Saporiti), R/S-ibuprofeno (Parafarm-Saporiti) con una pureza del 99.3% y 99.5%, respectivamente.

Test de absorción de DI e IB

En este capítulo se estudió la optimización de las condiciones de operación de adsorción en el carbón activado. El montaje experimental evaluó el efecto de variar el pH, concentración inicial de ambos contaminantes, concentraciones iniciales de BC y el efecto de la temperatura, se determinaron las variables termodinámicas para cada fármaco de interés, posteriormente se evaluaron las condiciones de desorción para lograr determinar el potencial de reuso del carbón activado en la adsorción de DI e IB. Para realizar estos, las soluciones de los contaminantes conteniendo el adsorbente se agitaron a 250 rpm con un agitador magnético durante un periodo de tiempo de 1 a 5 horas, para alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente, cada solución se separó del adsorbente mediante centrifugación a 10.000 rpm, durante 5 min y se filtró con membranas de PTFE de 0,45 mm. Finalmente, se analizó la solución mediante un espectrofotómetro UV-vis (ver capítulo 2, sección 2.5 – 2.8). La síntesis de BC se realizó siguiendo la metodología previamente descrita en el capítulo 3. Brevemente, una cantidad de cáscara de semilla de girasol fue tratada con ácido fosfórico (80% p/p) (como agente activador) y posteriormente carbonizada en atmosfera enriquecida con N_2 a 544 °C durante 1 h (5 °C min^{-1} velocidad de calentamiento) utilizando un horno Estigia® (Argentina) (Alvear-Daza et al., 2022).

Determinación de las condiciones óptimas de adsorción de IB y DI en matrices de aguas subterráneas naturales

Las muestras de agua subterránea natural se obtuvieron de un pozo ubicado en una comunidad periurbana cercana a la ciudad de La Plata (Argentina). Las características fisicoquímicas del agua subterránea natural se resumen en la Tabla 4-1. La optimización de los procesos de adsorción se estudió utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM) de tipo diseño experimental compuesto central (DCC) - 2³ en 3 bloques por triplicado, generando diecisiete rutinas experimentales para cada contaminante. El DCC se realizó empleando el software Statgraphics Centurion XVI (versión 16.1.03), como se muestra en la Tabla 4-2 en donde las cantidades de BC (0,3 - 1 g L⁻¹), pH (4 - 10), y concentración inicial de IB/DI (6,5 - 25 mg L⁻¹) se eligieron como factores experimentales y cuya adsorción se evaluó a tiempos de contacto de 90 min. Se emplearon las condiciones óptimas para llevar a cabo los experimentos del reuso del BC para la adsorción. Por último, se estudió en agua desionizada (Milli-Q) el efecto de iones como el nitrato (en concentraciones de 10 a 40 mg L⁻¹), especies carbonato/bicarbonato (en concentraciones de 300 a 600 mg L⁻¹) y sulfatos (en concentraciones de 4 a 10 mg L⁻¹), que suelen estar presentes en las muestras de agua subterránea natural, sobre la adsorción de DI e IB.

Tabla 4-1. Caracterización fisicoquímica de muestras de agua subterránea.

Parámetros	Resultados	Unidades
Alcalinidad	409,2	mg L ⁻¹ CaCO ₃
Arsénico	0,04	mg L ⁻¹
Conductividad eléctrica	961	μS cm ⁻¹
pH	8,0	
Calcio	7,90	mg L ⁻¹
Dureza total	37,4	mg L ⁻¹ CaCO ₃
Fluoruro	1,03	mg L ⁻¹
Fosfato total	0,11	mg L ⁻¹
Nitrato	17,69	mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹
Nitrito	<0,030	mg NO ₂ ⁻ L ⁻¹
Sulfatos	4,73	mg L ⁻¹

Tabla 4-2. Diseño experimental de composición central (DCC) 2^3 in 3 bloques para la óptima adsorción de ibuprofeno and diclofenaco sobre agua subterránea natural.

Factores	Niveles				
	Punto Axial (- α)	Bajo (-)	Punto Central (0)	Alto (+)	Punto Axial (+ α)
x1: contenido de BC (g L ⁻¹)	0,064	0,3	0,65	1	1,23
x2: pH (un.)	1,98	4	7	10	12
x3: concentración inicial DI/IB (mg L ⁻¹)	0,271	6,5	15,75	25	31,22
Run	x1	x2	x3	Variable de respuesta	Unidades
1	+	-	+		
2	-	-	-		
3	+	+	-		
4	-	+	+		
5	0	0	0		
6	+	+	+		
7	-	-	+		
8	-	+	-	R (DI / IB)	%
9	+	-	-		
10	0	0	0		
11	+ α	0	0		
12	- α	0	0		
13	0	+ α	0		
14	0	0	0		
15	0	0	- α		
16	0	- α	0		
17	0	0	+ α		

Resultados y discusión

Caracterización del carbón activado de cáscara de semilla de girasol

En esta sección se sintetizó nuevamente el BC en las condiciones optimizadas y realizó la caracterización fisicoquímica del material adsorbente de origen

lignocelulósico en el que se aprecia que las condiciones de síntesis permiten conservar los resultados anteriormente. La caracterización se realizó mediante SEM-EDS, FT-IR, TG y XPS (Figura 4-1). Las micrografías SEM (Figura 4-1a) revelaron estructuras porosas y de canales bien definidas, mientras que las mediciones EDS mostraron la composición elemental de la superficie del carbón activado, detectando la presencia de C, O, Si y P. Por otro lado, el espectro FT-IR (Figura 4-1b) exhibió bandas en 1185 cm^{-1} , probablemente asignadas al estiramiento del enlace P=O en un éster de fosfato o al enlace HO-P=O debido a la formación de fosfato y pirofosfatos (Alvear-Daza et al., 2022; H. Zeng et al., 2021). Además, también se detectaron bandas a 468 cm^{-1} , probablemente asociadas al estiramiento simétrico de los grupos PO_4^{3-} y C=O (Iqbal et al., 2022). También se observó la presencia de varias señales correspondientes a especies carbono. Por ejemplo, las bandas en la región entre $3000\text{-}2850$ y $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ podrían corresponder al estiramiento C-H de alcanos y O-H de alcoholes/fenoles, respectivamente. Las bandas a 1600 cm^{-1} podrían estar asociadas a la vibración de estiramiento de los grupos aromáticos y modos de vibración altamente conjugados con el anillo aromático de las quinonas procedentes de la lignina (C=O, C=C) (Alvear-Daza et al., 2022; M. Chen et al., 2020; Chu et al., 2018; Kundu et al., 2015). El espectro XPS deconvolucionado de P2p (Figura 4-1c y d) reveló dos picos con energía de enlace de $134,2 \pm 0,3\text{ eV}$ y $133,4 \pm 0,3\text{ eV}$ asignados a la presencia de grupos funcionales C-O-P (como $(\text{CO})_3\text{-PO}$, $(\text{CO})_2\text{-PO(OH)}$ y $(\text{CO})\text{-PO(OH)}_2$) y grupos C- PO(OH)_2 o C₂- PO(OH) respectivamente (Song et al., 2022; Yang et al., 2022), el espectro C1s reveló la presencia de los grupos funcionales: C-O-C, O-C=O carboxilo, enlaces éter -C- y enlaces C=O asociados a los picos en $284.1\text{-}284.4\text{ eV}$, $285.5\text{-}286.1\text{ eV}$, $286.3\text{-}287.6\text{ eV}$ y satélites $\pi\text{-}\pi^*$ de especies carbonosas debidas a carbono grafitico ($289,5$ y $295,3\text{ eV}$) (Bedia et al., 2018; Montoya & Petriciolet, 2012; Smith et al., 2016). El análisis termogravimétrico (TG) y sus curvas de termogravimetría diferencial (DTG) para el pretratamiento del residuo lignocelulósico con H_3PO_4 (Figura 4-1e) mostraron tres zonas de descomposición térmica, que pueden estar asociadas con la eliminación de la humedad ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$); la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa entre (150 y $500\text{ }^\circ\text{C}$) y la descomposición térmica de la lignina entre (500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$). A la temperatura de carbonización en la que se preparó del carbón activado ($544\text{ }^\circ\text{C}$), la pérdida de peso de la lignina (Wloss del 4,4%) sugiere que parte esta estructura pudo haber resistido al tratamiento térmico.

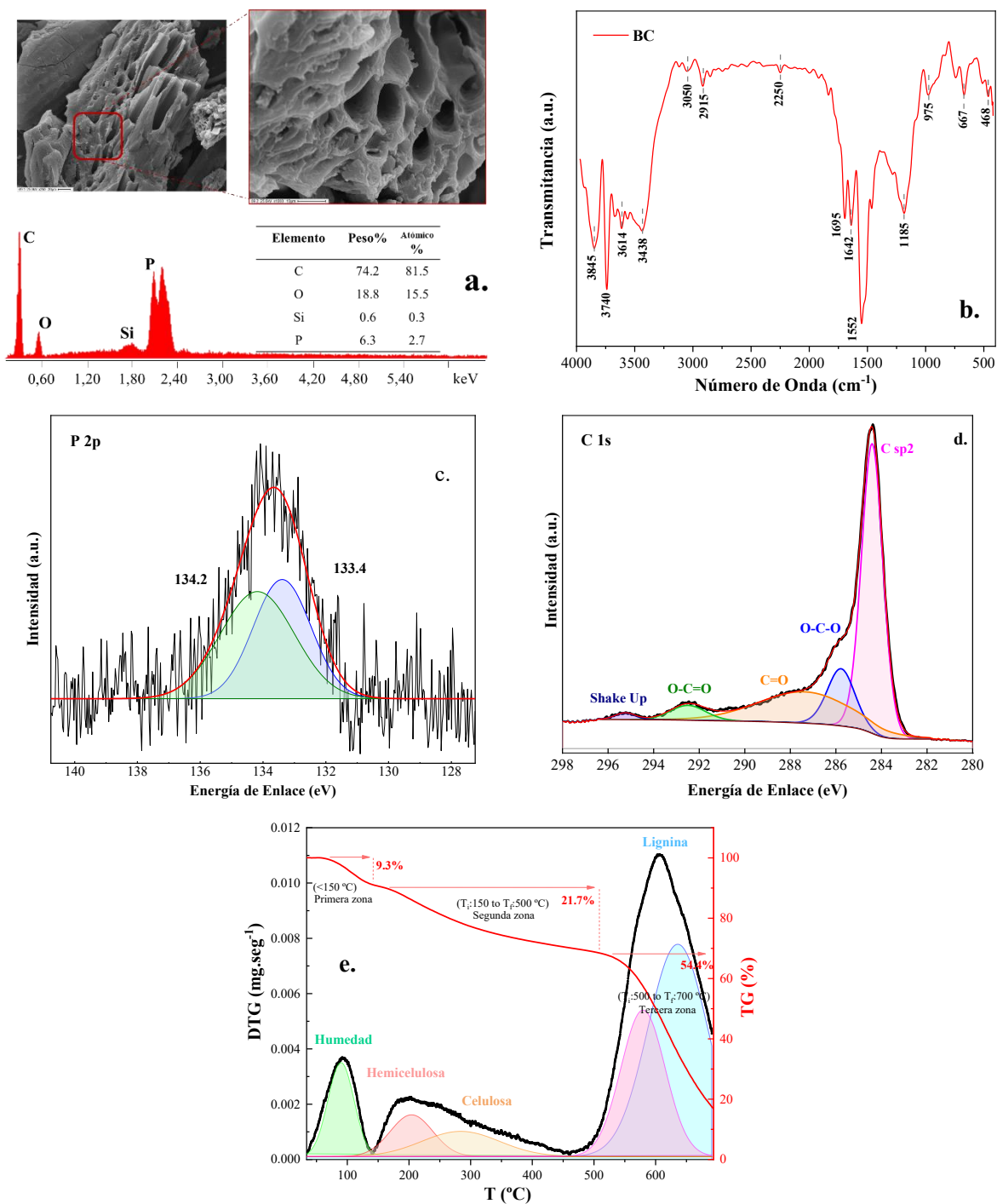


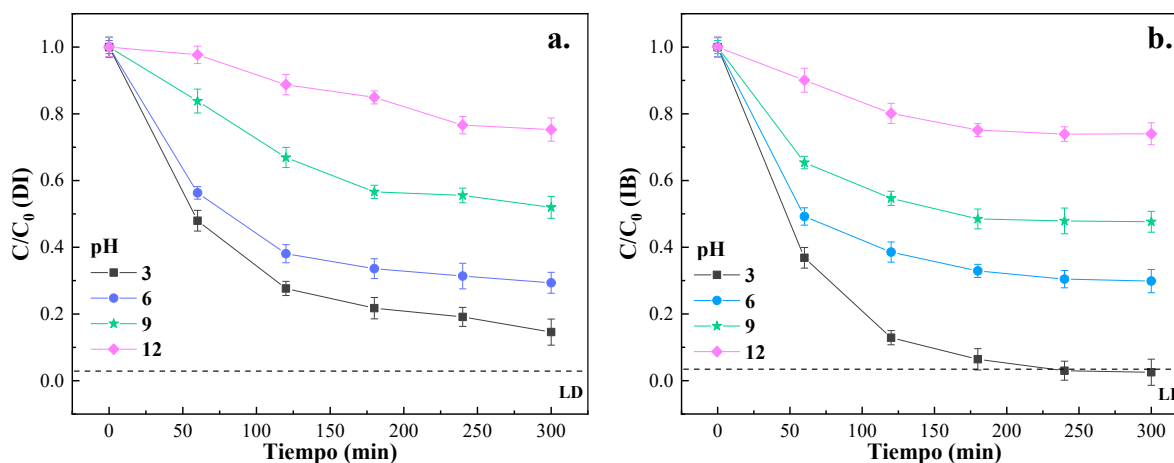
Figura 4-1. Caracterización multitécnica del carbón activado proveniente de cascaras de semilla de girasol, a.) microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X - SEM/EDX, b.) espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier - FTIR, c y d.) espectroscopia fotoelectrónica

de rayos X - XPS y e.) análisis térmico diferencial - DTG y análisis termogravimétrico - TG.

La caracterización multitécnica del absorbente sugirió que el pretratamiento con H_3PO_4 podría preservar la estructura porosa de la materia prima generando BC con una elevada superficie específica y diversidad de grupos funcionales oxigenados y carbonosos. Estas características podrían afectar positiva o negativamente a las propiedades de adsorción del BC (Alvear-Daza et al., 2022).

Ensayos de adsorción de DI e IB en agua desionizada (Milli-Q)

En los estudios de adsorción del carbón activado sintetizado, se evaluaron varios parámetros que pueden afectar a la adsorción de DI e IB sobre BC, tales como el pH inicial de la solución, la concentración inicial de los contaminantes, la dosis de BC y la temperatura de adsorción (Figura 4-2).



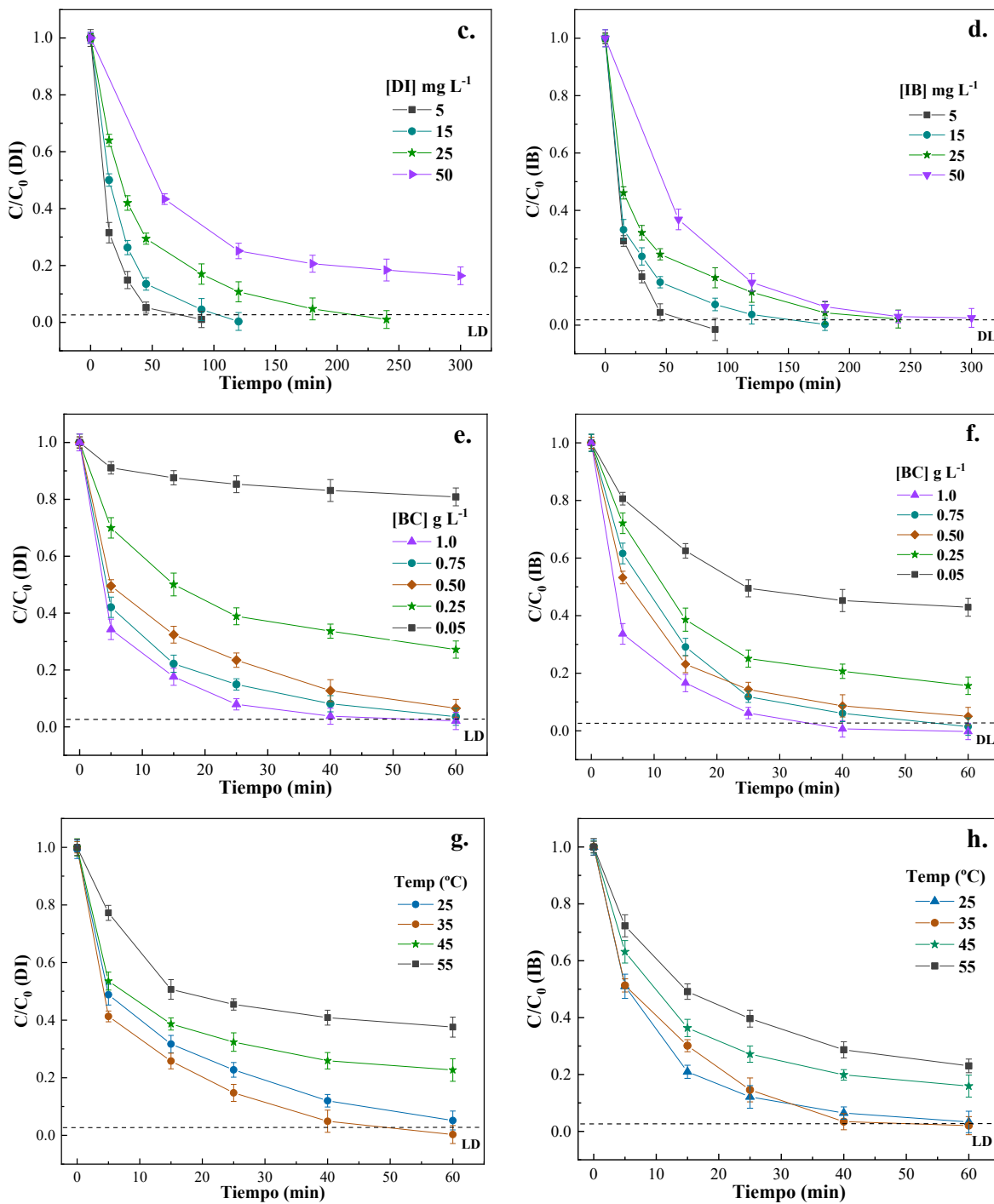
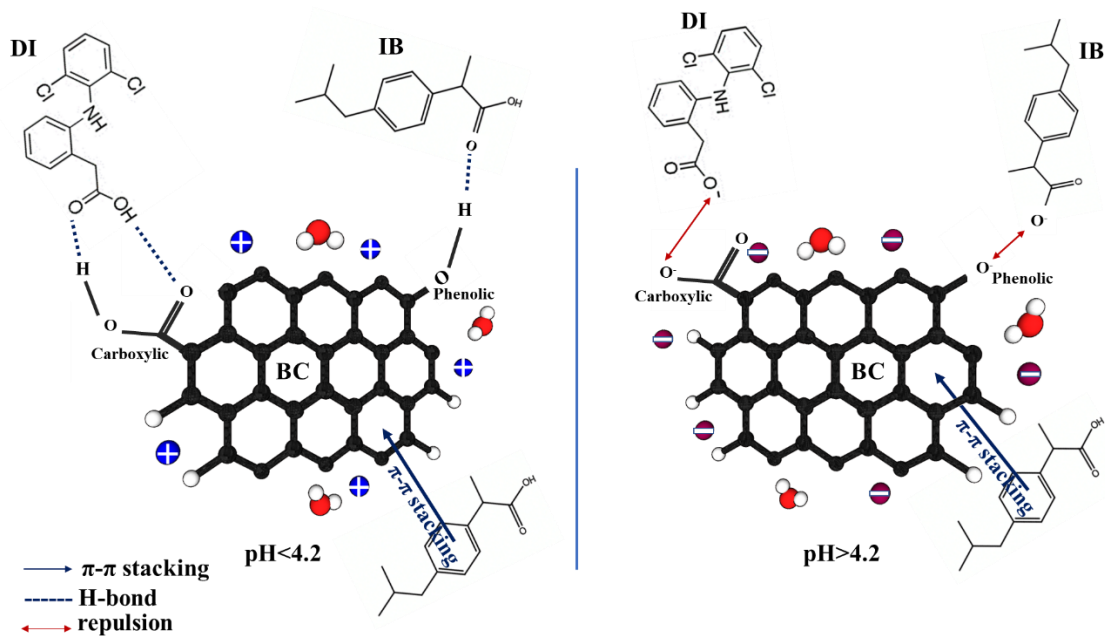


Figura 4-2. Efecto de las condiciones operativas sobre la adsorción de DI e IB: efecto del pH (a y b), efecto de la concentración inicial (c y d), efecto de la cantidad de BC (e y f), y efecto de la temperatura sobre DI e IB (g y h), respectivamente. Condiciones experimentales: Agua Milli-Q (0,056 $\mu\text{S cm}^{-1}$), volumen de la solución 50 mL, cantidad de carbón activado de 1 g L⁻¹, y agitación a 250 rpm.

La Figura 4-2 a y b, muestra la adsorción de DI e IB en el intervalo de pH de 3,0 a 12,0 para una concentración inicial de ambos contaminantes de 50 mg L⁻¹ y una temperatura de solución de 25 ± 2 °C. Las eficiencias de remoción de DI e IB se situaron en torno al 85% y 98%, respectivamente. También se observó que la eficacia de remoción de ambos fármacos disminuía considerablemente al aumentar el pH. Las propiedades fisicoquímicas de ambas moléculas (diclofenaco (Sw=2,37 mg L⁻¹; LogKow=4,51 y pKa=4,15) e ibuprofeno (Sw=21 mg L⁻¹; LogKow=3,79 y pKa=4,91)) sugieren que, a valores de pH de 6,0, 9,0 y 12,0, la prevalencia de las especies aniónicas o desprotonadas (DI⁻ e IB⁻) (pH>pKa) y las superficies de BC cargadas negativamente (Punto isoelectrico=4,2) promoverían interacciones electrostáticas repulsivas (Larous y Meniai, 2016b; Mondal y Bobde y et al., 2016), afectando negativamente a la adsorción de ambos contaminantes. Además, a valores de pH ácidos (3,0), podrían fomentarse otras interacciones entre los contaminantes y la superficie del sólido, como las interacciones π - π e hidrofóbicas. Lo anterior también fue observado por Bhabra et al., 2016b, donde se evaluó la adsorción de diclofenaco en carbón activado (CA) a valores bajos de pH. Los autores sugirieron que, en estas condiciones experimentales, la superficie del CA podría encontrarse protonada o cargada positivamente, mientras que la molécula de DI también lo estaría (pH<pKa) (Bhadra et al., 2016b). Dado que tanto la superficie del BC como las moléculas de DI poseen grupos funcionales oxigenados, el enlace de hidrógeno sería un posible mecanismo que explicaría su adsorción sobre el carbón activado (Bhadra et al., 2016b) (Esquema 4-1)



Esquema 4-1. Mecanismos de interacción carbón activado – DI e IB

En la Figura 4-2 c y d, se presenta la influencia de la concentración de DI e IB (5-50 mg L⁻¹) en la adsorción de las moléculas a pH 3,0 y 25 ± 2 °C. Las concentraciones iniciales tanto de DI e IB cayeron bruscamente en la etapa inicial (unos 30 min), lo que indica que el BC ofrece sitios fácilmente accesibles para lograr la adsorción de ambos compuestos. También se encontró que a bajas concentraciones iniciales de ambas especies químicas (5 mg L⁻¹), el tiempo requerido para la adsorción completa de ambos contaminantes fue el más bajo (60 min). El efecto de la dosis de adsorbente sobre la eliminación de DI e IB se evaluó a pH 3,0, concentración inicial de contaminantes de 5 mg L⁻¹, y temperatura de 25 ± 2 °C. Los resultados revelaron que al disminuir la concentración de BC, la velocidad de adsorción de contaminantes disminuye fuertemente (Figura 4-2 e y f). Sin embargo, a pesar de que la concentración de BC de 1,0 g L⁻¹ fue la que más rápidamente permitió lograr la remoción de ambos contaminantes, se encontró que 0,5 g L⁻¹ sería la dosis óptima de BC considerando 60 min de tiempo de contacto y una capacidad de adsorción de 9.35 mg g⁻¹ (Q_{DI}) y 9.50 mg g⁻¹ (Q_{IBU}), es decir, la velocidad de adsorción no presenta diferencias significativas cuando se utilizó la cantidad máxima de adsorbente, pero la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa aumentó como se muestra en la Figura 4-3 a y b. La disminución de la concentración de los contaminantes con el aumento de la dosis de carbón activado

podría estar asociada con el hecho de que, a mayores dosis de carbón activado, se produciría su agregación, lo que conduciría a una disminución de la superficie total del adsorbente y un aumento de la longitud del camino de difusión (Fu y Viraraghavan, 2002). En las Figura 4-2 g y h, se muestra el efecto de la temperatura en la adsorción de DI e IB. Los resultados indicaron que el aumento de la temperatura a 45 y 55 °C disminuyó la eficiencia de adsorción de ambos contaminantes. Esta disminución podría estar relacionada con la ruptura de las interacciones de adsorción débiles (fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno) debido al aumento de la temperatura (Mondal y Aikat y et al., 2016). La máxima eficacia de adsorción se obtuvo a 35 °C tanto para DI como para IB ya que, probablemente a esta temperatura, habría una baja agregación y una alta difusión de los productos farmacéuticos (Ahmed, 2017).

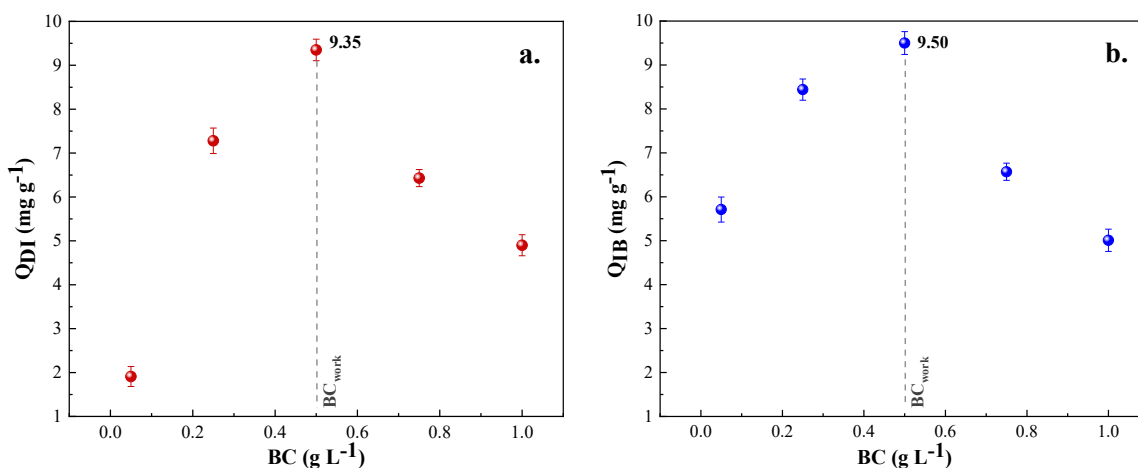


Figura 4-3. Adsorción de DI e IB sobre diferentes cantidades de BC. Condiciones: 0,05 – 1,0 g L⁻¹ de carbón activado en 50 mL de solución (5 mg L⁻¹), 60 min a 25 ± 2 °C.

Los parámetros termodinámicos se calcularon a partir de los datos experimentales (Tabla 4-3). Los valores ΔG° de adsorción de DI e IB en BC disminuyeron gradualmente con el aumento de la temperatura. Como se ha descrito anteriormente, el aumento de la temperatura tiene un efecto importante en la capacidad de adsorción de ambos productos farmacéuticos. La capacidad de absorción disminuyó de 67.6 mg g⁻¹ a 25 °C (298 K) a 49.3 mg g⁻¹ a 55 °C (328 K) y de 91.6 mg g⁻¹ a 25 °C (298 K) a 68.7 mg g⁻¹ a 55 °C (328 K) en condiciones de equilibrio para DI e IB, respectivamente. Se informaron resultados similares para la

adsorción de diclofenaco y otros compuestos farmacéuticos en carbones activados (Antunes et al., 2012; Jodeh et al., 2016 y Lonappan et al., 2018) (Antunes et al., 2012; Jodeh et al., 2016; Lonappan et al., 2018). Los autores sugirieron que la solubilidad de los compuestos farmacéuticos puede aumentar a temperaturas elevadas, promoviendo una mayor afinidad hacia la solución que hacia el adsorbente (Antunes et al., 2012; Jodeh et al., 2016; Lonappan et al., 2018; Shin et al., 2022). Además, los valores ΔH° de BC inferiores a 40 kJ mol^{-1} podrían indicar fisisorción más que quimisorción (fisisorción: valores $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ y quimisorción: valores $\Delta H^\circ \geq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), mientras que los valores negativos pueden indicar que el fenómeno de adsorción no fue exotérmico lo que podría implicar fuerzas de interacción débil (ejemplo, fuerzas de Van der Waals) lo que permitiría una posible regeneración química del material (desorción) (Mondal y Aikat y et al., 2016; Shin et al., 2021). Estas observaciones se describieron en la sección anterior, en la que se analizaron diferentes interacciones entre el adsorbente y los productos farmacéuticos, lo que sugiere que las interacciones vinculadas a la fisisorción, como la formación de enlaces de hidrógeno, las interacciones π - π , interacciones hidrofóbicas, pueden desempeñar un papel fundamental en la adsorción de ambos contaminantes en el BC (Alvear-Daza et al., 2022). Además, un valor positivo de ΔS° podría sugerir que la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido aumentó durante el proceso de adsorción, y por consecuencia indicaría que existe una afinidad favorable entre la superficie del carbón activado y los fármacos. Esto podría estar asociado a la redistribución de las moléculas DI e IB adsorbidas en la superficie de BC; como resultado, el sistema puede ganar entropía.

Tabla 4-3. Parámetros termodinámicos para la adsorción de diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB) sobre BC. Condiciones experimentales: Agua desionizada (Milli-Q) ($0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$), volumen de solución 50 mL, cantidad de carbón activado de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, tiempo de contacto de 24 h, concentración inicial de DI e IB de $1 -100 \text{ mg L}^{-1}$, pH de 3,0, y agitación a 250 rpm.

Fármaco	Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	*Ecuación de Van't Hoff
DI	298	-20,76	-0,48	68,20	y=57,18x+8,1823 R ² =0,94
	308	-21,44			
	318	-22,11			
	328	-22,80			
IB	298	-16,96	-10,97	20,37	y=1319,7x+2,447 R ² =0,94
	308	-17,31			
	318	-17,56			
	328	-17,54			

*Donde la pendiente es $-\Delta H/R$ y el intercepto es $\Delta S/R$

Experimentos de desorción y reuso

La reusabilidad del carbón activado es un parámetro esencial para evaluar el material como adsorbente potencial y sostenible. El DI y el IB se desorbieron inicialmente utilizando soluciones acuosas del 5 a 40 % (v/v) de etanol, NaOH o acetonitrilo (ACN) y pasos de lavado secuenciales bajo agitación continua. En las Figura 4-4 y Figura 4-5 se presentan la desorción de ambos productos farmacéuticos mediante diferentes eluyentes. Además, las gráficas indican los valores iniciales de adsorción del carbón activado (curva A1) y los porcentajes de adsorción del material después del primer ensayo de recuperación del fármaco (es decir posterior a los tres lavados de desorción - curva A2). La recuperación de los fármacos DI e IB se mostró favorecida cuando en las soluciones de acetonitrilo y etanol se incrementa la concentración del solvente. Mientras que en la solución de NaOH la recuperación de los fármacos fue efectiva a bajas concentraciones con la principal diferencia que para el siguiente ciclo de adsorción de los fármacos las eficiencias de adsorción no superaron el 60%. Este efecto, esto se asoció a excesos de sales en la superficie, lo que hizo necesarios lavados posteriores con agua desionizada para este grupo de materiales regenerados con soluciones de NaOH. Los resultados mostraron que las soluciones de acetonitrilo al 25 y 40 % (v/v) en agua destilada, garantizaban la desorción más eficiente de ambos contaminantes, con un porcentaje de recuperación de alrededor del 85 y 89%, para DI e IB,

respectivamente. De este modo, el adsorbente puede reutilizarse para el siguiente ciclo.

El NaOH reacciona con DI o IB para formar ibuprofeno de sodio o diclofenaco de sodio, una sal soluble del fármaco fácilmente removible. Durante el proceso de recuperación del fármaco, las elevadas condiciones de pH inducidas por NaOH modifican la polaridad de la superficie del carbón activado y reducen las fuerzas de Van der Waals, así como los enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Sin embargo, después de consecutivos ciclos de recuperación (regeneración), la superficie del carbón se cubre con iones OH, los cuales gradualmente reducen los sitios de adsorción sorbe el carbón activado. En algunos casos se ha reportado la obstrucción de poros que posiblemente impidan la desorción de los contaminantes (Larasati et al., 2020, 2021; Ying et al., 2022).

La efectividad de la desorción del carbón activado por solventes orgánicos se ha asociado al peso molecular del solvente, tamaño de la molécula e hidrofobicidad. En etanol los fármacos diclofenaco e ibuprofeno al presentar el grupo hidroxilo son más solubles, el coeficiente de reparto K_{ow} de 0,48 indica el alto grado de hidrofobicidad por lo que se espera que compita con las moléculas de los fármacos por los sitios de adsorción no polares (Larasati et al., 2021; P. J. Lu et al., 2011).

Adicionalmente, el tamaño de la molécula del solvente presenta relevancia en la desorción de compuestos orgánicos, los resultados muestran que el acetonitrilo (6 Å) presento los mejores valores de recuperación de los fármacos, comparado con el metanol (12 Å), lo anterior asociado, a que moléculas más pequeñas pueden penetraren los microporos del carbón y desplazar el adsorbato más fácilmente. La disminución de la eficiencia de desorción para las soluciones de los solventes con mayor fracción de agua se asocia al efecto de las moléculas de agua que pueden formar una capa de hidratación alrededor del etanol o acetonitrilo, haciéndolos demasiado grandes para entrar en los poros del carbón activado (Larasati et al., 2020).

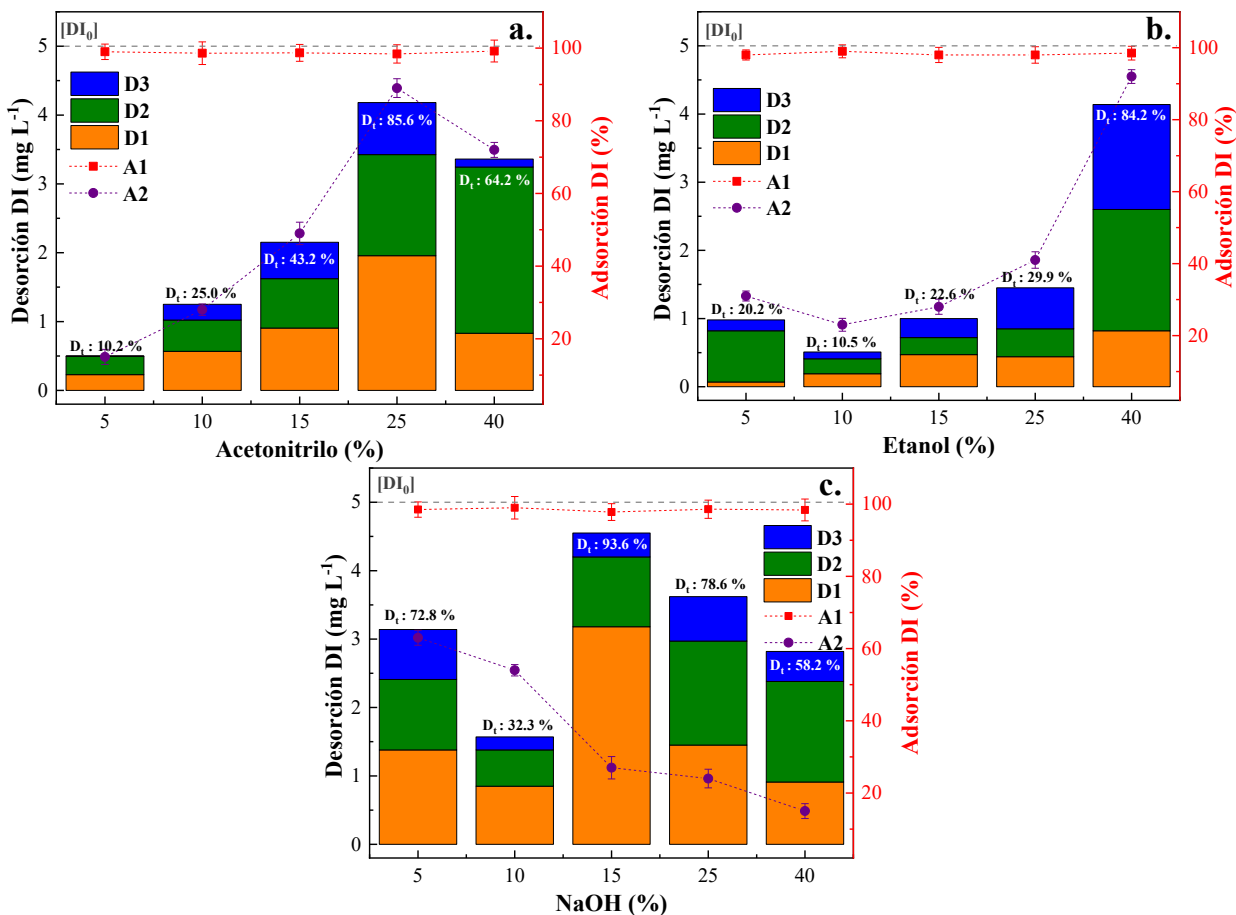
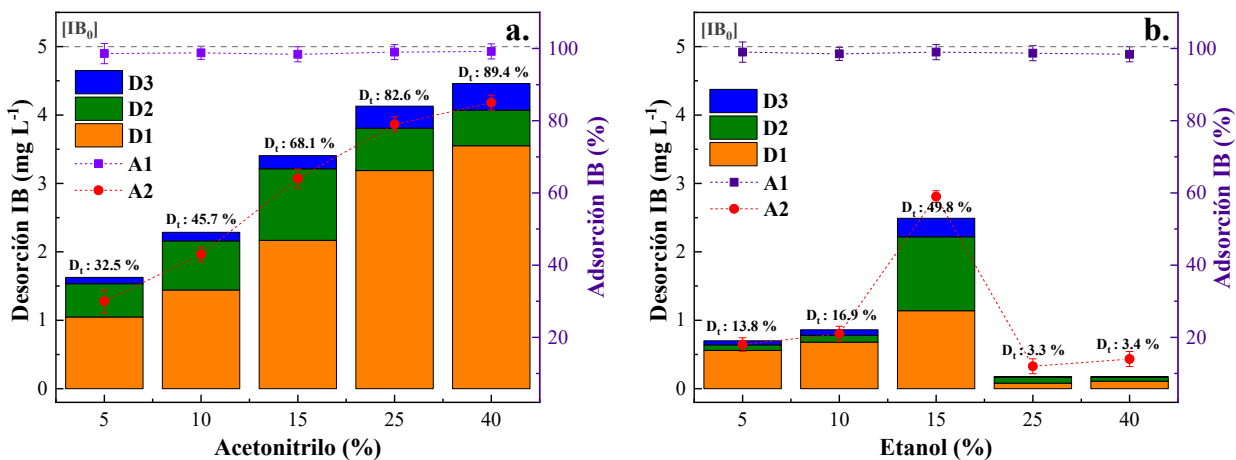


Figura 4-4. Procesos de desorción de diclofenaco con diferentes eluyentes, a. Acetonitrilo, b. Etanol y c. Solución de NaOH. Condiciones: cantidad BC (0,5 g L⁻¹) en 50 mL de solución (5 mg L⁻¹), 60 min a 25 ± 2 °C. (A1: primer test de adsorción, A2: adsorción posterior al uso del solvente, D1-2-3: corresponden a los ciclos de desorción consecutivos).



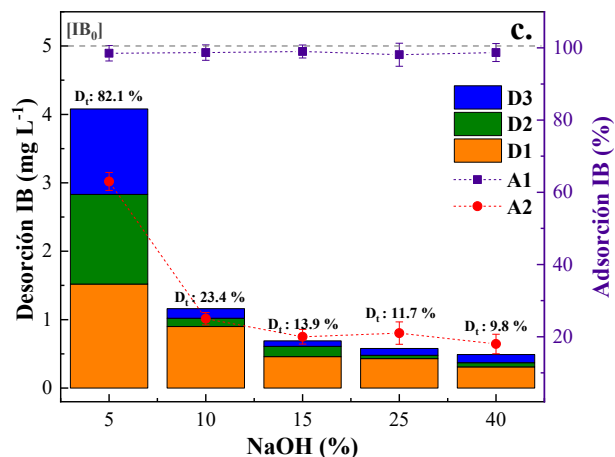


Figura 4-5. Procesos de desorción de ibuprofeno con diferentes eluyentes, a. Acetonitrilo, b. Etanol y c. Solución de NaOH. Condiciones: concentración de BC (0,5 g L⁻¹) en 50 mL de solución (5 mg L⁻¹), 60 min a 25 ± 2 °C. (A1: primer test de adsorción, A2: adsorción posterior al uso del solvente, D1-2-3: corresponden a los ciclos de desorción consecutivos).

Las pruebas de reuso del adsorbente se realizaron utilizando hasta 3 ciclos de lavado para ambos productos farmacéuticos, como se muestra en la Figura 4-6 (a y b). El carbón activado siguió mostrando una elevada adsorción de contaminantes tras cuatro ciclos de adsorción, ya que la eliminación de DI e IB osciló entre el 91% y el 82%, respectivamente. Se observó un ligero descenso en la capacidad de adsorción en cada ciclo, posiblemente debido a la disminución de los sitios de adsorción disponibles producida por el bloqueo de los microporos de la superficie adsorbente (Show et al., 2022a). Lo anterior, puede afectar a la superficie específica, como se muestra en la Figura 4-7, donde este elemento sufrió una reducción de 1531 m² g⁻¹ (carbón activado prístino) a 1335 m² g⁻¹ después de cuatro ciclos de reutilización. Este problema también fue reportado en la literatura sugiriendo que el envejecimiento por bloqueo de poro causa una disminución significativa en la superficie específica del carbón activado, produciendo un efecto perjudicial en sus características de adsorción (X. Zhang et al., 2016).

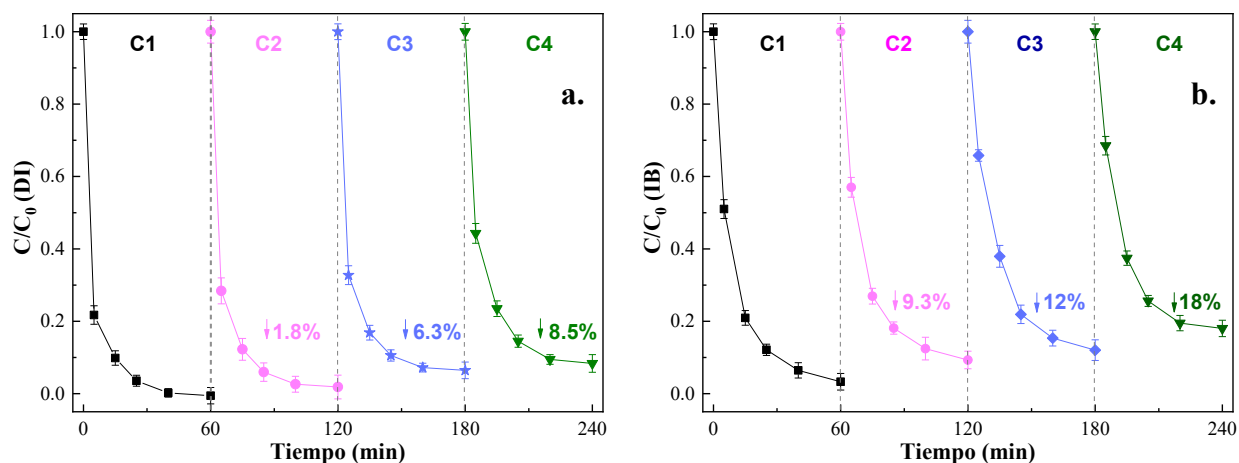


Figura 4-6. Eficacia de adsorción de productos farmacéuticos durante los experimentos de reciclado en BC, (a) DI y (b) IB. Condiciones experimentales: Agua desionizada ($0,056 \mu\text{S cm}^{-1}$), pH de 3, temperatura de solución de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, volumen de solución de 50 mL, concentración de carbón activado de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, y agitación a 250 RPM.

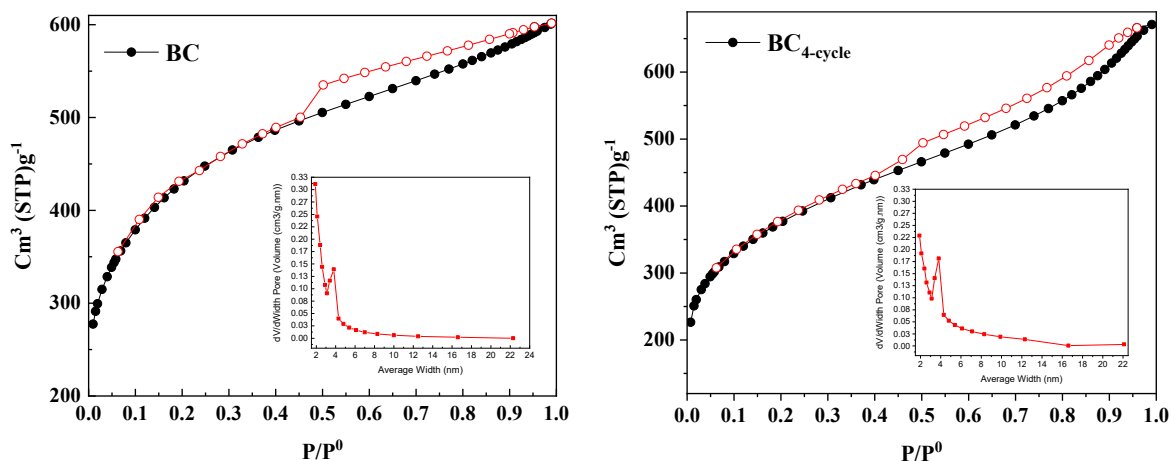


Figura 4-7. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del carbón activado a 77 K de las muestras, a.) carbón activado prístino y b.) carbón activado después de 4 pruebas de reciclado.

Condiciones óptimas de adsorción en matrices de aguas subterráneas naturales

Se evaluó la eficiencia del carbón activado como adsorbente de DI e IB en muestras naturales de agua subterránea. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un método de superficie de respuesta (RMS) para determinar las condiciones óptimas

para la adsorción de DI e IB. La Tabla 4-1 muestra las características fisicoquímicas de las muestras de agua subterránea analizadas según los métodos estándar (APHA/AWWA/WEF 2012). El pH (8.0) de la muestra indica valores ligeramente alcalinos, sugiriendo que, los valores de alcalinidad ($409.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$) y conductividad eléctrica ($961 \mu\text{S cm}^{-1}$) exhiben una importante presencia de sales e iones (nitrato, calcio, sulfato y carbonatos entre otros).

De acuerdo con la matriz CCD, los experimentos se realizaron por triplicado, los resultados se muestran en las Tabla 9-1 y Tabla 9-2 (Anexo 2). El análisis de varianza ANOVA (Tabla 9-3 – Anexo 2) mostró que los valores de (R^2) describen la correlación entre los datos y los factores experimentales (pH, dosis de BC y [IB/DI]) a 94% y 97% para la eliminación de DI e IB, respectivamente, confirmando que el modelo es estadísticamente significativo. Sólo el 8% y el 3% de la varianza total en los datos no se explican por el modelo 2^3 CCD (después de 45 min de tiempo de contacto). Las Figura 4-8 y Figura 4-9 muestran los gráficos de superficie de respuesta a diferentes concentraciones iniciales de DI e IB.

El efecto del pH de la solución inicial y la dosis de carbón activado en la adsorción de diferentes concentraciones iniciales de DI se muestran en las Figura 4-8 (a-c). Los rangos óptimos de pH y dosis de BC se situaron en torno a 6.0-9.0 y 0.6-1.0 mg L^{-1} , respectivamente, para concentraciones iniciales bajas y medias de contaminante (6.5 y 15.75 mg L^{-1}), obteniéndose remociones cercanas al 85 y 94 %. Por otro lado, se observó que la eliminación de DI aumentó con una dosis de BC en el rango de 1.0 – 1.5 mg L^{-1} y un pH inicial de la solución de 3.0-6.0 para valores de concentraciones iniciales de DI de 25 mg L^{-1} .

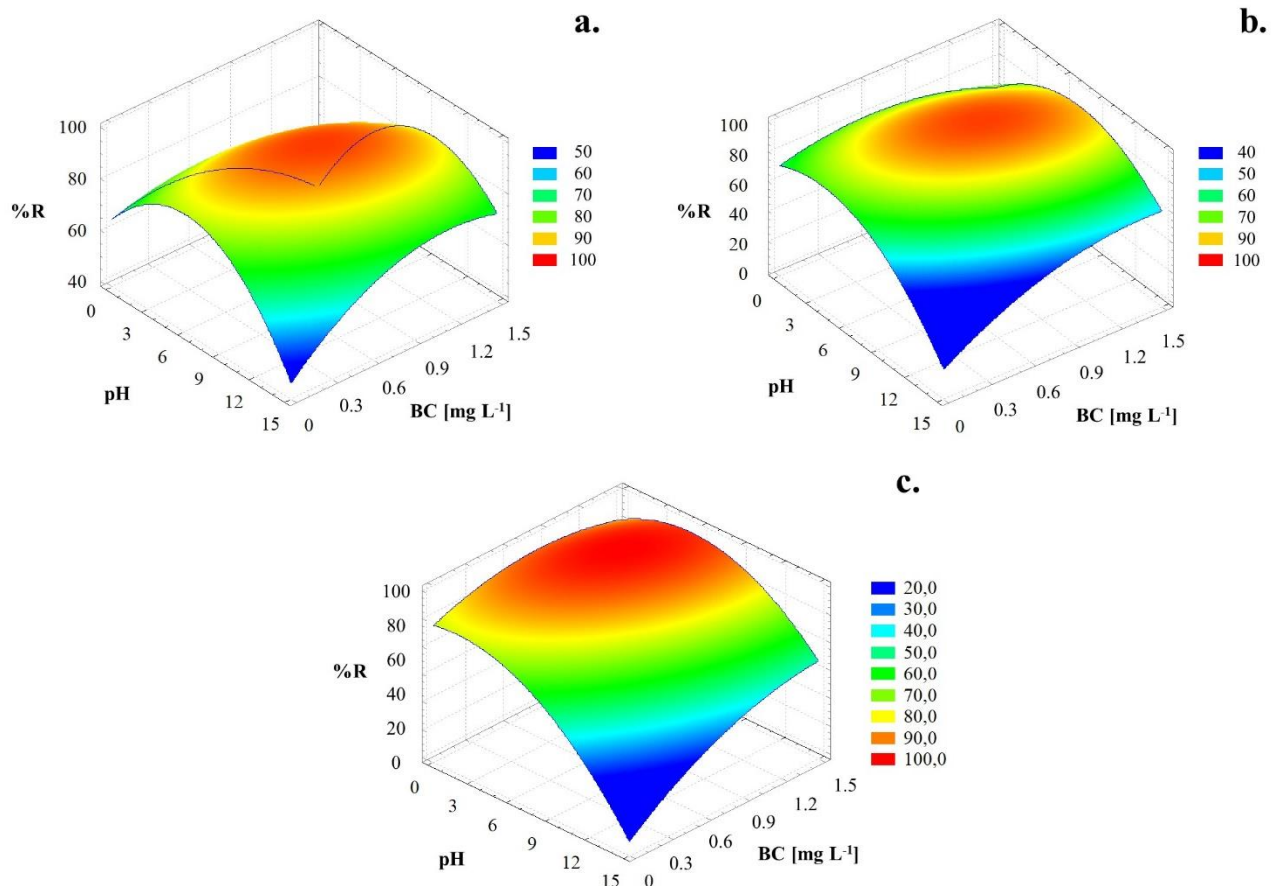


Figura 4-8. Diagramas de superficie de respuesta del % de eliminación de DI por BC en agua subterránea natural ($R^2 = 0,94$), a.) 6.5 mg L^{-1} , b.) 15.75 mg L^{-1} , y c.) 25 mg L^{-1} de concentraciones iniciales de DI. Condición experimental: Temperatura de la solución de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, volumen de la solución 50 mL , 45 min de tiempo de contacto y agitación a 250 RPM .

La significancia de cada factor experimental se evaluó en función del valor-p (cuando el valor-p < 0.05 indicaba que el modelo era significativo). El diagrama de Pareto (Figura 4-9 a) sugiere que el factor C: [BC] a un nivel alto, el factor A: pH a un nivel bajo, el efecto combinado de los factores AB, y el efecto cuadrático del pH (AA) tuvieron un impacto significativo en el porcentaje de eliminación de DI. La Figura 4-9 b muestra los efectos principales de parámetros como el pH inicial, la concentración inicial de DI y la dosis de BC sobre el porcentaje de remoción del fármaco en muestras de aguas subterráneas. Este gráfico muestra el efecto negativo del aumento del pH de $9,0$ a $12,0$. Por otra parte, la adsorción de DI sobre BC se vio afectada negativamente por el aumento de la concentración inicial de

contaminante. Como se describió anteriormente, se observó que la adsorción de DI mejoraba al aumentar la dosis de BC; debido al aumento de la superficie disponible del carbón activado al aumentar la concentración de adsorbente.

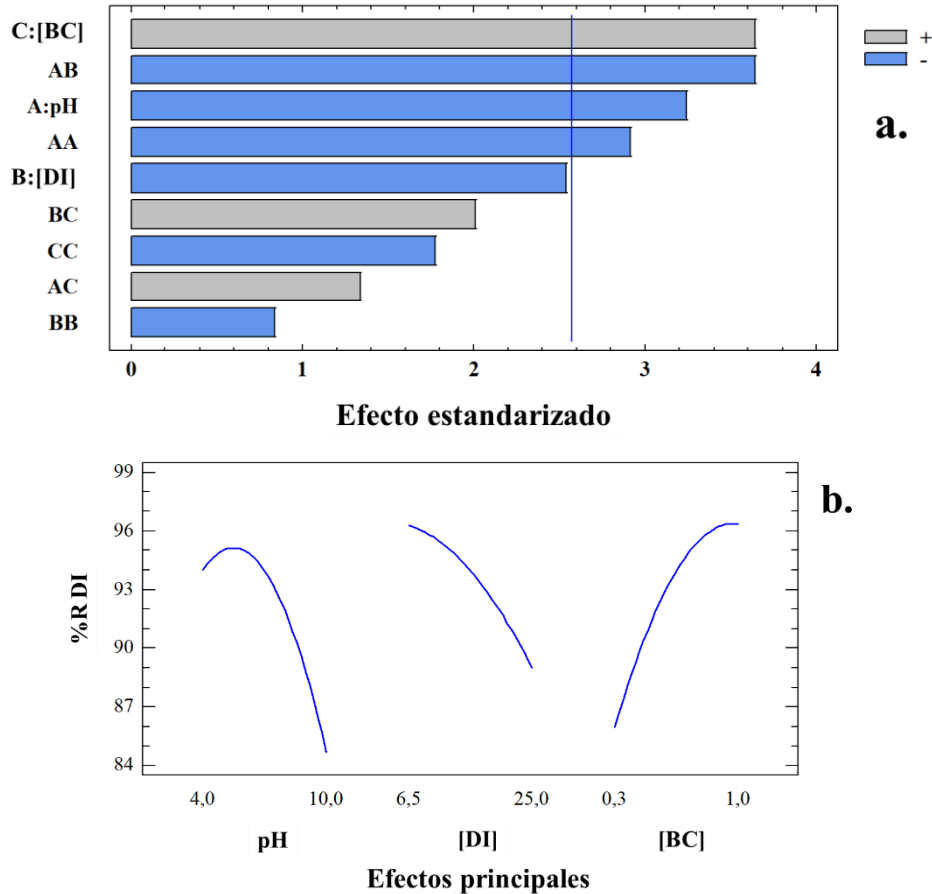


Figura 4-9. (a) Diagrama de Pareto y (b) diagrama de efectos principales obtenidos del análisis ANOVA de la adsorción de DIC en aguas subterráneas naturales.

En cuanto a la adsorción de IB sobre BC en muestras de agua subterránea, la superficie de respuesta muestra (Figura 4-10 a-c) que el rango óptimo de pH se situó en torno a 6,0-9,0 para todas las diferentes concentraciones iniciales de contaminantes. Las superficies de respuesta a concentraciones iniciales bajas y medias (6,5 y 15,75 mg L⁻¹) y dosis de carbón activado superiores a 0,9 mg L⁻¹ mostraron valores de eliminación de IB entre el 90 y el 80 %, respectivamente. También se observó que la eliminación de IB disminuía fuertemente a valores de sus concentraciones iniciales de 25 mg L⁻¹. El diagrama de Pareto (Figura 4-11a) indica que el factor C: [BC] en un nivel alto afectó positivamente a la eliminación

de IB. El efecto combinado de los factores B y C mostró un resultado significativo en la adsorción del fármaco cuando se utilizaron valores experimentales a niveles bajos. Además, el factor AA (efecto cuadrático del factor pH) presentó el mayor valor significativo a un nivel experimental bajo. El gráfico de efectos principales (Figura 4-11b) indicó un efecto positivo en la eliminación de IB en valores cercanos al punto central del diseño experimental para el parámetro pH (7,0). También se observó un ligero efecto negativo en la eliminación de IB a altas concentraciones iniciales del contaminante. Por último, se encontró un efecto positivo, tal como se mencionó para el DI, al aumentar la concentración de adsorbente aumentan los sitios disponibles para la adsorción.

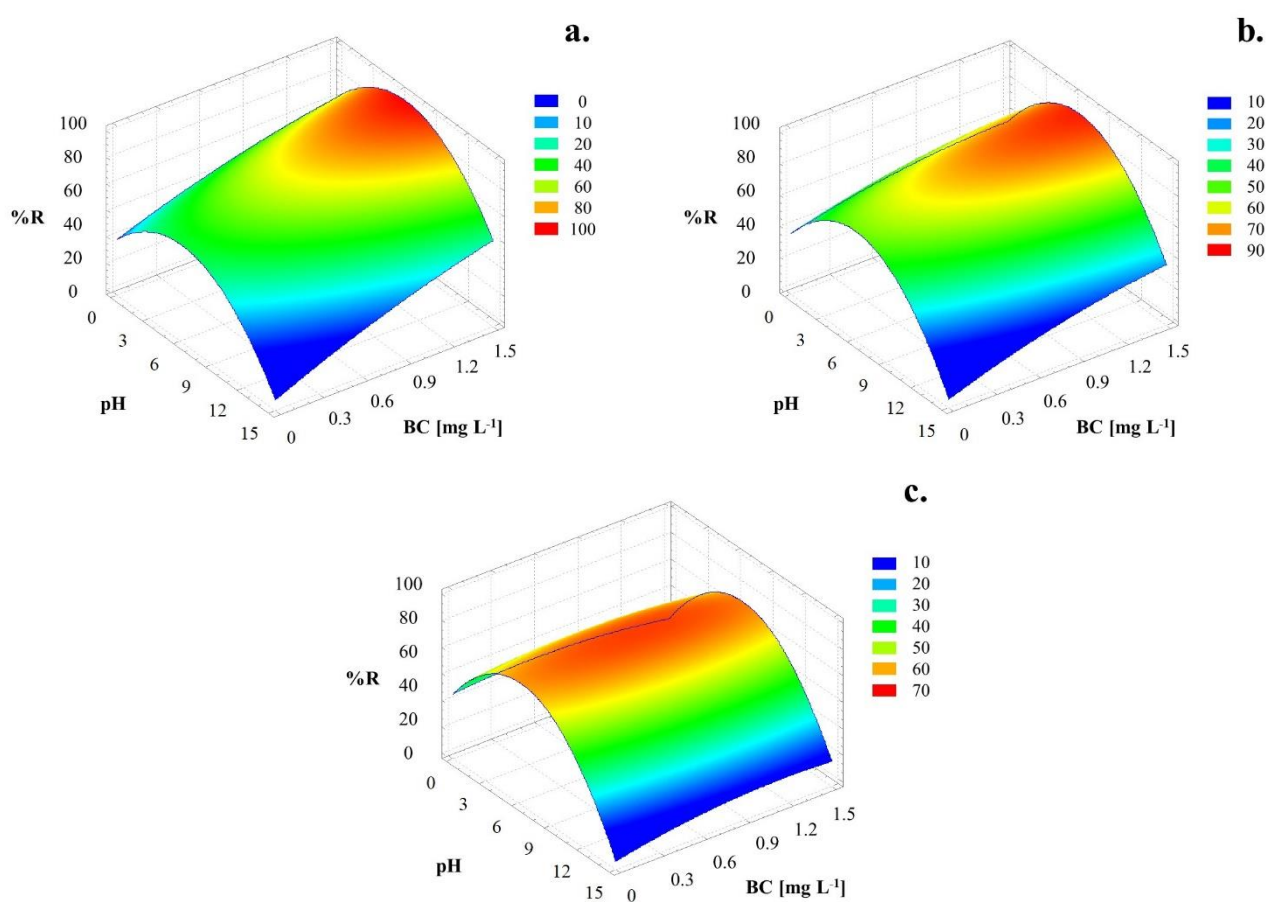


Figura 4-10. Diagramas de superficie de respuesta del % de eliminación de IB por adsorción sobre BC en agua subterránea natural ($R^2 = 0,96$), a.) 6,5 mg L⁻¹, b.) 15,75 mg L⁻¹, y c.) 25 mg L⁻¹ de concentraciones iniciales de DI. Condición experimental: Temperatura de la solución de 25 ± 2 °C, volumen de la solución de 50 mL, 45 min de tiempo de contacto, y agitación a 250 RPM.

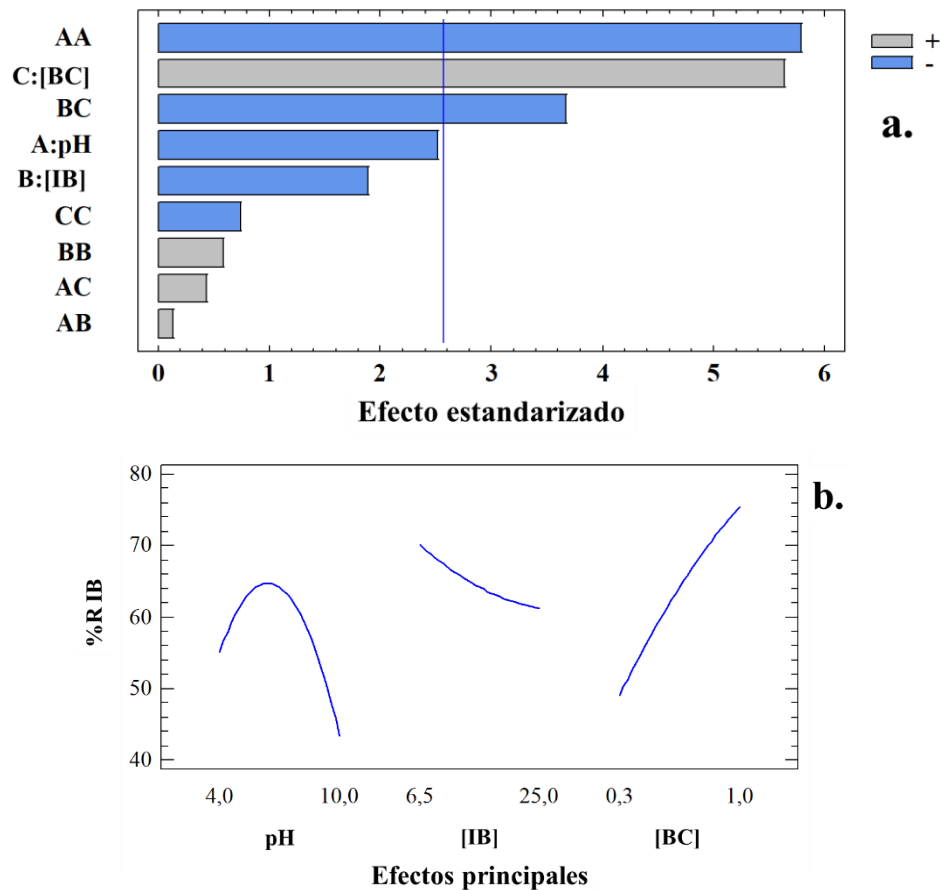


Figura 4-11. Gráfico de Pareto y (b) de efectos principales obtenidos del análisis ANOVA de la adsorción de IB en aguas subterráneas naturales.

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de superficie de respuesta de segundo orden (Alvear-Daza et al., 2022). El resultado mostró la condición óptima para la adsorción de DI e IB en muestras de agua subterránea natural. La condición óptima para la adsorción de DI sería un pH inicial de 8,0 y una dosis de BC de alrededor de 0,79 g L⁻¹ cuando se usa una concentración inicial de DI de 6,5 mg L⁻¹. La adsorción de IB reveló condiciones óptimas a valores de pH de 7,0, dosis de BC de 1,0 g L⁻¹ a una concentración inicial de IB de 6,5 mg L⁻¹, respectivamente. Los experimentos de reutilización se evaluaron utilizando estas condiciones experimentales optimizadas.

La reusabilidad del carbón activado tras el tratamiento de adsorción en muestras de aguas subterráneas naturales se muestra en la Figura 4-12 (a y b). La desorción de los contaminantes se consiguió utilizando soluciones de acetonitrilo al 25 y 40 %

(v/v), asegurando la desorción más eficiente de ambos contaminantes. El BC sometido a los lavados mostró una alta capacidad de adsorción hacia ambos fármacos incluso después de tres ciclos de lavado-reuso, obteniendo valores de eliminación del 72 % y 66 % para DI e IB, respectivamente. Sin embargo, después de cada ciclo de lavado, la eficiencia se redujo, posiblemente debido al efecto de bloqueo de poros por parte del bicarbonato (Show et al., 2022b) y a la fracción de fármaco no removida. Además, se observó una mayor reducción de la capacidad de adsorción en las muestras de agua subterránea natural en comparación con el agua desionizada. Esto podría atribuirse a una competencia de adsorción entre contaminantes y los iones presentes en las muestras naturales.

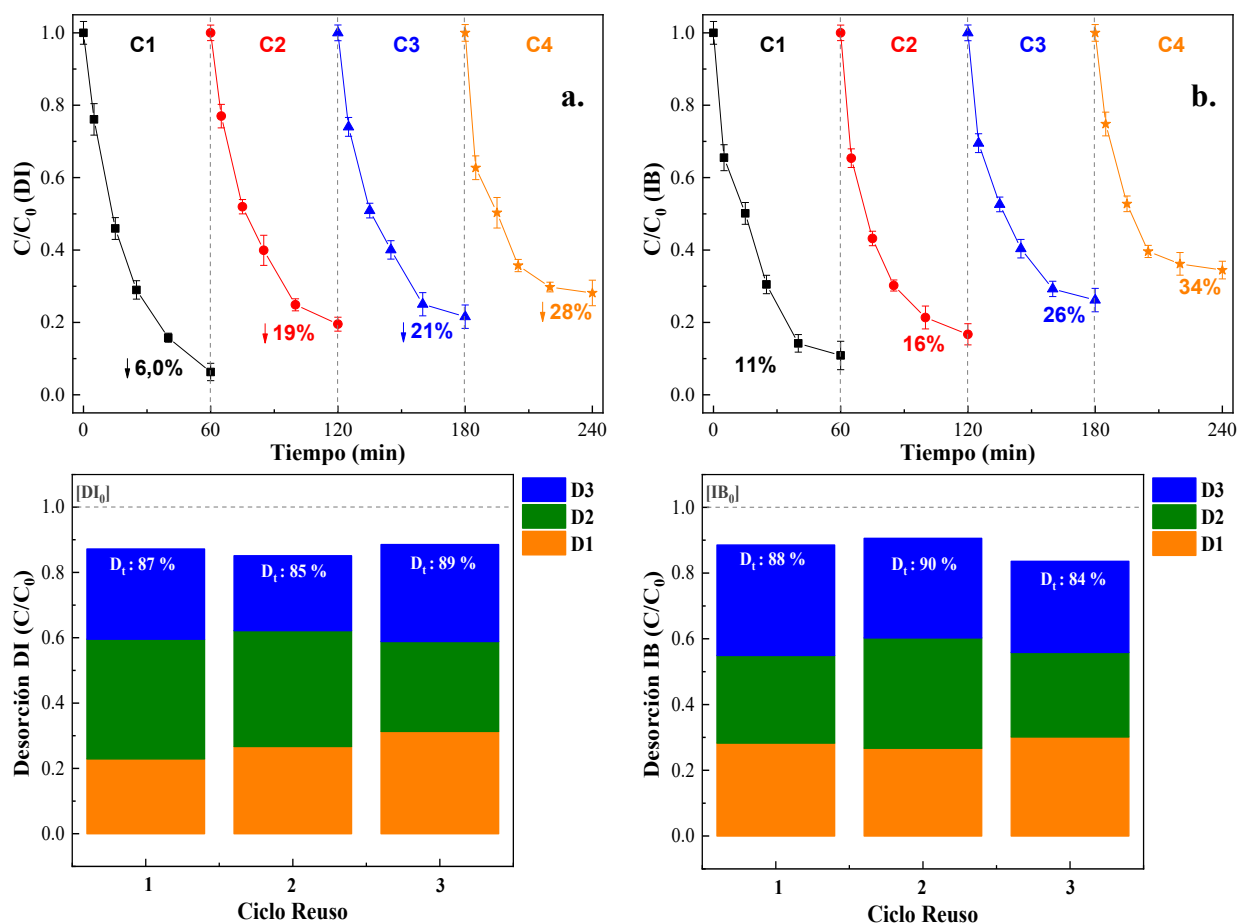
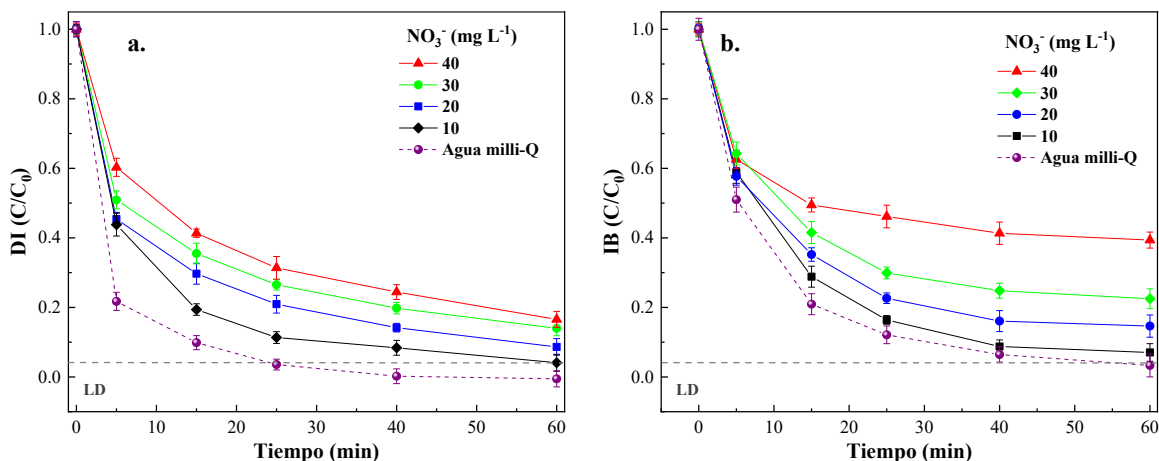


Figura 4-12. Eficiencia de adsorción de productos farmacéuticos durante los experimentos de reuso del adsorbente en aguas subterráneas naturales, (a) DI y (b) IB.

Efectos de algunos iones sobre la adsorción de IB y DI sobre carbón activado en agua desionizada

Teniendo en cuenta la compleja química de las aguas subterráneas naturales, se investigó la influencia de algunos iones en la adsorción de DI e IB en el BC sintetizado, utilizando agua desionizada y concentraciones de aniones habitualmente encontradas en aguas naturales. Como se muestra en la Figura 4-13 (a-f), los resultados mostraron que la adsorción de IB se vio fuertemente afectada por la presencia de aniones (NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), en tanto que, la adsorción de DI sólo se vio afectada en presencia de los iones HCO_3^- . El impacto significativo de los aniones en la adsorción de productos farmacéuticos podría deberse a la formación de capas cargadas negativamente causadas por la adsorción de los aniones generando un aumento de la interacción electrostática repulsiva entre las moléculas de ambos fármacos y la superficie del adsorbente. Además, se han informado que aniones bivalentes como el SO_4^{2-} podrían reducir la solubilidad del DI, afectando su adsorción en carbones activados en agua desionizada (Show et al., 2022b; S. Zhang et al., 2016).



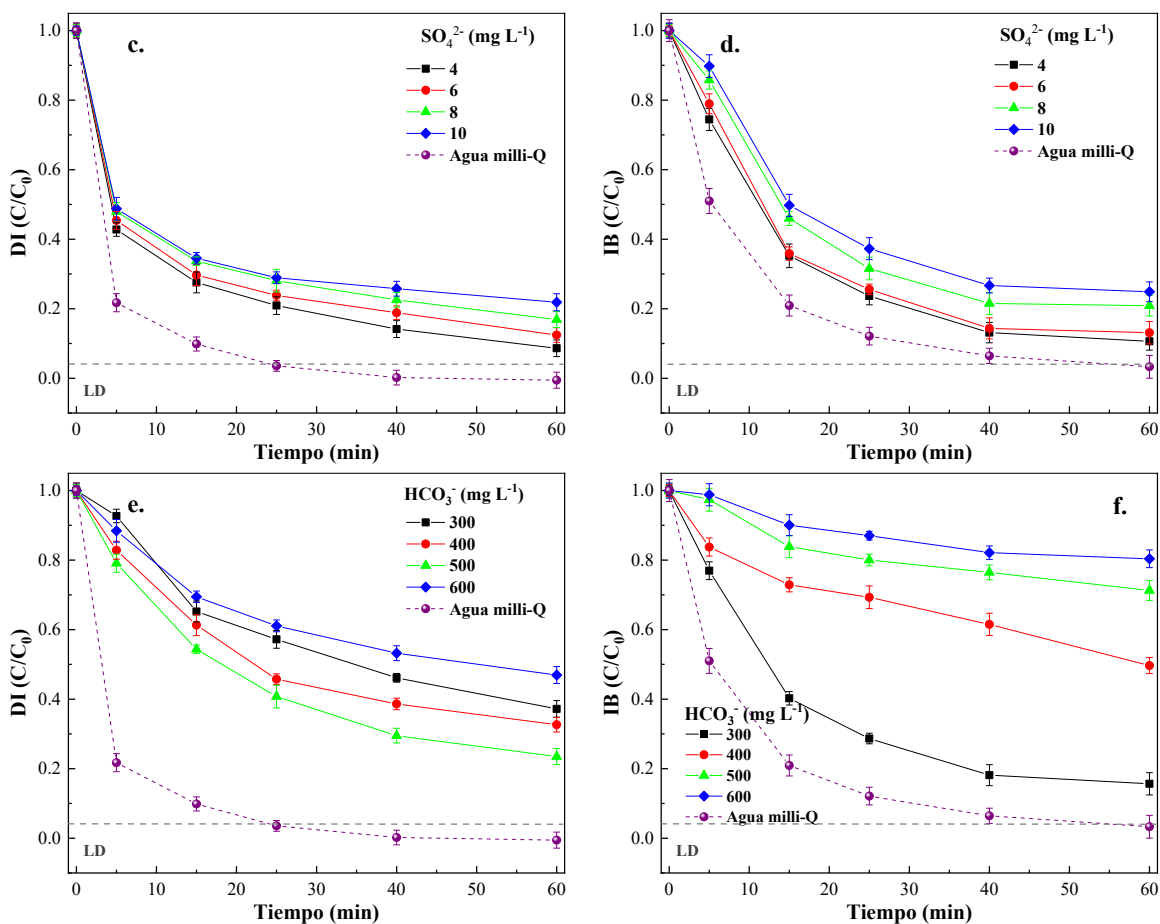


Figura 4-13. Efectos de los iones inorgánicos bajo adsorción DI e IB en BC, (a) Nitrato (NO_3^-), (b) Bicarbonato (HCO_3^-), y (c) Sulfatos (SO_4^{2-}).

Conclusiones

El BC preparado a partir de cáscaras de semillas de girasol, y activado con H_3PO_4 , sintetizado en las condiciones descritas en el capítulo 3, mostró una elevada superficie específica (S_{BET} : $1531 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que indica buenas propiedades texturales y características químicas superficiales para ser utilizado como adsorbente en la eliminación de diclofenaco e ibuprofeno de aguas naturales.

Los resultados mostraron que la adsorción de DI e IB se produjo mediante enlaces de hidrógeno, interacción π - π e interacciones hidrofóbicas. El análisis termodinámico apoyó esta sugerencia, ya que los valores de ΔH° podrían indicar la participación de mecanismos de fisorción responsables de la adsorción de DI e

IB en BC. Además, los valores negativos de ΔH° revelaron los posibles procesos de adsorción exotérmica.

La metodología de diseño experimental identificó las condiciones experimentales óptimas, como la dosis de carbón activado, la concentración inicial de DI e IB y el pH inicial de la solución. Los valores óptimos fueron $0,9 \text{ g L}^{-1}$, $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ y 6.8, respectivamente, para la adsorción de DI, mientras que la adsorción de IB mostró condiciones óptimas a 7.5 , 1.2 g L^{-1} y 6.5 mg L^{-1} , respectivamente. Por otra parte, se observó que el BC fue eficaz en la remoción de ambos fármacos después de al menos cuatro ciclos de reuso

Las condiciones óptimas encontradas revelaron que justo a los valores de pH que posee el agua natural subterránea, se observa una alta capacidad de adsorción de ambos fármacos sobre el adsorbente y eficiencias de remoción del 72 y 66% para DI e IB, respectivamente después del 4 ciclo de reúso. Sobre la base de los resultados este residuo agroindustrial (cascara de semilla de girasol) se puede aplicar de manera efectiva como un potencial adsorbente de fármacos antiinflamatorios presentes en fuentes hídricas reales.

5. Comportamiento como fotosensibilizador del carbón activado sintetizado bajo condiciones óptimas y actividad fotocatalítica de nanopartículas de (TiO₂-TPA) y nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) bajo irradiación UV y visible

Resumen

En este capítulo, se reporta el uso del carbón activado preparados a partir de cascara de semilla de girasol, utilizando las mejores condiciones experimentales de síntesis reportadas en los capítulos anteriores, nanopartículas de TiO₂-TPA y g-C₃N₄ en tratamientos fotoasistidos bajo irradiación UV o visible empleando un housing equipado con una lámpara de Xenón (100 W) para degradar ibuprofeno y diclofenaco en medio acuoso. Las propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales fueron estudiadas utilizando adsorción-desorción de N₂, SEM-EDS, DRS, y espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR), XPS, FT-IR y Raman. El seguimiento de la concentración de ambos fármacos fue realizado a través de cromatografía líquida (UHPLC) durante las 5 horas de irradiación y al finalizar el tratamiento se determinó la concentración de DI e IB en las muestras sólidas a partir de los ensayos de desorción de dichos materiales. Los resultados obtenidos demostraron que al iluminar los materiales con longitudes de onda mayores a 320 nm se obtuvieron porcentajes de degradación de ibuprofeno y diclofenaco de 42% y 30%, 59% y 34% así como 96% y 15% cuando se utilizó carbón activado, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ respectivamente. Los experimentos de EPR a 77 K para el carbón activado revelaron la presencia de radicales libres ambientalmente persistentes (EPFRs) (señal a 3380 T) provenientes de las estructuras quinónicas y fenólicas presentes en el sólido. Los experimentos EPR asistidos por secuestradores (DMPO y POBM) detectaron especies $\cdot\text{OH}$ para el TiO₂-TPA y g-C₃N₄.

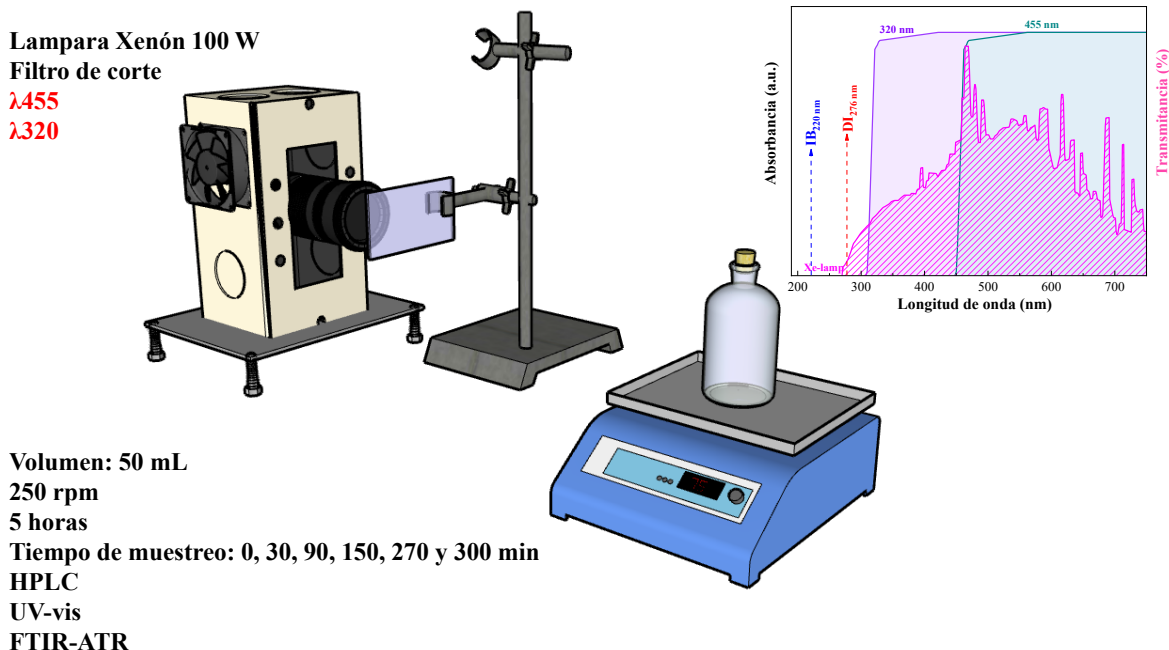
Metodología

Materiales y reactivos

Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85 % en peso (Anedra®), hidróxido de sodio (NaOH) 94 % (Anedra®), ácido clorhídrico (HCl) 37% (Anedra®), acetonitrilo (CH_3CN) (PanReac-AppliChem), diclo-fenaco sódico (Parafarm-Saporiti), R/S-ibuprofeno (Parafarm-Saporiti) con una pureza del 99.3% y 99.5%, respectivamente, tetraisopropoxido de titatio (99%, SigmaAldrich), urea (99%, Sigma-Aldrich), ácido tungstofosforico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$) (99%, Fluka), etanol (Merck, grado absoluto).

Degradación Foto-asistida de diclofenaco e ibuprofeno

Los experimentos reportados en este capítulo se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.7. La Tabla 5-1 y la Tabla 5-2 muestran el diseño de experimentos el cual siguió una ejecución por triplicado. El esquema 5-1 se presenta una representación gráfica del montaje experimental.



Esquema 5-1. Montaje experimental de los ensayos de irradiación mediante el uso de diferentes filtros de corte para la fotodegradación de DI e IB.

Tabla 5-1. Diseño de experimentos: estudio del efecto individual de los materiales carbón activado y TiO₂-TPA en la degradación de ibuprofeno y diclofenaco.

Numero	(mg·L ⁻¹)	pH	Tiempo (min)	λ> 450 nm	λ> 320 nm	Sin filtro
1			-30			
2			0			
3	50	6.5	60			
4			120			
5			180			
6			270			

Tabla 5-2. Diseño de experimentos: estudio del efecto de los materiales carbón activado, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ en la degradación de Ibuprofeno y diclofenaco en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.

Numero	(mg·L ⁻¹)	pH	Tiempo (min)	λ> 450 nm	λ> 320 nm	Sin filtro
1			-30			
2			0			
3	2	6.5	60			
4			120			
5			150			
6			270			

Resultados y discusión

Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales

Los radicales libres ambientalmente persistentes (EPFRs), son radicales libres orgánicos estabilizados en la superficie o en el interior del carbón activado, y se forman a partir de la escisión homolítica de enlaces covalentes en macromoléculas orgánicas o mediante la transferencia de electrones entre precursores de radicales libres y metales durante el tratamiento térmico (J. Yuan et al., 2022). Estas especies podrían funcionar como donadores de electrones y contribuir en la capacidad de intercambio de electrones (EEC, por sus siglas en inglés) del carbón activado, permitiendo de esta manera favorecer mecanismos que puedan contribuir en los

procesos de oxido-reducción de contaminantes orgánicos. Por ejemplo, la reacción redox reversible de la quinona (aceptor de electrones dominante) y la hidroquinona (principal donante de electrones) permiten que los electrones se transfieren entre estos estados de la quinona sin oxidantes o reductores adicionales, permitiendo que la quinona pueda capturar y almacenar electrones hasta liberarlos para reducir compuestos orgánicos. El método más común para medir los EPFR es la espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR). Mediante el cálculo del valor g realizado a partir del espectro de EPR, se pueden determinar los tipos de radicales libres generados. Estos se dividen en 4 tipos: los radicales centrados en el carbono ($2,001 < g < 2,003$) como los radicales aromáticos como el ciclopentadienilo, catecol y la hidroquinona, los radicales centrados en carbono con oxígeno adyacente ($2,003 < g < 2,004$) atribuidos a radicales fenoxi y los radicales centrados en el oxígeno ($g > 2,004$) como las semiquinonas. La Figura 5-1c, muestra el espectro EPR del carbón activado tomado a 77 k reveló un valor de factor g calculado de (2,001) y valores de $4,86 \times 10^6$ spins $g-1$ que puede asociarse a los radicales centrados en el carbono de naturaleza gráfica producido durante la pirólisis de biomasa a $544 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,001 > \text{factor } g < 2,003$) (J. Yuan et al., 2022). La pirólisis a bajas temperaturas conduce a la generación de EPFRs centrados en oxígeno o en carbono con oxígeno adyacente, sin embargo, aumentando la temperatura, estas especies se transforman en centradas en carbono (Ruan et al., 2019). La formación de EPFRs centrados en el carbono a partir de residuos de lignina son todavía objeto de discusión en la literatura, sin embargo, algunos autores han sugerido que la fragmentación de la lignina y reacciones secundarias, involucrando radicales monómeros procedentes de la fragmentación, podrían ser responsables de la formación de estos EPFRs (Khachatryan et al., 2022; W. Tao et al., 2022). Además, la formación de EPFRs centrados en el carbono también podría estar relacionada con la presencia de grupos aromáticos C=C en las capas de carbono activado y grafito (W. Tao et al., 2022). Además, la participación de especies de fósforo a través de la formación de compuestos volátiles de fósforo también podría ser responsable de la formación de EPFR centrados en el carbono, pero son necesarios más estudios para confirmarlo.

El espectro FT-IR del carbón activado (Figura 4-1b) reveló la presencia de bandas entre 1500 y 1000 cm^{-1} que corresponden a enlaces C=O, C=C y C-O, posiblemente asociados a quinonas e hidroquinonas. Estos resultados fueron respaldados por

análisis XPS (Figura 3-6 y Figura 4-1c) de C 1s de alta resolución, el que mostró señales a 284,1-284,4 eV; 284,8-285,2 eV; 285,5-286,1 eV; 286,3-287,6 eV; 287,8 eV y 293 eV, compatibles con grupos C-H/Carbono adventicio, C-OH (fenoles), C-O-C, C-O, C=O (quinonas), respectivamente. Lo anterior también puede ser observado en los análisis de TGA-FTIR a muestras de cascara de semillas de girasol activadas con H₃PO₄ (80% p/p) (Figura 5-1a), La primera zona de termo-descomposición se debió probablemente a la eliminación de la humedad y el segundo a la descomposición de la lignina. Las señales FT-IR de las especies gaseosas producidas durante la pirólisis de la biomasa activada con H₃PO₄ muestran bandas en 1512 cm⁻¹ (C=C), 1755 cm⁻¹ (C=O), 3020 cm⁻¹ (C-H), 3530 cm⁻¹ (O-H), and 1620 cm⁻¹ (C-P). El espectro Raman del carbón activado (Figura 5-1b) revelaron dos típicas bandas asociadas a estructuras aromáticas y gráficas de carbono conocidas como D y G, respectivamente. La banda D (1300-1400 cm⁻¹) se refiere a la cantidad de desorden/defectos en la estructura sp² de carbono, causado por la ruptura de los enlaces sp² para formar enlaces sp³, debido a la presencia de heteroátomos o carbono amorfo y la banda G (1500-1600 cm⁻¹) representa el estiramiento en el plano de los enlaces entre los átomos sp² (C=C) y dobles enlaces que se encuentran en los materiales grafíticos, correspondiendo a los modos vibracionales E_{2g} (Veiga et al., 2020b). La presencia de estas bandas indica una posible estructura gráfica, la que le otorgaría al carbón activado propiedades conductoras, pudiendo funcionar como un puente de transporte de electrones. Además, los electrones π deslocalizados en los anillos aromáticos pueden resonar y moverse, favoreciendo a la conducción de electrones. Lo mencionado antes, asociado a la presencia de EPFRs contribuirían en la EEC del carbón activado.

Los resultados de la tomografía computarizada de rayos-X (Figura 5-1d) mostraron imágenes volumétricas en 3D de partículas de carbón activado, la geometría y la microestructura de las partículas de BC en las imágenes de desplazamiento en el eje Y revelan canales típicos del material lignocelulósico de origen.

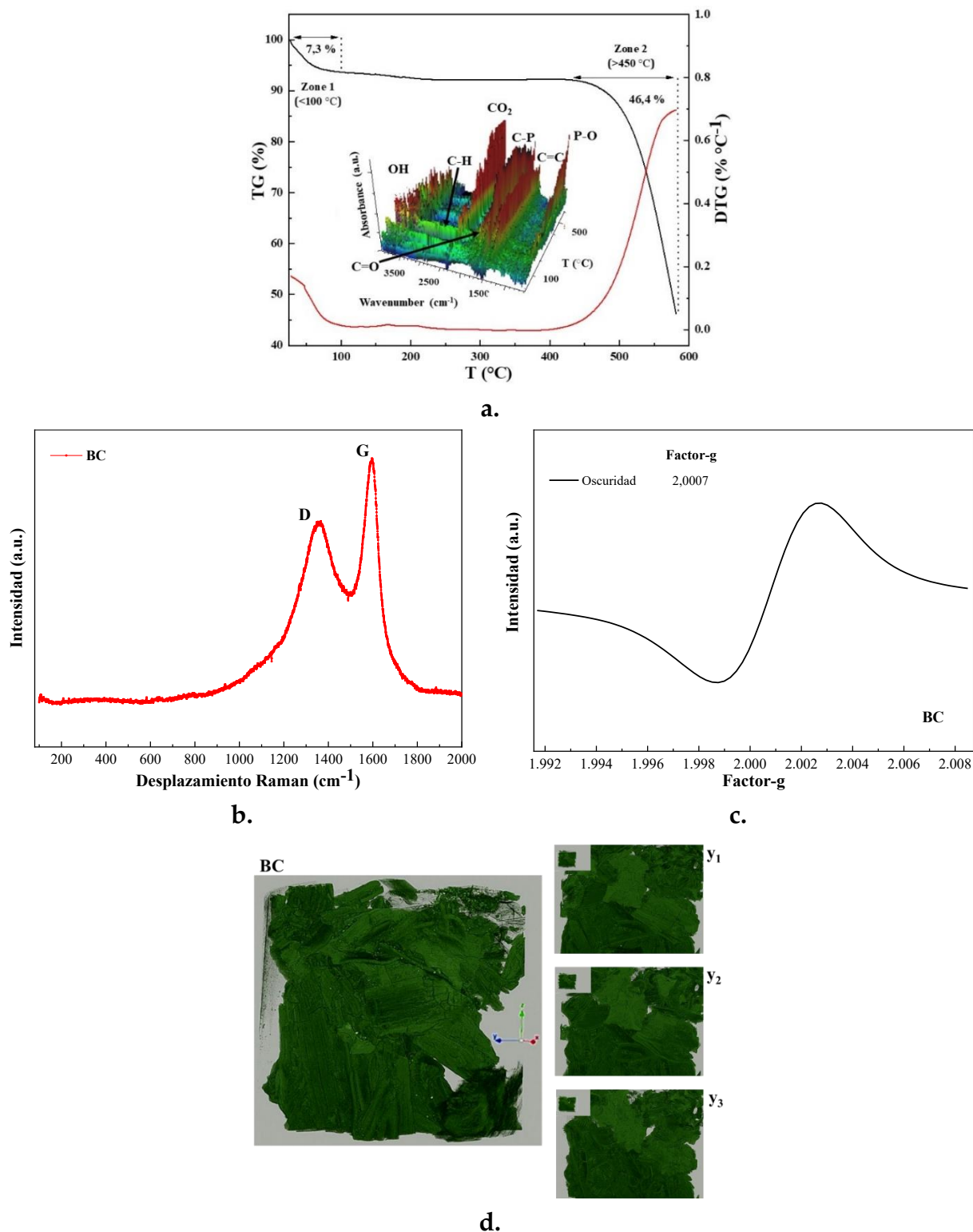


Figura 5-1. TGA-FTIR a muestras de cascaras de semillas de girasol activadas con H₃PO₄ (80% p/p) (a), espectro Raman del carbón activado (b), espectro EPR 77K en oscuridad del carbón activado (c), y tomografía de rayos-X del carbón activado (d).

El espectro UV-vis-DRS del carbón activado (Figura 5-2a) muestra una fuerte absorción en toda la región del visible. Las isoterma de adsorción-desorción de N₂ (Figura 5-2b) para el carbón activado presenta de acuerdo con la IUPAC, una clasificación tipo IV y un lazo de histéresis H3 característico de materiales mesoporosos, con un alto valor de superficie específica (S_{BET} : 1511 m² g⁻¹). La micrografía SEM del carbón activado (Figura 5-2c) usado en esta sección de experimentos reveló que este presenta una estructura porosa con canales paralelos bien definidos, mientras el espectro EDS revela la presencia de los elementos C, O, P (resultado del tratamiento de activación con H₃PO₄) y Si en la matriz carbonosa.

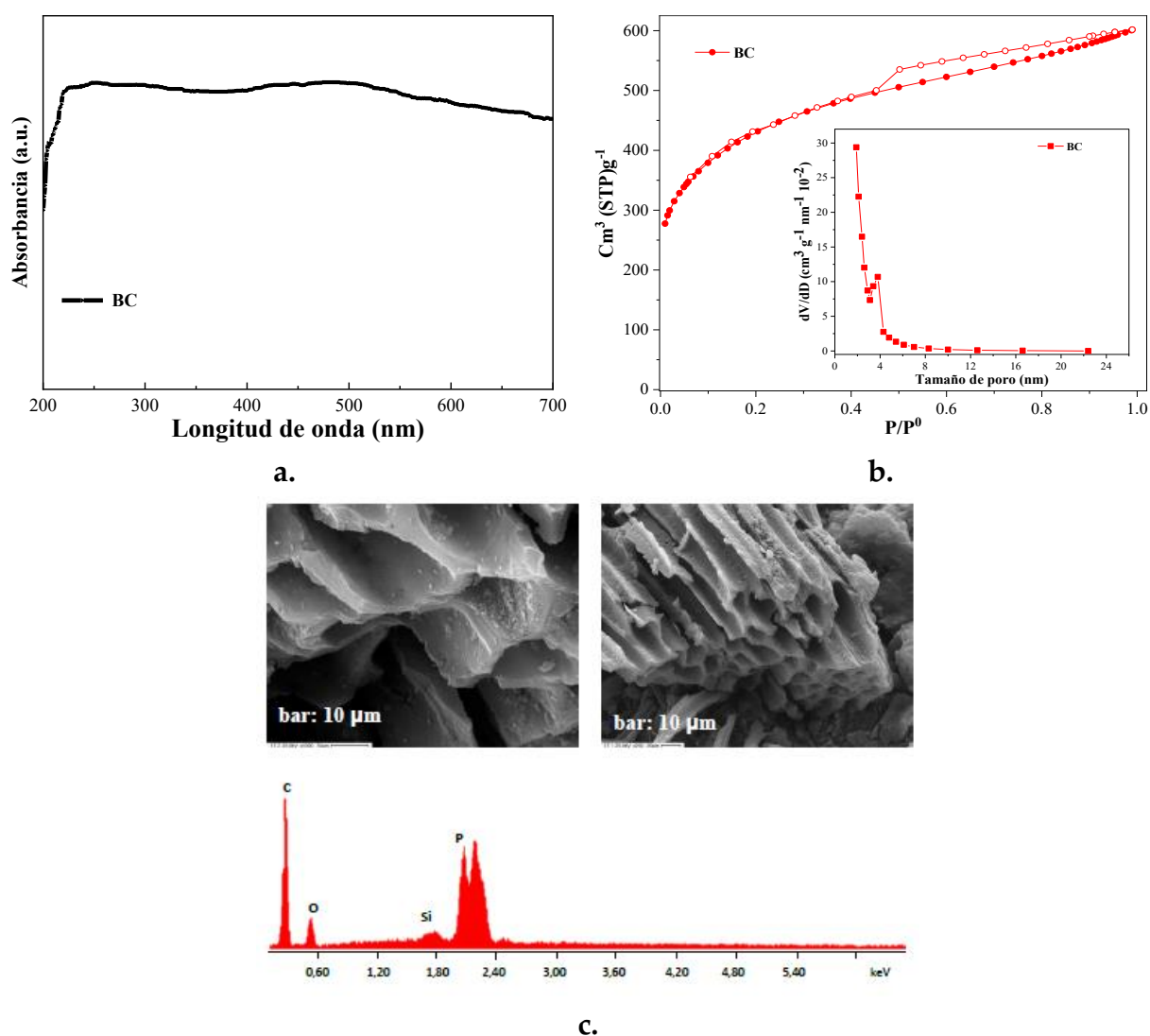
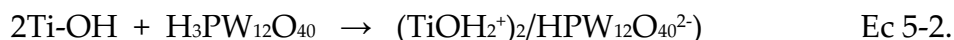
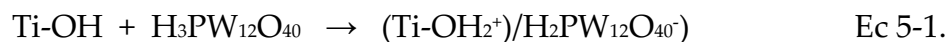


Figura 5-2. Caracterización del carbón activado, a.) espectro DRS, b.) adsorción-desorción de N₂ y c.) micrografías SEM y espectro EDS.

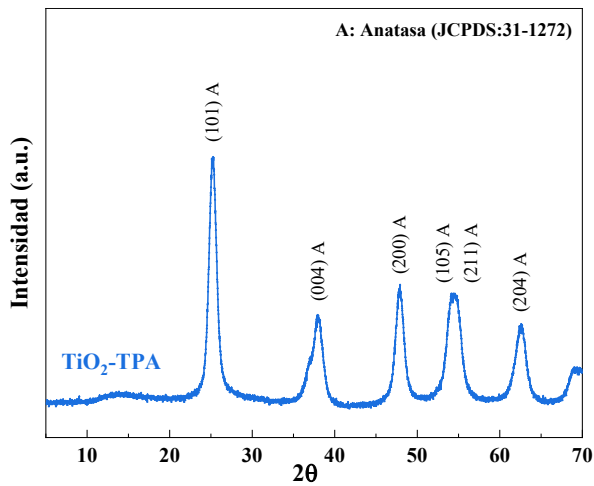
Por otro lado, la caracterización del material TiO₂-TPA realizada, en una primera instancia, con difracción de rayos X (DRX) (Figura 5-3a) mostró la presencia de picos en valores 2 θ alrededor de 25,28°, 38,01°, 47.95°, 54,48° y 62.5° relacionados a las orientaciones cristalinas (101), (004), (200), (105/211) y (204) respectivamente, típicas de la estructura anatasa del TiO₂ (JCPDS 21-1272). No se detectaron señales correspondientes a especies cristalinas relacionadas con el heteropoliácido (o sus hidratos más comunes), debido a el mismo se encuentra altamente disperso en la TiO₂ o presente como especies no cristalinas. Los espectros UV-vis DRS (Figura 5-3b) mostraron que las nanopartículas de TiO₂ modificadas con TPA exhiben absorción de luz a longitudes de onda menores a 400 nm correspondientes a la excitación de electrones desde la BV a la BC del TiO₂ pues la energía de esos fotones es igual o superior a la energía de banda prohibida del semiconductor. Además, pudo observarse una absorción en la región comprendida entre 400 y 500 nm del espectro debido a la formación del complejo TPA-TiO₂ como se reportó en estudios previos (Rengifo-Herrera et al., 2016a).

En anteriores trabajos de nuestro grupo de investigación se ha reportado que la absorción de luz visible de las muestras de TPA-TiO₂ podría deberse a la formación de complejos superficiales entre el anión Keggin del heteropoliácido y el TiO₂. El TPA es una especie altamente ácida, de esta manera existe la posibilidad que pueda protonar los grupos Ti-OH de la superficie del TiO₂, permitiendo una fuerte interacción entre el heteropoliácido y el TiO₂. A temperaturas mayores a 300 °C, la deshidratación del heteropoliácido permite la creación de un complejo superficial mediante la formación de enlaces Ti-O-W, el cual sería responsable de la absorción de luz visible observada (Rengifo-Herrera et al., 2016a). Las siguientes expresiones muestran las interacciones de tipo electrostático debido a la transferencia de protones (H⁺) a los sitios Ti-OH y la interacción del anión (TPA):

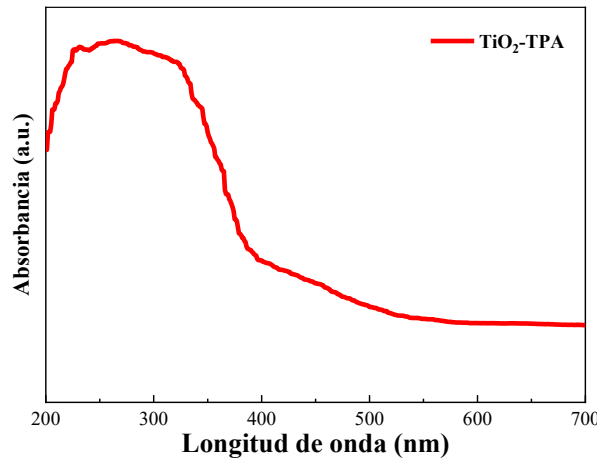


La isoterma de adsorción-desorción de N₂ del TiO₂-TPA (Figura 5-3c) (S_{BET}: 101 m² g⁻¹) permite clasificarla como de tipo IV y un lazo de histéresis H2b característico de sólidos mesoporosos que consisten en agregados esferoidales con forma no uniforme (Fuchs et al., 2008). Las micrografías SEM (Figura 5-3d) revelaron

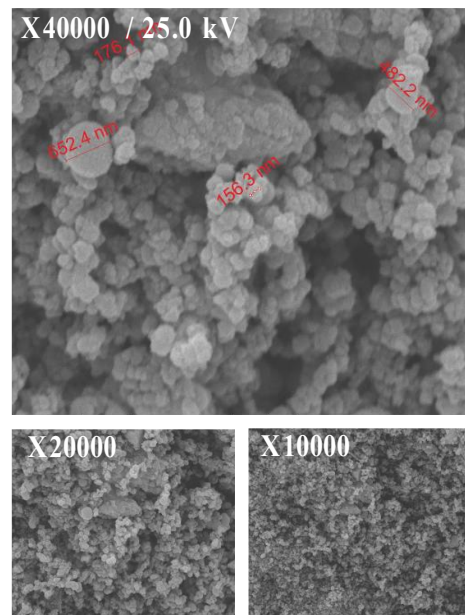
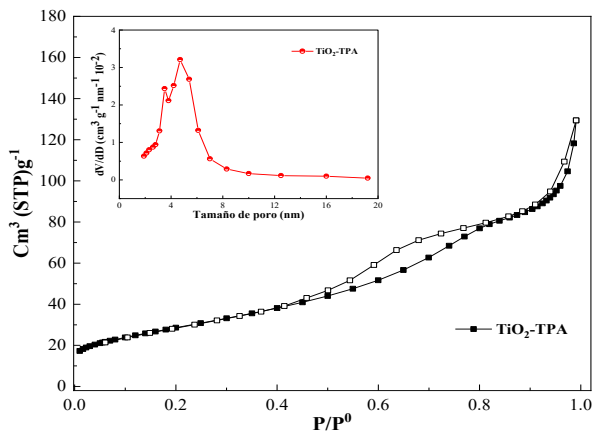
agregados de estructuras esféricas en escala nanométrica con un diámetro promedio desde unos 10 a 500 nm. Esta morfología obtenida se ha explicado por la presencia de urea durante la preparación de la muestra, como se ha informado por nuestro grupo de investigación, ya que la formación de amonio proveniente de la hidrólisis de la urea en la solución acuosa durante la síntesis sol-gel podría aumentar suavemente el pH, dando lugar a la formación de nanopartículas de TiO_2 con una morfología controlada en este caso esféricas. (Rengifo-Herrera et al., 2011). Los espectros FT-IR del TiO_2 -TPA (Figura 5-3e), muestran bandas asociadas a 530 cm^{-1} (Ti-O), 1060 cm^{-1} (P-O de ácido tungstofosfórico), 1630 cm^{-1} (agua quimisorbida), y 3417 cm^{-1} (Ti-OH).



a.



b.



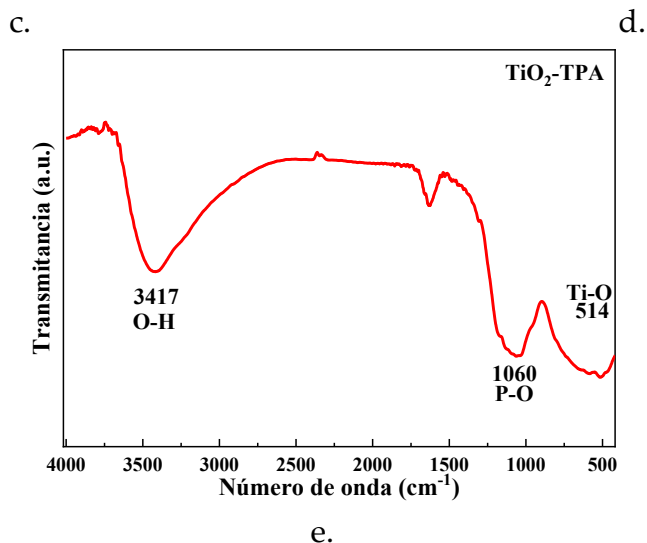
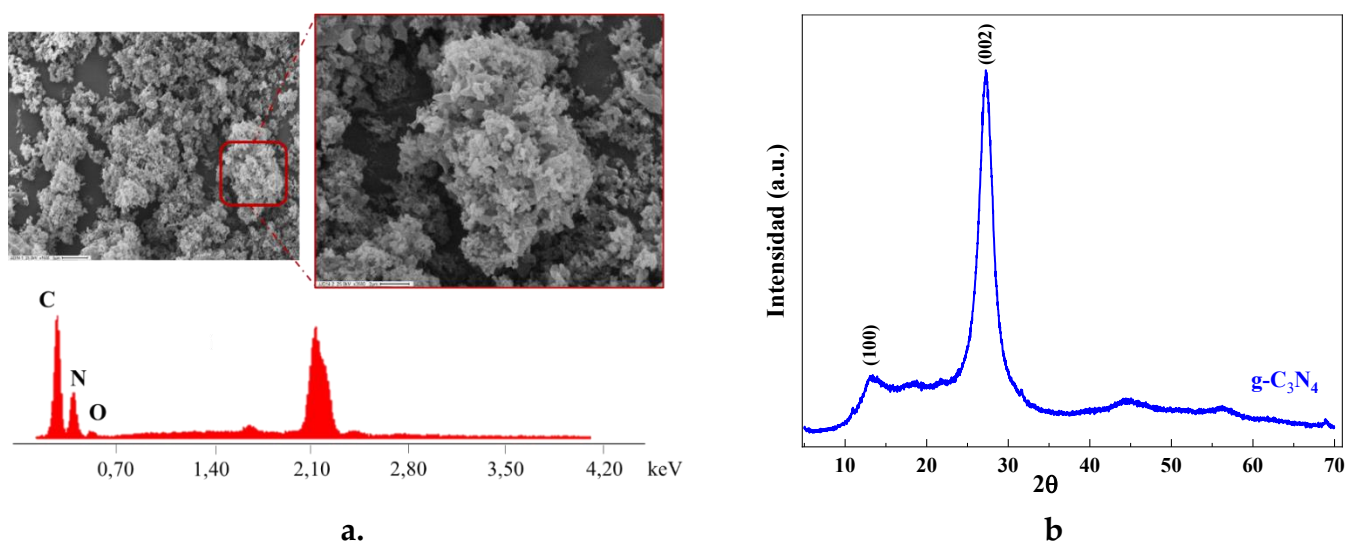
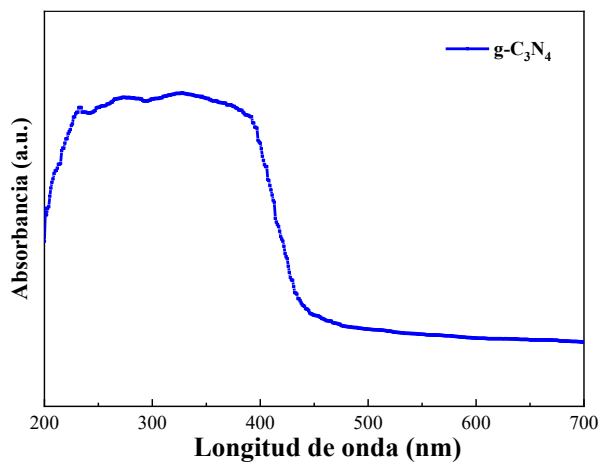


Figura 5-3. Caracterización TiO₂-TPA, a.) difractograma DRX b.) espectros DRS, c.) adsorción-desorción de N₂, d.) micrografías SEM y espectros FT-IR.

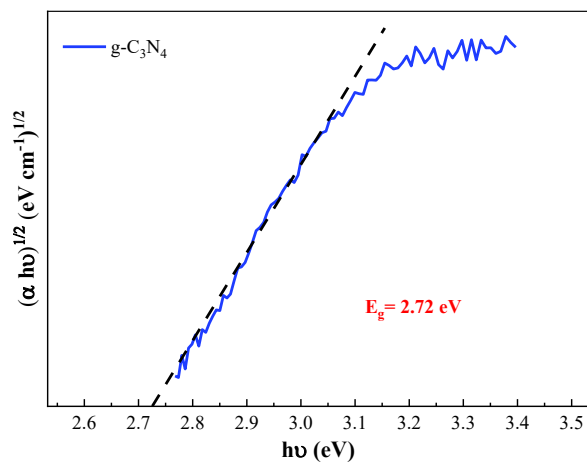
El nitruro de carbono grafítico o conocido también como g-C₃N₄ un semiconductor con estructura 2-D y planos grafíticos conjugado π generados por una hibridación sp² de carbono y heteroátomos de nitrógeno, es libre de metales, con estructura en capas tiene abundantes enlaces covalentes y de hidrogeno. La arquitectura bidimensional apilada del g-C₃N₄ puede representarse como un marco de grafito en el que se ha sustituido un átomo de C por un átomo de nitrógeno, que consiste en planos grafíticos conjugados en π formados por carbono y nitrógeno con hibridación sp² y, específicamente se compone de anillos de tris-s-triazina y puentes de nitrógeno en forma de cono, donde los átomos de C y N se unen a través de enlaces covalentes mientras que los tri-s-polímeros de anillos de triazina se combinan con enlaces de hidrogeno para formar un plano π -conjugado de fase similar al grafito. El g-C₃N₄ posee estabilidad química, térmica y muestra una resistencia significativamente alta a medios ácidos y básicos e insoluble en una serie de disolventes comunes como etanol, agua, tetrahidrofurano, tolueno y éter dietílico. En términos de estabilidad térmica, el g-C₃N₄ es estable hasta 600 °C y se descompone completamente a 700 °C. El orbital HOMO (banda de valencia) y el orbital LUMO (banda de conducción) del g-C₃N₄ están ubicados en +1,4 V y -1,3 V (vs. NHE, pH=7), respectivamente y posee una banda prohibida de aproximadamente 2,7 eV permitiéndole absorber tanto luz UV como visible y participar en diversas reacciones foto-redox (Y. Li et al., 2020; Mamba y Mishra, 2016). El espectro UV-vis-DRS del g-C₃N₄ (Figura 5-4c) sintetizado a partir de la

descomposición térmica de la urea a 500°C muestra una fuerte absorción de luz en la región comprendida entre 250–500 nm, además la banda de energía prohibida (E_g) calculada a través de una gráfica Tauc (Figura 5-4d) indica un valor de ($E_g=2.72$ eV) que corresponde a los valores reportados por la literatura para este tipo de estructuras. Las micrografías SEM revelan que este material presenta una morfología de agregados laminares asociados a multicapas de g- C_3N_4 (Sturini et al., 2017). El patrón de EDS confirma la presencia de C y N en la superficie. El patrón DRX (Figura 5-4b), muestra 2 picos de difracción en 13,1° y 27,5° (F. Chang et al., 2014). El pico de mayor intensidad en 27.7° está asociado al plano de difracción (002) para materiales grafiticos, en relación con la estructura de apilamiento de unidades repetitivas aromáticas y el pico a 13.1° es asignado al plano de difracción (100), lo que revela el empaquetamiento estructural interplanar de las unidades de tris-s-triazina. El espectro FT-IR (Figura 5-4 e), muestra bandas de absorción a 1620 cm^{-1} (δ (NH_2)), 1540 cm^{-1} (ν (anillo)), 1390 cm^{-1} (ν (C-N)), 1310 cm^{-1} (ν (C-N)), and 807 cm^{-1} (flexión anillo-sexteto fuera del plano) los cuales pueden estar asignados a la estructura del g- C_3N_4 , (Pareek & Quamara, 2018). El espectro XPS (Figura 5-4 f), muestra para el espectro N1s señales cercanas a energías de enlace a 400 y 398 eV, estas posiblemente asociadas a los enlaces C-N-C y N-(C)₃ (Z. Wang et al., 2018). La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del material g- C_3N_4 permite una clasificación de tipo IIb, y un lazo de histéresis H3 (se sabe que el bucle tipo H3 se observa en agregados de partículas en forma de placas de dan lugar a poros en forma de hendidura), con área específica de superficie de 35 $m^2 g^{-1}$ y un promedio de tamaño de poro de 6.9 nm.

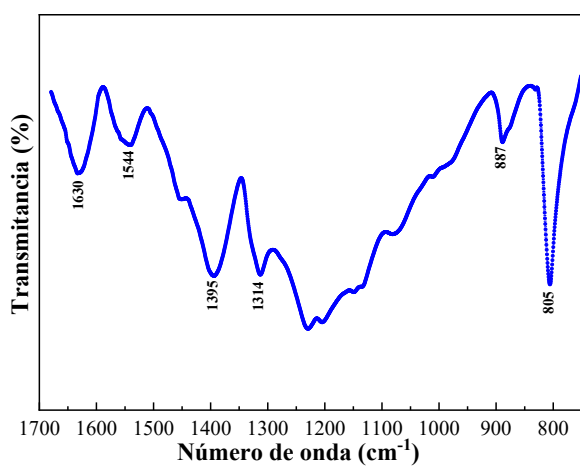




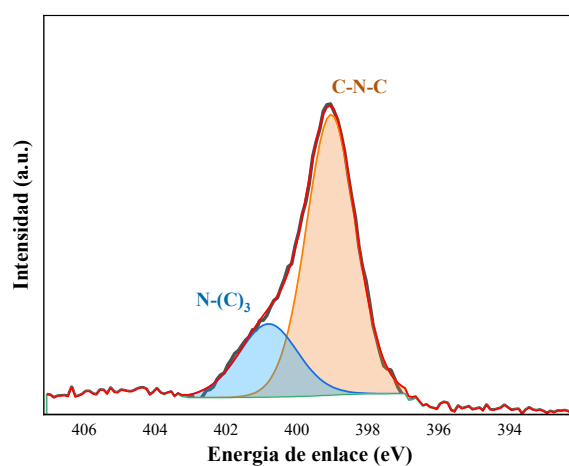
c.



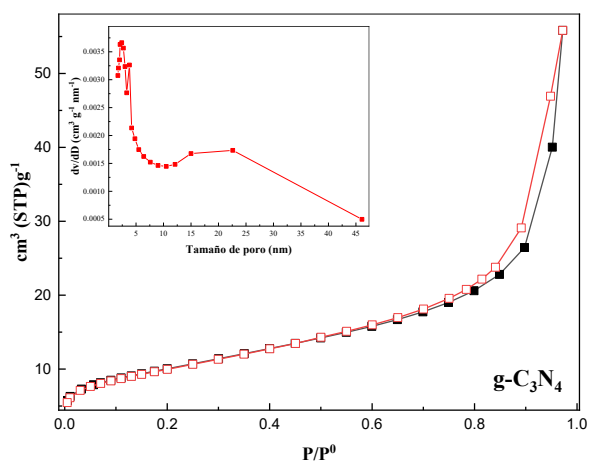
d.



e.



f.



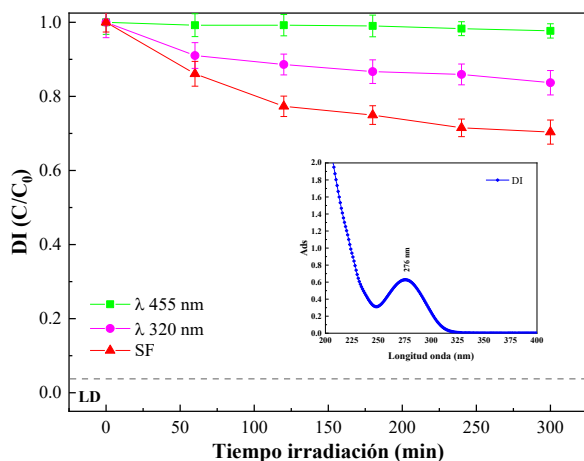
g.

Figura 5-4. Caracterización material g-C₃N₄, a.) Micrografía SEM y espectro EDS, b.) Espectro DRX, c.) Espectro DRS, d.) diagrama Tauc $(\alpha hv)^{1/2}$ vs E_g , e.) Espectro FT-IR, f.) Espectro XPS y g.) adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

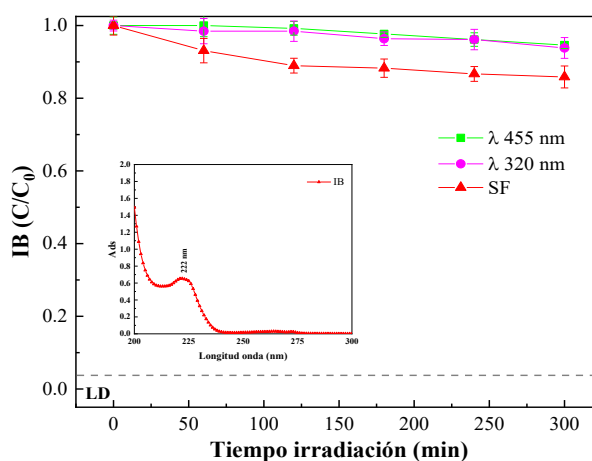
Degradación Foto-asistida de diclofenaco e ibuprofeno

Experimentos de adsorción-degradación en soluciones de diclofenaco e ibuprofeno a 50 mg L⁻¹, realizados mediante un housing equipado con lámpara de Xenón.

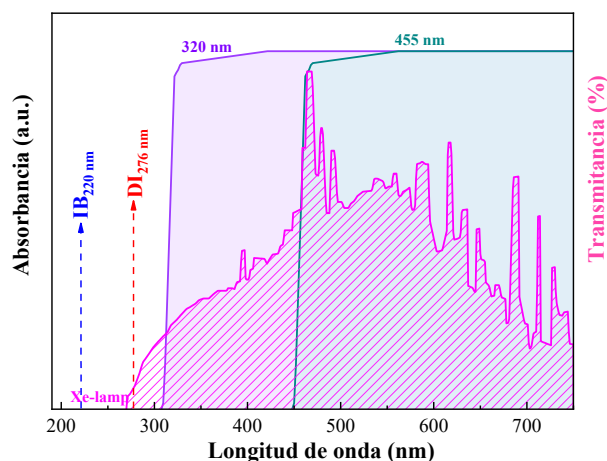
Respecto a la estabilidad fotoquímica de las moléculas estudiadas (en ausencia de carbón activado, TiO₂-TPA o g-C₃N₄), el diclofenaco presentó una degradación fotolítica de un 42% (ensayo sin filtro de corte $\lambda > 260$ nm y con presencia de luz UVC, UVB, UVA y visible), 17% (ensayos con filtro de corte a $\lambda > 320$ nm, permitiendo la irradiación con luz UVA y visible) y 3% (con el filtro de corte a $\lambda > 455$ nm que permite la irradiación con luz visible) (Figura 5-5.a), para el ibuprofeno fue de 16% (ensayo sin filtro de corte $\lambda > 260$ nm y con presencia de luz UVC, UVB, UVA y visible), 4% (ensayos con filtro de corte a $\lambda > 320$ nm, permitiendo la irradiación con luz UVA y visible), y 2% (con el filtro de corte a $\lambda > 455$ nm que permite la irradiación con luz visible) (Figura 5-5.b).



a.



b.



c.

Figura 5-5. Efecto de fotólisis en la degradación de los fármacos a.) diclofenaco, b.) ibuprofeno y c) espectro de emisión de luz de lámpara de xenón y efecto de los filtros de corte $\lambda > 320$ nm y $\lambda > 455$ nm. Condiciones de ensayo: reactor cilíndrico de cuarzo, volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación 300 min, concentración de fármacos 50 mg L⁻¹.

Los resultados muestran que el fármaco diclofenaco se afecta principalmente por reacciones de fotólisis en presencia de luz UVC y UVB, mientras que la luz UVA y visible lo afectaron en menor medida. La Figura 5-5c muestra el espectro de emisión de la lámpara en el que se distinguen la presencia de longitudes de onda en el rango UV (UVC, UVB y UVA) que posiblemente afectan de forma directa el DI dado que la solución está contenida en un reactor de cuarzo. Se ha demostrado que DI se degrada rápidamente por fotólisis directa en condiciones ambientales naturales (Y. Zhang et al., 2008a), como resultado de los procesos heterolíticos y homolíticos de ruptura de enlaces en moléculas orgánicas generados por la luz UVC-B.

Resultados reportados por Kovacic et al., 2016 indican las diferentes vías de fotólisis del DI bajo irradiación UV-C y UV-A. Inicialmente, la ruta preferible de degradación de DI tras la absorción de luz es la decoloración en la posición 6', seguida de la ciclación y formación del ácido (8-cloro-9 H-carbazol-1-il) acético, detectado como subproducto de la fotodegradación de DI durante su exposición a la luz solar y fotólisis con luz UV artificial. Otro importante producto de fototransformación del DI y que otorga el color marrón característico de la fotólisis de esta molécula, es el ácido (8-hidroxi-9H-carbazol-9-il) acético y es el resultado

de la sustitución del átomo de cloro por un grupo hidroxilo. (Agüera et al., 2005; Keen et al., 2013). Como se indica en Figura 5-6, las posibles vías de fototransformación pueden explicarse siguiendo la ruta (I) la cual inicia con la fotociclación de la molécula de DI al correspondiente carbazol monohalogenado (P-1), seguido de la deshalogenación de clorocarbazol (Ia) y la sustitución del átomo de cloro con el grupo hidroxilo (P-6, ruta Ib). También puede ocurrir la descarboxilación de DI (P-8) y posterior oxidación de la cadena de alquilo (P-9 a P-13) (Agüera et al., 2005).

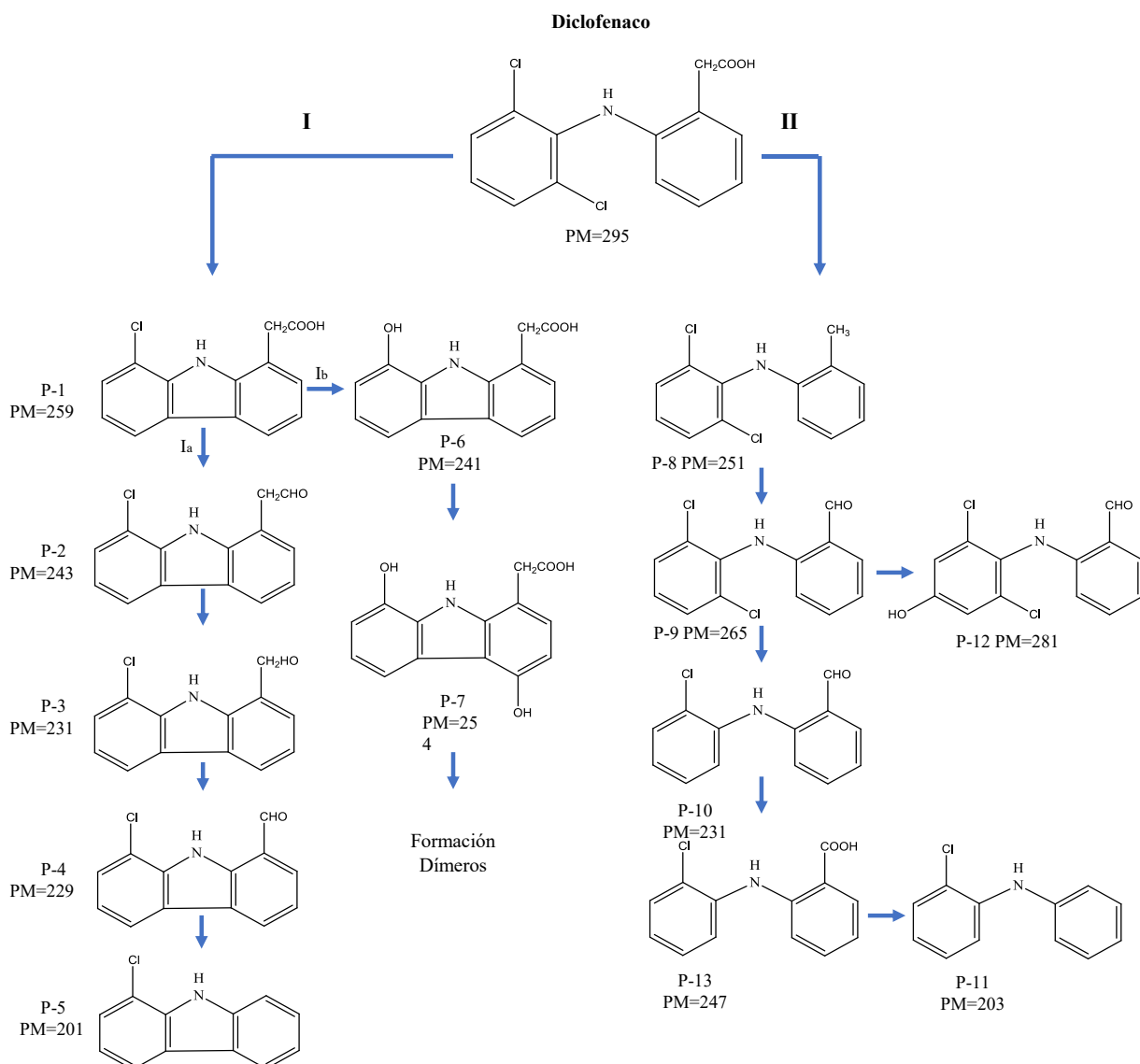


Figura 5-6. Rutas de fotodegradación directa de diclofenaco, adaptado de (Agüera et al., 2005).

Efecto fotosensibilizador y fotocatalítico del BC, TiO₂-TPA.

Se muestra inicialmente la capacidad de adsorción de los fármacos DI e IB sobre el carbón activado con valores de 42,5 mg g⁻¹ y 39,5 mg g⁻¹ y para el TiO₂-TPA de 6,7 mg g⁻¹ y 5,3 mg g⁻¹, respectivamente. Se observa en la Figura 5-8, que la velocidad de adsorción de DI e IB es mayor para el carbón activado comparada con el TiO₂-TPA, alcanzando el equilibrio después de 60 min y 120 min respectivamente. Esta importante diferencia en la capacidad y velocidad de adsorción del BC puede asociarse principalmente por la gran superficie específica del carbón activado, aproximadamente 10 veces mayor a la del TiO₂-TPA.

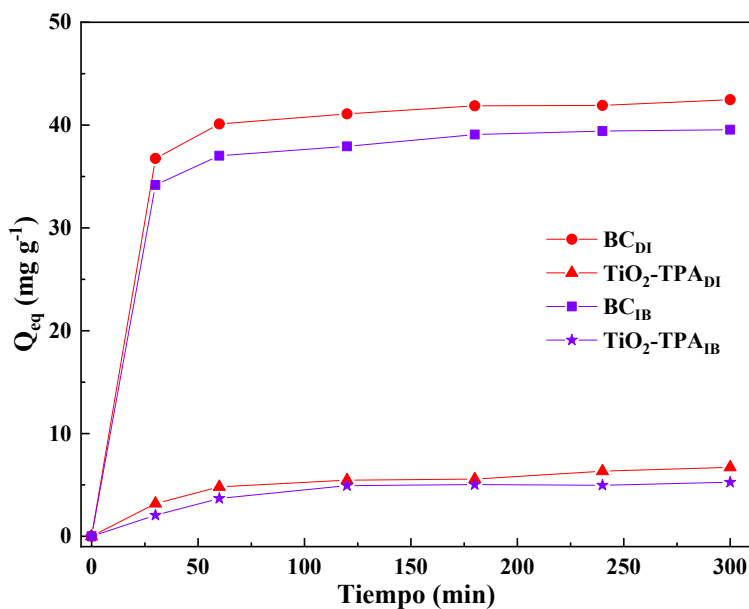


Figura 5-8. Capacidad de adsorción de los fármacos DI e IB (mg g⁻¹) para BC y TiO₂-TPA en oscuridad. Condiciones de ensayo: volumen útil de 50 mL, tiempo 300 min, concentración de fármacos 50 mg L⁻¹, concentración de BC y TiO₂-TPA 0.5 g L⁻¹, 250 rpm.

Es importante conocer la capacidad de adsorción de los materiales para identificar posibles interferencias en el estudio de su actividad fotosensibilizadora y fotocatalítica, debido a que el proceso de adsorción puede ser predominante. Como una medida inicial para identificar la actividad fotosensibilizadora y fotocatalítica del semiconductor, se estudió la superficie de los materiales mediante la técnica ATR-FT-IR al inicio y final de cada ensayo de fotodegradación (

Figura 5-9 y Figura 5-10) con el objetivo de observar cambios en las señales características de los fármacos DI e IB que fueron adsorbidos.

La Figura 5-9a muestra el espectro IR característico del DI, en el que se identifican las principales bandas de absorción en 3380, 3030, 2357, 1572, 1553, 1468, 1391, 1066, 743 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones y estiramientos de los grupos funcionales N-H (amina), C-H (aromático), N-H-O (amina), C-N-H (amina secundaria), -COO (ácido carboxílico), C-N; C-H, N-H (amina) y C-Cl, respectivamente (França et al., 2020). Los espectros FT-IR realizados al carbón activado después del tratamiento en oscuridad (adsorción de DI) y los tratamientos de irradiación en las diferentes configuraciones de housing, se muestran después de realizar una sustracción del espectro del carbón activado obtenido previamente a la adsorción del DI. La adsorción de DI en la superficie del BC se puso en evidencia por la presencia de las bandas a 3030, 1553, 1468, 1391 y 1066 cm^{-1} . Mientras, los tratamientos con irradiación mostraron importantes cambios en las señales características del DI. Principalmente, en los tratamientos en ausencia de Filtro de corte de luz $\lambda > 260$ nm en donde se irradia durante 5 h con luz UVC, UVB, UVA y visible, se observó una clara desaparición de bandas de absorción y la aparición una nueva banda ancha centrada en 1718 cm^{-1} (C=O, estiramientos). En presencia del filtro a $\lambda > 320$ nm, se conservan bandas a 1715 cm^{-1} (estiramiento C=O), y 1385 cm^{-1} (combinación de estiramiento C=O y deformación O-H en ácidos carboxílicos), lo que indica que el DFC puede sufrir también oxidación en estas condiciones de iluminación. Los tratamientos bajo irradiación a $\lambda > 455$ nm, revelan como principal diferencia nuevas señales en las bandas 1715 cm^{-1} (C=O, estiramientos), 1529, 1218, 1190 cm^{-1} asociadas típicamente a los grupos -CH (alifáticos) y vibración de C-O (carboxilo), probablemente atribuidos a subproductos oxidados (Araujo et al., 2021; Bi et al., 2021).

Similarmente el FT-IR del ibuprofeno sobre el carbón activado presentó importantes cambios en las señales características del fármaco bajo irradiación de luz. La Figura 5-9b muestra el espectro IR característico del IB, con picos intensos a 2955 y 2865 cm^{-1} asignado a C-H (alcanos), 1708 cm^{-1} (carbonilo), 1470 cm^{-1} (fenol), 1325 cm^{-1} C-C (carboxilo), 1231 cm^{-1} (anillos de benceno), 776 cm^{-1} -C=O (residuos de isobutil), 674 cm^{-1} y 587 cm^{-1} (anillos aromáticos) (Bhadra et al., 2017; Inocêncio et al., 2021; Salmoria et al., 2017; Sharif et al., 2023; Silva et al., 2020). El tratamiento

de adsorción como se esperaba mostró las bandas características del fármaco IB. Mientras que como resultado de los tratamientos bajo irradiación se registraron cambios importantes, como la aparición de nuevas bandas (1714, 1205, 1080 y 960 cm^{-1}). Cuando el BC fue irradiado sin el uso de filtro de corte $\lambda > 260 \text{ nm}$, presentó la aparición de una banda ancha a 1714 cm^{-1} que corresponde a estiramiento C=O probablemente debido a la presencia de subproductos adsorbidos altamente oxidados. En los tratamientos efectuados bajo irradiación a $\lambda > 320 \text{ nm}$ se observaron bandas a 1714 cm^{-1} (C=O estiramientos), 1654 and 1647 cm^{-1} (C=O estiramientos en ácidos carboxílicos arílicos). Bajo irradiación $\lambda > 455 \text{ nm}$ aparecieron nuevas bandas en 1588 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} y 1477 cm^{-1} , probablemente atribuidas a subproductos oxidados.

Los resultados anteriores sugieren que el carbón activado presentó un efecto impulsado por la irradiación UV y visible que podría generar la degradación de los fármacos adsorbidos sobre la superficie del carbón activado. Como se desarrollará en esta sección, Los grupos característicos de la superficie del carbón activado, como los EPFRs, las quinonas, grupos funcionales oxigenados, y estructuras similares a islas con un orden gratificado (facilita el transporte de electrones) podrían contribuir a la degradación de contaminantes orgánicos a través de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$.

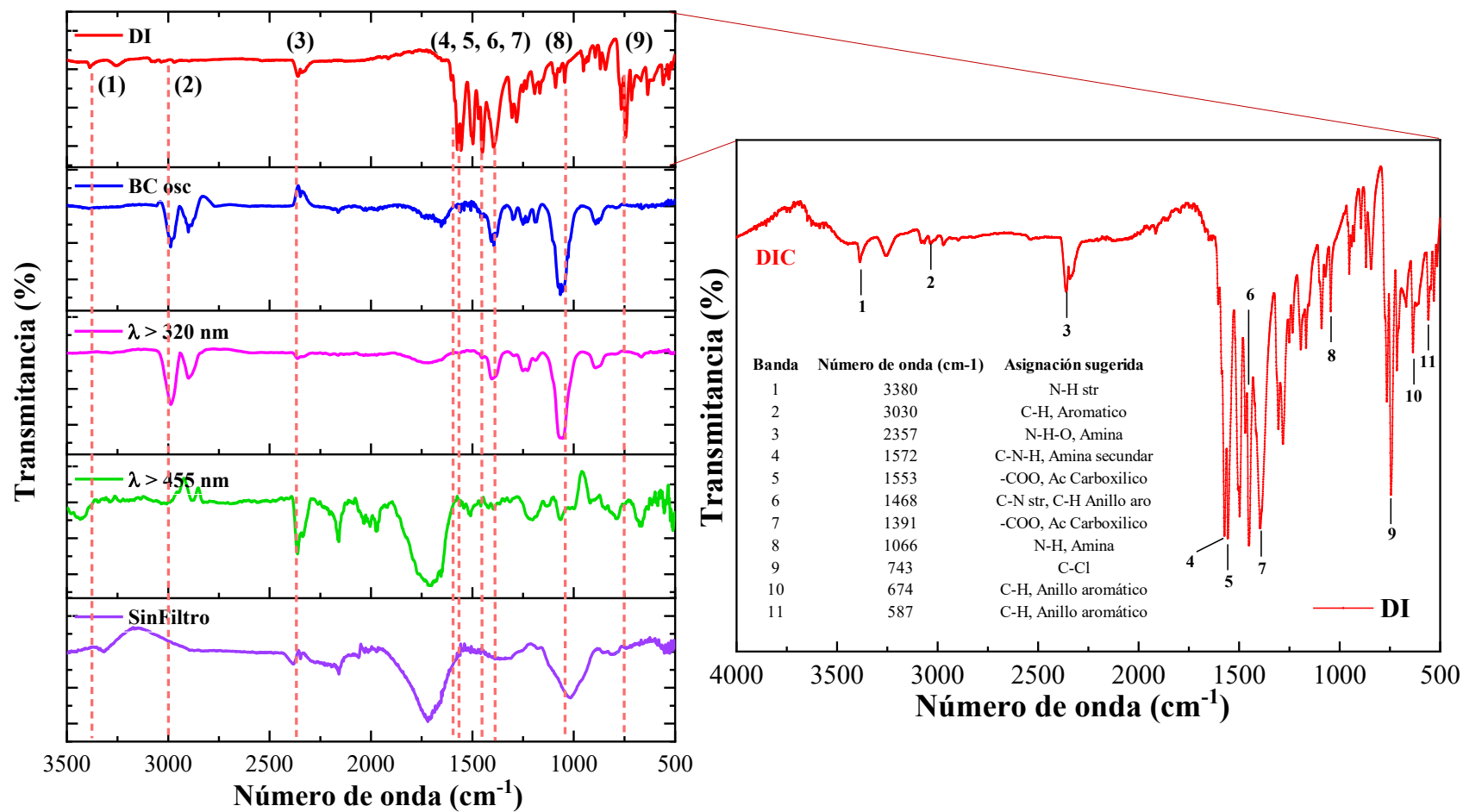
La Figura 5-10 a y b muestran los espectros ATR-FT-IR del material $\text{TiO}_2\text{-TPA}$. Como se esperaba, la generación de procesos fotocatalíticos resultantes de irradiar con longitudes de onda mayores o iguales a la energía de banda prohibida del semiconductor, se inducen procesos de separación de cargas dejando rotos o huecos (h^{+}_{BV}) en la banda de valencia y electrones (e^{-}_{BC}) en la banda de conducción los cuales pueden migrar hacia la superficie del sólido para ser capturados en trampas superficiales y ser transferidos a donores o aceptores de electrones. Similar a lo anteriormente mencionado, los tratamientos en la oscuridad mostraron la presencia de las bandas características del DI e IB adsorbidos en la superficie del material.

En el caso de los tratamientos bajo irradiación del DI sobre carbón, al usar $\lambda > 320 \text{ nm}$ e irradiación sin filtro de corte, solo se conservó la banda asociada a el grupo

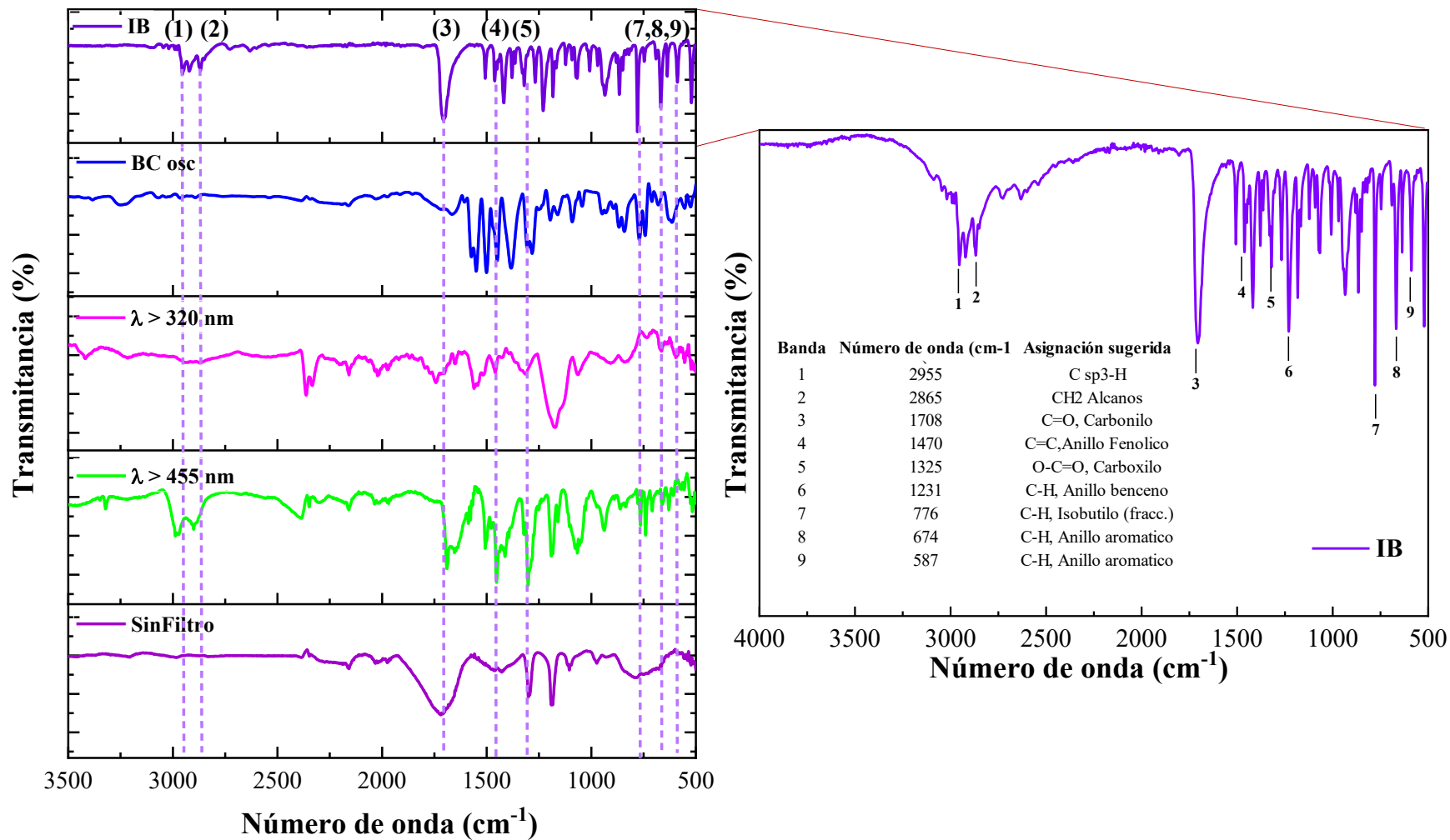
funcional C-N-H (Amina secundaria). Mientras, los tratamientos con $\lambda > 455$ nm y conservaron los picos característicos del DI.

Los tratamientos de irradiación sobre el TiO₂-TPA en presencia de ibuprofeno mostraron en la superficie del material una disminución de la intensidad de bandas características del fármaco como 1470, 776 y 674 cm⁻¹ y desaparición de la banda asociada al grupo carboxilo (C=O) a 1708 cm⁻¹ durante los ensayos realizados con el filtro $\lambda > 320$ nm. Mientras que en los tratamientos sin filtro de corte se registró, una desaparición significativa de las bandas asignadas a modos de vibración y estiramiento característicos de IB. Los tratamientos a $\lambda > 455$ nm mostraron que las bandas asociadas a los grupos característicos del fármaco: carboxilo (1325 cm⁻¹) y anillos aromáticos (674 cm⁻¹) se conservan después de 5 horas de tratamiento.

Los resultados anteriores revelen cambios significativos en las bandas IR características de los fármacos, adsorbidos sobre la superficie de los materiales cuando son irradiados bajo luz UV o visible. Estos resultados también fueron observados en la solución, al seguir la concentración del fármaco durante 300 min de tratamiento de irradiación.



a.



b.

Figura 5-9. Efecto de la irradiación usando diferentes filtros de corte de luz sobre la superficie del carbón activado mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a,) DI y b,) IB.

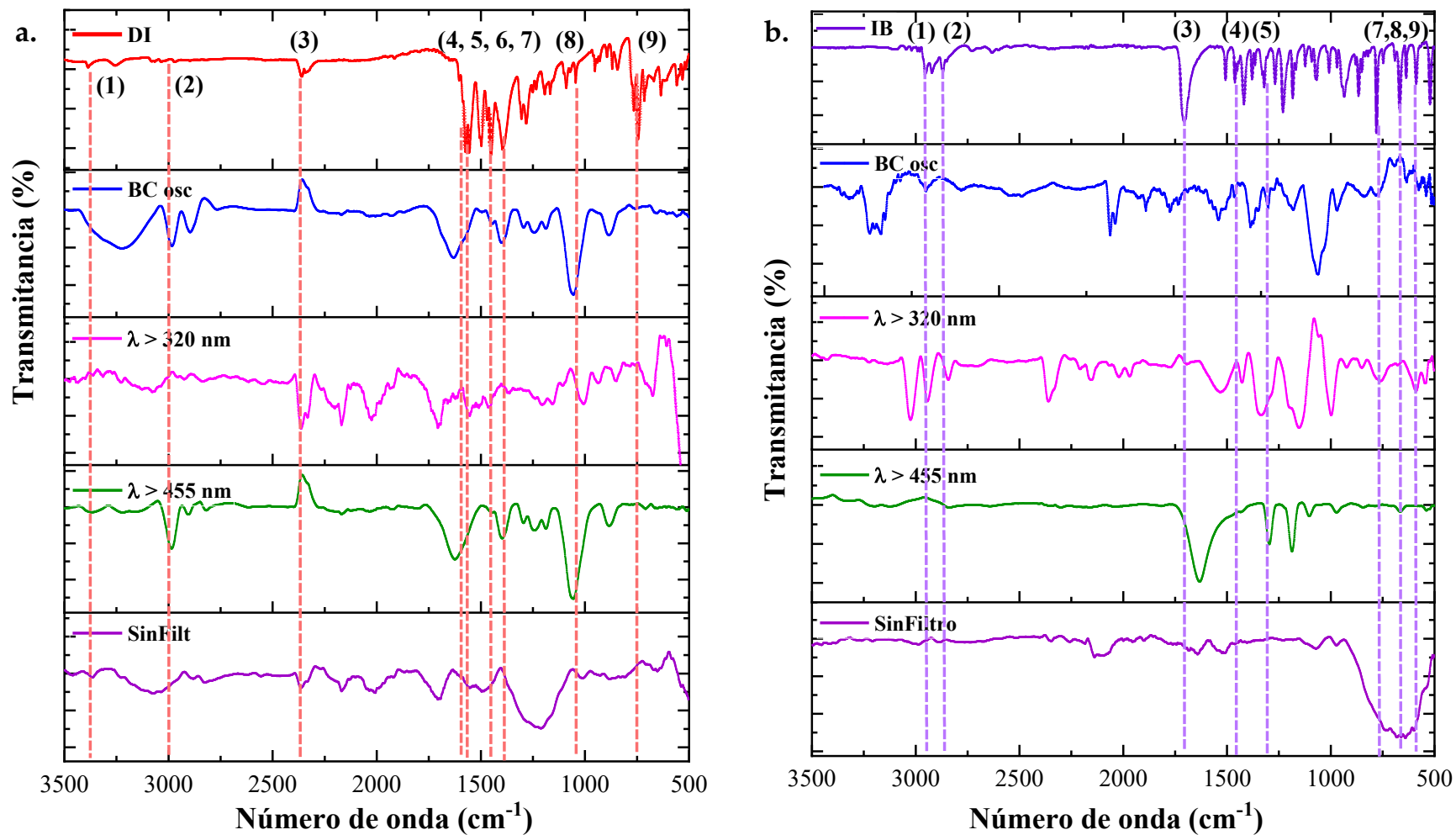


Figura 5-10. Efecto de la irradiación usando diferentes filtros de corte de luz sobre la superficie del TiO₂-TPA mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a,) DI y b,) IB.

En la Figura 5-11 a-d, se muestra el seguimiento de la concentración de los fármacos DI e IB, bajo irradiación usando filtros de corte en longitudes de onda de 455 nm, 320 nm y sin filtro de corte, en una suspensión acuosa de carbón activado (Figura 5-11 a y b) y TiO₂-TPA (Figura 5-11 c y d).

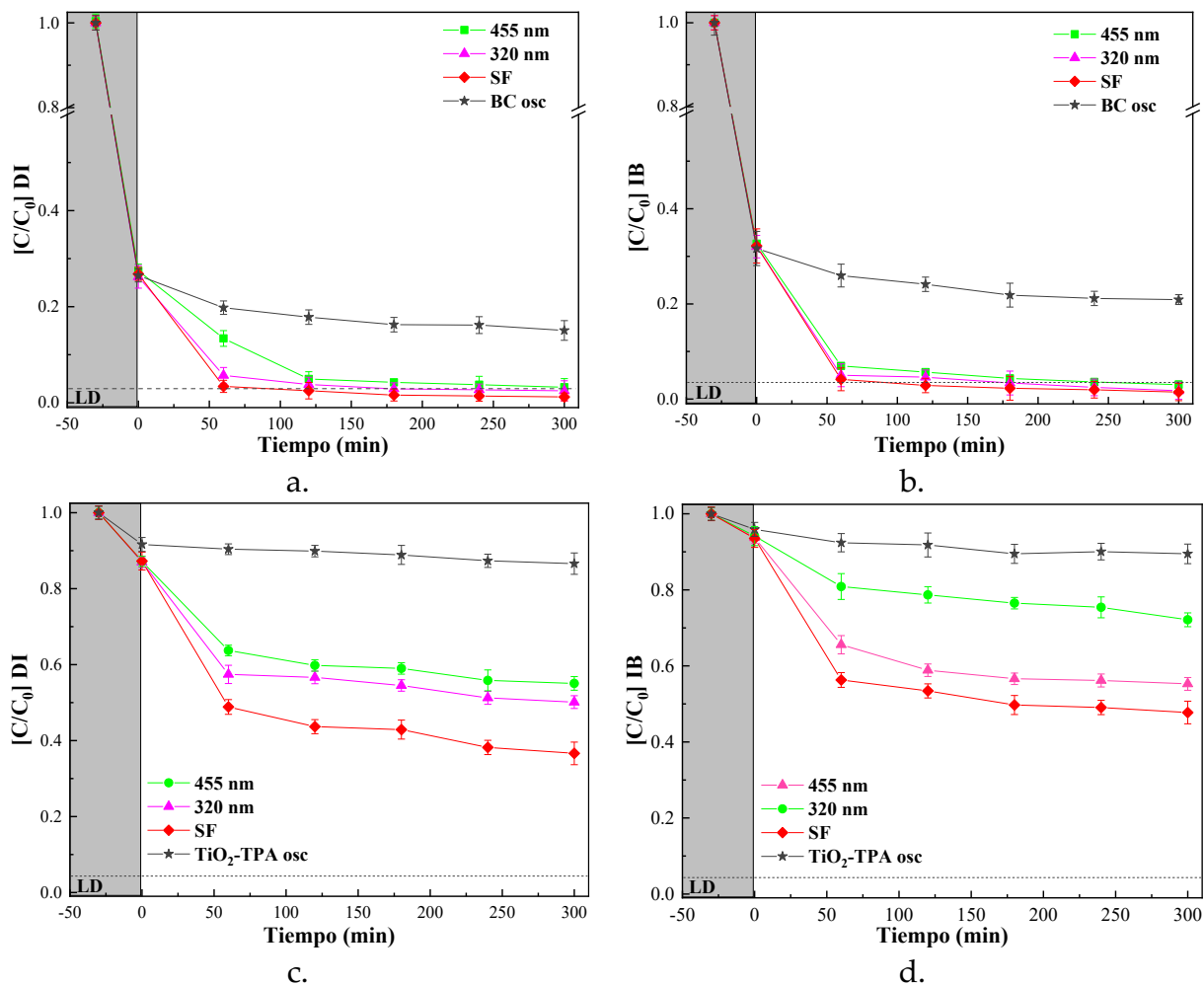


Figura 5-11. Efecto de diferentes longitudes de onda en la fotodegradación de los fármacos DI e IB sobre los materiales: a-b.) Carbón activado y c-d.) TiO₂-TPA. Condiciones de ensayo: Reactor de cuarzo con volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación 300 min, concentración de fármacos 50 mg L⁻¹, concentración de BC y TiO₂-TPA 0.5 g L⁻¹, 250 rpm.

Los resultados obtenidos utilizando el carbón activado en la oscuridad (proceso de adsorción) revelaron un 84% y 79% de remoción para el DI e IB, respectivamente. Al irradiar el material carbonáceo con luz proveniente de la lámpara de Xe con filtros de corte ($\lambda > 455$ nm, $\lambda > 320$ nm y sin filtro), se observa una disminución en

la concentración de los fármacos cercana al límite de detección (LD_{UV-vis} de 0.25 mg L^{-1}) de DI e IB luego de 180 a 240 min, cuando se usó el filtro $\lambda > 320 \text{ nm}$ y el tratamiento sin filtro, respectivamente. Mientras que los tratamientos realizados con luz de $\lambda > 455 \text{ nm}$ fueron los últimos que alcanzaron valores de remoción de los fármacos cercanos al límite de detección a los 300 min de irradiación.

Los ensayos anteriores permitieron observar el grado de influencia del proceso de adsorción en la remoción de los fármacos estudiados. Como se ha descrito en capítulos anteriores las características de superficie del carbón le otorgan una alta capacidad de adsorción de ambos fármacos. La comparación de los procesos en oscuridad con los tratamientos bajo irradiación, permitieron poner en evidencia los efectos del tratamiento en la degradación de los fármacos por fotólisis o fotosensibilización del carbón activado, los que presentan dificultades para ser discriminados al seguir la variación de la concentración de ambas en solución. Por lo anterior, se realizaron experimentos en los cuales, en primera instancia se adsorbieron completamente tanto el DI como el IB sobre el carbón activado en la oscuridad. Posteriormente, se realizó la iluminación de los sólidos con las diferentes longitudes de onda y finalmente se extrajeron las moléculas del adsorbato, utilizando los lavados con solución de acetonitrilo descritos previamente, para seguidamente evaluar su concentración por cromatografía líquida. Este sistema experimental permite discriminar las posibles contribuciones de la adsorción y la fotólisis en el grado de remoción total alcanzado, y aislar así el efecto de la matriz del carbón (interacción luz-carbón). Esta metodología experimental fue propuesta por primera vez por Conchi O Ania et al., 2013 y fue efectiva para evaluar la capacidad de los materiales carbonosos para promover fotooxidación del fenol (Velasco y Maurino y Laurenti y Fonseca y et al., 2013).

En la Figura 5-11 c-d, se muestran el efecto fotocatalítico del $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ sobre los fármacos DI e IB. Inicialmente los tratamientos en la oscuridad mostraron una remoción del 14 % y 11 %, respectivamente. Los tratamientos bajo irradiación indicaron una remoción del 67, 50 y 45% para el DI, y de 53, 45 y 28% para el IB usando las siguientes configuraciones de irradiación, SF, $\lambda > 320$ y $\lambda > 455 \text{ nm}$. Los mayores valores de remoción alcanzados cuando no se usa filtro de corte, están asociados a efectos simultáneos de la luz en el rango UVC, UVB y UVA, lo que podría inducir una mayor degradación al tener lugar donde posiblemente ocurran

reacciones fotoquímicas y fotocatalíticas. Cuando se usa luz a $\lambda > 455$ nm se aprecia una buena actividad generada por el material TiO₂-TPA en la remoción de los fármacos (DI/IB), este fenómeno se aprecia principalmente con el fármaco ibuprofeno. Se ha sugerido, que irradiar en el rango UV-A, se induce la formación del par e⁻/h⁺ del TiO₂ que puede migrar a la superficie del semiconductor, dando lugar a una reacción fotocatalítica clásica, los electrones pueden ser fácilmente transferidos desde la banda de conducción (CB) del TiO₂ (potencial redox de los electrones en CB a pH =7 es -0,51 V) al anión Keggin del TPA (potencial redox de +0,218 V) que presenta un potencial de reducción más positivo que el potencial reducción de la banda de conducción del TiO₂, haciendo termodinámicamente favorable la transferencia de carga. Este proceso dejaría una mayor cantidad de huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO₂ disponibles para generar radicales hidroxilo (Rengifo-Herrera et al., 2016c, 2022a). Los resultados anteriores indican la posible existencia de reacciones de fotodegradación de los fármacos cuando los materiales BC y TiO₂-TPA son irradiados con luz (UV y visible). Sin embargo, para la cuantificación real de la fracción fotodegradada de DI e IB se realizaron ensayos a bajas concentraciones de los fármacos (2,0 mg L⁻¹), en ensayos que incluyeron el seguimiento de la desorción de los materiales luego del tratamiento fotoinducido.

Experimentos de adsorción-degradación en soluciones de diclofenaco e ibuprofeno a 2 mg L⁻¹, realizados mediante cañón equipado con lampara de Xenón en los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄.

Posteriormente, se realizaron tratamientos de adsorción-degradación a bajas concentraciones de los fármacos (2 mg L⁻¹) con el objetivo de estudiar y diferenciar la fracción de contaminantes fotodegradada y adsorbida en superficie del material. Las Figura 5-12 a y b, presentan los controles de fotólisis para los diferentes fármacos, además de la adsorción para BC.

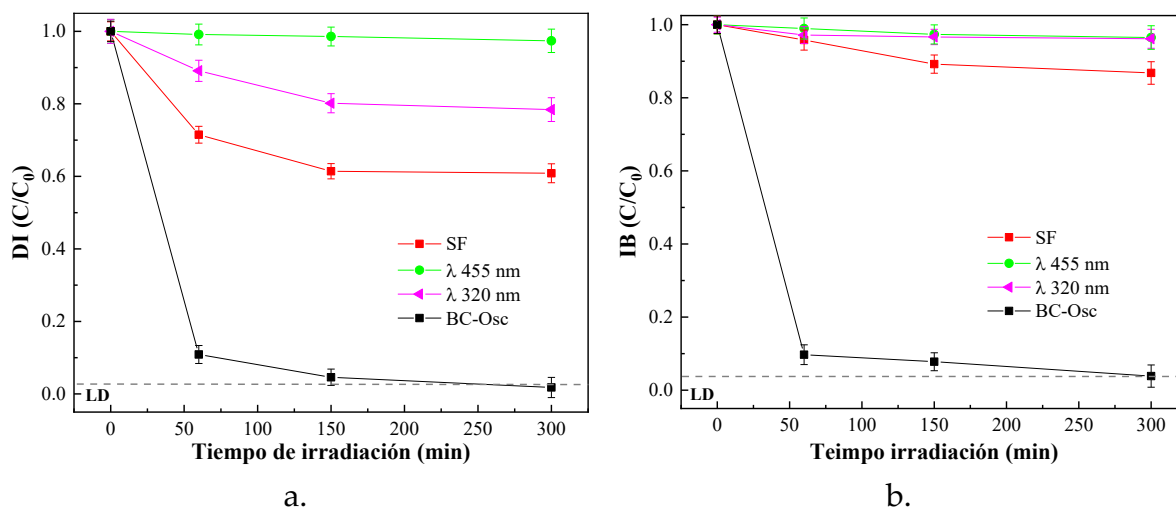


Figura 5-12. Controles experimentales, fotólisis ($\lambda > 320$ nm, $\lambda > 455$ nm y SinFiltro) y curva de adsorción para los fármacos: a. DI y b. IB. Condiciones de ensayo: reactor de cuarzo con un volumen útil de 50 mL, tiempo irradiación de 300 min, concentración de fármacos 2,0 mg L⁻¹, concentración de BC a 0.5 g L⁻¹, 250 rpm.

Los resultados muestran importantes valores de remoción para DI de 26 y 40 % cuando se usa irradiación de luz con filtro de corte a $\lambda > 320$ nm y SF, respectivamente. La irradiación con luz a longitudes de onda mayores a 455 nm, no conducen a la fotólisis sobre el DI. El efecto de la fotólisis en IB muestra bajos valores de remoción después de 300 min de tratamiento, 3, 4 y 15% para las condiciones, $\lambda > 320$ nm, $\lambda > 455$ nm y SF, respectivamente.

Los tratamientos de adsorción sobre BC en oscuridad muestran valores de concentración inferiores al límite de detección (LD: 0,025 mg L⁻¹) para ambos fármacos después de 300 min de tratamiento.

La Tabla 5-3 y Tabla 5-4, muestra los resultados de los tratamientos de irradiación de luz en el rango UV y visible sobre los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ en la degradación de los contaminantes DI e IB (las curvas de tendencia durante el tiempo de tratamiento, así como los ensayos de desorción se presentan en el anexo 3 - Figura 10-1 a-f.).

Tabla 5-3. efecto de los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ en la degradación de diclofenaco en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.

Material	(mg·L ⁻¹)	pH	Tiempo tratamiento (min)	$\lambda > 455$ nm	C/C ₀ -DI $\lambda > 320$ nm	Sin filtro
BC			I _{DI} : 300 D _{DI} : 180	<LD 0,71	<LD 0,58 D _T :	<LD 0,43
				0,29	0,42	0,63
TiO ₂ -TPA	2	6.5	I _{DI} : 300 D _{DI} : 180	0,48 0,14	0,68 0,09 D _T :	<LD 0,11
				0,34	0,59	0,89
g-C ₃ N ₄			I _{DI} : 300 D _{DI} : 180	0,22 0,071	0,96 0,04 D _T :	<LD 0,02
				0,15	0,96	0,98

*Irradiación: I_{DI} y concentración removida de la solución, concentración recuperada en desorción: D_{DI} (tres ciclos de 1 h c/u), degradación total: D_T= C₀ - C_s - C_D (C₀: concentración inicial, C_s: concentración en solución, C_D: concentración en desorción), LD: Limite de detección.

Tabla 5-4. efecto de los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ en la degradación de Ibuprofeno en concentraciones cercanas a las presentes en ambientes naturales.

Material	(mg·L ⁻¹)	pH	Tiempo tratamiento (min)	$\lambda > 455$ nm	C/C ₀ -IB $\lambda > 320$ nm	Sin filtro
BC			I _{DI} : 300 D _{IB} : 180	0,96 0,76	<LD 0,70 D _T :	<LD 0,73
	2	6.5		0,20	0,30	0,27
TiO ₂ -TPA						

	I _{DI} : 300	0,39	0,55	0,52
	D _{IB} : 180	0,12	0,13	0,11
			D _T :	
		0,27	0,32	0,41
g-C ₃ N ₄	I _{DI} : 300	0.15	0,59	0.79
	D _{IB} : 180	0,05	0,12	0.09
			D _T :	
		0,10	0,47	0,70

*Irradiación: I_{IB} y concentración removida de la solución, concentración recuperada en desorción: D_{IB} (tres ciclos de 1 h c/u), degradación total: D_T= C₀ - C_s - C_D (C₀: concentración inicial, C_s: concentración en solución, C_D: concentración en desorción), LD: Limite de detección.

Se emplearon las condiciones de desorción para los fármacos DI e IB adsorbidos sobre el carbón activado descritas en el capítulo 4, para seguir mediante UHPLC el comportamiento de los fármacos. Esta técnica permitió definir un límite de detección (LD) de 0,025 mg L⁻¹, y una la posibilidad de recuperar hasta el 98% de los fármacos adsorbidos, lo que a su vez permitió determinar un valor preciso del porcentaje de fotodegradación de los fármacos evaluados para cada material.

Todos los ensayos de irradiación incluyeron una etapa previa de adsorción en oscuridad durante 60 min, en esta etapa los tratamientos sobre carbón activado muestran inicialmente una adsorción del 98% ± 2% para DI e IB, respectivamente. El posterior tratamiento durante 300 min de irradiación usando los filtros de corte, permite lograr una disminución de la concentración inicial de los fármacos en solución hasta niveles de concentración inferiores al límite de detección (LD: 0,025 mg L⁻¹) después de 60 y 300 min de tratamiento para DI e IB, respectivamente. Por otra parte, los ensayos de desorción muestran la recuperación del fármaco retenido durante las 5 horas de tratamiento, en donde la diferencia en la concentración recuperada y la concentración inicial indica la fracción de los fármacos fotodegradada. La fracción fotodegradada alcanzada para el DI es de 63%, 42% y 29%, el IB muestra eficiencias de degradación en valores de 27%, 30% y 20% para la irradiación en las condiciones Sin Filtro (SF), λ > 320 nm y λ > 455 nm, respectivamente.

Los tratamientos realizados usando $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ muestran una eficiencia de adsorción en la oscuridad de 10 y 14% para DI e IB, respectivamente. Este valor es inferior comparado con el carbón activado, debido fundamentalmente a la menor superficie específica y las características fisicoquímicas de la misma (S_{BET} : $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) del $\text{TiO}_2\text{-TPA}$. Después de los tratamientos bajo irradiación usando diferentes filtros de corte, el DI presentó 100%, 68% y 48% de remoción parcial del fármaco en solución. Mientras el IB alcanzó valores de remoción parcial de 55%, 52 y 39 % para los filtros de corte SF, $\lambda > 320 \text{ nm}$ y $\lambda > 455 \text{ nm}$, después de 300 min. Los ensayos de desorción mostraron una recuperación de los fármacos entre el 9-14 % para el DI y 11-13% para IB, indicando que los porcentajes totales de fotodegradación de los fármacos están en valores del 89%, 59% y 34% en DI y 41%, 32% y 27% en IB para los tratamientos con los filtros de corte de SF, $\lambda > 320 \text{ nm}$ y $\lambda > 455 \text{ nm}$, respectivamente.

Los tratamientos sobre el material $\text{g-C}_3\text{N}_4$, muestran en los primeros 60 min de adsorción en oscuridad la remoción de los fármacos valores de remoción de 20 y 13% para DI e IB, respectivamente. El efecto de la irradiación y posterior desorción del material mostró una degradación casi total, alcanzando valores del 98 y 96% para el DI, así como de 70 y 47% para el IB cuando no se usaron los filtros de corte SF o se trabajó con $\lambda > 320 \text{ nm}$, mientras que el uso del filtro de corte a $\lambda > 455 \text{ nm}$ tan solo alcanzo un 15 % de degradación del DI y 9% para el IB.

Los diferentes efectos de las longitudes de onda empleadas sobre los materiales y su efecto en la degradación de DI e IB pueden ser puestos de manifiesto al observar los cromatogramas de la solución irradiada (Figura 5-13 a-f) y los cromatogramas de la solución obtenidas en los ensayos de desorción (Figura 5-14 a y b). En las figuras se describen las señales que corresponden a: el tiempo inicial T_0 (concentración inicial para cada fármaco), la señal característica para el tratamiento de adsorción en oscuridad ($T_{300 \text{ osc}}$), el efecto de la fotólisis en longitudes de onda (F320, F455 y lámpara sin filtro (SF)) y los tratamientos de irradiación en presencia de los materiales carbón activado ($\text{BC}+\lambda \text{ nm}$), $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ ($\text{TiO}_2\text{-TPA}+\lambda \text{ nm}$) y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{g-C}_3\text{N}_4+\lambda \text{ nm}$).

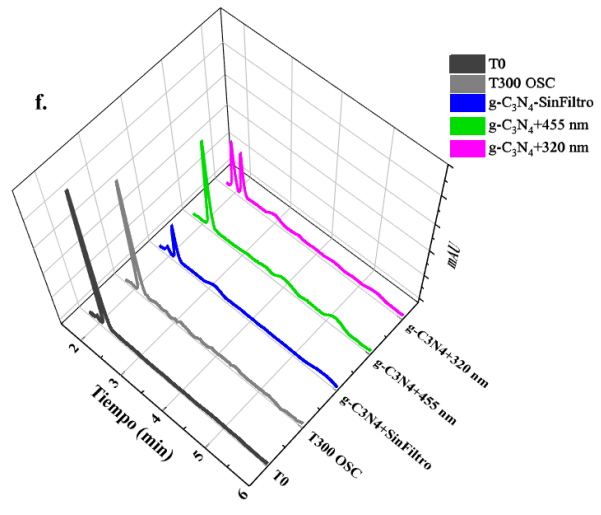
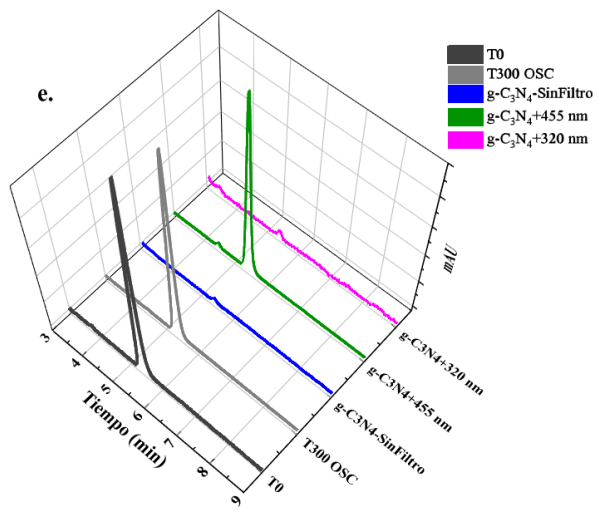
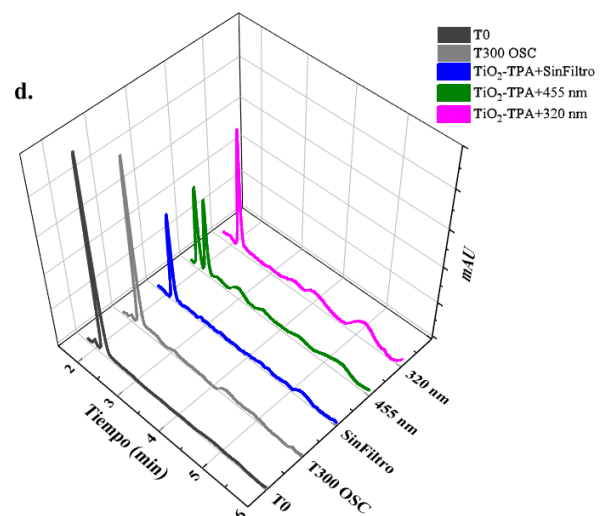
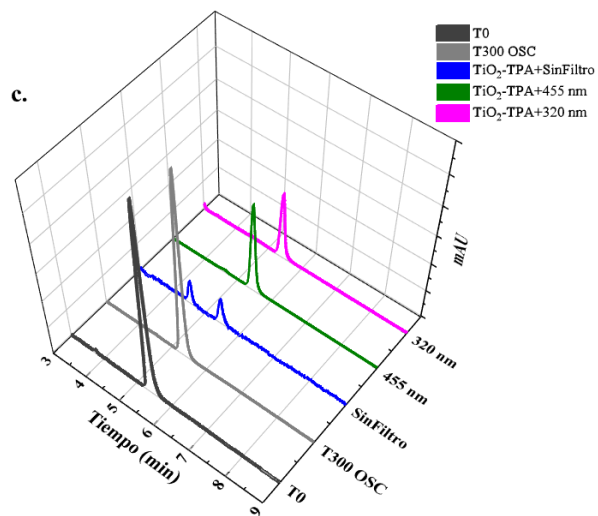
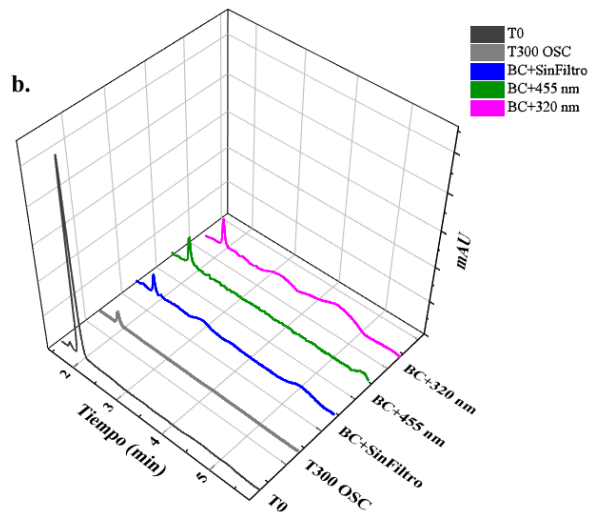
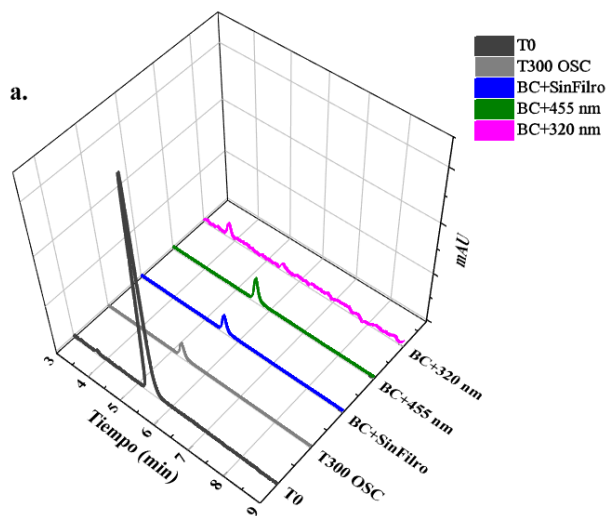


Figura 5-13. Seguimiento de la fotodegradación de los fármacos DI e IB en solución mediante HUHPLC, usando a y b.) carbón activado, c y d.) TiO₂-TPA y e y f.) g-C₃N₄.

Inicialmente se puede observar en todos los cromatogramas el efecto de la adsorción en la solución (T_0 y $T_{300\text{ OSC}}$) permiten apreciar la capacidad de adsorción de los tres materiales. El carbón activado muestra una fuerte reducción en la intensidad del pico característico para DI e IB, esto es debido a la fuerte capacidad de adsorción. Mientras, los materiales TiO₂-TPA y g-C₃N₄ muestran una leve disminución de la intensidad de la señal de los fármacos para los tratamientos de adsorción.

Los tratamientos de iluminación en ausencia de material (efecto de la fotólisis) (denominados como SF, F320 y F455) sobre el DI muestra una disminución de la intensidad del pico en el siguiente orden SF>F320>F455 con la principal diferencia que durante el seguimiento de la señal a un tiempo de retención (TR) de 5,5 min (Figura 10-2a del Anexo 3), tan solo el tratamiento de fotólisis a $\lambda > 320\text{nm}$ presentaron un set distintivo de picos secundarios (TR= 4,5 min) posiblemente asociados a productos de fotodegradación característicos de moléculas más polares e hidrofílicas que la molécula original, lo que le otorga las propiedades para ser retenida débilmente en la columna cromatográfica (C18, no polar e hidrofóbica), favoreciendo la afinidad con la fase móvil (polar). Por ejemplo, datos de cromatografía líquida acoplada a espectroscopia de masas de alta resolución usados en el seguimiento de la fotólisis (luz UV-C) del DI reportaron como productos de degradación de los grupos carboxílicos, los compuestos (P-1, P-6, P-7 y P-13) con una relación masa carga de 258,03, 240,06, 254,04 y 246,03 m/z, respectivamente, fueron descritos en la Figura 5-6 en el trabajo reportado por Agüera y col. en el 2005 (Agüera et al., 2005).

Mientras, los cromatogramas de los tratamientos de fotólisis sobre el IB (Figura 10-2b del Anexo 3), presentaron el siguiente orden de disminución de la intensidad SF >F320>F455, y revelan durante el seguimiento de la señal del fármaco, la aparición de múltiples picos secundarios en tiempos de retención entre 4 y 6 minutos. La presencia de estas señales a TR posteriores al tiempo característico de la molécula de ibuprofeno (TR=2,3 min), sugiere la presencia de moléculas de

carácter hidrofóbicas y no polares, ya que su atracción hacia la fase estacionaria no polar es mayor). Se ha reportado como productos de fotólisis (UV-C) del IB los compuestos intermedios de hidroxilación; el 1-(4 isobutil fenil) etanol y 4-isobutilacetofenona, los cuales presentan características más hidrofóbicas y con tiempos de retención posteriores al de la molécula de IB original (Iovino et al., 2016).

Como resultado del posible efecto fotosensibilizador del BC (Figura 5-13. a y b), en los ensayos BC+320 nm y BC+450 nm aparecen picos secundarios asociados a la generación de productos de degradación, así como una fuerte disminución de la señal del fármaco en los ensayos BC+SF para los cromatogramas de la solución de DI (Figura 5-13. a). Por su parte, el efecto de irradiación sobre el carbón activado durante el seguimiento de la solución de IB (Figura 5-13. b) muestra para todos los cromatogramas la formación de señales secundarias en tiempos posteriores a la aparición del IB en el tiempo inicial ($TR = 2,3$ min) lo que sugiere que las posibles reacciones fotogeneradas sobre el BC tendrían una influencia en la modificación de la molécula del contaminante en solución.

El efecto de fotocatalisis del TiO_2 -TPA (Figura 5-13. c y d), como se esperaba muestra una disminución de la intensidad de la señal característica de los fármacos, como resultado de la fotogeneración de especies reactivas de oxígeno como los radicales $\cdot OH$. Los tratamientos de irradiación en la configuración sin filtro de corte y el efecto de la irradiación a longitudes onda mayores a 455 nm presentaron los mayores porcentajes de degradación para el fármaco IB, mientras las eficiencias de degradación para el DI se observan cuando se usa el filtro de corte para longitudes de onda mayores a 320 nm y en ambos tratamientos se observan nuevas señales en los cromatogramas asociadas a productos de degradación de los fármacos.

El efecto fotocatalítico del g- C_3N_4 en la fotodegradación de los fármacos DI e IB fue mayor cuando se irradió sin el filtro de corte y usando el filtro $\lambda > 320$ nm. En los cromatogramas se observa una fuerte disminución de la intensidad del pico característico del fármaco y en el caso del DI, la ausencia de señales adicionales

asignables a posibles productos de degradación durante el tiempo de retención evaluado (TR:10 min).

La eficiencia de la fotodegradación de ambos fármacos sobre los materiales evaluados cuando se irradia usando la lampara de xenón sin uso de filtro de corte se puede explicar por el efecto combinado de la fracción de luz en el rango del ultravioleta y visible generando procesos de fotólisis y fotosensibilización.

La Figura 5-14 a y b, muestran los cromatogramas de los ensayos de desorción para cada uno de los tratamientos de irradiación realizados.

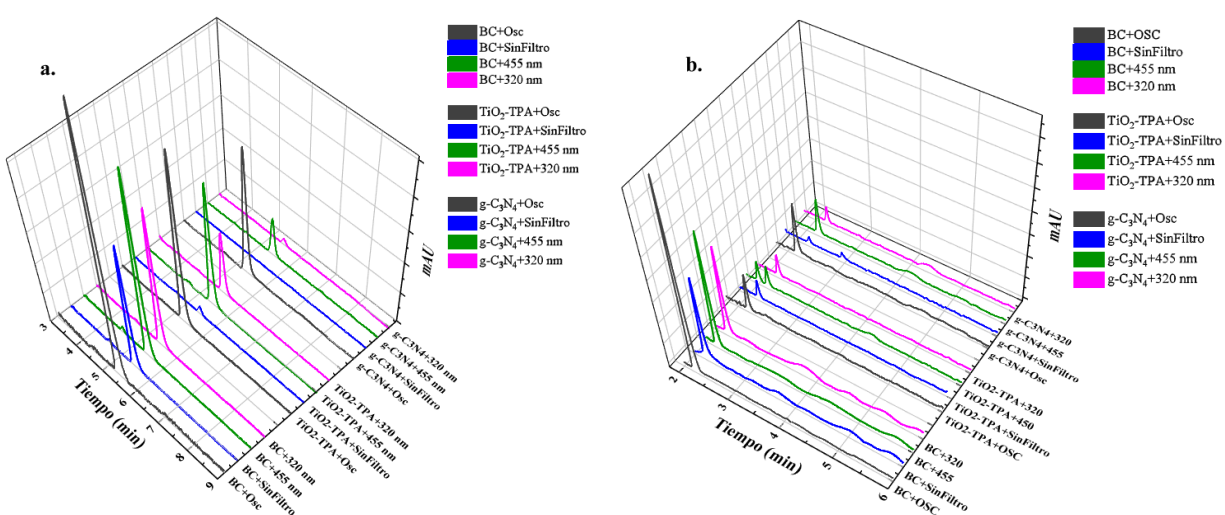


Figura 5-14. Seguimiento de los fármacos y posibles productos de fotodegradación mediante HPLC después de 5 horas de irradiación y posterior desorción usando diferentes filtros de corte: ensayos de desorción sobre los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄

Como se describió anteriormente, los ensayos de desorción realizados inmediatamente después de una etapa de adsorción de los fármacos sobre el carbón activado en la oscuridad permitieron recuperar hasta un 98,5% del fármaco adsorbido.

Los tratamientos de irradiación en presencia de carbón activado después de la desorción muestran una disminución en la señal característica del fármaco debido a un posible efecto de degradación por fotosensibilización de grupos funcionales en superficie. Esto lo podemos constatar al comparar los resultados experimentales de la fotólisis de DI, el cual en condiciones de iluminación a $\lambda > 320\text{nm}$ y en

ausencia de filtro de corte se alcanza una degradación de 26 y 40 %. Los tratamientos de iluminación en presencia de carbón activado alcanzaron una degradación de 42% y 63% cuando se irradia a $\lambda > 320\text{nm}$ y en ausencia de filtro de corte, contrario a lo esperado al considerar la presencia de carbón activado los procesos de fotólisis del DI se verían afectados (disminuyendo el porcentaje de degradación), debido a que en presencia de partículas de carbón en la solución se incrementarían los fenómenos de dispersión de la luz (scattering) protegiendo de esta manera a las moléculas de DI de los fotones de luz capaces de producir reacciones fotoquímicas. Por lo anterior, es posible indicar la participación de fenómenos de fotosensibilización en superficie de la matriz carbonosa que inducen la degradación de los fármacos.

Los cromatogramas de los ensayos de fotodegradación de IB muestran similitud a los del DI al indicar que la señal de los fármacos disminuye su intensidad, respecto a los del carbón activado sin irradiar después de la desorción y los ensayos de fotólisis. Además, se observaron posibles productos de degradación, identificados como nuevas señales en tiempos de retención mayores al característico del ibuprofeno (TR: 2,23 min). Mientras, que los ensayos de desorción para DI indican una nueva señal en los cromatogramas a tiempos de retención inferiores al observado para el DI (TR: 5,45 min).

Los cromatogramas obtenidos luego de la desorción de ambos fármacos en experimentos de irradiación (300 min) en presencia de los materiales $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no muestran picos secundarios para el caso del DI. De manera diferente, el IB sí presentó nuevos picos a tiempos de retención entre 3 y 5 min sugiriendo la posible presencia de subproductos de degradación. La mayor proporción degradada para ambos fármacos se alcanza cuando se usa el material $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y ocurre en el siguiente orden de irradiación Sin Filtro (SF), $\lambda > 320\text{ nm}$ y $\lambda > 455\text{ nm}$.

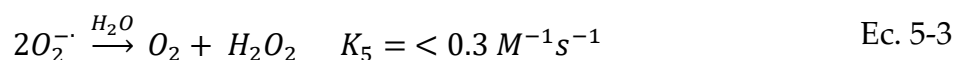
La presencia de nuevos picos causados por la oxidación del IB en tiempos de retención elevados, se ha reportado por Jiménez-Salcedo et al., (Jiménez-Salcedo et al., 2019) en un interesante estudio sobre la degradación fotocatalítica del IB utilizando TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Los autores utilizaron un método cromatográfico similar (columna UHPLC C18, y condiciones de fase móvil similares) encontrando picos con un tiempo de retención mayor que el IB, el estudio sugirió la formación de dos

compuestos cetónicos: 1-(4-etilfenil)-2-metilpropan-1-ona (EPMP) y 1-(4-isobutilfenil) etan-1-ona (IBPE) procedentes de reacciones de descarboxilación causadas por el ataque de radicales $\cdot\text{OH}$ fotoinducidos. Por otra parte, nuestros resultados mostraron la aparición de un nuevo pico cromatográfico durante la degradación del DI, por ejemplo, en experimentos irradiados con muestras de BC. Lara-Pérez et al., (Lara-Pérez et al., 2020), utilizando también un método cromatográfico similar, descubrieron que durante la degradación fotocatalítica del DFC por TiO_2 irradiado con UV, aparecían después del tratamiento nuevos picos con tiempos de retención más bajos que la molécula objetivo. Los autores sugirieron que estos subproductos podrían atribuirse al ácido fumárico, 2-aminofenol, catecol y benceno-triol, todos ellos procedentes de la reacción del DFC con radicales $\cdot\text{OH}$. Así, sugerimos que probablemente los picos observados para la degradación de IB y DI podrían estar relacionados con la participación de ROS en la oxidación que ambas moléculas sufren en las muestras de AC, TiO_2 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Los procesos fotoinducidos sobre materiales carbonáceos como fullerenos (C_{60}), óxidos de grafeno y carbones activados han sido reportados en la literatura. Algunos trabajos han mencionado que, al ser irradiados bajo diferentes longitudes de onda, los carbones activados podrían generar formas reactivas de oxígeno (ROS) como $\cdot\text{OH}$, anión radical superóxido O_2^- , oxígeno singlete $^1\text{O}_2$ (G. Fang et al., 2017). La formación de estos ROS puede estar vinculada a la presencia de radicales libres ambientalmente persistentes (EPFRs) presentes en los carbones activados de origen lignocelulósico. Para estudiar este fenómeno se usó la técnica EPR a baja temperatura (77 K) sobre el carbón activado irradiado in-situ durante 30 min a diferentes longitudes de onda ($\lambda > 320$ nm, $\lambda > 450$ nm y sin uso de filtro). Como se muestra en la Figura 5-15, el efecto de las longitudes de onda al emplear los diferentes filtros de corte induce en el espectro un incremento y un desplazamiento de la señal de EPR a valores más altos del factor-g, comparado con el material en la oscuridad, similarmente se observó un incremento en la concentración de giros de spin por gramo del carbón activado para los diferentes filtros de corte: ($4,6 \times 10^6$ spin g^{-1} en oscuridad) aumentó durante la irradiación de luz obteniendo valores de $8,2 \times 10^6$ spin g^{-1} (a $\lambda > 260$ nm), $8,3 \times 10^6$ spin g^{-1} (a $\lambda > 320$ nm), y $8,0 \times 10^6$ spin g^{-1} (a $\lambda > 450$ nm). Según el factor-g calculado a partir de espectros EPR, se identificó que esta señal podría estar asociada a la presencia de radicales centrados en el carbono

(factor-g 2.001), como radicales aromáticos y radicales de hidrocarburos poliaromáticos (J. Yuan et al., 2022). Estos resultados confirmaron que en el material BC podrían generarse procesos fotoinducidos en los que los EPFR centrados en el carbono desempeñarían un papel importante.

Los EPFRs podrían contribuir a la degradación de contaminantes orgánicos a través de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales se forman por fenómenos de transferencia de electrones (G. Fang et al., 2017). Los EPFRs podrían fotoactivar el oxígeno molecular para producir el radical aniónico $\text{O}_2^{\cdot-}$ y, a continuación, mediante su desproporción, su conversión en H_2O_2 , radicales $\cdot\text{OH}$ y $^1\text{O}_2$. El radical aniónico $\text{O}_2^{\cdot-}$ no es estable en medios acuosos y presenta un equilibrio con su forma protonada ($\cdot\text{OOH}$, radical hidroperoxilo $\text{pK}_a= 4,0$). Ya sea el anión superóxido o el radical hidroperoxilo, ambos sufren reacciones de desproporción dando lugar a H_2O_2 (Ec. 5-3).



Diferentes estudios han reportado que la presencia de EPFR puede actuar como un mecanismo primario para la activación de diferentes oxidantes en presencia de carbón activado a través de la transferencia de electrones, por ejemplo, se ha reportado a los EPFR como los responsables de la transferencia de electrones para la activación de persulfato (PS) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (2,5 -3,1 V) y $\cdot\text{OH}$ (1,9-2,7 V) (G. Fang et al., 2014; T. Zeng et al., 2015; X. Zhou et al., 2021). También se ha reportado sobre la formación de $\text{O}_2^{\cdot-}$ mediante la transferencia de electrones de los EPFR al oxígeno disuelto. Este radical puede sufrir dismutación generando H_2O_2 , la cual finalmente puede ser reducida por la transferencia de electrones de los EPFR generando radicales $\cdot\text{OH}$ (G. Fang et al., 2015). Por todo lo anteriormente indicado, la degradación de contaminantes orgánicos mediada por el carbón activado podría ocurrir sin el uso de oxidantes externos, y de esta manera ser una ruta de degradación sumamente interesante para ser estudiada.

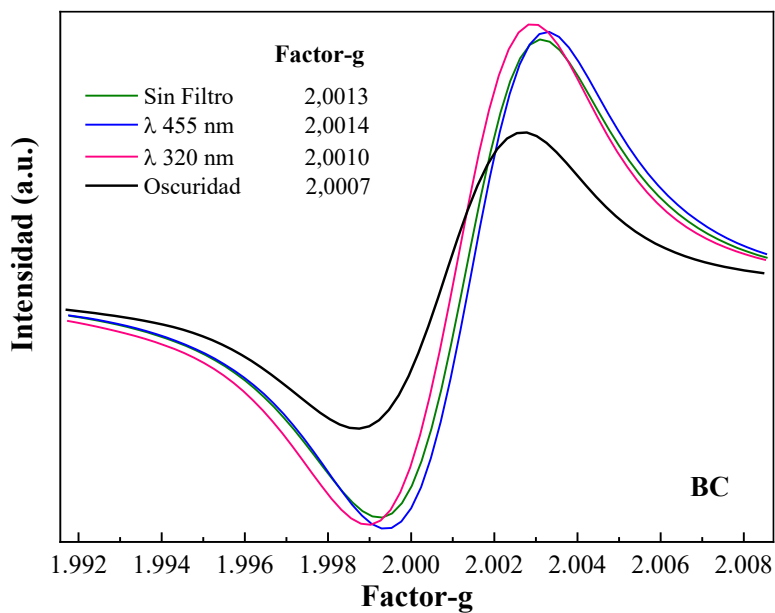


Figura 5-15. Espectro de EPR abaja temperatura (77 K) sobre el carbón activado irradiado mediante lampara de xenón a 100 W cm^{-2} y usando filtros de corte de longitudes de onda ($\lambda > 320, 455 \text{ nm}$ y Sin Filtro).

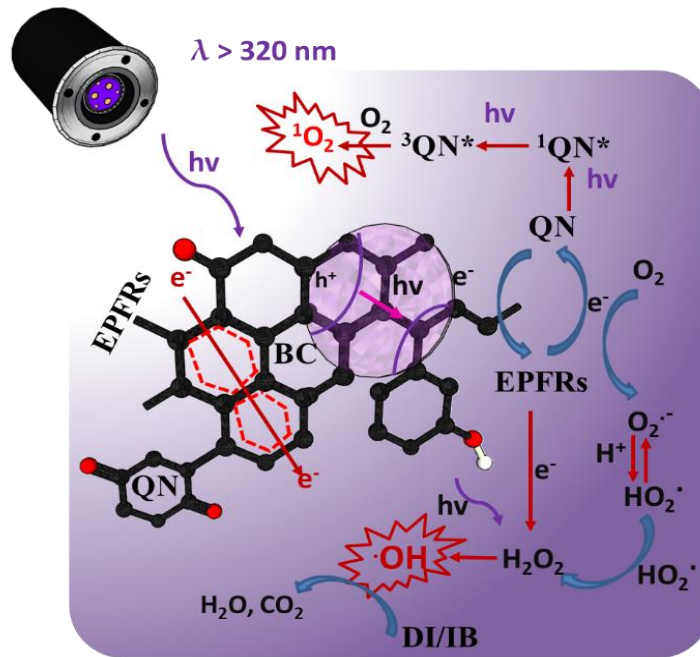
Otras rutas de generación de especies reactivas de oxígeno sobre el carbón activado, se asocian a la presencia de quinona o fragmentos de quinona e hidroquinona, como se determinó mediante los espectros FT-IR (Figura 3-5) los cuales mostraron picos cercanos a 1613 y 1700 cm^{-1} asignados a los grupos aromáticos $\text{C}=\text{C}$ y quinonas, hidroquinonas $\text{C}=\text{O}$ en la superficie del carbón activado y que bajo irradiados con luz UV podría inducir la formación de $^1\text{O}_2$ (G. Fang et al., 2017).

En la Figura 5-16 se muestran los mecanismos sugeridos de fotosensibilización del carbón activado de origen lignocelulósico. Las reacciones redox reversibles entre la quinona y la hidroquinona permiten que los electrones se transfieran entre estas dos especies sin oxidantes ni reductores adicionales. La reducción de quinona implica la transferencia de dos electrones. Por ejemplo, la *para*-quinona puede ser reducida al aceptar un electrón y formar el radical *para*-semiquinona como intermediario, que luego gana otro electrón y dos protones para reducirse completamente a hidroquinona. Por su parte, la oxidación de la hidroquinona va en la dirección opuesta al perder dos electrones y dos protones (Uchimiya y Stone, 2006). Otra ruta que puede contribuir a la capacidad de intercambio de electrones en la superficie del carbón activado es el grupo fenólico, el que podría donar un

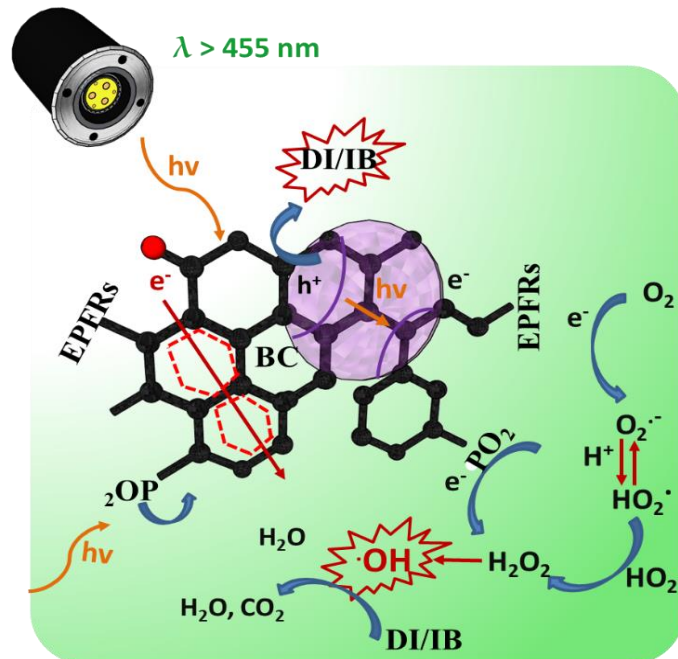
electrón y perder un protón simultáneamente para formar el radical fenoxi, el cual puede luego hidrolizarse para formar *orto* y *para*-quinona (Enache y Oliveira-Brett, 2011). Adicionalmente, la estructura gráfica del carbón posee características asociadas a la transferencia de electrones y puede funcionar como un puente para transportarlos (Chacón et al., 2017). Esta propiedad única del carbón activado lo convierte en un mediador de electrones favorable para degradar varios contaminantes ambientales.

El grupo quinona también puede ser excitado por la luz UV (especialmente las componentes UVC y UVB) generando el estado singlete ($1AC-Q^*$), a su vez promover el estado triplete excitado ($3AC-Q^*$) y finalmente, la transferencia de energía al oxígeno molecular conduciría a la generación de $1O_2$ (E et al., 2023; G. Fang et al., 2015). Algunos estudios han demostrado que el $1O_2$, una especie no radical, es capaz de oxidar tanto el DI como el IB (Davis et al., 2017; Díez-Mato et al., 2014). Por último, mediante mediciones de FT-Raman comprobamos que el material BC presentaba un alto grado de grafitización ($ID/IG= 0,79$; $ID/IG < 1$) y algunos estudios han argumentado que la presencia de láminas gráficas puede potenciar la generación fotoinducida de ROS en el material carbonoso. Velasco et al., (Velasco y Maurino y Laurenti y Ania, 2013) sugirieron que las transiciones $\pi-\pi^*$ fotoinducidas por luz UV directa en la matriz de carbono y su transferencia de electrones a las láminas gráficas pueden permitir la difusión de electrones y su posterior reacción con oxígeno molecular produciendo ROS.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se decidió evaluar los materiales (BC, TiO_2 -TPA y $g-C_3N_4$) mediante el uso de un simulador solar, con el objetivo de observar los resultados en condiciones cercanas a escenarios reales que permitan explorar el desarrollo tecnológico que utilizan la luz solar natural.



a.



b.

Figura 5-16. Mecanismos sugeridos de fotosensibilización de carbón activado de origen lignocelulósico bajo iluminación con longitudes de onda: en el UV (a) y en el visible (b).

Experimentos de adsorción-degradación de soluciones de diclofenaco e ibuprofeno de 2 mg L⁻¹, en los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ realizados mediante simulador solar.

Los experimentos de evaluación del efecto de la luz solar simulada se realizaron con un equipo (SUNTEST – HANNA) cuya intensidad de luz total es de 300 Wm⁻². Se muestran en la Figura 5-17, los ensayos que evidencian el efecto de la irradiación (durante 5 h) con y sin el empleo de los materiales mencionados sobre una solución de ambos fármacos (DI e IB) y el posterior tratamiento de desorción.

El efecto de la irradiación sin la presencia de materiales (fotólisis), conduce a valores de degradación de 54 y 38 % para DI e IB respectivamente y como se mencionó previamente, la menor degradación en el ibuprofeno puede estar asociada a que la molécula presenta un pico de absorción de luz a 220 nm. Esto es de esperar, ya que la lámpara del simulador tiene una distribución espectral tal que solamente el 0,5% de los fotones emitidos corresponden a longitudes de onda inferiores a 300 nm (rango UV-C) y alrededor del 4% entre 300 y 400 nm (rango UV-B y UV-A). Por otro lado, ya se mencionó que el DI presenta reacciones de fotólisis principalmente con longitudes de onda del UVB (280-320 nm) y UVA (320-400 nm) en donde el simulador solar emite bajas intensidades de luz.

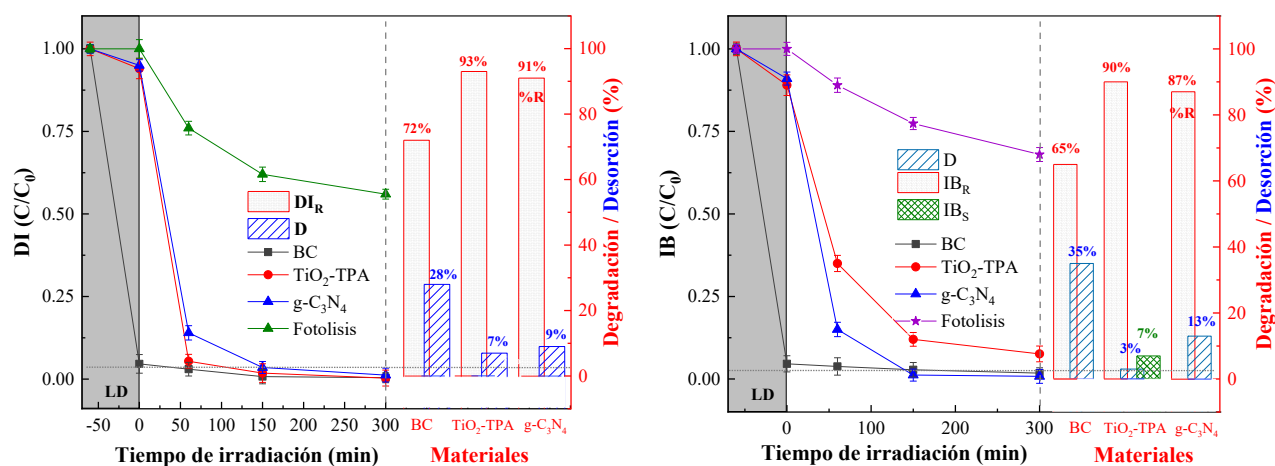


Figura 5-17. Efecto de la luz solar simulada en la degradación de los fármacos DI e IB. D: cantidad de fármaco recuperado por desorción expresado como: C/C₀, DI_R/IB_R: cantidad removida de fármaco.

El efecto de la luz solar simulada sobre los carbones activados mostró una importante degradación de los fármacos, alcanzándose valores de 72 y 65% de degradación de los fármacos DI e IB, respectivamente. Posiblemente, el material carbonoso al recibir la luz solar simulada, la cual tiene una distribución de los fotones emitidos entre 400 y 800 nm puede promover diferentes rutas de fotosensibilización mediada por la presencia de los EPFRs mencionados previamente. Al ser un material mesoporoso con una superficie específica muy alta, el oxígeno disuelto puede adsorberse cerca de esos grupos funcionales, y los electrones fotogenerados ser transferidos al mismo generando el radical anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), el cual está en equilibrio con el radical hidroperóxido ($^{\bullet}OOH$) ($pK_a = 4,8$). Estas especies en medio acuoso suelen sufrir reacciones de dismutación, liderando la producción de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es un muy buen aceptor de electrones produciendo radicales $^{\bullet}OH$ altamente oxidantes ($E_0(H_2O_2/^{\bullet}OH) = +0,74$ V a pH 7 vs ENH), los podrían ser los responsables de los fenómenos de oxidación de ibuprofeno y diclofenaco encontrados (como se describió en este capítulo).

El efecto de irradiar los semiconductores TiO_2 -TPA y $g-C_3N_4$ con luz solar simulada, como era de esperarse alcanzó mayores valores de degradación del 93 y 91% para el diclofenaco así como del 90 y 87% para ibuprofeno, respectivamente. En consecuencia, se planteó como objetivo identificar radicales fotogenerados por la irradiación con luz solar simulada en nanopartículas de TiO_2 -TPA y $g-C_3N_4$ dispersos en agua, mediante el uso de las sondas o secuestradores de espín (spin-trappers) DMPO y POBN y siguiendo los aductos generados por espectroscopia electrónica paramagnética (EPR) (El anexo 3 muestra los espectros simulados de los aductos $DMPO-^{\bullet}OH$ y $POBN-^{\bullet}OH$, Figura 10-3).

Los resultados obtenidos con EPR spin trapping de los materiales TiO_2 -TPA y $g-C_3N_4$ (Figura 5-18) mostraron, mediante el uso de n-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) una señal característica del aducto $DMPO-^{\bullet}OH$ después de la irradiación de ambos materiales, indicando un incremento inmediato de la señal típica de un cuarteto de intensidad 1:2:2:1 con una división de líneas de $a^N = a^H = 14.9$ G en agua lo que se puede atribuir a la formación fotoinducida de radicales $^{\bullet}OH$ (X. Chen et al., 2020; Grela et al., 1996; X. Yuan et al., 2019). El espectro EPR para la sonda α -

(4-piridil-1-óxido)-*N-terc*-butilnitrona (POBN) muestra señales de un triplete conformado por dobletes con parámetros de $a^N = 15.1$ G y $a^H = 1.6$ G en agua características para el aducto POBN- \cdot OH (Q. Li et al., 2010; P. Wu et al., 2010). Ambos resultados confirman la producción de radicales hidroxilo cuando los materiales son irradiados mediante un simulador solar equipado con una lámpara de xenón a 300 W cm^{-2} .

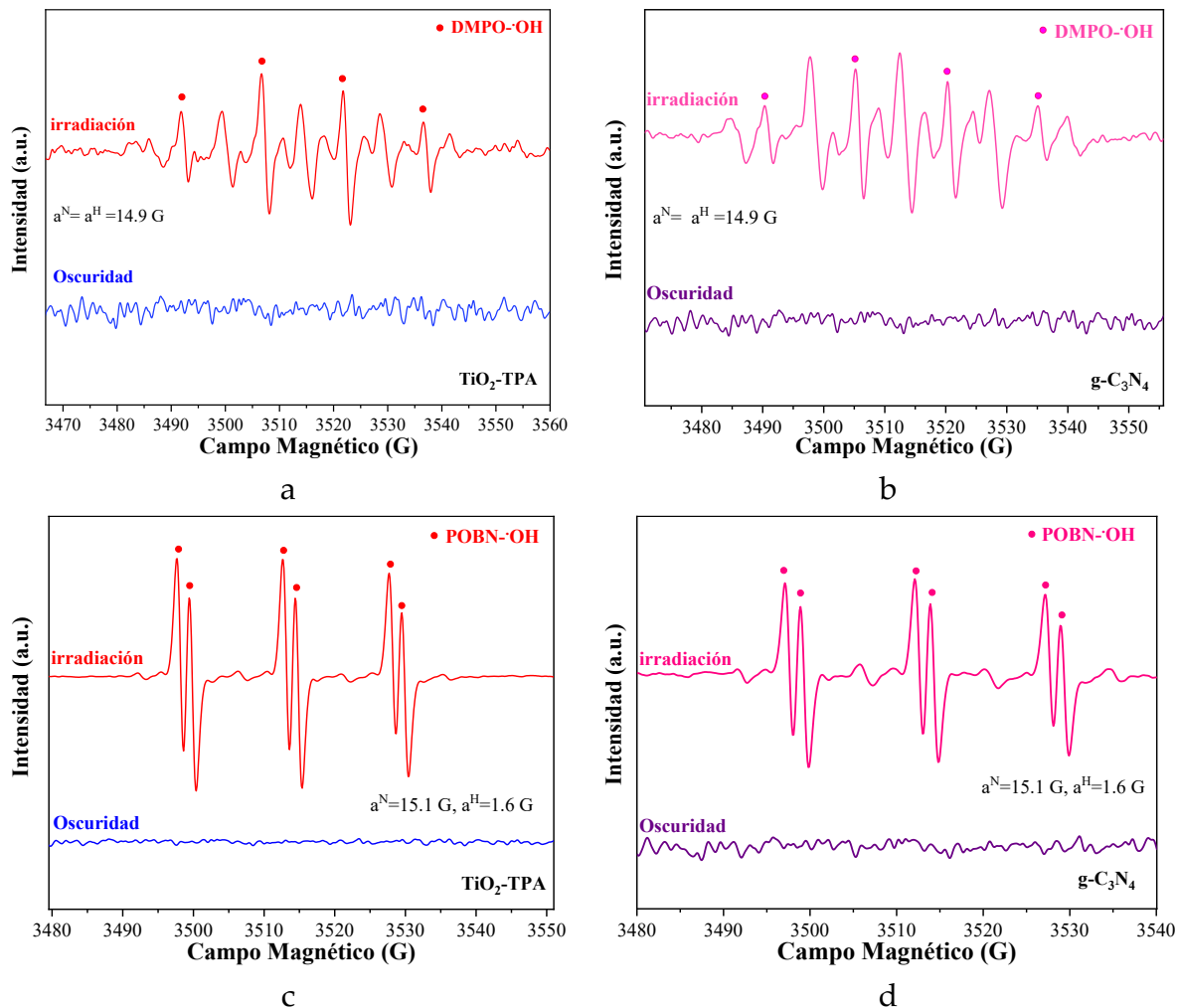
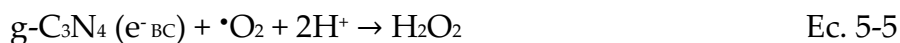


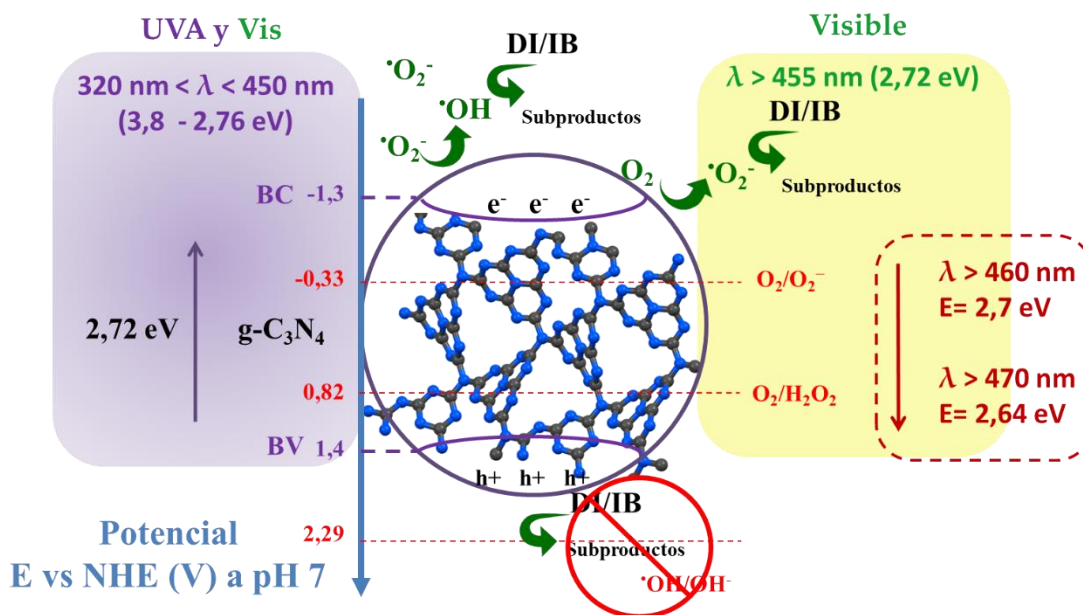
Figura 5-18. Espectros EPR spin trapping obtenidos por irradiación 300 W cm^{-2} , en presencia de agente de captura de spin DMPO en suspensión de a.) $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y b.) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, y agente POBN en suspensión de c.) $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y d.) $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Estos experimentos se realizaron con el material de carbón activado, sin embargo, no se logró obtener ningún resultado ya que probablemente el agente secuestrador fue fuertemente retenido en la superficie del adsorbente.

El g-C₃N₄ al ser irradiado con longitudes de onda mayores o iguales a su energía de banda prohibida (2,7 eV correspondiente a longitudes de onda menores a 430 nm) promueve fenómenos de separación de cargas debido al salto de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción de (BC) del semiconductor. La BC de g-C₃N₄ posee un potencial redox más negativo (-1,3 eV, vs. NHE, pH=7) que el potencial de reducción del oxígeno molecular a radical superóxido O₂/O₂⁻ (-0,33 eV, vs. NHE, pH=7). Por lo tanto, los electrones fotoexcitados en el BC pueden reducir el O₂ promoviendo la generación de O₂⁻ y H₂O₂ útiles para producir radical •OH de forma indirecta por la siguiente ruta de reducción:



La posición de la BV en el g-C₃N₄ no permitiría la formación directa de •OH, debido a que los potenciales de OH/•OH (2.29 eV, vs. NHE, pH 7) y •OH/H₂O (2,72 eV, frente a NHE, pH 7) son más positivos que el potencial de la BV de g-C₃N₄ (1,4 eV, frente a NHE, pH 7). El **Esquema 5-1**, muestra el diagrama del proceso de separación de huecos fotoexcitados para g-C₃N₄, las especies reactivas de oxígeno fotogeneradas y la oxidación fotocatalítica de DI e IB.

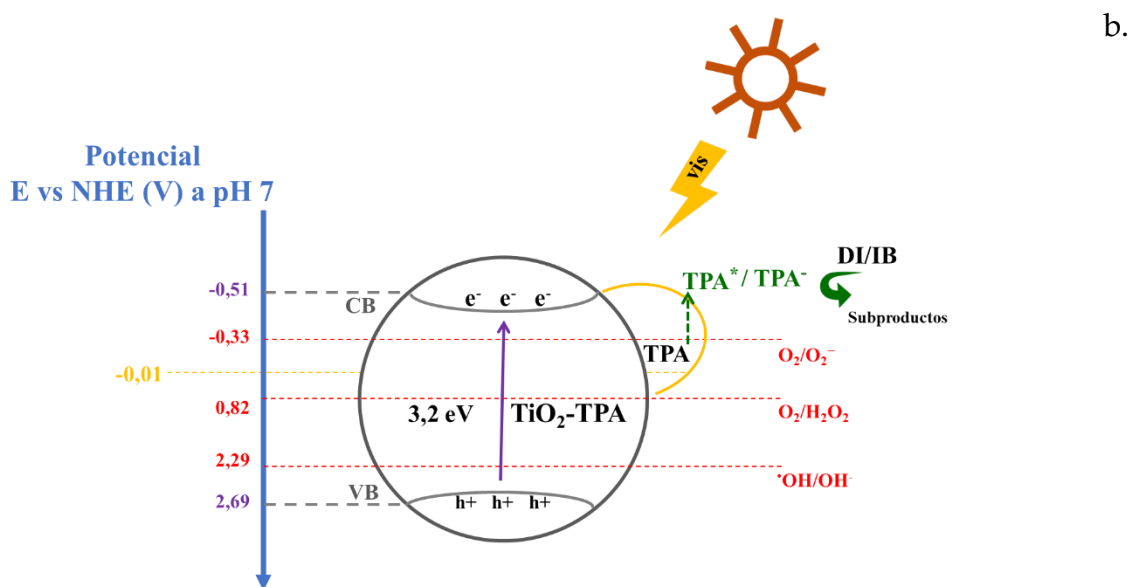
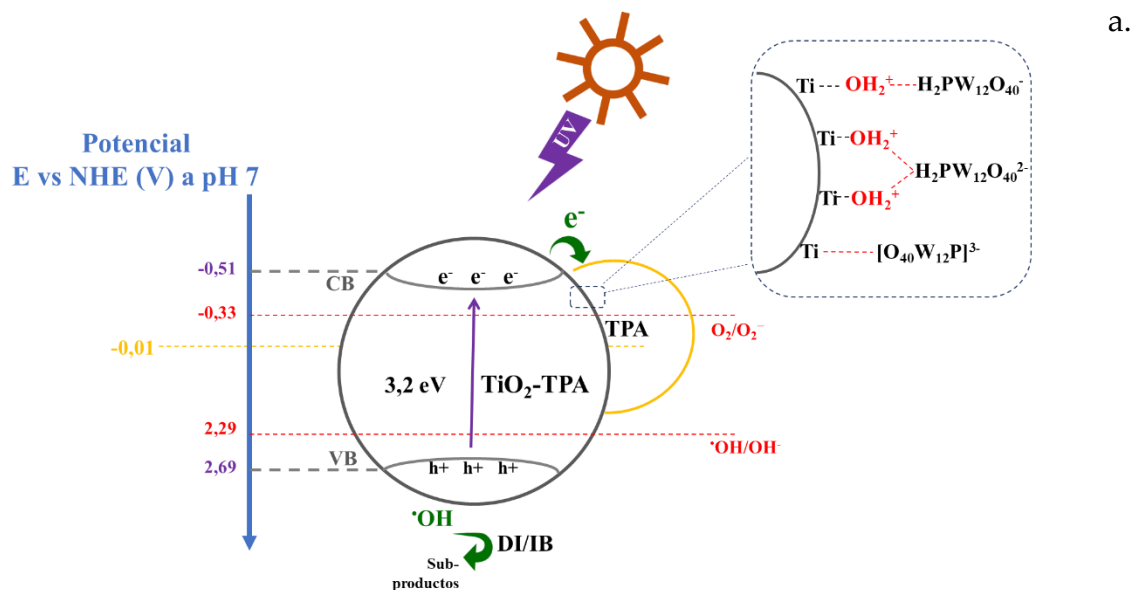


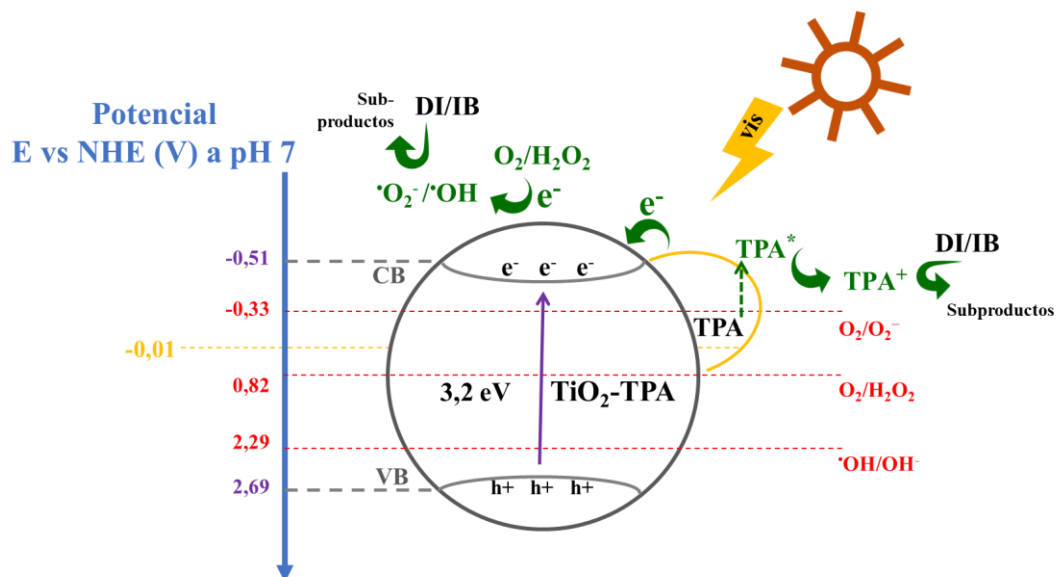
Esquema 5-1. Diagrama del proceso de separación electrón-hueco fotoexcitado para g-C₃N₄.

Para el material compuesto TiO₂-TPA se ha sugerido en trabajos previos de nuestro grupo de investigación los fenómenos fotocatalíticos activados por luz UV y procesos en donde se involucraría el estado excitado del complejo superficial TiO₂-TPA bajo irradiación de luz visible (**Esquema 5-2a**). En el primero, el TPA presente en la superficie del TiO₂ puede comportarse como un aceptor eficiente de electrones ya que el potencial redox del heteropoliácido es más positivo ($E_{TPA} = -0.01$ V vs $E_{e_{CB}}$ (pH5) = -0.27 V) que el potencial redox del electrón de la banda de conducción ($E_{e_{CB}}$) del semiconductor, por lo anterior, la transferencia de electrones de la banda de conducción del TiO₂ al TPA debería verse favorecida termodinámicamente, disminuyendo la recombinación del par e⁻/h⁺ y dejando más h⁺ disponibles en la banda de valencia del TiO₂ para reaccionar con moléculas de los fármacos previamente adsorbidos o con moléculas de H₂O lo que conduciría a la producción de radicales •OH (Rengifo-Herrera et al., 2014).

La irradiación con luz en el rango del visible (**Esquema 5-2b**) puede promover un estado foto-excitado del complejo TPA-TiO₂ e iniciar la oxidación de compuestos orgánicos por transferencia de electrones, Por ejemplo, el estado excitado del complejo (hay que recordar que el estado excitado de una molécula puede actuar como un excelente donador o aceptor de electrones) puede aceptar electrones del sustrato orgánico, que ha sido previamente adsorbido, oxidándolo. El electrón

ganado por el TPA puede ser luego transferido a la banda de conducción del TiO_2 y seguir las rutas reductivas de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ a través del H_2O_2 (Esquema 5-2c). El TPA reducido podría reoxidarse teniendo en cuenta que los tungstatos del polioxometalato se reoxidan fácilmente con oxígeno (Rengifo-Herrera et al., 2014).





Esquema 5-2. Diagrama del proceso de separación electrón-hueco fotoexcitado para el material compuesto $\text{TiO}_2\text{-TPA}$: a. bajo irradiación UV, b y c. bajo irradiación Visible.

Conclusiones

El carbón activado muestra un efecto fotoquímico que podría ser beneficioso para desarrollar nuevos materiales que permitan no solo la adsorción de contaminantes sino también su degradación en medio acuoso.

La evaluación sistemática de la actividad fotoquímica del carbón activado usando filtros de corte en las longitudes ($\lambda > 320 \text{ nm}$ y $\lambda > 455 \text{ nm}$) en conjunto con una caracterización multitecnica de la muestra permitió sugerir que estos materiales no solo presentan una excelente capacidad como adsorbentes sino también que, bajo irradiación, pueden inducir reacciones fotoquímicas responsables de la formación de especies oxidantes capaces de degradar sustratos orgánicos. Un punto importante que se logró determinar fue que la presencia de EPFRs generados durante los procesos de pirolisis de la biomasa en los carbones activados pueden ser clave en procesos de degradación fotoinducida. Los espectros EPR de baja temperatura bajo irradiación a diferentes longitudes de onda, mostraron que la señal característica de EPFRs incremento y además los factores g de estas señales

fotoinducidas se corrieron hacia valores compatibles con radicales centrados en el oxígeno o centrados en el carbono con oxígeno adyacente. Esto podría comprobar la participación de estados excitados en grupos quinónicos o fenólicos presentes en estos materiales y que podrían participar en procesos de transferencia de carga responsables de la formación de ROS como los radicales $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, y $\text{O}_2\cdot^-$ (este último sufre una desproporción adicional generando H_2O_2). Los radicales $^1\text{O}_2$ y $\cdot\text{OH}$ generados en superficie pueden atacar a los contaminantes adsorbidos en superficie degradándolos, mientras que el H_2O_2 fotoproducido (un ROS con el mayor tiempo de vida) podría migrar a los poros del carbón activado siendo descompuesto por los EPFR y las láminas de grafito que actúan como sumideros de electrones y generando radicales $\cdot\text{OH}$ confinados que pueden oxidar los contaminantes. Estos resultados podrían estar vinculados a las degradaciones observadas de DI e IB tanto en solución como en el interior de los adsorbentes.

Los materiales de TiO_2 modificados con TPA y de nitruro de carbono grafítico revelaron, a través de mediciones realizadas con espectroscopia electrónica paramagnética con secuestradores de espín, que bajo irradiación solar simulada se generaron en fase acuosa radicales hidroxilo altamente oxidantes. Estos radicales serían las especies responsables de la fotodegradación observada tanto de DI como de IB. El material TiO_2 -TPA presentó una interesante actividad fotocatalítica al irradiarse con luz visible ($\lambda > 455 \text{ nm}$) probablemente debida a la actuación del complejo superficial TiO_2 -TPA que se genera durante su síntesis y que precisamente absorbe luz comprendida en esas longitudes de onda. Por su parte, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mostró una alta degradación de ambos fármacos al ser iluminado con luz UVA y visible ($\lambda > 320 \text{ nm}$).

6. Síntesis de materiales híbridos TiO₂-TPA:BC vía ultrasonido y sol-gel para la degradación de ibuprofeno y diclofenaco

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron materiales híbridos de carbón activado proveniente de cáscaras de semillas de girasol -CSG y preparados utilizando ácido fosfórico como agente activante modificados con urea (utilizando una relación BC:urea de 1:4 en peso por agitación en ultrasonido) y TiO₂-TPA (en relaciones TiO₂-TPA:BC en peso 1:2, 1:1, 1:0,8, 1:0,7, 1:0,6 y 1:0,5; usando dos métodos de síntesis: sol-gel y ultrasonido). Las caracterizaciones de los materiales obtenidos incluyen: la obtención de isothermas de adsorción de N₂ y su análisis por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopía electrónica de barrido y análisis dispersivo en energías (SEM-EDX), espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-visible (DRS UV-vis), espectroscopia de resonancia paramagnética (EPR), difracción de rayos-X (DRX), espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y seguimiento de la eliminación de diclofenaco (DI) e ibuprofeno (IB) mediante cromatografía HPLC y UHPLC.

La caracterización reveló que los materiales sintetizados vía sol-gel (TiO₂-TPA:BC-(S)), exhibieron los valores más altos de área específica de superficie (S_{BET}) entre 300 - 550 m² g⁻¹. La relación semiconductor:carbón de 1:2 mostró la mayor actividad en la degradación de DI después de 5 horas de irradiación usando un filtro de corte para longitudes de onda en el rango visible ($\lambda > 455$ nm), la cual emite una irradiancia promedio estimada en 35 W m². Los tratamientos realizados a concentraciones cercanas a las presentes en fuentes naturales de agua y mediante el uso de luz solar simulada, permitieron obtener una degradación de 97% y 94% de DI e IB, para TiO₂-TPA:BC-(S) así como de 96% y 90% de DI e IB respectivamente utilizando g-C₃N₄:BC. Las muestras líquidas se analizaron usando

un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35, un equipo HPLC (LC20AT-Shimadzu) y UHPLC (Ultimate 3000).

Metodología

Materiales y reactivos

Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85 % en peso (Anedra®), hidróxido de sodio (NaOH) 94 % en peso (Anedra®), ácido clorhídrico (HCl) 37% en peso (Anedra®), acetonitrilo (CH_3CN) (PanReac-AppliChem), diclo-fenaco sódico (Parafarm-Saporiti), R/S-ibuprofeno (Parafarm-Saporiti) con una pureza del 99% y 99%, respectivamente, tetraisopropoxido de titatio (99%, SigmaAldrich), urea (99%, Sigma-Aldrich), ácido tungstofosforico ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot 23H_2O$), etanol (Merck, grado absoluto).

Síntesis de materiales híbridos

La síntesis de materiales siguió la metodología descrita en el capítulo 2 sección 2.1.4, El grupo de materiales obtenidos se lista en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Relaciones peso a peso utilizadas para la síntesis de los materiales híbridos BC:TiO₂-TPA mediante los métodos ultrasonido y sol-gel.

Material híbrido	Relación BC:TiO ₂ -TPA	Método de síntesis	
		Ultrasonido (U)	sol-gel (S)
TiO ₂ -TPA-BC-x,y- (1)	1:2	x	y
TiO ₂ -TPA-BC-x,y -(2)	1:1	x	y
TiO ₂ -TPA-BC-x,y -(3)	1:0,8	x	y
TiO ₂ -TPA-BC-x,y -(4)	1:0,7	x	y
TiO ₂ -TPA-BC-x,y -(5)	1:0,6	x	y
TiO ₂ -TPA-BC-x,y -(6)	1:0,5	x	y

Degradación Fotocatalítica

Inicialmente, se realizaron experimentos para evaluar la actividad fotocatalítica usando únicamente una solución de DI como compuesto farmacéutico objetivo,

esta estrategia se implementó con el objetivo de reducir el número de experimentos, garantizando la evaluación de la actividad fotocatalítica de todos los materiales. Se agregó una concentración de 1 g L^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-TPA-BC-(S)}$ y $\text{TiO}_2\text{-TPA-BC-(U)}$ sintetizados empleando diferentes relaciones de peso, tal como indica la Tabla 6-2, y se adicionaron a una solución de 50 mL de DI (50 mg L^{-1}) con pH inicial de 6.5 en un reactor cilíndrico de Pyrex y se mantuvieron en oscuridad bajo agitación constante durante 60 min. Después, las suspensiones se iluminaron durante 5 h utilizando una lámpara de Xe-Arc de 100 W (Newport, EE.UU.) como fuente de luz. Este sistema fue equipado con filtro de vidrio que permite el paso de longitudes de onda mayores a 450 nm ($\lambda > 450 \text{ nm}$). Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de irradiación y se evaluó el contenido de DI usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35.

Tabla 6-2. Matriz de experimentos de irradiación para evaluar el efecto de los diferentes materiales en la degradación de DI mediante el uso de cañón equipado con lámpara de xenón y filtro de corte para $\lambda > 450 \text{ nm}$. Tiempo de tratamiento 300 min.

Número	[DIC] ₀ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	$\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-}x,y$ relaciones
1			1 : 2
2			1 : 1
3	50	6.5	1 : 0,8
4			1 : 0,7
5			1 : 0,6
6			1 : 0,5

En un segundo grupo de experimentos, los materiales híbridos que permitieron alcanzar el máximo porcentaje de degradación de DI fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de IB y DI. En una primera etapa se evaluaron concentraciones iniciales de 25 mg L^{-1} usando un simulador solar siguiendo el avance de la reacción por HPLC (LC20AT-Shimadzu). En la segunda etapa se evaluaron concentraciones iniciales de 2 mg L^{-1} usando un UHPLC (Ultimate 3000). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado y el diseño de experimentos se describe en la Tabla 6-3.

Tabla 6-3. Matriz de experimentos de fotodegradación de DI e IB mediante el uso de simulador solar.

Número	Tiempo (min)	pH inicial	TiO ₂ -TPA-BC-x,y-(S) (g·L ⁻¹)	TiO ₂ -TPA-BC-x,y-(U) (g·L ⁻¹)
1	-60*			
2	0			
3	60			
4	120	6,5	1,0	1,0
5	180			
6	240			
7	300			

*Tiempo de agitación en oscuridad.

**relación semiconductor:carbón (x,y) corresponde al material con mejor actividad fotocatalítica para DI.

Resultados y Discusión

Síntesis material híbrido TiO₂-TPA-BC

La morfología de los materiales compuestos fue estudiada utilizando microscopia SEM. La (Figura 6-5 a y b) muestra los materiales TiO₂-TPA-BC (S) y TiO₂-TPA-BC (U), respectivamente sintetizados utilizando la relación (1:2 – TiO₂-TPA:BC). Se observó una distribución homogénea de las nanopartículas de TiO₂-TPA en el material de soporte, con la principal diferencia que, en los sintetizados por ultrasonido, los agregados de TiO₂-TPA ocupan completamente la estructura porosa del carbón activado. El análisis de la energía de los electrones retrodispersados de la muestra, permitió determinar que la composición elemental de los materiales está formada por C, O, Ti, P y Si, tal como se observa en el mapeo y el diagrama del espectro EDS. En el mapeo de carbono (C) se aprecia una disminución de la intensidad de la señal para el material híbrido y esto es atribuido a que el carbón activado está cubierto por agregados de TiO₂-TPA, lo que puede ser inferido dado que en esta técnica de caracterización la señal analizada alcanza una profundidad de aproximadamente una micra bajo la superficie de la muestra (L. Lu et al., 2019).

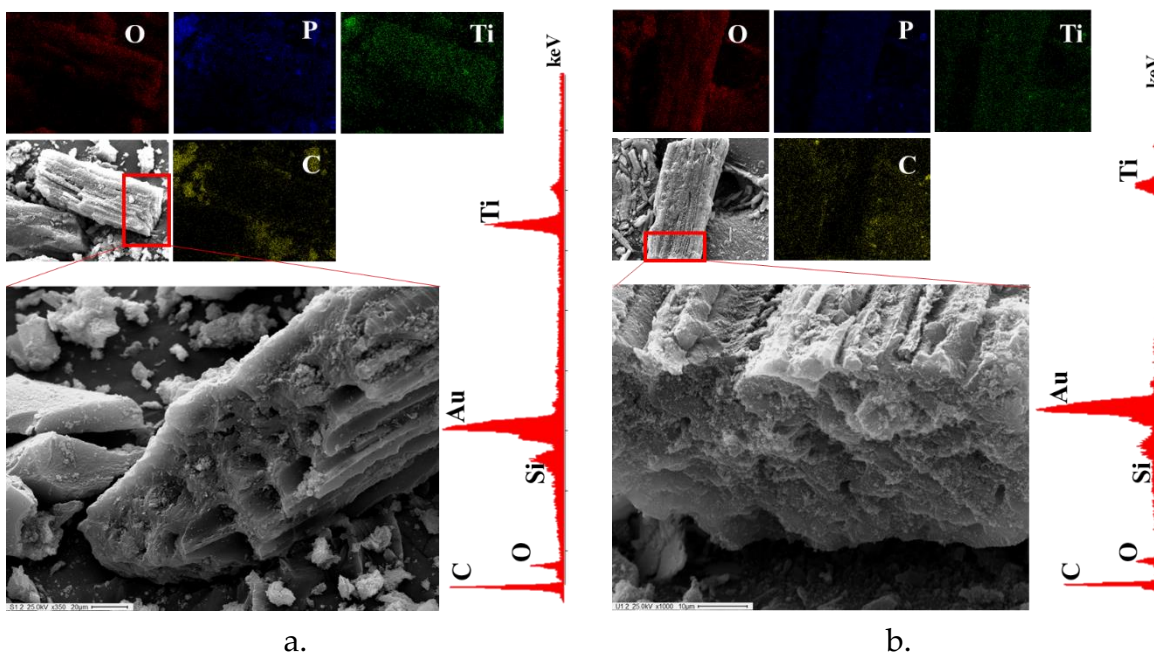


Figura 6-1. Micrografías SEM-EDX de los materiales: a.) $\text{TiO}_2\text{-TPA-BC-(S)}$ y b.) $\text{TiO}_2\text{-TPA-BC-(U)}$.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 6-2 a y b) presentan características que de acuerdo con la IUPAC, permiten clasificarla como tipo IV y con un lazo de histéresis H3, características de materiales mesoporosos con poro en forma de hendidura para las diferentes relaciones $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC}$. Los valores de área específica de superficie de los materiales híbridos $S_{\text{BET-TiO}_2\text{-TPA-BC}}$ (S1): $587 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $S_{\text{BET-TiO}_2\text{-TPA-BC}}$ (S6): $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{BET-TiO}_2\text{-TPA-BC}}$ (U1): $521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $S_{\text{BET-TiO}_2\text{-TPA-BC}}$ (U6): $201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ son menores al del carbón activado de partida ($S_{\text{BET-BC}}$: $1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) debido a la incorporación de las nanopartículas del fotocatalizador sobre el soporte. En la tabla 11-2 del anexo 4, se muestran los resultados del área específica de superficie teórica para cada uno de los materiales de acuerdo con las relaciones (semiconductor:carbón) vs el área específica de superficie experimental, para ambos métodos de síntesis se observa una disminución gradual del área específica de superficie a medida que se disminuye la masa de carbón activado adicionado. Al comparar los resultados con las áreas específicas de superficie esperada también se observa una disminución que posiblemente está asociada a dos efectos: primero, en los materiales sintetizados vía ultrasonido, la dispersión de las nano esferas de TiO_2 pueden promover una obstrucción de la boca de poro. Mientras, la síntesis vía sol-gel el recubrimiento de la superficie del carbón activado puede estar asociado a la disminución del área específica de superficie.

En la Tabla 6-4 se describen los parámetros texturales para cada material y además se muestra los valores de potencial inicial eléctrico (E_i) obtenidos por titulación potenciométrica con *n*-butilamina, los cuales mostraron valores de E_i superiores a 200 mV para todos los materiales indicando la presencia de sitios ácidos muy fuertemente ácidos (Alvear-Daza et al., 2022). La titulación (Figura 6-3) revelo que, al aumentar el porcentaje de carbón activado en el material híbrido, la acidez total aumenta, indicando que esta fundamentalmente asociado al BC contenido en los materiales híbridos.

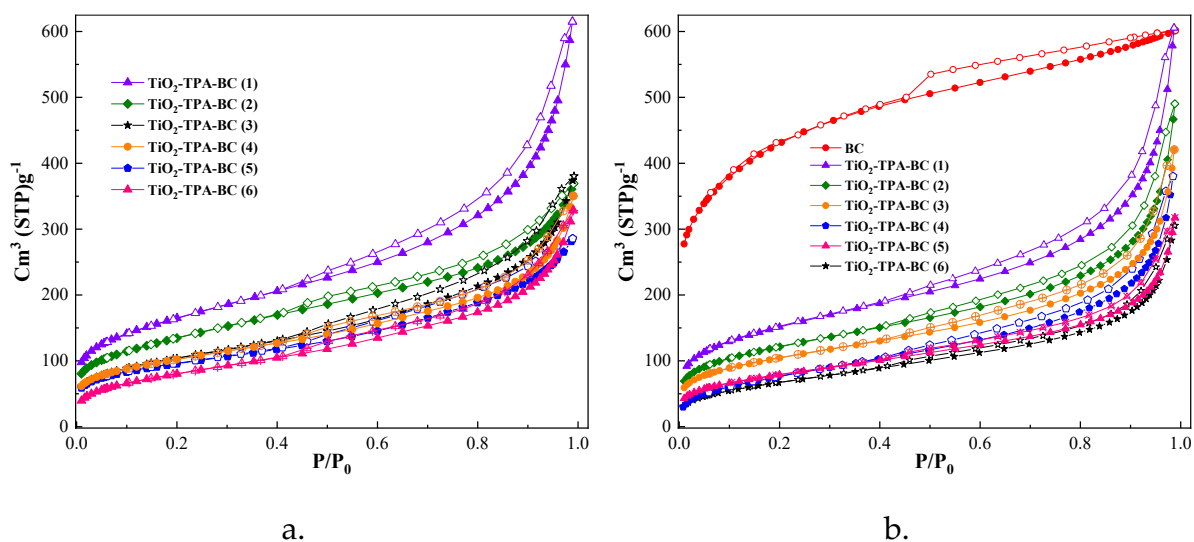


Figura 6-2. Adsorción-desorción de N_2 en material: a.) TiO_2 -TPA-BC-(S) y b.) TiO_2 -TPA-BC-(U).

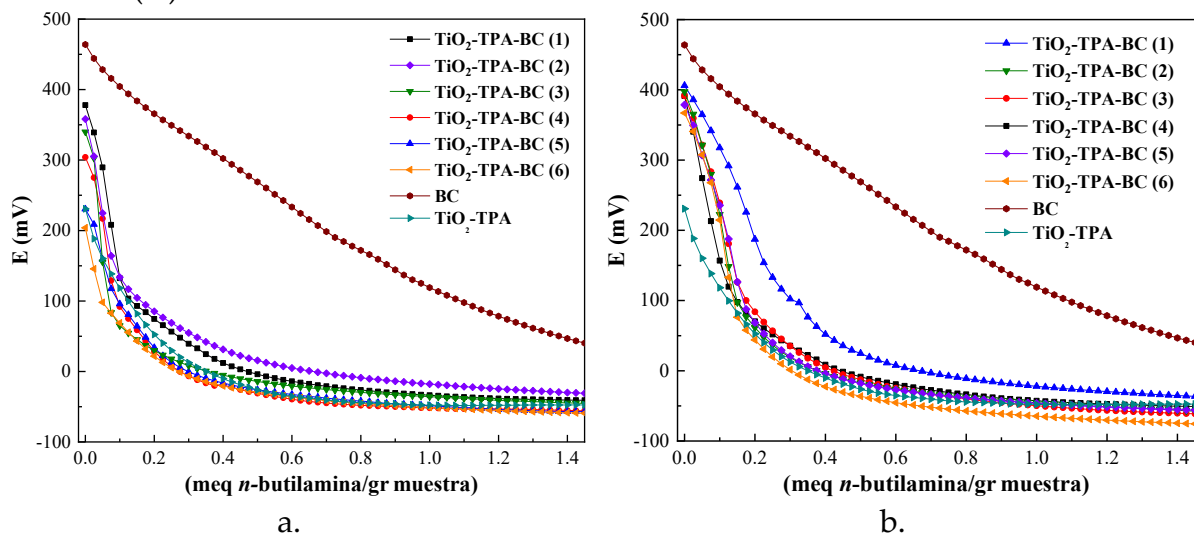


Figura 6-3. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina de los materiales a.) TiO_2 -TPA-BC-(S) y b.) TiO_2 -TPA-BC-(U).

Tabla 6-4. Determinación de parámetros texturales y valores de fuerza acida para los materiales híbridos TiO₂-TPA-BC

Materiales híbridos	Adsorción-desorción N ₂				Titulación Potencio.
	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{total} cm ³ g ⁻¹	V _{meso} cm ³ g ⁻¹	Dp nm	E (mV)
Ultrasonido					
1	527	0,894	0,865	6,6	406,2
2	433	0,722	0,610	6,5	397,3
3	291	0,465	0,391	6,2	391,4
4	230	0,492	0,362	6,1	391,1
5	198	0,527	0,428	6,0	378,6
6	187	0,513	0,407	6,2	367,0
sol--gel					
1	587	0,907	0,882	6,6	378,2
2	457	0,548	0,417	4,7	358,3
3	369	0,578	0,433	6,2	340,0
4	340	0,435	0,405	5,1	304,5
5	306	0,601	0,480	5,6	230,4
6	258	0,772	0,622	11,9	203,8
Controles					
AC	1534	1,341	0,925	5,46	463,9
TiO ₂ -TPA	101	0,183	0,173	7,2	230,7

La Figura 6-4 a y b, muestran el espectro DRS de tanto del BC como del TiO₂-TPA y de los materiales híbridos sintetizados tanto por el método sol-gel como por ultrasonido. Puede observarse que la presencia del material TiO₂-TPA en los materiales híbridos, da como resultado la presencia de una banda de absorción a longitudes de onda menores a 400 nm típicas de TiO₂. También se observó en los materiales híbridos una absorción a longitudes de onda mayores a 500 nm debidas posiblemente a la presencia del carbón activado en los materiales híbridos. (Rengifo-Herrera et al., 2016c) (Makula et al., 2018).

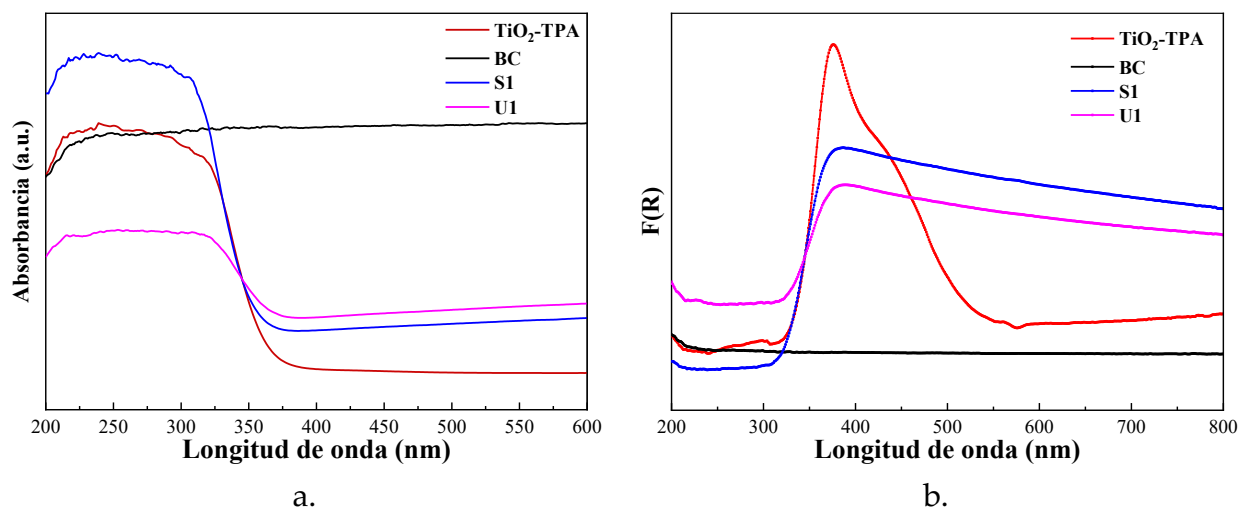


Figura 6-4. a.) Espectro UV-vis de reflectancia difusa (UV-vis DRS) de los materiales TiO₂-TPA, BC, TiO₂-TPA-BC-(U) y TiO₂-TPA-BC-(S) en la relación (1:2 – TiO₂-TPA:BC). y b.) derivada de la función Kubelka-Munk $F(R)=(1-R)^2/(2R)$ vs longitud de onda.

Los difractogramas (Figura 6-5) del material híbrido TiO₂-TPA:BC preparados tanto por el método sol-gel como empleando ultrasonido revelan la presencia de picos de difracción característicos de la forma cristalina anatasa del TiO₂, lo que también confirmando la incorporación de las nanopartículas del semiconductor en el carbón activado. El difractograma DRX del carbón activado muestra dos picos comprendidos en las regiones (18° a 28°) y (42° a 46°), asociados al plano de C (002) el cual indica una orientación paralela y azimutal de laminillas aromáticas parcialmente carbonizadas y al plano cristalino de C (100) asociados planos carbonizados de aromáticos condensados, respectivamente (Mohan et al., 2018).

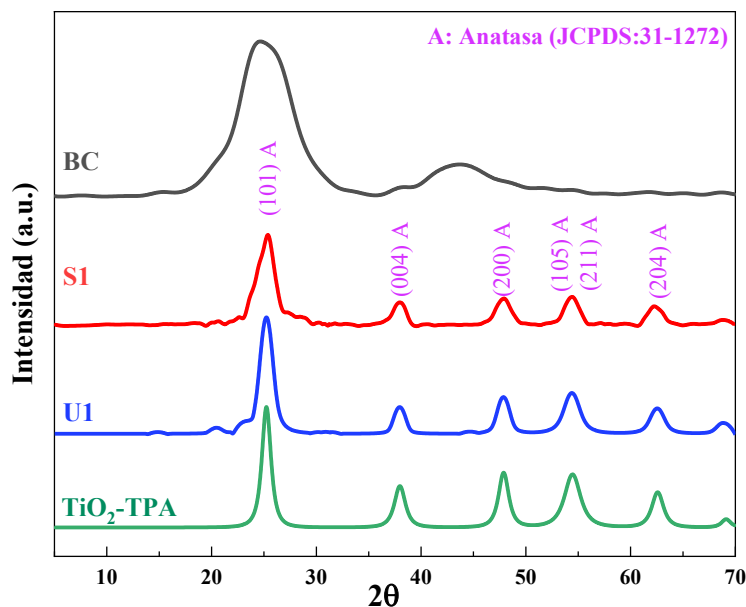


Figura 6-5. Difracción de rayos-X (DRX) de los materiales TiO₂-TPA. BC, TiO₂-TPA-BC-(U) y TiO₂-TPA-BC-(S) en la relación (1:2 – TiO₂-TPA:BC).

El análisis TG de los materiales TiO₂-TPA-BC-(U) y TiO₂-TPA-BC-(S) (Figura 6-6) reveló dos zonas de termo-descomposición o pérdida de masa. La primera zona (< 100 °C) mostró una pérdida de masa de 7,5% y 9,7%, respectivamente, asociada a la pérdida de agua (y posiblemente también etanol, usado como solvente) adsorbidos en la superficie de los materiales (Pang et al., 2020). La segunda zona comprendida entre 500 °C a 700 °C muestra una pérdida de masa de 29.3% y 32.4% está asociada a los posibles procesos exotérmicos donde se produce la combustión del carbono y la transición de la fase de la anatasa a rutilo (Pang et al., 2020; C. L. Wang et al., 2016).

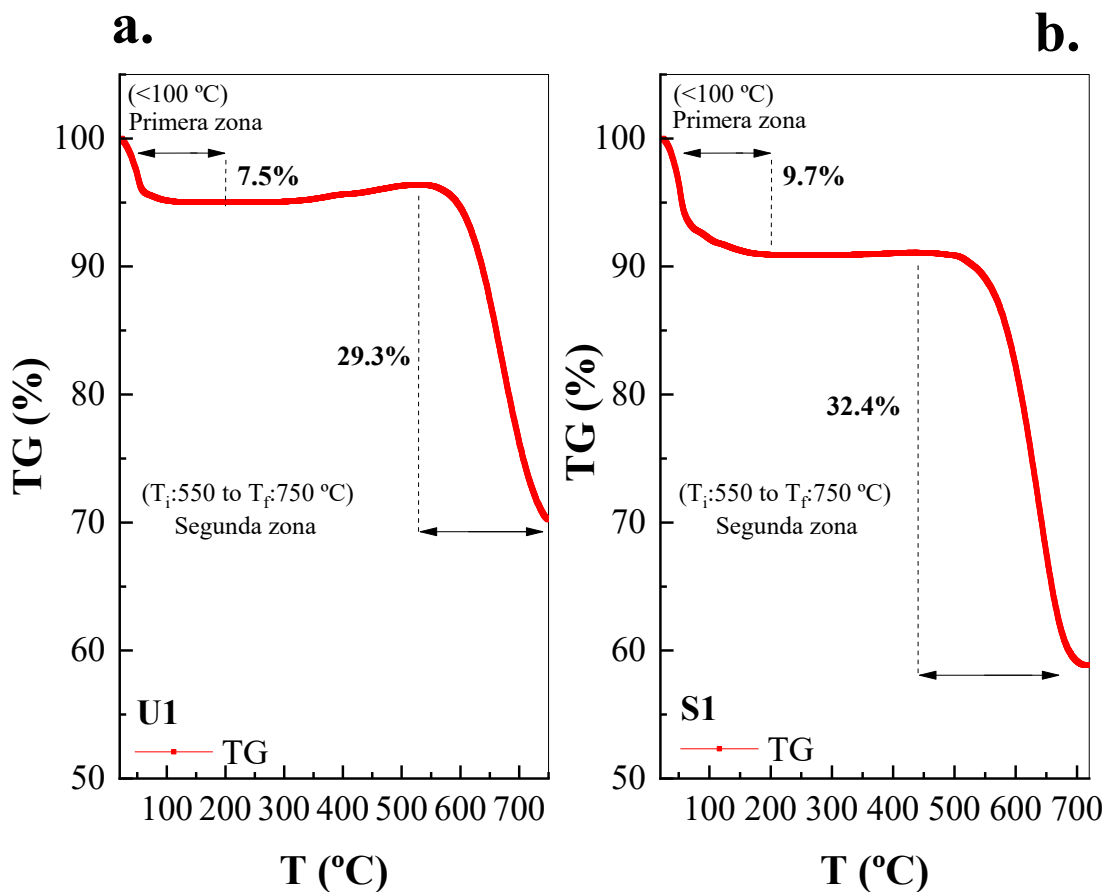


Figura 6-6. Análisis termogravimétrico (TG) de los materiales: a.) TiO₂-TPA:BC-(U) y b.) TiO₂-TPA:BC-(S) en la relación (1:2).

La Figura 6-7 muestra imágenes de tomografía de rayos X del material híbrido resultado de la síntesis sol-gel apreciándose una alta dispersión del semiconductor sobre el carbón activado, posiblemente debido a las características texturales del BC (mesoporosidad), esta estructura de poro accesible evitaría cualquier restricción por difusión para el ingreso del contaminante desde la solución a la interfaz TiO₂-TPA:BC.

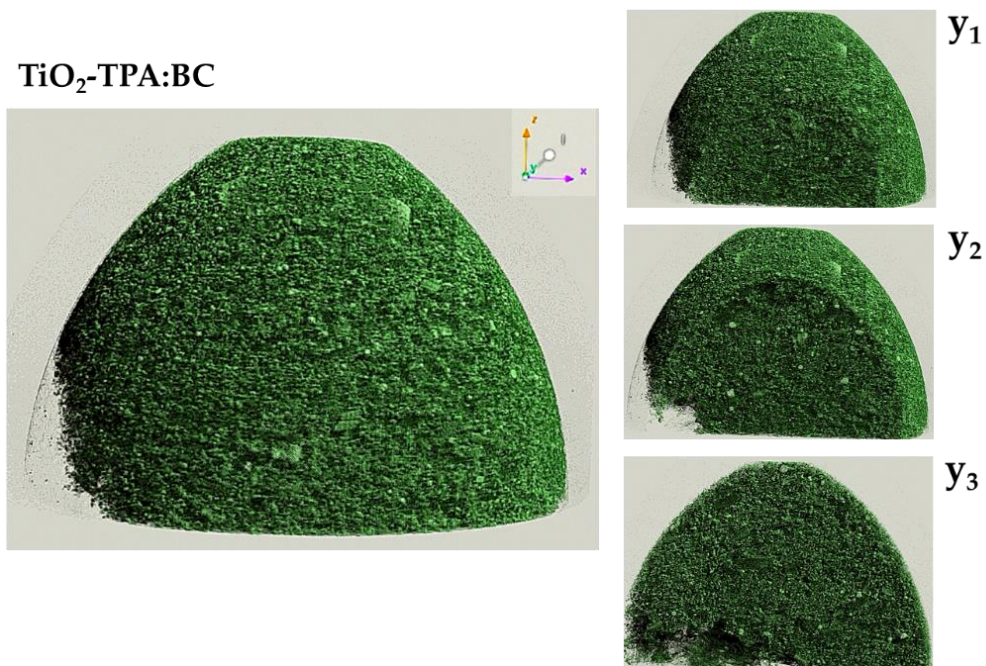
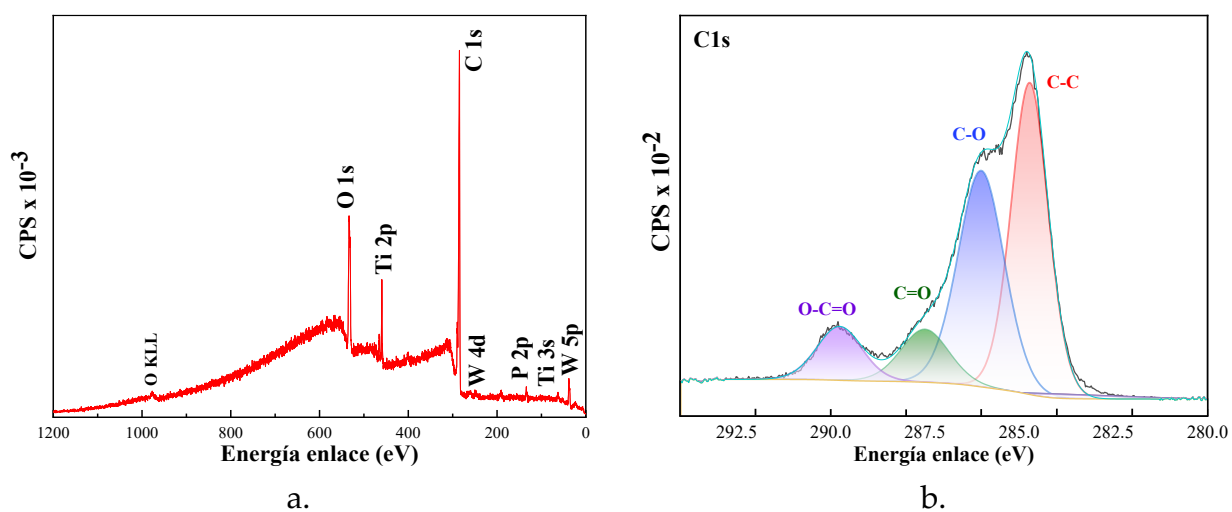


Figura 6-7. Tomografía de rayos X del material híbrido TiO₂-TPA:BC-(S) (1:2).

Los resultados de la caracterización realizada mediante XPS mostraron las señales características de C1s, O1s, Ti2p y W4f (Figura 6-8 a-e).



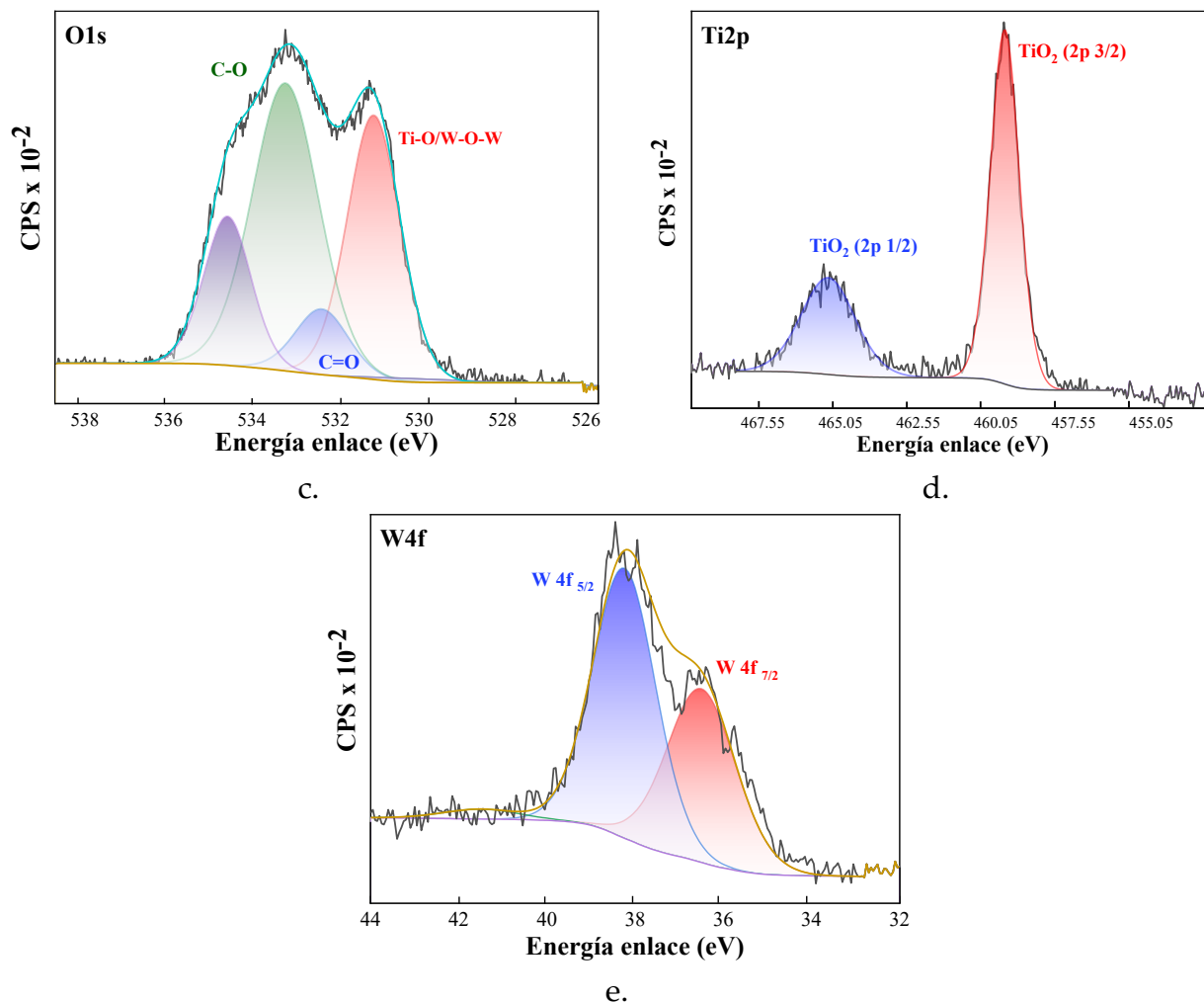


Figura 6-8. Espectros XPS de las muestras de TiO₂-TPA:BC-(S): a. espectro survey, b. C1s, c. O1s, d. Ti2p y e. W4f.

El espectro XPS para C1s reveló la presencia de los grupos funcionales: C-C hidrocarburo o C-H/carbono adventicio (284,1-284,4 eV), carbonilo -C-O-C (285,5-286,1 eV), enlaces éter -C-O (286,3-287,6 eV) y O-C=O carboxilo o esteres (289,7 eV) y enlaces C=O asociados a quinonas (alrededor de 287,8 eV) (Bedia et al., 2018; Montoya y Petriciolet, 2012; M. Smith et al., 2016). En el caso del espectro XPS para O1s fue asignado a cuatro componentes asociadas a grupos: carboxilo O=C alrededor 532,3 eV, O-C entre 532,7 y 533,1 eV atribuido al grupo fenol, así como un pico intenso a 531,08 eV asociado al oxígeno en TiO₂/W-O y la señal a 534,5 eV asociada a oxígeno quimisorbido (Bandosz et al., 2019; Bedia et al., 2018; Ochoa Rodríguez et al., 2021). Por otro lado, el espectro XPS para Ti2p mostró un doblete con posición en energía de enlace de 459,7 eV y 465,4 eV atribuidos a Ti 2p_{3/2} y Ti

2p_{1/2}, respectivamente. La existencia de estos picos principales indica la presencia de Ti⁴⁺ en el estado oxidado, lo que confirma la formación de dióxido de titanio (Ochoa Rodríguez et al., 2021). Finalmente, el espectro XPS para W4f mostró un doblete con energías de enlace en 38,4 eV y 36,3 eV, señales que se han sugerido como típicas del anión Keggin con un ligero desplazamiento asociado principalmente a interacciones entre la superficie del TiO₂ y el anión Keiggin (Rengifo-Herrera et al., 2016a).

A partir de la caracterización realizada a los materiales híbridos permite inferir que el carbón activado y el TiO₂-TPA lograron integrarse exitosamente lo que le otorgaría a los materiales propiedades mejoradas para la fotodegradación de fármacos disueltos en agua debido a: i.) que el carbón activado puede funcionar como aceptor de los electrones de la banda de conducción fotogenerados en el semiconductor, lo que reduciría la recombinación del par e⁻/h⁺, mediante la separación de los portadores de carga a través de la deslocalización y estabilización de los electrones en las capas gráficas de la matriz carbonosa (Velasco y Maurino y Laurenti y Fonseca y et al., 2013); ii.) las especies de EPFRs observadas en la superficie del carbón activado podrían contribuir en los mecanismos de transferencia de electrones; iii.) la adsorción de los fármacos sobre la superficie del carbón permite incrementar la concentración de los mismos en las cercanías de las partículas de TiO₂.

Caracterización material híbrido g-C₃N₄:BC

La caracterización por la técnica TG-FT-IR (Figura 6-9 a 11), permitió obtener el espectro tridimensional de absorbancia FT-IR de los productos en fase gaseosa generados durante la degradación térmica (TG) sobre los materiales de carbón activado, urea y el carbón activado con urea (en relación de síntesis 1:4). Los resultados permitieron determinar para el carbón activado (Figura 6-9) una pérdida de masa de 7,3% y 46,4% a temperaturas <100°C y entre 450-600°C, respectivamente. Las principales bandas de absorción determinadas por FT-IR a 2350 y 675 cm⁻¹ a partir de 500°C (correspondientes a estiramientos y flexión de enlaces C=O) y permitieron identificar la especie CO₂ producto de la descarboxilación de grupos carboxilos y/o la escisión de grupos carbonilos. Se encontraron también bandas de absorción de estructuras aromáticos (Ar-OH)

pueden atribuirse a las señales comprendidas entre 1550-1400 cm^{-1} a partir de 300°C (Boguta et al., 2017; Qi et al., 2020; Ren et al., 2020).

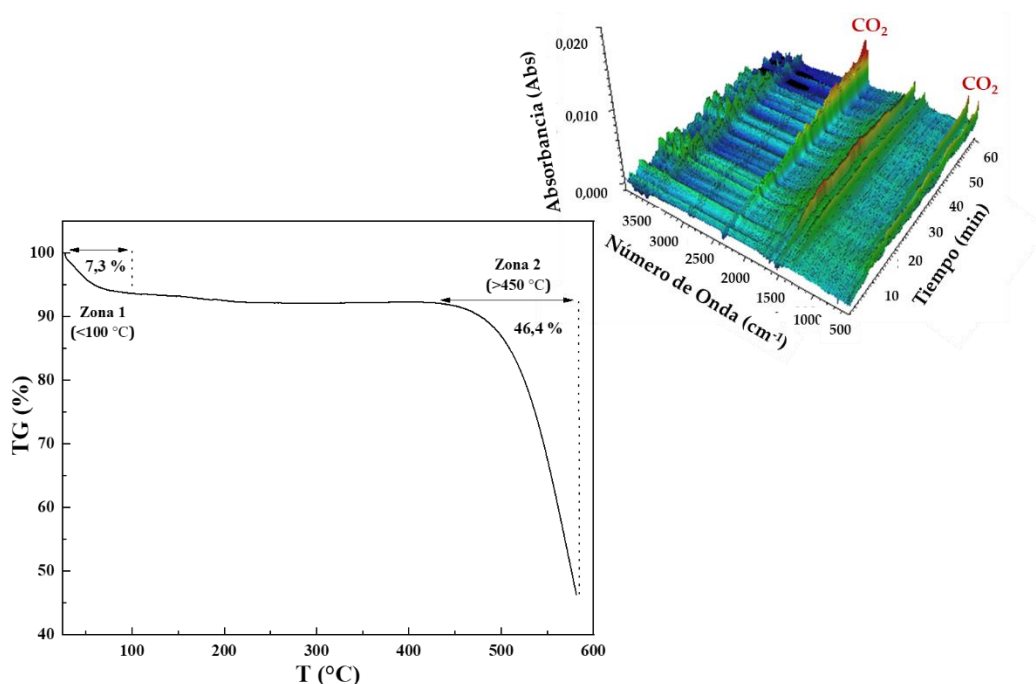


Figura 6-9. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR para el carbón activado.

El análisis termogravimétrico (Figura 6-10) muestra la pérdida de peso en tres diferentes etapas, la primera de 75,3% (en el rango de 50 a 250°C), la segunda de 20,3% (en el rango de 250 a 320°C) y la tercera de 4,1% (en el rango de 320 a 420°C), totalizando un 99,7%. las posibles fases del proceso de polimerización térmica de urea hasta obtener la estructura melon característica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se pueden asociar a las diferentes zonas de termo descomposición: la primera zona identificada entre 133-220°C puede presentar la evaporación de la urea alrededor de 150°C, generando en la fase gaseosa las señales a 1510, 1710 y 3500 cm^{-1} características de los grupos N-H, C=O y N-H compatibles con urea. La segunda zona comprendida entre 250-320°C, revela señales compatibles con $\text{NH}_2\text{-CN}$ y CN-OH a 2270–2280 cm^{-1} , además se observan señales a 930 y 965 cm^{-1} asociadas a el amoniaco lo que demuestra la posible degradación térmica del biuret para producir ácido cianúrico o ammelida. En la zona tres comprendida entre 320-420°C se observan las señales a 930 y 965 cm^{-1} , asociado a la sublimación de ammelina o melamina y posterior

transformación en melon y de $\text{NH}_3(\text{g})$ (Bernhard et al., 2012; Ping Chen Jian; Kimio Isa, 1998; Schaber et al., 2004; Wynne, 1987).

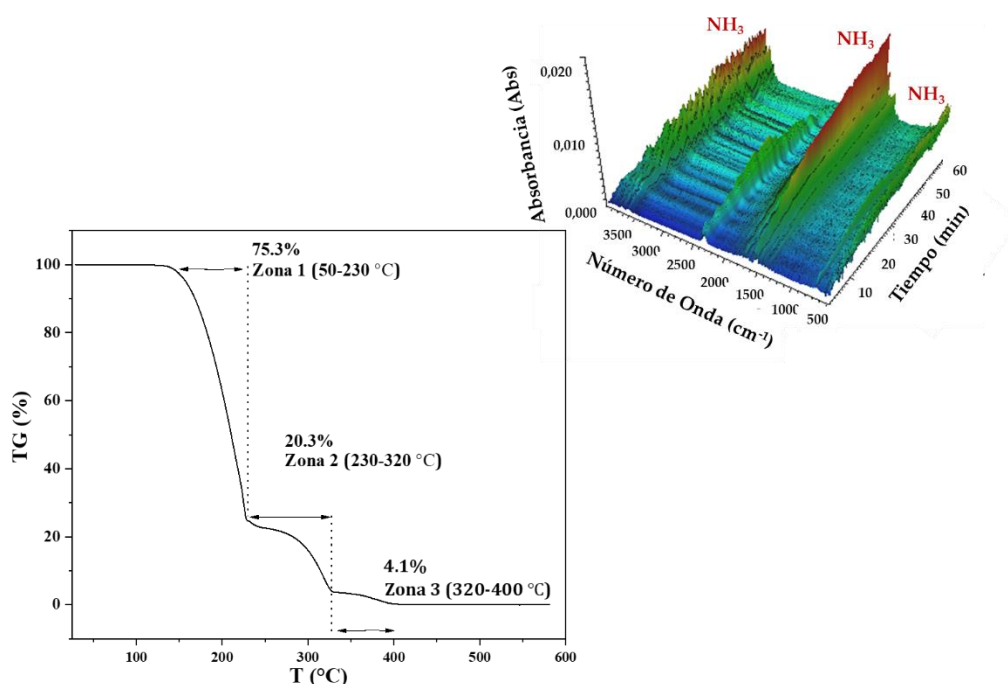


Figura 6-10. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR para la urea.

A partir del TGA del carbón activado impregnado con urea (Figura 6-11) se determinó una pérdida total de masa de 42,2 %, menor a la determinada para el carbón sin impregnar la cual fue de 53,7%. De acuerdo con dicho diagrama se pueden establecer cuatro zonas de termo descomposición, las que aparecen entre las temperaturas $<100^{\circ}\text{C}$, $100\text{-}250^{\circ}\text{C}$, $250\text{-}400^{\circ}\text{C}$ y $T^{\circ}>400^{\circ}$, respectivamente. La segunda y tercera zona son características de la termo descomposición de la urea y la cuarta zona a temperaturas mayores a 400°C característica de la termo descomposición del carbón activado y la eliminación de los productos finales de degradación de la urea (CO_2 y NH_3). El espectro tridimensional de absorbancia FT-IR, muestra para la segunda zona, las señales a 3500 y 1510 cm^{-1} asociadas a la aparición de urea y de NH_3 . Los gases emitidos en la tercera zona se asocian a la descomposición de ammelina o melamina y un incremento de la intensidad de la señal característica de $\text{NH}_3(\text{g})$ en los picos a 1320 , 1510 y 3500 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, a temperaturas mayores a 400°C se observan picos intensos, característicos de CO_2 producto de la pirolisis principalmente del material carbonoso y $\text{NH}_3(\text{g})$ como resultado de la degradación de los productos residuales

de la polimerización térmica de la urea (biuret, ammelina, cianato de amonio y melon) a 2350, 675 y 1510 cm^{-1} , respectivamente.

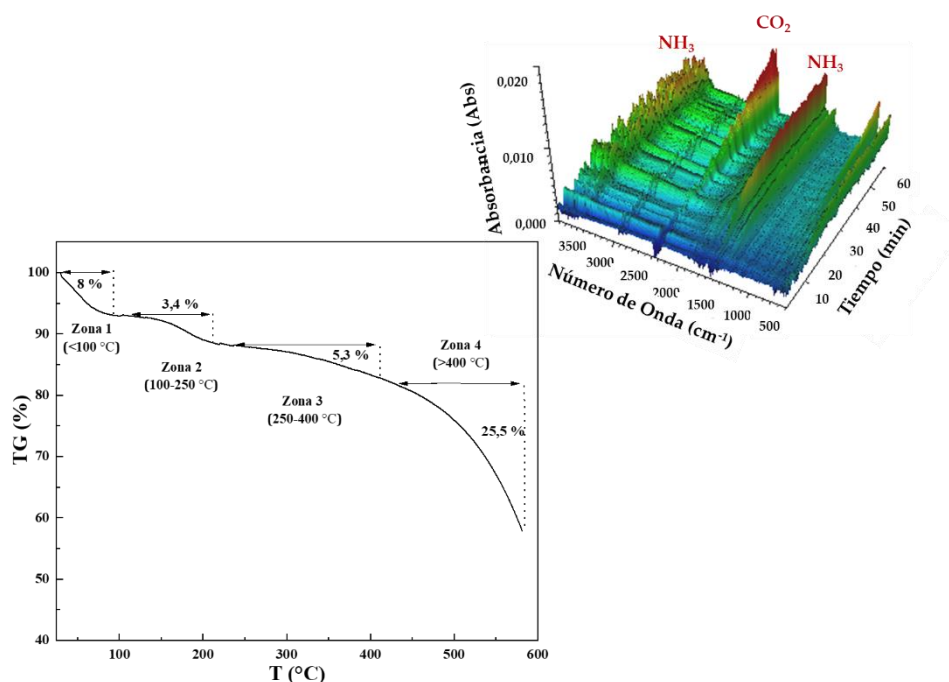


Figura 6-11. Análisis termogravimétrico (TG) y espectro 3D -FTIR de los materiales: a. $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b. BC y c. $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-BC}$.

Los resultados de caracterización por la técnica XPS para el material híbrido $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$ mostraron, que los principales elementos de la muestra son C, N y O (Figura 6-12a). Los espectros C 1s (Figura 6-12b), indicaron la presencia de energías de enlace en valores de 284,7, 286,0, 287,4 y 289,0 eV asociados a C-C/C-H, C-O/C-N, C=O y O-C=O, respectivamente. La presencia del grupo C-O/C-N a 286,0 eV indicaría que se ha producido una oxidación e incorporado de N en la superficie del material $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$ durante la polimerización térmica de la urea, posterior condensación de NH_3 , degradación térmica del biuret para producir ácido cianúrico, melamina y posterior transformación en melón. Como se observa en el espectro de N 1s (Figura 6-12c), las energías de enlace típicas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en valores de 398,6, 400,0, 401,46, 403,16 y 405,07 eV asociadas a los grupos: N-piridínico correspondiente a los átomos de nitrógeno en los anillos aromáticos (C=N-C), N-pirrólítico grupos funcionales amino que transportan grupos funcionales de hidrogeno (C-N-H), N-grafítico asociado a nitrógeno terciario N-(C)3, NO y NO_2 , lo que implica un mayor grado de polimerización. Además, Los espectros O 1s

(Figura 6-12d), indicaron de acuerdo con las energías de enlace a 531,6, 532,29 y 533,43 eV. Los grupos asociados a el oxígeno adsorbido (Oad) y se asocia con los grupos funcionales oxigenados en la superficie del material híbrido, el grupo C=O y C-O, respectivamente. Los resultados de XPS para los materiales individuales y los presentados en esta sección para el material híbrido la coexistencia de enlaces característicos de g-C₃N₄ y el carbón activado.

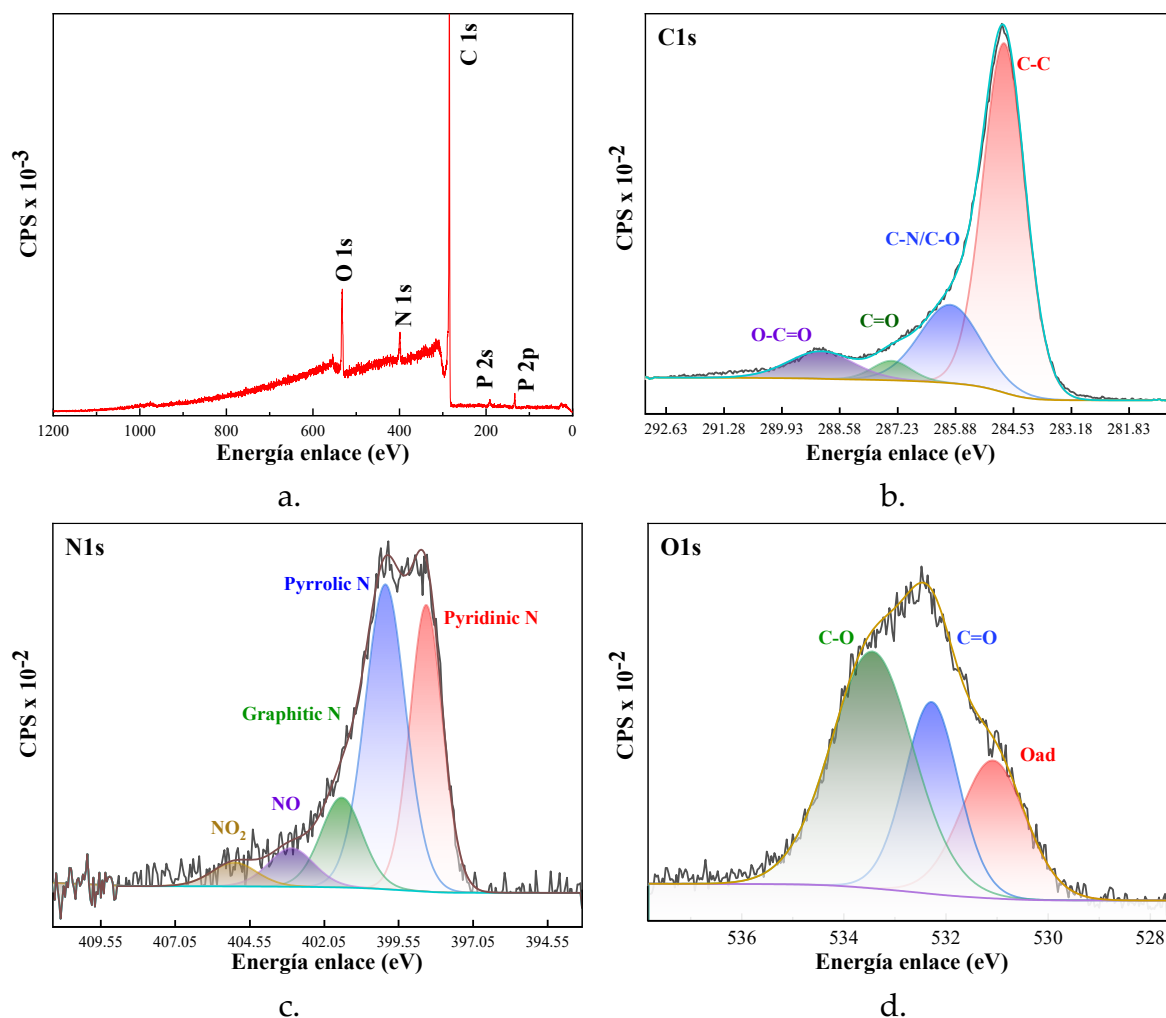


Figura 6-12. Espectros XPS para muestras de g-C₃N₄:BC-(S): a. espectro survey, b. C1s, c. N1s y d. O1s.

Evaluación de la capacidad de degradación fotocatalítica del fármaco diclofenaco a concentraciones de 50 mg L⁻¹ bajo irradiación visible ($\lambda > 450$ nm) de los materiales híbridos.

Inicialmente, la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en este trabajo se llevaron a cabo siguiendo la fotodegradación del fármaco DI como test de reacción, para las diferentes relaciones de TiO₂-TPA:BC obtenidas mediante los dos métodos de síntesis mencionados. La Figura 6-13 a y b muestra respectivamente la fotodegradación del DI y los ensayos de adsorción del fármaco en oscuridad, para los materiales sintetizados por el método sol-gel. La Figura 6-13 (c y d) presentan los resultados para los materiales sintetizados por el método ultrasonido.

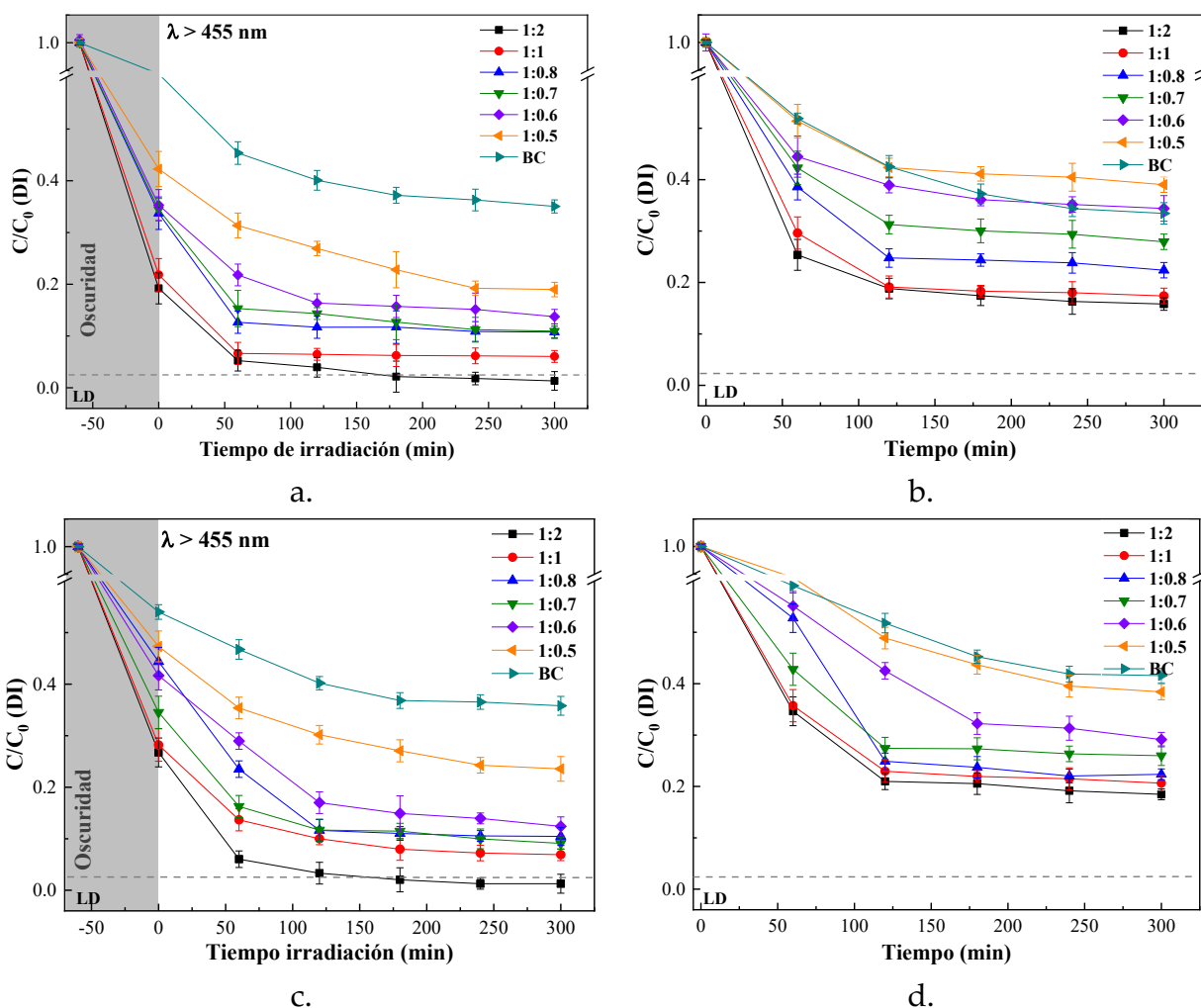


Figura 6-13. Fotodegradación de DI a diferentes relaciones (TiO₂-TPA:BC) sintetizado por el método sol-gel: a.) tratamientos con irradiación, b.) tratamientos en oscuridad y por el método Ultrasonido: c.) tratamientos con irradiación, d.) tratamientos en oscuridad. (BC_{1:2}= contenido de carbón activado en la relación 1:2).

Los ensayos en oscuridad muestran para ambos grupos de materiales, la presencia de aproximadamente un 20% de la concentración inicial del fármaco en solución (DI_0) después de 5 horas de adsorción. Al comparar estos valores con los obtenidos en los ensayos de adsorción del DI para el AC, se observó que la presencia del fotocatalizador genera una disminución de la cantidad de fármaco afecto negativamente la adsorción debido a la ocupación de sitios de adsorción por parte del semiconductor modificado con TPA como pudo evidenciarse por la pérdida de superficie específica y las micrografías e imágenes SEM y tomográficas respectivamente. Los tratamientos bajo irradiación con luz visible ($\lambda > 455$ nm), se iniciaron después de 60 min de agitación en oscuridad, tiempo considerado como necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. La presencia de DI en los niveles mínimos de detección se alcanzaron en 180 min de irradiación para la relación 1:2 del material híbrido (TiO_2 -TPA:BC) preparados por ambos métodos de síntesis. Posiblemente el material híbrido con la relación 1:2 presenta una dispersión más favorable del TiO_2 -TPA sobre la superficie del carbón activado promoviendo reacciones fotoasistidas con algún grado de sinergia dado que en estas condiciones de síntesis se cuenta con mayor área específica de superficie disponible, facilitando una mejor capacidad de adsorción del contaminante objetivo, las interacciones interfaciales entre las dos fases (carbón en mayor proporción-semiconductor) podrían reducir los altos niveles de recombinación del h^+/e^- , dado que la alta capacidad del almacenamiento de electrones del carbono (C) permitiría aceptar electrones fotogenerados (en la banda de conducción del semiconductor) y pueden favorecer su separación, aumentando la vida útil de los portadores de carga. Además, algunos autores sugieren que la presencia de C también puede estrechar la energía de banda prohibida lo que favorece la mayor absorción de la luz (Asencios et al., 2022).

El método para la inmovilización de fotocatalizadores en soportes carbonosos se ha reportado como un importante factor que puede controlar la actividad fotocatalítica, definiendo el tiempo de vida de la recombinación y las interacciones interfaciales entre las dos fases (es decir, induciendo defectos de cristal o modificación de la superficie del catalizador) (Velasco y Maurino y Laurenti y Fonseca y et al., 2013).

La síntesis vía sol-gel permite la inmovilización de las NPs de óxidos metálicos en diferentes matrices. En este proceso, se forma una suspensión coloidal a partir de un precursor de TiO₂ (como tricloruro de titanio, oxisulfato o isopropóxido de titanio), seguida de hidrólisis y polimerización del precursor. De este modo, el precursor pasa del estado "sol" soluble al estado "gel", seguido de la cristalización por secado o calcinación (Silvestri et al., 2019). Es entonces posible promover que el precursor del dióxido de titanio se hidrolice en la superficie o en el interior del poro formando un recubrimiento de TiO₂-TPA, que con el posterior tratamiento térmico (de acuerdo con los resultados de DRX) genera la formación de la fase cristalina anatasa. Mientras, la síntesis por impregnación en mezcla con ultrasonido, un método físico de inmovilización por deposición de agregados nanoestructurados de TiO₂-TPA (preformados) al interior de la estructura porosa, permite una dispersión homogénea del compuesto TiO₂-TPA en la superficie el carbón activado.

La principal diferencia cuando se emplearon los materiales híbridos en la relación 1:2 para la degradación de DI se observó en la evaluación de los ciclos de reuso (Figura 6-14), los experimentos indicaron que el material híbrido sintetizado vía sol-gel presenta los valores más altos de degradación (93.28%) hasta el 4 ciclo de reuso. Mientras, los materiales sintetizados vía ultrasonido perdieron eficiencia en la degradación del fármaco de forma progresiva, hasta obtener una eficiencia en la degradación de DI del 80.55%. La pérdida de eficiencia en la degradación se puede asociar con la posibilidad de lixiviar los agregados de TiO₂-TPA depositados en los poros del material carbonoso. Por lo anterior se planteó el seguimiento del contenido de Ti y W al finalizar cada tratamiento de irradiación mediante la técnica ICP-OES (Figura 6-15). De acuerdo con los resultados de los materiales sintetizados por la vía sol-gel, se decidió modificar el carbón activado comercial (usado en el capítulo 3) y evaluar la degradación del fármaco DI usando el filtro de corte ($\lambda > 455$ nm), los resultados sugieren que el mecanismo principal de degradación observado en el primer ciclo de reuso (64%) puede estar vinculado a la cantidad de TiO₂-TPA lixiviado desde el material híbrido, debido a que en un posterior ciclo de reuso (Ciclo 2) la degradación de DI se reduce al 28%. Se plantea la posibilidad de que las características texturales del carbón comercial, como el tamaño de poro asociado principalmente a la categoría de microporo según los datos de adsorción-desorción de N₂, puedan influir la posibilidad de integrar los

agregados esféricos nano estructuradas de TiO_2 -TPA con el Carbón comercial (Anexo 4).

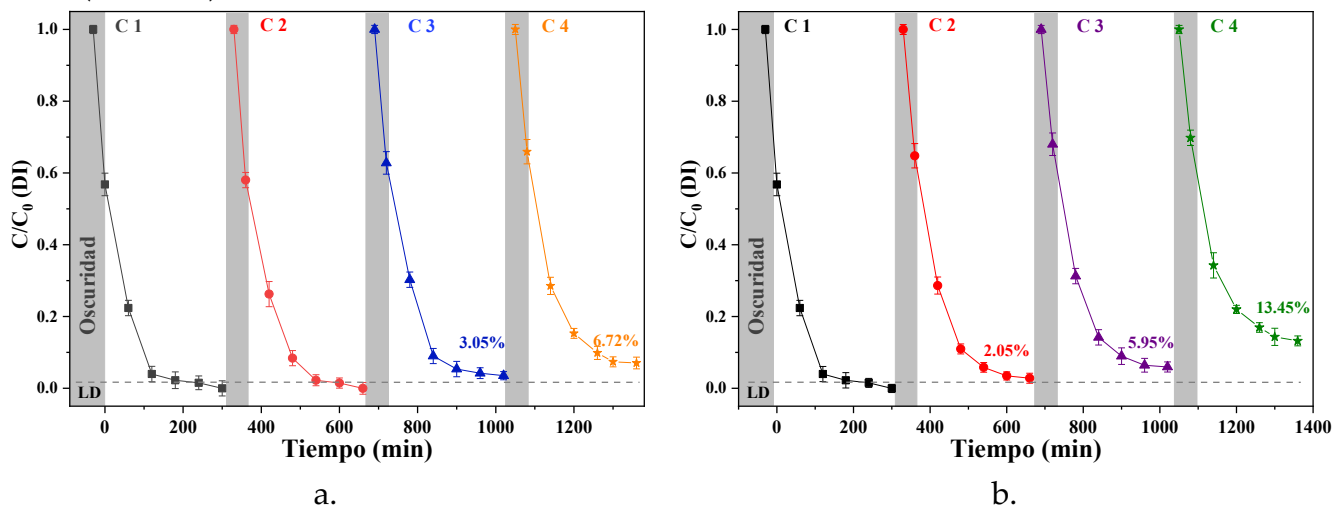


Figura 6-14. Test de evaluación del material híbrido en ciclos de reuso en la degradación de diclofenaco en material TiO_2 -TPA:BC-(S) y b.) TiO_2 -TPA:BC-(U)

Los resultados obtenidos del análisis ICP-OES (Figura 6-15), muestran los niveles de lixiviación para el material TiO_2 -TPA y los materiales híbridos TiO_2 -TPA:BC-(S) y TiO_2 -TPA:BC-(U) después de un primer ciclo de tratamiento de irradiación durante 5 horas, filtración y posterior tratamiento de digestión en ácido sulfúrico 98% p/p. La determinación del contenido de Ti y W en soluciones previamente filtradas ($0,22 \mu\text{m}$) indicaron las siguientes concentraciones $1,9$, $0,66$ y $0,21 \text{ mg L}^{-1}$ para Ti y $4,6$, $2,45$ y $0,38 \text{ mg L}^{-1}$ para W en los materiales TiO_2 -TPA, TiO_2 -TPA:BC-(U) y TiO_2 -TPA:BC-(S), respectivamente en un primer ciclo de tratamiento. El material TiO_2 -TPA:BC-(S) fue seleccionado para evaluar el contenido de Ti y W durante los 4 ciclos de tratamiento por ser el material con la mayor actividad fotocatalítica. Los resultados mostraron contenido de Ti de $0,48 \text{ mg L}^{-1}$ y W de $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ para el último ciclo de reuso, lo que indican que el material presenta una posible estabilidad en la lixiviación del semiconductor. Por lo anterior, se pueden señalar algunas desventajas del material sintetizado vía ultrasonido como: la pérdida del material semiconductor por lixiviación lo que estaría relacionado con la pérdida de la actividad fotocatalítica del material híbrido a medida que avanzan los ciclos de reuso. En contraste, los materiales sintetizados vía sol-gel serían una estrategia favorable debido a que los valores de lixiviación disminuyen de 89% y 92% para el Ti y W, cuando son comparados con el material TiO_2 -TPA.

Posiblemente se deba a un fenómeno de retención del material nanoparticulado sobre el material carbonoso durante la agitación.

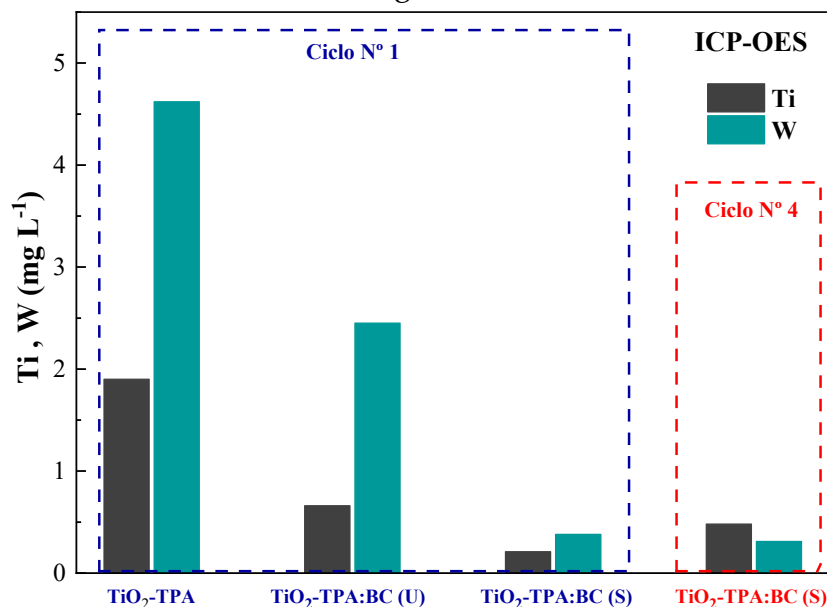


Figura 6-15. Concentración de Ti y w por el método ICP-OES

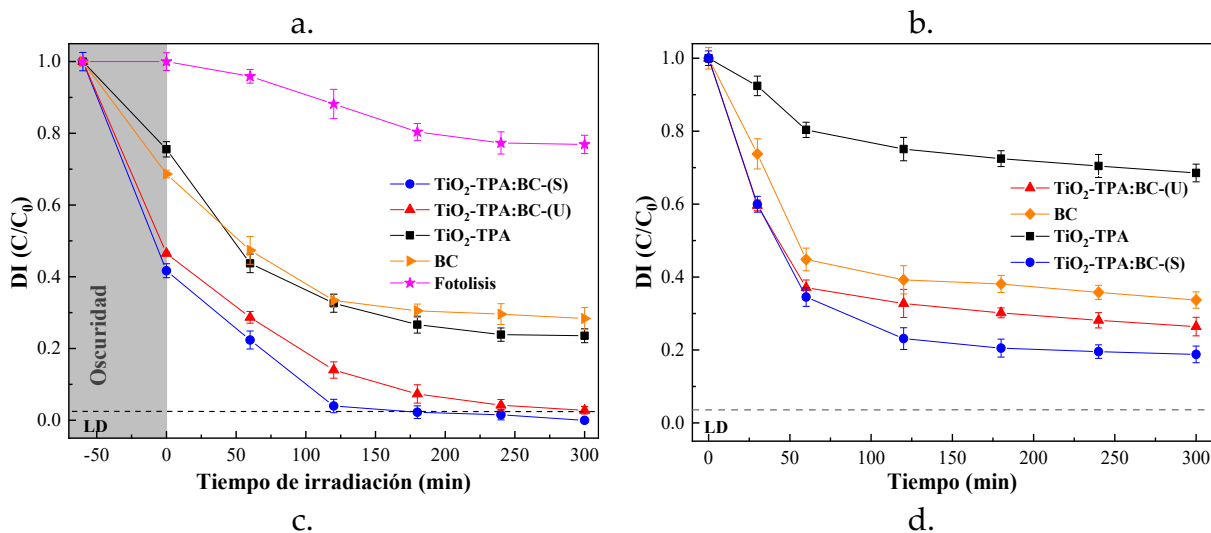
La posibilidad de agregar material nanoparticulado a muestras de agua es una situación de importancia en temas de salud ambiental. A la fecha no se ha reportado una normatividad específica para concentraciones permisibles de nanopartículas de Ti o W en aguas vertidas o agua para consumo. Diferentes estudios han reportado los efectos inducidos por nanopartículas de TiO₂ los que se asocian a criterios de genotoxicidad, estrés oxidativo, daño celular y respuestas inflamatorias entre otros. adicionalmente se demostró que estos efectos dependen en gran medida al tamaño de la nanopartícula, la estructura cristalina, su área específica de superficie, solubilidad y tasa de agregación (Hansa et al., 2023; Skocaj et al., 2011).

De acuerdo con lo anterior, teniendo en cuenta los efectos a diferentes concentraciones de estos nanomateriales en agua y el potencial riesgo a la salud, hemos planteado como alternativa el desarrollo de materiales híbridos alternativos basados en el g-C₃N₄, un semiconductor no metálico, soportado en carbón activado de origen lignocelulósico.

Tratamientos de degradación Fotocatalítica bajo luz solar simulada de los fármacos diclofenaco e ibuprofeno (25 mg L⁻¹)

Teniendo en cuenta que los materiales $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S y U)}$ con relación 1:2 presentaron el mejor desempeño en la remoción de DI, se eligieron para estudiar de manera más exhaustiva la eliminación de DI e IB como fármacos objetivo. La Figura 6-16 (a y b) muestra los resultados de la eliminación de DI, para los tratamientos de irradiación utilizando luz solar simulada y oscuridad, respectivamente. En la Figura 6-16 (c), se presentan los resultados para la eliminación fotocatalítica de IB y en la Figura 6-16 (d), se presentan los tratamientos de adsorción de IB en oscuridad.

Los tratamientos en oscuridad muestran que la capacidad de adsorción de los materiales no es suficiente en 5 horas para remover la concentración inicial de los fármacos en solución ya que se observa un remanente de entre un 20 y 25 % para DI e IB respectivamente. Se observa en los tratamientos con irradiación, el efecto de fotólisis de los fármacos evaluados, con una degradación del 20 al 18 % de DI e IB respectivamente, después de 5 horas de tratamiento. Estos resultados se han abordado en capítulos previos y se han asociado a la presencia de una fracción de luz ultravioleta emitida por el simulador solar. En la Figura 6-16 (a y c), se muestra que el material híbrido sintetizado por el método sol-gel alcanza la degradación completa después de 120 y 240 min de tratamiento bajo irradiación solar simulada de DI e IB respectivamente.



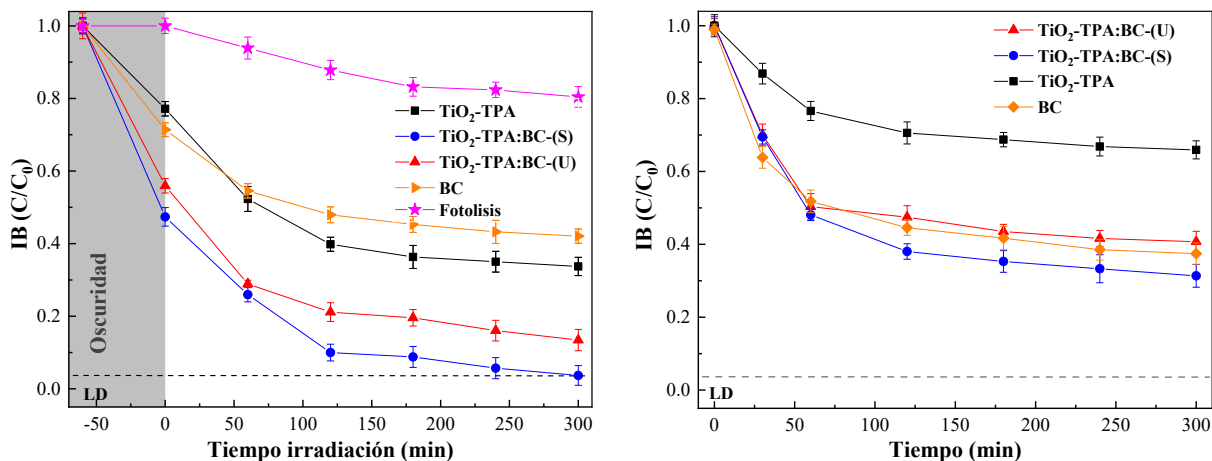


Figura 6-16. Evaluación de la degradación fotocatalítica de DI e IB usando un simulador solar: a-b. DI, c-d. IB.

Los posibles productos de degradación fotocatalítica de DI e IB bajo luz solar simulada se observa en los cromatogramas de la Figura 6-17, donde la señal característica para cada uno de los fármacos objetivo reduce su intensidad y simultáneamente aparecen nuevas señales en tiempos de retención menores. Esto indica la presencia de subproductos de degradación generados a partir del ataque de especies reactivas de oxígeno fotogeneradas (como el radical $\cdot\text{OH}$, entre otros). Estos productos poseen características más hidrofílicas lo que da como resultado una menor interacción sobre la columna cromatográfica y un menor tiempo de retención.

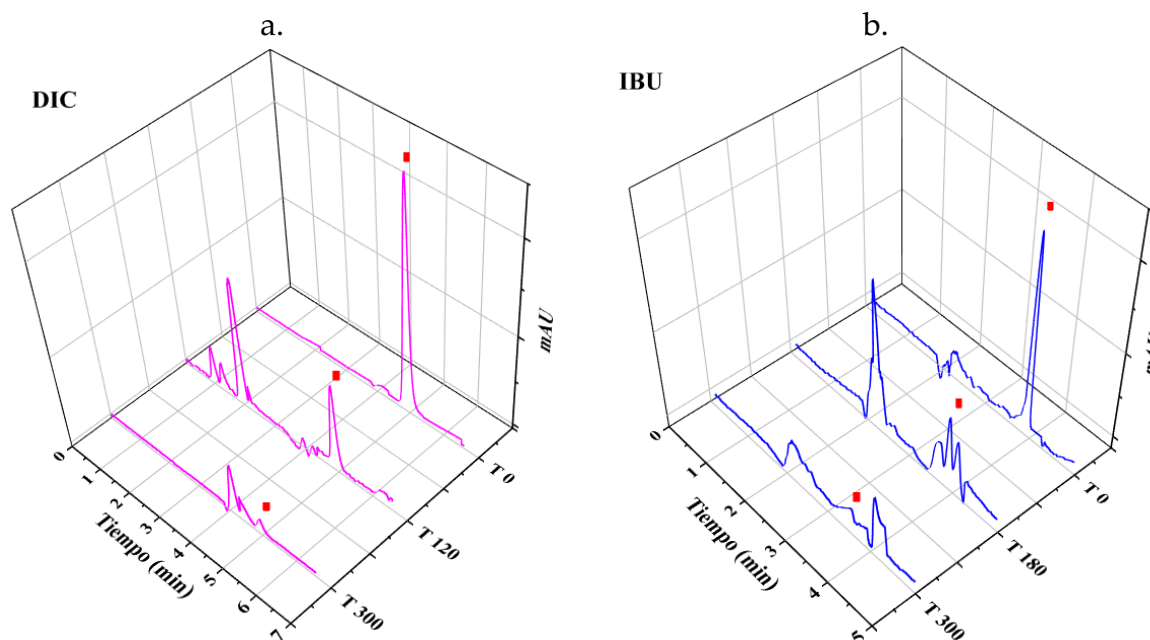
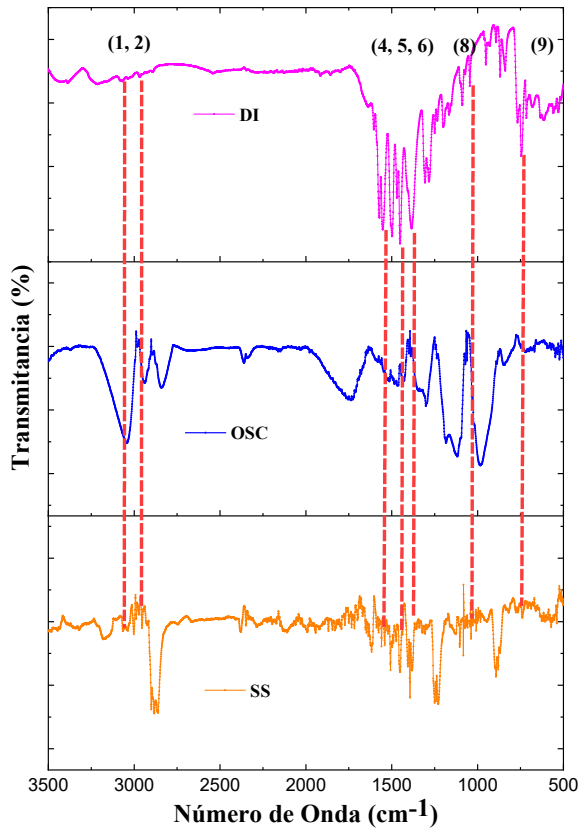


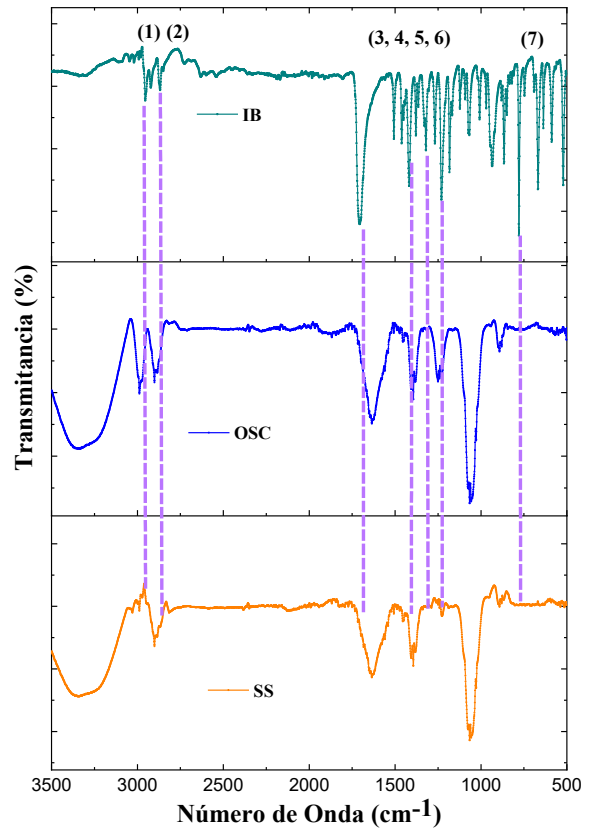
Figura 6-17. Cromatogramas seguimiento degradación bajo irradiación solar simulada: a. DI, b. IB

Análisis complementarios por ATR-FT-IR revelaron que las señales características de las moléculas de los fármacos adsorbidas en la superficie del material híbrido presentaron cambios significativos cuando se comparan los tratamientos de adsorción en oscuridad con los tratamientos después de 5 horas de irradiación solar simulada (Figura 6-18 a-d). Los tratamientos de irradiación solar simulada sobre el materiales híbridos TiO₂-TPA:BC-(U) en presencia de ibuprofeno (Figura 6-18 a) mostraron en la superficie del material una desaparición completa de las bandas a 2955 y 1231 cm⁻¹ asociadas a los grupos C Sp³-H, CH₂ de alcanos, C-H del anillo bencénico. En presencia de diclofenaco (Figura 6-18 d), las bandas que desaparecieron fueron 3380, 3330, 1066, 743 cm⁻¹ asociadas a los enlaces N-H (estiramientos), C-H (aromáticos), N-H (aminas) y C-Cl.

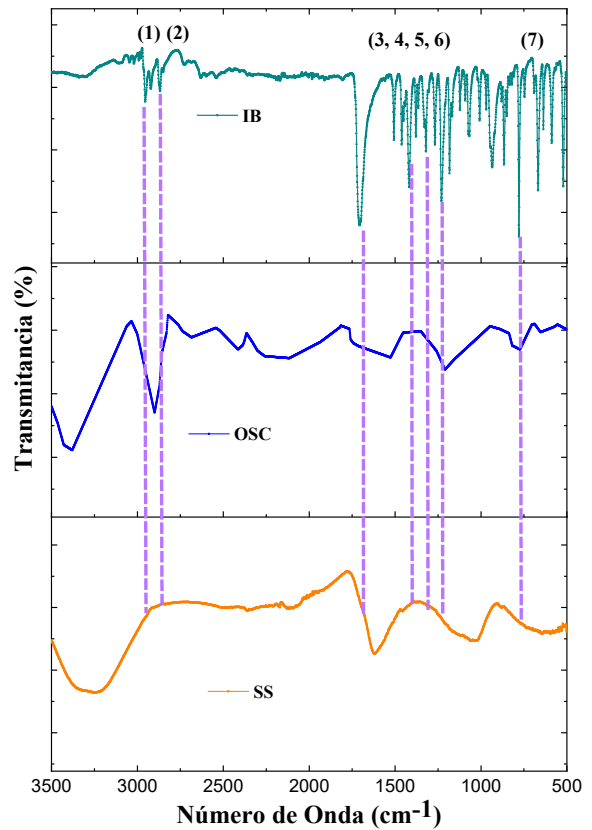
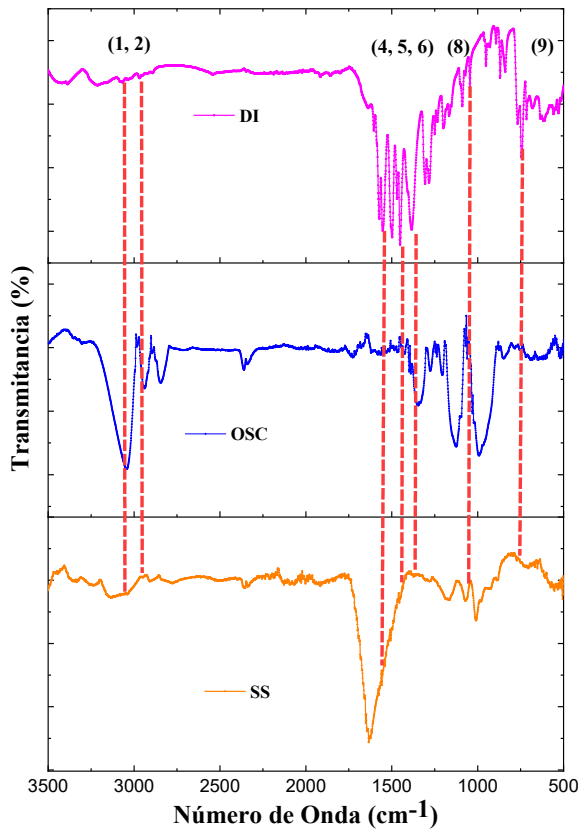
Los experimentos de irradiación solar simulada sobre el materiales híbridos TiO₂-TPA:BC-(S) muestran en la Figura 6-18 c y d, las señales características para los tratamientos sobre diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente. Los resultados mostraron que las bandas de intensidad asociadas con los grupos funcionales típicos de los fármacos cambiaron completamente, sugiriendo que la actividad fotocatalítica sobre los materiales sintetizados vía sol-gel, promueven un mayor cambio de las moléculas en el proceso de degradación.



a



b



c

d

Figura 6-18. Efecto de la irradiación solar simulada sobre la superficie de los materiales híbridos mediante ATR-FTIR, en los tratamientos de fotodegradación de a.) DI y b.) IB sobre el material $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC} \text{-(U)}$, c.) DI y d.) IB sobre el material $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC} \text{-(S)}$.

Por otra parte, al utilizar fotocatalizadores porosos, la degradación fotocatalítica se convierte en un proceso complejo ya que pueden coexistir diferentes fenómenos físicos asociados a las reacciones fotocatalizadas (difusión, adsorción, desorción, degradación fotolítica en solución y reacciones fotocatalizadas dentro de los poros). En este sentido, los experimentos anteriormente mostrados podrían no ser el adecuado para diferenciar y determinar las eficiencias de los principales procesos involucrados (adsorción y fotocatalisis), dado que después del periodo de adsorción en oscuridad (60 min) hasta alcanzar el equilibrio adsorción-desorción, queda remanente en solución aproximadamente un 60% de la concentración inicial de los fármacos en el momento de iniciar la iluminación. Este set de experimentos es útil para la evaluación del comportamiento de los materiales, pero es insuficiente para determinar cinética y eficiencias reales de los materiales porosos.

Para discriminar la contribución de las interacciones carbón, semiconductor/luz del resto de reacciones secundarias (adsorción, fotolisis, entre otras), se siguió el enfoque propuesto por Conchi O. Ania y cols. 2013, basado en el seguimiento de la reacción de fotodegradación sobre los materiales precargados con el contaminante objetivo y analizar los compuestos obtenidos producto de la extracción o desorción a los que se sometieron los materiales híbridos (Velasco y Maurino y Laurenti y Fonseca y et al., 2013).

A continuación, se muestran los tratamientos realizados a bajas concentraciones de DI e IB siguiendo la metodología de cuantificación del contaminante en solución y en el producto de la desorción después de los tratamientos durante 5 horas de irradiación en un simulador solar.

Tratamientos de degradación fotocatalítica bajo luz solar simulada a bajas concentraciones de DI e IB (2 mg L^{-1}) empleando materiales híbridos $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$

En primer término y como set de experimentos de control se muestran los resultados obtenidos para la adsorción en oscuridad de los fármacos sobre los diferentes materiales evaluados. En la Figura 6-19 c y d, se muestran las isotermas de adsorción de los fármacos DI e IB sobre los materiales $\text{TiO}_2\text{-TPA}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y los materiales híbridos $\text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$. Las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos Langmuir, Freundlich y Temkin, los parámetros de mejor ajuste estadístico se presentan en la Tabla 6-5 y Tabla 6-6 para los fármacos DI e IB, respectivamente. Se puede observar que los datos experimentales pueden ajustarse mejor mediante el modelo de Langmuir para ambos contaminantes. Según el ajuste de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción de DI, siguió el orden $\text{BC} > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC} > \text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)} > \text{g-C}_3\text{N}_4 > \text{TiO}_2\text{-TPA}$ con valores de 725; 454; 400; 22,9 y 15,26 mg g^{-1} para DI y el orden $\text{BC} > \text{g-C}_3\text{N}_4\text{:BC} > \text{TiO}_2\text{-TPA:BC-(S)} > \text{TiO}_2\text{-TPA} > \text{g-C}_3\text{N}_4$ con valores de 217; 66,7; 58,2; 9 y 11 mg g^{-1} para IB.

Las diferencias en la capacidad de adsorción de las muestras se deben posiblemente a tres factores, el área específica de superficie, el valor del punto cero de carga (PZ) y el pH de la solución. Como se ha descrito en capítulos anteriores una mayor superficie específica y poro de mayor tamaño pueden permitir la interacción del material con un mayor número de moléculas de los fármacos. Por otro lado, las interacciones entre la superficie de los agregados de $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ y el DI se ve fuertemente afectada por repulsión electrostática promovida en el pH de la solución.

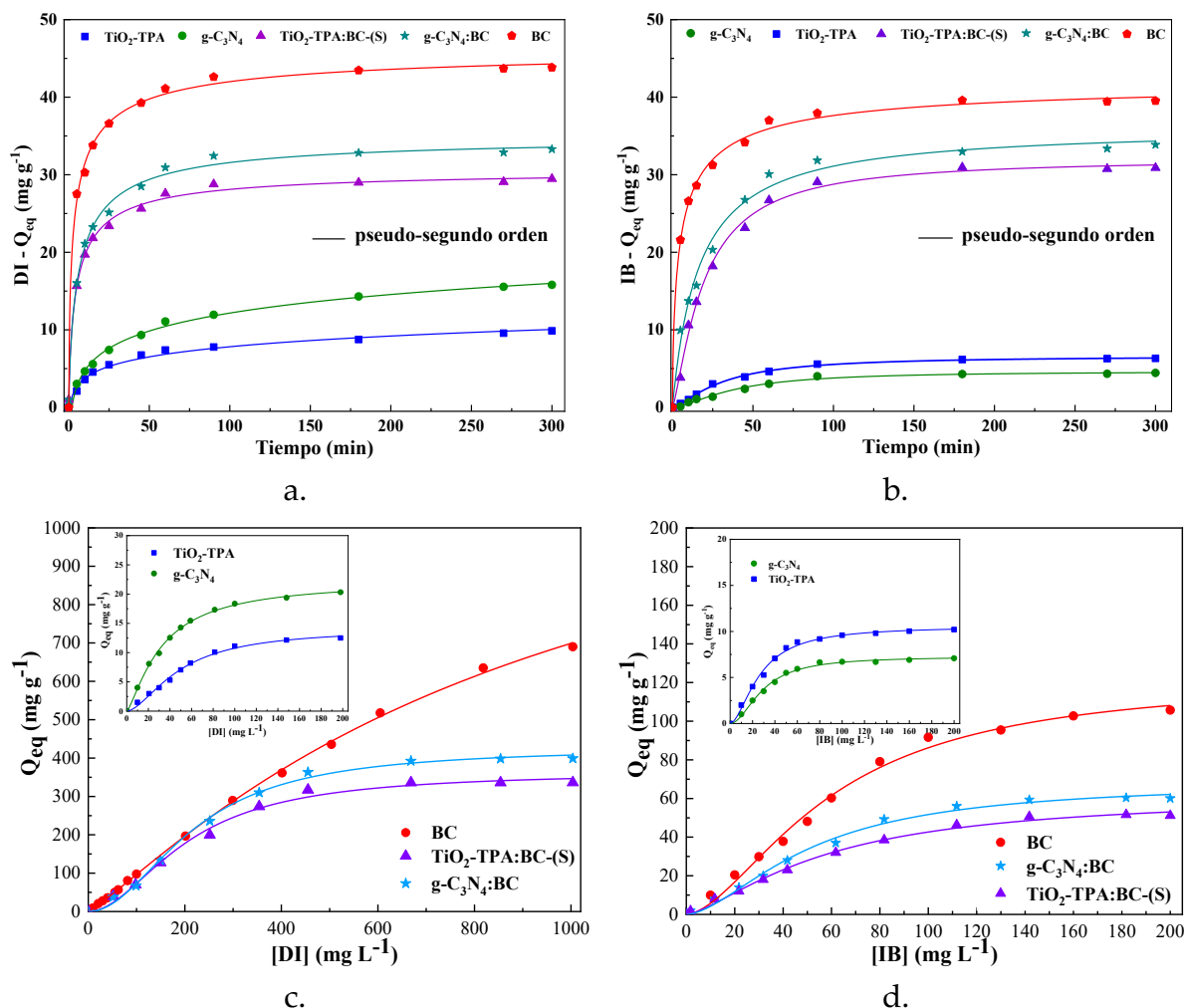


Figura 6-19. Cinética de adsorción de compuestos farmacéuticos: a.) DI y b.) IB, e Isotherma de adsorción de c.) DI en la concentración inicial de 1-1000 mg L⁻¹, d.) IB en la concentración inicial de 1-200 mg L⁻¹ (pH=6.5; T= 25 °C; 40 rpm durante 24 h). y en concentración inicial de 50 mg L⁻¹ (pH=6.5; T= 25 °C; 40 rpm durante 300 min).

La Figura 6-19 a y b, muestran la cinética de adsorción de los fármacos DI e IB la cual se describió mediante una ecuación cinética de pseudosegundo orden. Los parámetros cinéticos calculados y los coeficientes de correlación (R^2) se muestran en las tablas 6-5 y 6-6. Como se observa en los resultados, la adsorción en el equilibrio y el valor de la constante k siguieron el orden $BC > g-C_3N_4:BC > TiO_2-TPA:BC-(S) > g-C_3N_4 > TiO_2-TPA$ para DI. Mientras, el orden de acuerdo a los datos experimentales para IB fue de $BC > g-C_3N_4:BC > TiO_2-TPA:BC-(S) > TiO_2-TPA > g-C_3N_4$.

Tabla 6-5. Parámetros de los modelos de adsorción Langmuir y Freundlich para la adsorción de DI sobre BC, TiO₂-TPA, g-C₃N₄, TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC.

Muestra	Pseudo-segundo orden			Langmuir			Freundlich		
	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	K (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	n	K _F (mg L ⁻¹) ^{1/n}	R ²
TiO ₂ -TPA	10,3	0,0973	0,99	15,2	1,51E-1	0,97	1,37	2,16	0,97
g-C ₃ N ₄	17,7	0,0564	0,98	22,9	1,01E-1	0,99	2,53	3,31	0,97
TiO ₂ -TPA:BC-(S)	30,9	0,0323	0,99	400	2,55E-3	0,98	2,10	19,01	0,97
g-C ₃ N ₄ :BC	33,8	0,0296	0,99	454,5	8,99E-3	0,99	2,16	23,7	0,98
BC	44,6	0,0224	0,99	725,0	0,0017	0,98	1,04	1,08	0,99

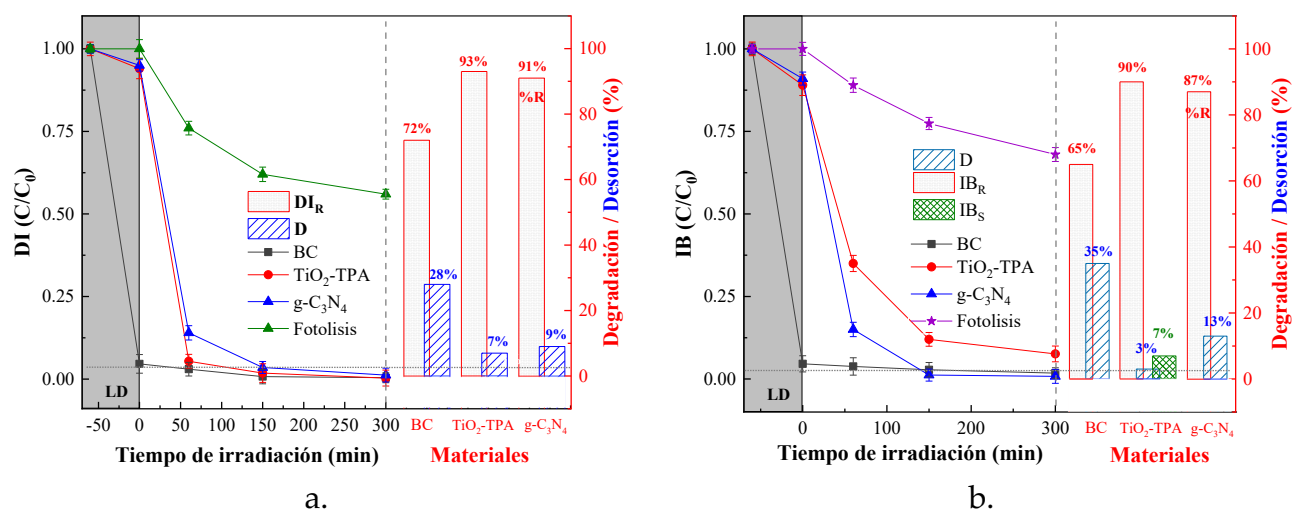
Tabla 6-6. Parámetros de los modelos de adsorción Langmuir y Freundlich para la adsorción de IB sobre BC, TiO₂-TPA, g-C₃N₄, TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC.

Muestra	Pseudo-segundo orden			Langmuir			Freundlich		
	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	K (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	n	K _F (mg L ⁻¹) ^{1/n}	R ²
TiO ₂ -TPA	8,0	0,142	0,99	11,1	5,7E-2	0,98	1,15	0,28	0,99
g-C ₃ N ₄	5,0	0,199	0,99	9,0	3,1E-2	0,98	1,23	0,22	0,98
TiO ₂ -TPA:BC-(S)	31,4	0,0323	0,99	58,2	6,5E-3	0,99	1,32	1,43	0,98
g-C ₃ N ₄ :BC	35,3	0,0283	0,99	66,7	5,7E-3	0,99	1,16	1,07	0,98
BC	41,7	0,0240	0,99	217,3	0,0059	0,98	1,06	1,13	0,99

Se observa en los tratamientos para el fármaco IB (Figura 6-20 b), la presencia de una concentración del fármaco en solución equivalente al 7% de la concentración inicial, cuando se usa el material TiO₂-TPA. Esto puede estar asociado a los diferentes mecanismos de adsorción entre el semiconductor y los fármacos. El TiO₂-TPA presenta un área específica de superficie (101 m² g⁻¹), el punto cero de carga del material compuesto (pH_{PZC}= 1,8), el cual fue determinado en trabajos previos, indica la presencia de una superficie con carga principalmente negativa en el pH de trabajo de la solución y como consecuencia se afectaría la capacidad de adsorción por efectos de repulsión electrostática.

Por otro lado, el g-C₃N₄ presenta una superficie específica baja (35 m² g⁻¹) y esto puede contribuir a una baja capacidad de adsorción del contaminante. Otra característica importante, es el punto cero de carga (pH_{PZC}= 5,1) el cual ha sido ampliamente reportado para el g-C₃N₄ preparado a partir de la urea (Yu y Huang, 2023a; B. Zhu et al., 2015), indicando posiblemente una carga superficial levemente negativa dado que a un valor cercano a el pH de trabajo de la solución (6,5 un). Lo anterior también limitaría la capacidad de adsorción por interacciones de repulsión electrostática, pero estas serían en menos medida que las esperadas para el TiO₂-TPA.

La fotodegradación de los fármacos DI e IB, preadsorbidos en los materiales BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄, así como el efecto de la fotólisis, se muestra en la Figura 6-20 a y b. Los resultados de la iluminación sobre los materiales híbridos TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC, se muestran en la Figura 6-20 c y d. Los tratamientos incluyeron una etapa inicial de adsorción en oscuridad de 60 min y posterior tratamiento de iluminación usando un simulador solar durante 5 horas, al terminar la irradiación, los sólidos fueron separados por centrifugación y posteriormente, se realizó la desorción mediante el lavado con una solución de acetonitrilo como fue descrito en capítulos anteriores. El seguimiento de las concentraciones de los fármacos se realizó por UHPLC.



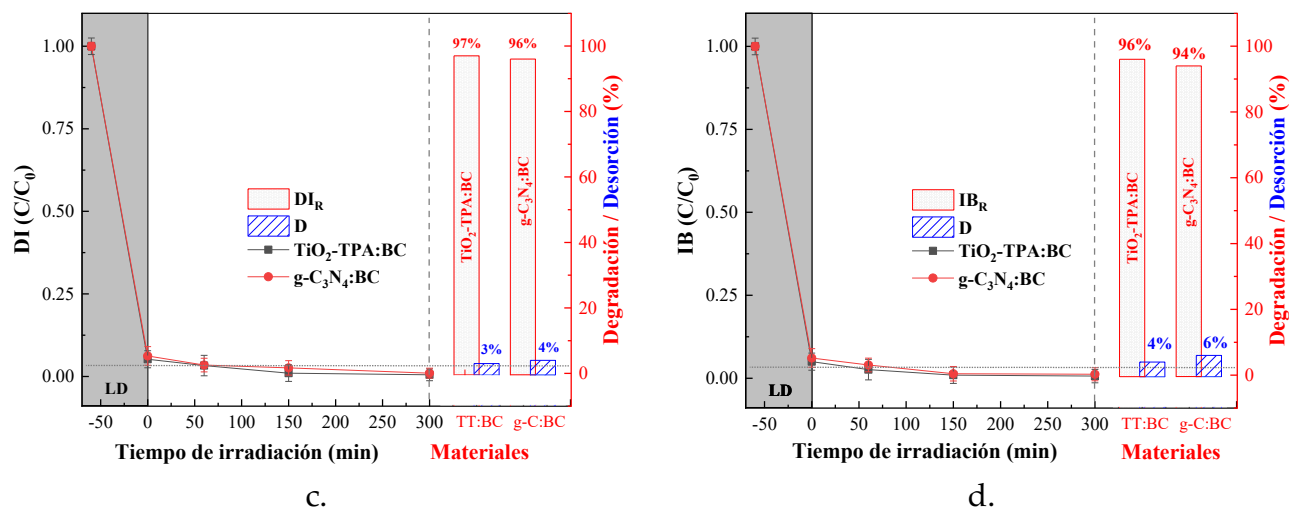


Figura 6-20. Efecto de la luz solar simulada en la degradación de los fármacos: a y b.) tratamientos de control fotólisis, Luz+ BC, TiO₂-TPA y g-C₃N₄ seguimiento de DI e IB, respectivamente, c y d.) IB. Efecto de la Luz en los materiales híbridos (Luz+ TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC) (D: cantidad fármaco (C/C₀) como resultado de la desorción, DI_R/IB_R: cantidad removida de fármaco, IBs: cantidad de fármaco en solución).

La fotólisis muestra una eliminación de los fármacos de 44% y 31% para el DI e IB, respectivamente. En tanto que el empleo del efecto de la luz solar simulada sobre los materiales individuales (Figura 6-20 a y b) mostró una importante degradación de ambos fármacos. Los porcentajes de eliminación determinados después de los tratamientos de desorción tanto de DI como de IB mostraron el siguiente orden TiO₂-TPA>g-C₃N₄>BC con valores de degradación del 93%, 91% y 72% para DI. En el caso del IB los valores fueron de 90%, 87% y 54% respectivamente.

Cuando se usaron los materiales híbridos (Figura 6-20 c y d), la degradación de ambos fármacos alcanzó valores del 97 y 96 % para DI. La degradación del fármaco IB, presentó valores del 96 y 94 % para los materiales TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC, respectivamente. Estos valores cercanos al límite de detección de la técnica cromatográfica (LD: 0,025 mg L⁻¹) indicaron el potencial de los materiales híbridos para la remoción de los fármacos antiinflamatorios evaluados, comparados con los valores obtenidos empleando sus componentes individuales. Además, se aprecia en los resultados de desorción que la concentración de los fármacos recuperada de los materiales híbridos fue menor que la recuperada de los carbonos activados sin modificación. A pesar de que los materiales híbridos presentan una menor

superficie específica que el carbón activado, la presencia de los semiconductores dispersos en la superficie de la matriz carbonosa permiten incrementar la degradación de los fármacos adsorbidos, cuando se iluminan bajo luz solar simulada.

El efecto de luz solar simulada sobre los materiales híbridos reveló importantes resultados en la degradación de DI e IB comparado con los materiales TiO_2 -TPAy $\text{g-C}_3\text{N}_4$ masivos. Los resultados muestran un efecto sinérgico entre el soporte y el semiconductor, lo que permite minimizar o salvar algunas desventajas que dificultan sus aplicaciones prácticas como fotocatalizador. Por ejemplo, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presenta un rango de absorción de luz estrecho ($\lambda < 460 \text{ nm}$), una alta tasa de recombinación pares electrón hueco fotogenerados y una baja conductividad lo que podría disminuir el transporte de electrones fotogenerados. El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtenido mediante polimerización térmica posee una superficie específica baja debido a la fácil aglomeración de las partículas que lo conforman, lo que redundaría en la carencia de un número suficiente de sitios activos (Yu y Huang, 2023b). Trabajos recientes han reportado el uso de carbón activado como soporte de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y concluyen que algunas de las ventajas de estos materiales híbridos están asociadas a la formación de más sitios activos para reacciones impulsadas por luz y centros de adsorción para la acumulación de contaminantes. También, se ha propuesto que la incorporación de carbón activado promueve la disminución del tamaño de partícula del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ lo que conduce a su deposición más uniforme en la superficie del carbón, facilitando el movimiento de los portadores de carga fotogenerados a la superficie de la partícula y de esta al carbón, disminuyendo la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerado (Feng et al., 2023; Olufemi Oluwole et al., 2022; Pi et al., 2015; Z. Wang et al., 2018). Debido a que las propiedades ópticas de estos materiales carbonosos también están relacionadas con su heterogeneidad (desordenes/defectos) junto con la presencia de configuraciones C sp^2 y sp^3 , cuyas contribuciones eléctricas, aunque son inferiores a la del grafeno son superiores a las de los semiconductores y contribuye a reducir la recombinación de e^-/h^+ (Bandosz y Ania, 2018).

Es por lo antes mencionado, que proponemos adicionalmente la posibilidad de obtener fenómenos de fotosensibilización asociados a la excitación de grupos funcionales del carbón activado presente en los radicales ambientalmente

persistentes (EPFRs) centrados en el carbono que poseen estos materiales carbonosos, permitiendo de esta manera generar fenómenos de transferencia de carga. Esto puede observarse en el espectro EPR de baja temperatura del carbón activado en la Figura 6-21 a, en donde la señal con un factor g de alrededor de 2,001 aparece, primero en la oscuridad e incrementa su intensidad bajo irradiación. Por otro lado, el espectro EPR de baja temperatura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mostró una típica línea lorentziana con un factor g de 2,004 típica de electrones π desapareados en anillos heptazínicos (Figura 6-21 b) (Xia et al., 2019). Las señales EPR a 77K presentes en los materiales individuales, también se observan en el material híbrido sin iluminar (Figura 6-21c), y similarmente los tratamientos bajo iluminación diferentes longitudes de onda muestran un incremento en la intensidad dicha señal.

Es importante saber si esos eventos fotoinducidos en donde están involucrados tanto el carbón activado como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pueden generar formas reactivas de oxígeno. Para este fin se realizaron experimentos de espectroscopia de resonancia espín electrónica mediante el uso de una sonda de captura de spin como el 5,5-dimetil-1-pirrolina N-Oxido (DMPO) en tratamientos con iluminación en el UV y visible sobre el material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 6-21d). Los resultados muestran la presencia de una señal correspondiente al aducto DMPO- $\cdot\text{OH}$ con relaciones de pico 1::2:2:1. Además, se realizó el mismo experimento en una solución etanólica con el objetivo de evaluar la formación de radicales anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), ya que esta especie es inestable en medio acuoso. Bajo estas condiciones, se pudo observar el aducto DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Figura 6-21e), en este espectro se observa una relación de intensidad de picos cuádruples de 1:1:1:1 (Yao et al., 2021), como se mencionó antes, este radical es muy inestable en medio acuoso dismutándose para generar H_2O_2 . Esta última puede ser reducida por los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor para generar radical $\cdot\text{OH}$, el que podría reaccionar con las moléculas de DI e IB iniciando los procesos de degradación. Cabe acotar que en los experimentos de EPR sobre el material híbrido bajo iluminación solar simulada no se observaron las señales típicas de los aductos identificadas para los materiales que los componen.

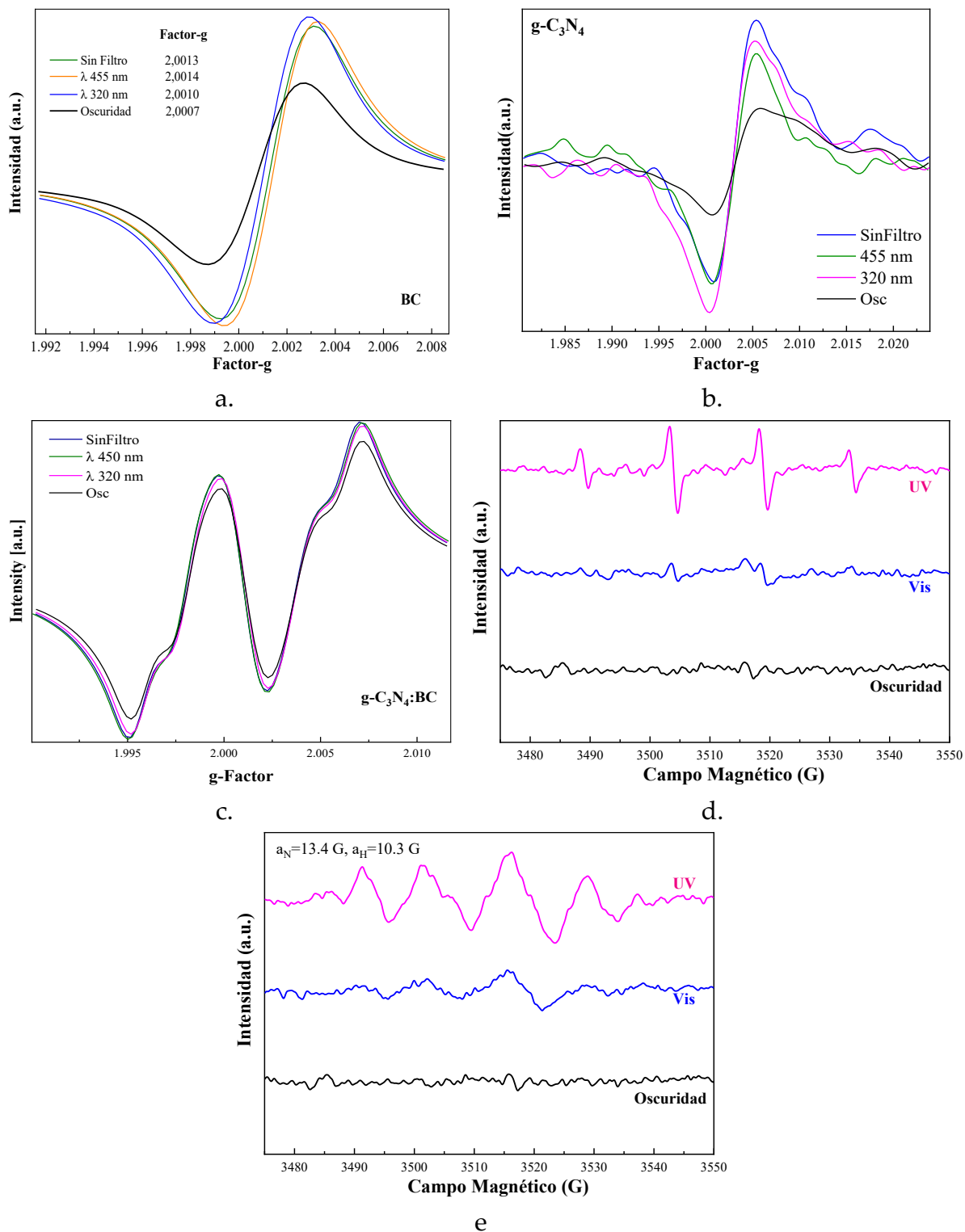


Figura 6-21. Espectros EPR a 77 K bajo iluminación en el UV y Visible sobre los materiales: a. BC, b. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y c. $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{:BC}$. Espectro ESP con sonda de captura de spin usando DMPO en tratamientos de iluminación sobre el material $g\text{-C}_3\text{N}_4$, d. en agua y e. en metanol.

Mientras, para el TiO₂-TPA (1,0 g L⁻¹) los valores de degradación obtenidos para ambos fármacos fueron de 93 y 90 %, después de 5 horas de iluminación, el TiO₂-TPA:BC-(S) alcanzó valores de degradación de 97 y 94 % para DI e IB respectivamente. Considerando que la relación de masa del semiconductor presente en el material fue (1:2 para TiO₂:BC) se consideran los resultados de remoción como de alta eficiencia debido a la menor masa de semiconductor empleada.

Cuando se utilizan catalizadores híbridos semiconductor-carbono, los fenómenos de interacción luz-carbono y luz-semiconductor son más complejos. Se ha reportado que la presencia de grupos funcionales oxigenados en superficie como un importante factor para promover la fotogeneración de FROs en carbones activados. Ha sido reportado que la cantidad de especies reactivas de oxígeno generados puede variar bajo irradiación UV y solar, dependiendo de la química de superficie de los carbones activados, concluyéndose que los carbones activados de mayor fotoactividad son los que tienen grandes cantidades de oxígeno en la superficie (Banosz y Ania, 2018). Lo anterior, está en concordancia con la química de superficie de los materiales híbridos y los carbones activados sintetizados en este trabajo, los que de acuerdo con las señales O1s y C1s en los espectros XPS, presentan grupos funcionales oxigenados del tipo ésteres, carbonilos, carboxilos, quinonas y fenol que pueden estar asociados con la alta fotoactividad de los materiales.

Los procesos fotoquímicos que pueden ocurrir en la superficie del material híbrido TiO₂-TPA:BC-(S) estarían asociados en primer término a que el TiO₂-TPA presente en el material híbrido puede generar formas reactivas de oxígeno bajo irradiación UV y visible como fue demostrado previamente. En este material y bajo irradiación UV, el TPA puede actuar como un aceptor de electrones logrando en alguna medida, una disminución en la tasa de recombinación de portadores de carga mientras que, bajo luz visible, el complejo de superficie generado por la interacción entre el heteropoliácido y el TiO₂ sería el responsable de la oxidación. En segundo término, a la generación de formas reactivas de oxígeno en solución acuosa, promovidas por los estados excitados de los grupos oxigenados en superficie, los EPFRs, grupos quinona e "islas grafíticas" que favorecen la transferencia o transporte de electrones. Como se ha mostrado anteriormente, el carbón activado iluminado con diferentes longitudes de onda degrada una fracción de los fármacos

adsorbidos. Por último, la presencia de carbón activado en el material híbrido actúa como un aceptor de electrones disminuyendo la cinética de recombinación de portadores de carga fotoinducidos. Como ya se mencionó anteriormente, grupos funcionales con características de quinona pueden aceptar dos electrones e iniciar un proceso de reducción a radical semi-quinona hasta formar la hidroquinona, reacción que puede revertirse permitiendo de esta manera desarrollar una capacidad de intercambio de electrones intrínseca en el carbón activado. Por otro lado, otra posible reacción que podría contribuir a la capacidad de intercambio de electrones está asociada a grupos funcionales oxigenados en anillos aromáticos o cadenas cortas ramificadas. En este caso, si existen grupos hidroxilo estos pueden donar dos electrones oxidándose para formar especies carbonílicas y posteriormente sufrir otra oxidación para generar grupos carboxilo. De esta manera se puede contribuir a la disminución de la recombinación logrando deslocalizar en la matriz carbonácea los electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO₂, logrando así una mayor disponibilidad de huecos en la banda de valencia del semiconductor para participar reacciones de fotodegradación.

Adicionalmente, el carbón activado en los materiales híbridos podría proporcionar un entorno hidrófobo que podría favorecer la adsorción del oxígeno disuelto en el agua sobre la superficie del material, incrementando la cantidad de O₂ y facilitando la transferencia de los electrones fotogenerados y acumulados en la matriz carbonosa potenciando, la reducción de O₂ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ y $O_2 + 4H^+ + 2e^- = 2H_2O$).

De esta manera, los materiales híbridos conformados por semiconductores y carbón activado ofrecen no solo un potencial como adsorbentes sino también que, bajo irradiación con longitudes de onda apropiadas, pueden inducir reacciones fotocatalíticas y fotosensibilizadas que generarían formas reactivas de oxígeno capaces de destruir los contaminantes adsorbidos sobre la porosidad del material.

Y tal como se realizó para el carbón activado, se evaluó la estabilidad y reciclabilidad de estos materiales híbridos, se testeó su reuso (hasta 4 veces) bajo irradiación solar simulada. De esta manera, los materiales, g-C₃N₄:BC y TiO₂-TPA:BC-(S) fueron evaluados en ciclos de reuso en tratamientos que incluyen una etapa previa de adsorción de los contaminantes y su posterior irradiación con luz

solar simulada. La Figura 6-22 muestra, el porcentaje del fármaco degradado después de 5 horas de irradiación sobre los materiales híbridos durante 4 ciclos de reuso en experimentos por triplicado (1 g L⁻¹ dosis material híbrido, 2 mg L⁻¹ de DI e IB, 27 ± 2 °C, pH de 6,5).

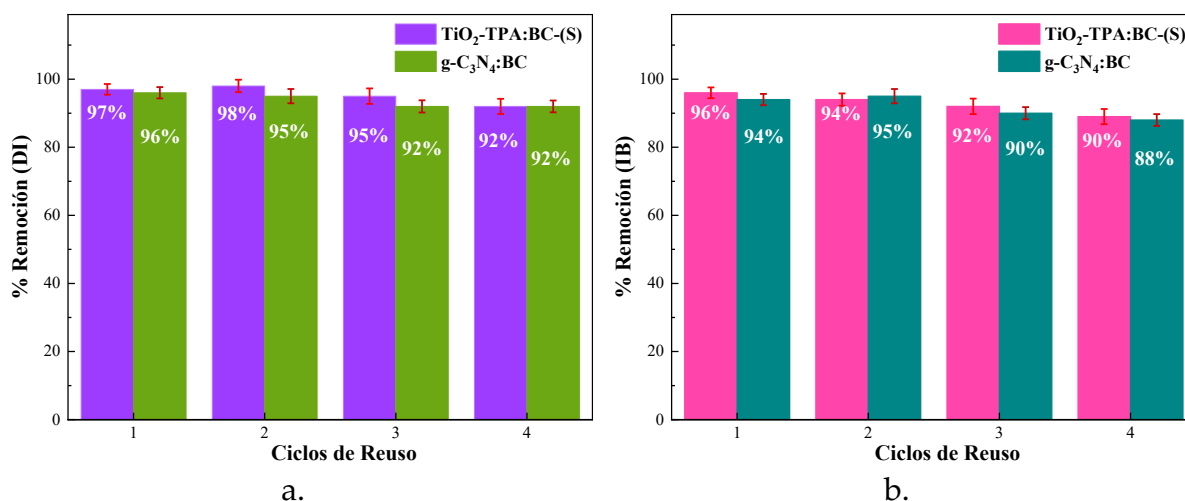


Figura 6-22. Valores de degradación de DI e IB alcanzados durante cuatro ciclos de reuso utilizando los materiales híbridos, durante la eliminación con luz solar simulada.

Los resultados muestran una eficiencia de la actividad fotocatalítica después del cuarto ciclo de reuso del 92 % en la degradación de DI tanto para el TiO₂-TPA:BC-(S) como para el g-C₃N₄:BC. La eficiencia en la degradación de IB fue de 90% y 88% cuando se empleó TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC, respectivamente. La disminución en el porcentaje de ambos fármacos fotodegradado respecto al valor alcanzando en el primer uso es de menor al 7%. Los anteriores resultados muestran la muy buena estabilidad y reciclabilidad de los materiales híbridos preparados.

Conclusiones

El método sol-gel fue más efectivo para la síntesis de materiales compuestos de nanopartículas de TiO₂-TPA inmovilizadas sobre BC, TiO₂-TPA:BC-(S) con relaciones 1:2, con alta capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica para eliminar productos farmacéuticos disueltos en agua.

El uso de carbón activado como soporte del material TiO₂-TPA permitió obtener un material híbrido con altos valores de superficie específica y una porosidad adecuada, para lograr la adsorción y concentración de los fármacos estudiados. La diversidad de grupos funcionales presente en la superficie del carbón activado permitió rutas alternas para la fotogeneración de especies reactivas de oxígeno además de servir como plataforma conductora para la transferencia de electrones fotogenerados y reducir la recombinación de portadores fotoinducidos de carga.

Los materiales híbridos TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC presentaron una capacidad máxima de adsorción de 30,9 y 33,7 mg g⁻¹ para diclofenaco y de 31,4 y 35,3 mg g⁻¹ para ibuprofeno, lo que promueve un transporte de masa mejorado del contaminante a los alrededores de los sitios fotoactivos. Además, de promover la degradación de los fármacos los materiales híbridos superaron la capacidad de adsorción del carbón activado comercial (BCcom) de 14.2 y 4.5 mg g⁻¹ para DI e IB.

La síntesis por calentamiento directo de urea a 500 °C durante 4 horas demostró ser efectiva para obtener g-C₃N₄, un material con una capacidad máxima de adsorción de 22,9 y 9,03 mg g⁻¹ de los fármacos DI e IB respectivamente. Además, presentó una importante actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada con valores de eficiencia del 91 y 87 % en la degradación de los contaminantes DI e IB, respectivamente.

Los materiales híbridos TiO₂-TPA:BC-(S) y g-C₃N₄:BC presentan buenos resultados en criterios de estabilidad y reciclabilidad, lo que les otorga un gran potencial para ser empleados en procesos combinados (columnas de filtración-fotodegradación) para un tratamiento a flujo continuo, que permita el uso de mayores volúmenes de agua conteniendo los fármacos estudiados.

Este trabajo permitió desarrollar un procedimiento para evaluar y discriminar la capacidad de adsorción y degradación de fármacos en materiales híbridos fuertemente adsorbentes. Consiste en iniciar la irradiación del material después de realizar una preadsorción completa del contaminante. Posteriormente, se evalúa el contaminante que queda adsorbido sobre el sólido a través de lavados con solventes que permitan la mayor recuperación de las moléculas adsorbidas. De esta manera, podrá separarse de manera efectiva el efecto causado por la simple

adsorción del contaminante sobre el material poroso del verdadero efecto fotocatalítico que logra su oxidación y transformación química.

Recomendaciones generales y perspectivas.

Se espera realizar la identificación de fotoproductos de degradación de los compuestos farmacéuticos para determinar las posibles rutas de degradación y los ensayos pertinentes para determinar el potencial de tóxico de los productos presentes en el efluente obtenido por tratamiento fotocatalítico.

Como continuación del presente trabajo se evaluará en la siguiente fase del proyecto, influencia del pH inicial de la solución, variación de la dosis la material híbrido ($\text{TiO}_2\text{-TPA:BC}$) y tratamiento en flujo continuo, así como el uso de metodologías estadísticas de optimización.

Se plantea también a futuro estudiar el empleo de residuos lignocelulósicos provenientes de otras fuentes, su activación (con diferentes proporciones de agente activante) en la formación de EPFRs, evaluando finalmente su influencia en la fotodegradación sensibilizada de contaminantes. Por otro lado, dado que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puede prepararse a partir de diferentes precursores además de la urea (tiourea o melamina), resulta interesante investigar el uso de estos en la preparación de materiales híbridos.

Conclusiones generales

Mediante la activación química (con ácido fosfórico o hidróxido de sodio) de un precursor lignocelulósico (cascara de semilla de girasol) se sintetizaron carbones activados mesoporoso. La síntesis y evaluación se realizó siguiendo una metodología estadística robusta para el estudio del efecto e interacción de variables tales como la temperatura de carbonización y la relación de agente activante material precursor. Para los materiales obtenidos se evaluaron en su capacidad máxima de adsorción de dos fármacos antiinflamatorios tanto en agua destilada, como agua subterránea simulada y real. La evaluación permitió seleccionar el material activado con ácido fosfórico (calcinado a 544°C durante 1 h) como aquel que presentó las mejores características texturales y una variada presencia de grupos funcionales y presentó actividad fotoquímica importante capaz de modificar los contaminantes previamente adsorbidos.

El estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales híbridos mediante la preadsorción del contaminante, utilizando diferentes filtros de corte se irradió el sistema con diferentes longitudes de onda durante los tratamientos de degradación, lo que permitió evaluar el efecto de la interacción luz/semiconductor, luz/carbón y luz/material híbrido. La degradación fue más eficiente cuando los materiales se irradiaron a longitudes de onda mayores a los 260 nm (lampara sin filtro. La eficiencia de los materiales en la degradación de los fármacos disminuyó al utilizar las longitudes onda en el rango UV $\lambda > 320$ nm y las del rango visible $\lambda > 450$ nm. El carbón activado utilizado para preparar los materiales híbridos presentó una actividad fotoquímica intrínseca bajo iluminación $\lambda > 260$ nm, observándose una eficiencia de fotodegradación relativamente alta.

Los materiales híbridos basados en carbón activado como soporte de dos semiconductores, Titania modificada con ácido tungstofosfórico (TiO_2 -TPA) o el g- C_3N_4), demostraron un comportamiento efectivo en la degradación de los dos contaminantes estudiados en este trabajo combinando de manera sinérgica y efectiva tanto las propiedades de adsorción y fotosensibilizadoras del carbón activado como las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores utilizados. Por otro lado, estos materiales híbridos mostraron una importante estabilidad y capacidad de reuso. Por último, adicionalmente a las altas eficiencias de estos

materiales híbridos, es de destacar la estabilidad y capacidad de reuso mostradas por los mismos, lo que permite considerar como muy promisorio su empleo en sistemas de tratamiento en flujo continuo de soluciones contaminadas con fármacos.

7. Referencias

- Acuña, V. y Ginebreda, A. y Mor, J. R. y Petrovic, M. y Sabater, S. y Sumpter, J. y Barceló, D. (2015). Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. *Environment International*, 85, 327-333. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.023>
- Agüera, A. y Perez Estrada, L. A. y Ferrer, I. y Thurman, E. M. y Malato, S. y Fernandez-Alba, A. R. (2005). Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(7), 908-915. <https://doi.org/10.1002/jms.867>
- Agunbiade, F. O. y Moodley, B. (2014). Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(11), 7273-7291. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3926-z>
- Ahmad, M. A. y Rahman, N. K. (2011). Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.045>
- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. En *Journal of Environmental Management* (Vol. 190, pp. 274-282). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>
- Ajala, O. J. y Tijani, J. O. y Salau, R. B. y Abdulkareem, A. S. y Aremu, O. S. (2022). A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and remediation options. En *Results in Engineering* (Vol. 16). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100671>
- Alessandretti, I. y Rigueto, C. V. T. y Nazari, M. T. y Rosseto, M. y Dettmer, A. (2021). Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. En *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Número 6). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106743>
- Ali, A. y Chiang, Y. W. y Santos, R. M. (2022). X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/min12020205>
- Álvarez-Torrellas, S. y Muñoz, M. y Zazo, J. A. y Casas, J. A. y García, J. (2016). Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *Journal of Environmental Management*, 183, 294-305. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.077>
- Álvarez-Torrellas, S. y Rodríguez, A. y Ovejero, G. y García, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 283, 936-947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.023>
- Alvear-Daza, J. J. y Cánneva, A. y Donadelli, J. A. y Manrique-Holguín, M. y Rengifo-Herrera, J. A. y Pizzio, L. R. (2022). Removal of diclofenac and ibuprofen on mesoporous activated carbon from agro-industrial wastes prepared by optimized

- synthesis employing a central composite design. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vi. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02227-w>
- Alvear-Daza, J. J. y Pasquale, G. A. y Rengifo-Herrera, J. A. y Romanelli, G. P. y Pizzio, L. R. (2021). Mesoporous activated carbon from sunflower shells modified with sulfonic acid groups as solid acid catalyst for itaconic acid esterification. *Catalysis Today*, 372(December), 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.011>
- Anastopoulos, I. y Ighalo, J. O. y Adaobi Igwegbe, C. y Giannakoudakis, D. A. y Triantafyllidis, K. S. y Pashalidis, I. y Kalderis, D. (2021). Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water. En *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 342). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117540>
- Ania, C. O. y Raymundo-Piñero, E. (2019). Nanoporous carbons with tuned porosity. En *Green Energy and Technology* (Número Upr 3079). https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_5
- Antal, M. J. y Wade, S. R. y Nunoura, T. (2007). Biocarbon production from Hungarian sunflower shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2 SPEC. ISS.), 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.005>
- Antunes, M. y Esteves, V. I. y Guégan, R. y Crespo, J. S. y Fernandes, A. N. y Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
- Araujo, L. A. y Bezerra, C. O. y Cusioli, L. F. y Rodríguez, M. T. y Gomes, R. G. y Bergamasco, R. (2021). Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from Guazuma ulmifolia Lam. fruit via chemical and thermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106629>
- Asahi, R. y Morikawa, T. y Irie, H. y Ohwaki, T. (2014). Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. En *Chemical Reviews* (Vol. 114, Número 19, pp. 9824-9852). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr5000738>
- Asencios, Y. J. O. y Lourenço, V. S. y Carvalho, W. A. (2022). Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO₂. *Catalysis Today*, 388-389, 247-258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.064>
- Ashton, D. y Hilton, M. y Thomas, K. v. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 167-184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.062>
- Baccar, R. y Sarrà, M. y Bouzid, J. y Feki, M. y Blánquez, P. (2012a). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212(2012), 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>
- Baccar, R. y Sarrà, M. y Bouzid, J. y Feki, M. y Blánquez, P. (2012b). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>

- Bandosz, T. J. y Ania, C. O. (2018). Origin and Perspectives of the Photochemical Activity of Nanoporous Carbons. En *Advanced Science* (Vol. 5, Número 9). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/advs.201800293>
- Bandosz, T. J. y Policicchio, A. y Florent, M. y Poon, P. S. y Matos, J. (2019). TiO₂/S-doped carbons hybrids: Analysis of their interfacial and surface features. *Molecules*, 24(19). <https://doi.org/10.3390/molecules24193585>
- Batt, A. L. y Kim, S. y Aga, D. S. (2007). Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. *Chemosphere*, 68(3), 428-435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.008>
- Baysal, M. y Bilge, K. y Yılmaz, B. y Papila, M. y Yürüm, Y. (2018a). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1702-1713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.020>
- Baysal, M. y Bilge, K. y Yılmaz, B. y Papila, M. y Yürüm, Y. (2018b). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1702-1713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.020>
- Baytar, O. y Şahin, Ö. y Saka, C. (2018a). Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption. *Applied Thermal Engineering*, 138(March), 542-551. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.039>
- Baytar, O. y Şahin, Ö. y Saka, C. (2018b). Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption. *Applied Thermal Engineering*, 138, 542-551. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.039>
- Bedia, J. y Peñas-Garzón, M. y Gómez-Avilés, A. (2018). *A Review on Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water*. https://www.preprints.org/manuscript/201809.0336/download/final_file
- Bernhard, A. M. y Peitz, D. y Elsener, M. y Wokaun, A. y Kröcher, O. (2012). Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 129-137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.013>
- Bertrand, P. (2010). *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Fundamentals*.
- Bhadra, B. N. y Ahmed, I. y Kim, S. y Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 314, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>
- Bhadra, B. N. y Seo, P. W. y Jhung, S. H. (2016a). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301(April), 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
- Bhadra, B. N. y Seo, P. W. y Jhung, S. H. (2016b). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
- Bi, L. y Chen, Z. y Li, L. y Kang, J. y Zhao, S. y Wang, B. y Yan, P. y Li, Y. y Zhang, X. y Shen, J. (2021). Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in

- water by molecularly imprinted TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124759>
- Bijlsma, L. y Pitarch, E. y Fonseca, E. y Ibáñez, M. y Botero, A. M. y Claros, J. y Pastor, L. y Hernández, F. (2021). Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105548>
- Blanco, M. y Pizzio, L. (2011). Influence of the thermal treatment on the physicochemical properties and photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aqueous solutions with tungstophosphoric acid-modified mesoporous titania. *Applied Catalysis A: General*, 405(1-2), 69-78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.030>
- Boguta, P. y Sokołowska, Z. y Skic, K. (2017). Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids. *PLoS ONE*, 12(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0189653>
- Botero-Coy, A. M. y Martínez-Pachón, D. y Boix, C. y Rincón, R. J. y Castillo, N. y Arias-Marín, L. P. y Manrique-Losada, L. y Torres-Palma, R. y Moncayo-Lasso, A. y Hernández, F. (2018). 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater'. *Science of the Total Environment*, 642, 842-853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>
- Bourassi, M. y Kárászová, M. y Pasichnyk, M. y Zazpe, R. y Herciková, J. y Fíla, V. y Macak, J. M. y Gaálová, J. (2021). Removal of ibuprofen from water by different types membranes. *Polymers*, 13(23). <https://doi.org/10.3390/polym13234082>
- Buser, H.-R. y Müller, M. D. y Theobald, N. (1998). Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibrilic Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 32(1), 188-192. <https://doi.org/10.1021/es9705811>
- Cai, X. y Li, J. y Liu, Y. y Yan, Z. y Tan, X. y Liu, S. y Zeng, G. y Gu, Y. y Hu, X. y Jiang, L. (2018). Titanium dioxide-coated biochar composites as adsorptive and photocatalytic degradation materials for the removal of aqueous organic pollutants. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(3), 783-791. <https://doi.org/10.1002/jctb.5428>
- Caliman, F. A. y Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review. En *Clean - Soil, Air, Water* (Vol. 37, Números 4-5, pp. 277-303). <https://doi.org/10.1002/clen.200900038>
- Casoni, A. I. y Gutierrez, V. S. y Volpe, M. A. (2019). Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102893. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102893>
- Casoni, A. I. y Hoch, P. M. y Volpe, M. A. y Gutierrez, V. S. (2018). Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol. *Journal of Cleaner Production*, 178, 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.031>
- Casoni, A. I. y Mendioroz, P. y Volpe, M. A. y Gutierrez, V. S. (2020). Magnetic amendment material based on bio-char from edible oil industry waste. Its performance on aromatic pollutant removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103559>

- Castilla-Caballero, D. y Hernandez-Ramirez, A. y Vazquez-Rodriguez, S. y Colina-Márquez, J. y Machuca-Martínez, F. y Barraza-Burgos, J. y Roa-Espinosa, A. y Medina-Guerrero, A. y Gunasekaran, S. (2023). Effect of pyrolysis, impregnation, and calcination conditions on the physicochemical properties of TiO₂/Biochar composites intended for photocatalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110274. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110274>
- Chacón, F. J. y Cayuela, M. L. y Roig, A. y Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Understanding, measuring and tuning the electrochemical properties of biochar for environmental applications. En *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 16, Número 4, pp. 695-715). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9450-1>
- Challis, J. K. y Hanson, M. L. y Friesen, K. J. y Wong, C. S. (2014). A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: Defining our current understanding and identifying knowledge gaps. En *Environmental Sciences: Processes and Impacts* (Vol. 16, Número 4, pp. 672-696). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3em00615h>
- Chang, C. F. y Chen, T. Y. y Chin, C. J. M. y Kuo, Y. T. (2017). Enhanced electrochemical degradation of ibuprofen in aqueous solution by PtRu alloy catalyst. *Chemosphere*, 175, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.021>
- Chang, F. y Zhang, J. y Xie, Y. y Chen, J. y Li, C. y Wang, J. y Luo, J. y Deng, B. y Hu, X. (2014). Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C₃N₄-TiO₂ hybrids. *Applied Surface Science*, 311, 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111>
- Charola, S. y Patel, H. y Chandna, S. y Maiti, S. (2019). Optimization to prepare porous carbon from mustard husk using response surface methodology adopted with central composite design. *Journal of Cleaner Production*, 223, 969-979. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.169>
- Chen, M. y Chu, W. y Beiyuan, J. y Huang, Y. (2018). Enhancement of UV-assisted TiO₂ degradation of ibuprofen using Fenton hybrid process at circumneutral pH. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(4), 701-709. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63070-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63070-0)
- Chen, M. y He, F. y Hu, D. y Bao, C. y Huang, Q. (2020). Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr(VI) using biochar from directly treated jute (*Corchorus capsularis* L.) fibers by H₃PO₄. *Chemical Engineering Journal*, 381(July 2019), 122739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122739>
- Chen, X. y Peng, X. y Jiang, L. y Yuan, X. y Zhang, J. y Yu, H. (2020). Terephthalate acid decorated TiO₂ for visible light driven photocatalysis mediated via ligand-to-metal charge transfer (LMCT). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125188>
- Cheng, X. y Cheng, Q. y Deng, X. y Wang, P. y Liu, H. (2016a). A facile and novel strategy to synthesize reduced TiO₂ nanotubes photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *Chemosphere*, 144, 888-894. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.070>
- Cheng, X. y Cheng, Q. y Deng, X. y Wang, P. y Liu, H. (2016b). A facile and novel strategy to synthesize reduced TiO₂ nanotubes photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *Chemosphere*, 144, 888-894. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.070>

- Chu, G. y Zhao, J. y Huang, Y. y Zhou, D. y Liu, Y. y Wu, M. y Peng, H. y Zhao, Q. y Pan, B. y Steinberg, C. E. W. (2018). Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution*, 240, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>
- Dalto, F. y Kuźniarska-Biernacka, I. y Pereira, C. y Mesquita, E. y Soares, O. S. G. P. y Pereira, M. F. R. y Rosa, M. J. y Mestre, A. S. y Carvalho, A. P. y Freire, C. (2021). Solar light-induced methylene blue removal over TiO₂/AC composites and photocatalytic regeneration. *Nanomaterials*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/nano11113016>
- Davis, C. A. y Erickson, P. R. y McNeill, K. y Janssen, E. M. L. (2017). Environmental photochemistry of fenamate NSAIDs and their radical intermediates. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 19(5), 656-665. <https://doi.org/10.1039/c7em00079k>
- Deng, H. y Zhang, G. y Xu, X. y Tao, G. y Dai, J. (2010). Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.018>
- Deng, S. y Hu, B. y Chen, T. y Wang, B. y Huang, J. y Wang, Y. y Yu, G. (2015). Activated carbons prepared from peanut shell and sunflower seed shell for high CO₂ adsorption. *Adsorption*, 21(1-2), 125-133. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9655-y>
- Díez-Mato, E. y Cortezón-Tamarit, F. C. y Bogialli, S. y García-Fresnadillo, D. y Marazuela, M. D. (2014). Phototransformation of model micropollutants in water samples by photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161(1), 445-455. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.050>
- Donar, Y. O. y Bilge, S. y Sinağ, A. y Pliekhov, O. (2018). TiO₂/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*, 10(5), 1134-1139. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701405>
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Vol. 2, pp. 73-93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
- E, Z. y Liang, J. y Li, P. y Qiang, S. y Fan, Q. (2023). A Review on Photocatalytic Attribution and Process of Pyrolytic Biochar in Environment. *Water Research*, 120994. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120994>
- Ebele, A. J. y Abou-Elwafa Abdallah, M. y Harrad, S. (2017a). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. En *Emerging Contaminants* (Vol. 3, Número 1, pp. 1-16). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Ebele, A. J. y Abou-Elwafa Abdallah, M. y Harrad, S. (2017b). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. En *Emerging Contaminants* (Vol. 3, Número 1, pp. 1-16). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Electron Spectroscopy. (2019). En *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (pp. 1-18). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119417651.ch1>
- Elmouwahidi, A. y Bailón-García, E. y Pérez-Cadenas, A. F. y Maldonado-Hódar, F. J. y Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of

- olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219-228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>
- El-Sayed, S. A. y Mostafa, M. E. (2014). Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Conversion and Management*, 85, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>
- El-Sheikh, S. M. y Khedr, T. M. y Hakki, A. y Ismail, A. A. y Badawy, W. A. y Bahnemann, D. W. (2017). Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. *Separation and Purification Technology*, 173, 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>
- Enache, T. A. y Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.02.022>
- Engelhard, M. H. y Droubay, T. C. y Du, Y. (2017). X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. En J. C. Lindon, G. E. Tranter, & D. W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)* (Third Edition, pp. 716-724). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12102-X>
- Escobar Caicedo, A. M. y Rengifo-Herrera, J. A. y Florian, P. y Blanco, M. N. y Romanelli, G. P. y Pizzio, L. R. (2016). Valorization of biomass derivatives: Keggin heteropolyacids supported on titania as catalysts in the suitable synthesis of 2-phenoxyethyl-2-furoate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.024>
- F. Rouquerol, J. R. K. S. W. S. P. L. and G. M. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications Second edition*.
- Fan, S. y Wang, Y. y Wang, Z. y Tang, J. y Tang, J. y Li, X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601-611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>
- Fang, G. y Gao, J. y Liu, C. y Dionysiou, D. D. y Wang, Y. y Zhou, D. (2014). Key Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by Biochar: Implications to Organic Contaminant Degradation. *Environmental Science & Technology*, 48(3), 1902-1910. <https://doi.org/10.1021/es4048126>
- Fang, G. y Liu, C. y Wang, Y. y Dionysiou, D. D. y Zhou, D. (2017). Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 214, 34-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.036>
- Fang, G. y Zhu, C. y Dionysiou, D. D. y Gao, J. y Zhou, D. (2015). Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation. *Bioresource Technology*, 176, 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.032>
- Fang, T. H. y Nan, F. H. y Chin, T. S. y Feng, H. M. (2012). The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 64(7), 1435-1444. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.008>
- Fatta-Kassinos, D. y Kalavrouziotis, I. K. y Koukoulakis, P. H. y Vasquez, M. I. (2011). The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological

- environment. En *Science of the Total Environment* (Vol. 409, Número 19, pp. 3555-3563). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.036>
- Fazal, T. y Razzaq, A. y Javed, F. y Hafeez, A. y Rashid, N. y Amjad, U. S. y Ur Rehman, M. S. y Faisal, A. y Rehman, F. (2020). Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623>
- Feng, P. y Cui, K. y Hai, Z. y Wang, J. y Wang, L. (2023). Facile synthesis of activated carbon loaded g-C₃N₄ composite with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Diamond and Related Materials*, 136. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109921>
- Ferrari, B. y Mons, R. y Vollat, B. y Fraysse, B. y Paxéaus, N. y Giudice, R. lo y Pollio, A. y Garric, J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(5), 1344-1354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1897/03-246>
- Ferreira, A. P. (s. f.). Identification and quantification of ibuprofen in conventional wastewater treatment plants in Rio de Janeiro, Brazil, and their discharge to the aquatic environment TYPE (METHOD/APPROACH) Council for Innovative Research. *Peer Review Research Publishing System Journal: JOURNAL OF ADVANCES IN BIOLOGY*, 4(1). www.cirjab.com, www.cirworld.com
- Foo, K. Y. y Hameed, B. H. (2011a). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 102(20), 9794-9799. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.007>
- Foo, K. Y. y Hameed, B. H. (2011b). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 102(20), 9794-9799. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.007>
- Foo, K. Y. y Hameed, B. H. (2012). Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. *Bioresource Technology*, 112, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.178>
- França, D. B. y Trigueiro, P. y Silva Filho, E. C. y Fonseca, M. G. y Jaber, M. (2020). Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. *Chemosphere*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125109>
- Fu, Y. y Viraraghavan, T. (2002). Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. En *Advances in Environmental Research* (Vol. 7).
- Fuchs, V. M. y Soto, E. L. y Blanco, M. N. y Pizzio, L. R. (2008). Direct modification with tungstophosphoric acid of mesoporous titania synthesized by urea-templated sol-gel reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327(2), 403-411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.045>
- Fujimoto, A. y Yamada, Y. y Koinuma, M. y Sato, S. (2016). Origins of sp³C peaks in C1s X-ray Photoelectron Spectra of Carbon Materials. *Analytical Chemistry*, 88(12), 6110-6114. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01327>
- Gar Alalm, M. y Tawfik, A. y Ookawara, S. (2016a). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of

- pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1929-1937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>
- Gar Alalm, M. y Tawfik, A. y Ookawara, S. (2016b). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1929-1937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>
- Gibson, R. y Durán-Álvarez, J. C. y Estrada, K. L. y Chávez, A. y Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437-1445. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006>
- Gika, H. y Kaklamanos, G. y Manesiotis, P. y Theodoridis, G. (2015). Chromatography: High-Performance Liquid Chromatography. En *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 93-99). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00159-8>
- Girgis, B. S. y Soliman, A. M. y Fathy, N. A. (2011). Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 518-525. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.044>
- Goldstein, J. I. y Newbury, D. y Joy, D. y Lyman, C. y Echlin, P. y Lifshin, E. y Sawyer, D. A. y Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- Gomez, S. y Marchena, C. L. y Pizzio, L. y Pierella, L. (2013). Preparation and characterization of TiO₂/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 258-259, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.030>
- Grela, M. A. y Coronel, M. E. J. y Colussi, A. J. (1996). Quantitative spin-trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implications for the mechanism of photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry*, 100(42), 16940-16946. <https://doi.org/10.1021/jp953562r>
- Gu, Y. y Yperman, J. y Carleer, R. y D'Haen, J. y Maggen, J. y Vanderheyden, S. y Vanreppelen, K. y Garcia, R. M. (2019). Adsorption and photocatalytic removal of Ibuprofen by activated carbon impregnated with TiO₂ by UV-Vis monitoring. *Chemosphere*, 217, 724-731. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.068>
- Guedidi, H. y Reinert, L. y Lévêque, J. M. y Soneda, Y. y Bellakhal, N. y Duclaux, L. (2013). The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 54, 432-443. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.059>
- Hamid, Y. y Liu, L. y Usman, M. y Naidu, R. y Haris, M. y Lin, Q. y Ulhassan, Z. y Hussain, M. I. y Yang, X. (2022). Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. En *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 437). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129337>
- Hansa, J. y Merzenich, H. y Cascant Ortolano, L. y Klug, S. J. y Blettner, M. y Gianicolo, E. (2023). Health risks of titanium dioxide (TiO₂) dust exposure in occupational settings – A scoping review. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 252, 114212. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2023.114212>
- Henríquez, A. y Romero, R. y Cornejo-Ponce, L. y Salazar, C. y Díaz, J. y Melín, V. y Mansilla, H. D. y Pecchi, G. y Contreras, D. (2022). Selective Oxofunctionalization of

- Cyclohexane and Benzyl Alcohol over BiOI/TiO₂ Heterojunction. *Catalysts*, 12(3).
<https://doi.org/10.3390/catal12030318>
- Hosseinzaei, B. y Hadianfard, M. J. y Ruiz-Rosas, R. y Rosas, J. M. y Rodríguez-Mirasol, J. y Cordero, T. (2022). Effect of heating rate and H₃PO₄ as catalyst on the pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105724>
- Huppert, N. y Würtele, M. y Hahn, H. H. (1998). Determination of the plasticizer N-butylbenzenesulfonamide and the pharmaceutical Ibuprofen in wastewater using solid phase microextraction (SPME). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 362(6), 529-536. <https://doi.org/10.1007/s002160051119>
- Inocêncio, S. y Cordeiro, T. y Matos, I. y Danède, F. y Sotomayor, J. C. y Fonseca, I. M. y Correia, N. T. y Corvo, M. C. y Dionísio, M. (2021). Ibuprofen incorporated into unmodified and modified mesoporous silica: From matrix synthesis to drug release. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110541>
- Inyang, M. y Dickenson, E. (2015). The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, 134, 232-240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072>
- Iovino, P. y Chianese, S. y Canzano, S. y Prisciandaro, M. y Musmarra, D. (2016). Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22), 22993-23004. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7339-0>
- Iqbal, J. y Mohamed Al Hajeri, B. y Shah, N. S. y Wilson, K. y Xavier, C. y Shaalan, J. y Al-Taani, A. A. y Howari, F. y Nazzal, Y. (2022). Preparation of H₃PO₄ modified Sidr biochar for the enhanced removal of ciprofloxacin from water. *International Journal of Phytoremediation*, 24(12), 1231-1242.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2021.2025038>
- Islam, M. A. y Ahmed, M. J. y Khanday, W. A. y Asif, M. y Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management*, 203, 237-244.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>
- Islam, M. A. y Tan, I. A. W. y Benhouria, A. y Asif, M. y Hameed, B. H. (2015). Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chemical Engineering Journal*, 270, 187-195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.058>
- Izquierdo, M. T. y Martínez de Yuso, A. y Rubio, B. y Pino, M. R. (2011). Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 1235-1244. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.016>
- Jiménez-Salcedo, M. y Monge, M. y Tena, M. T. (2019). Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂/UV and g-C₃N₄/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, 215, 605-618.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.053>
- Jodeh, S. y Abdelwahab, F. y Jaradat, N. y Warad, I. y Jodeh, W. (2016). Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated

- carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.11.002>
- Juang, R. S. y Wu, F. C. y Tseng, R. L. (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201(1-3), 191-199. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01004-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01004-4)
- Kanakaraju, D. y Glass, B. D. y Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. En *Journal of Environmental Management* (Vol. 219, pp. 189-207). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Kasprzyk-Hordern, B. y Dinsdale, R. M. y Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42(13), 3498-3518. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>
- Kathleen Miller, B. J. y Meek, J. (2006). *Helena Valley Ground Water: Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors (PPCPs), and Microbial Indicators of Fecal Contamination Montana Bureau of Mines and Geology Open-File Report 532*.
- Keen, O. S. y Thurman, E. M. y Ferrer, I. y Dotson, A. D. y Linden, K. G. (2013). Dimer formation during UV photolysis of diclofenac. *Chemosphere*, 93(9), 1948-1956. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.079>
- Khachatryan, L. y Berekati-Goudarzi, M. y Asatryan, R. y Ozarowski, A. y Boldor, D. y Lomnicki, S. M. y Cormier, S. A. (2022). Metal-Free Biomass-Derived Environmentally Persistent Free Radicals (Bio-EPFRs) from Lignin Pyrolysis. *ACS Omega*, 7(34), 30241-30249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03381>
- Khan, N. A. y Hasan, Z. y Min, K. S. y Paek, S. M. y Jhung, S. H. (2013). Facile introduction of Cu⁺ on activated carbon at ambient conditions and adsorption of benzothiophene over Cu⁺/activated carbon. *Fuel Processing Technology*, 116, 265-270. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.003>
- Khasawneh, O. F. S. y Palaniandy, P. (2021). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. En *Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 150, pp. 532-556). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>
- Khataee, A. y Kayan, B. y Gholami, P. y Kalderis, D. y Akay, S. (2017). Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO₂-biochar nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 120-128. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.018>
- Kim, J. R. y Kan, E. (2016). Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, 180, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>
- Kim, J. S. y Lee, Y. Y. y Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- Kim, J.-W. y Jang, H.-S. y Kim, J.-G. y Ishibashi, H. y Hirano, M. y Nasu, K. y Ichikawa, N. y Takao, Y. y Shinohara, R. y Arizono, K. (2009). Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea. En *Journal of Health Science* (Vol. 55, Número 2).

- Kozinska, A. y Oles, T. y Sarna, T. (2012). Photoactivation and detection of photoexcited molecules and photochemical products. En *Israel Journal of Chemistry* (Vol. 52, Números 8-9, pp. 745-756). <https://doi.org/10.1002/ijch.201200019>
- Kumar, A. y Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, 6, 651-658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>
- Kundu, A. y sen Gupta, B. y Hashim, M. A. y Redzwan, G. (2015). Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. *Journal of Cleaner Production*, 105, 420-427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.093>
- Lara-Pérez, C. y Leyva, E. y Zermeño, B. y Osorio, I. y Montalvo, C. y Moctezuma, E. (2020). Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, 79(11). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
- Larasati, A. y Fowler, G. D. y Graham, N. J. D. (2020). Chemical regeneration of granular activated carbon: Preliminary evaluation of alternative regenerant solutions. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(8), 2043-2056. <https://doi.org/10.1039/d0ew00328j>
- Larasati, A. y Fowler, G. D. y Graham, N. J. D. (2021). Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. En *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Número 4). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>
- Larkin, P. (2011). Chapter 3 - Instrumentation and Sampling Methods. En P. Larkin (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 27-54). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10003-5>
- Larous, S. y Meniai, A. H. (2016a). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10380-10390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>
- Larous, S. y Meniai, A. H. (2016b). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10380-10390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>
- Li, F. H. y Yao, K. y Lv, W. Y. y Liu, G. G. y Chen, P. y Huang, H. P. y Kang, Y. P. (2015). Photodegradation of ibuprofen under UV-VIS irradiation: Mechanism and toxicity of photolysis products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(4), 479-483. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1494-8>
- Li, Q. y Wu, P. y Xie, R. y Shang, J. K. (2010). Enhanced photocatalytic disinfection of microorganisms by transition-metal-ion-modification of nitrogen-doped titanium oxide. *Journal of Materials Research*, 25(1), 167-176. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0005>
- Li, X. y Xing, W. y Zhuo, S. y Zhou, J. y Li, F. y Qiao, S. Z. y Lu, G. Q. (2011). Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresource Technology*, 102(2), 1118-1123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
- Li, Y. y Gu, M. y Zhang, X. y Fan, J. y Lv, K. y Carabineiro, S. A. C. y Dong, F. (2020). 2D g-C₃N₄ for advancement of photo-generated carrier dynamics: Status and challenges. En *Materials Today* (Vol. 41, pp. 270-303). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.004>

- Lin, W. C. y Chen, H. C. y Ding, W. H. (2005). Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1065(2), 279-285. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.081>
- Liou, T. H. (2010a). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 129-142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- Liou, T. H. (2010b). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 129-142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- Lisowski, P. y Colmenares, J. C. y Mašek, O. y Lisowski, W. y Lisovytskiy, D. y Grzonka, J. y Kurzydłowski, K. (2018). Design and Fabrication of TiO₂/Lignocellulosic Carbon Materials: Relevance of Low-temperature Sonocrystallization to Photocatalysts Performance. *ChemCatChem*, 10(16), 3469-3480. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800604>
- Lisowski, P. y Colmenares, J. C. y Mašek, O. y Lisowski, W. y Lisovytskiy, D. y Kamińska, A. y Łomot, D. y Lisowski, P. y Mašek, O. y Kamińska, A. y Łomot, D. (2017). Dual functionality of TiO₂/biochar hybrid materials: photocatalytic phenol degradation in liquid phase and selective oxidation of methanol in gas phase. *Dual functionality of TiO₂/biochar hybrid materials: photocatalytic phenol degradation in liquid phase and selective oxidation of methanol in gas phase*. <http://pubs.acs.org>
- Liu, Y. y Li, X. y Sun, Y. y Yang, R. y Lee, Y. y Ahn, J. H. (2021a). Macro-microporous carbon with a three-dimensional channel skeleton derived from waste sunflower seed shells for sustainable room-temperature sodium sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157316>
- Liu, Y. y Li, X. y Sun, Y. y Yang, R. y Lee, Y. y Ahn, J. H. (2021b). Macro-microporous carbon with a three-dimensional channel skeleton derived from waste sunflower seed shells for sustainable room-temperature sodium sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157316>
- Liu, Y. y Wang, S. y Wu, Y. y Chen, H. y Shi, Y. y Liu, M. y Dong, W. (2019). Degradation of ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems. *Chemical Engineering Journal*, 356, 799-810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.002>
- Lonappan, L. y Rouissi, T. y Kaur Brar, S. y Verma, M. y Surampalli, R. Y. (2018). An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 249, 386-394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.039>
- Lu, L. y Shan, R. y Shi, Y. y Wang, S. y Yuan, H. (2019). A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. *Chemosphere*, 222, 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.132>
- Lu, P. J. y Lin, H. C. y Yu, W. Te y Chern, J. M. (2011). Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>
- Luo, S. y Wei, Z. y Spinney, R. y Zhang, Z. y Dionysiou, D. D. y Gao, L. y Chai, L. y Wang, D. y Xiao, R. (2018). UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen:

- An experimental and modelling study. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.019>
- Ma, R. y Wang, B. y Lu, S. y Zhang, Y. y Yin, L. y Huang, J. y Deng, S. y Wang, Y. y Yu, G. (2016). Characterization of pharmaceutically active compounds in Dongting Lake, China: Occurrence, chiral profiling and environmental risk. *Science of the Total Environment*, 557-558, 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.053>
- Ma, R. y Wang, X. y Huang, J. y Song, J. y Zhang, J. y Wang, X. (2017). Photocatalytic degradation of salicylic acid with magnetic activated carbon-supported F-N codoped TiO₂ under visible light. *Vacuum*, 141, 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.003>
- Mahmoud, D. K. y Salleh, M. A. M. y Karim, W. A. W. A. y Idris, A. y Abidin, Z. Z. (2012). Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 449-457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.116>
- Majumder, A. y Gupta, A. K. y Ghosal, P. S. y Varma, M. (2021). A review on hospital wastewater treatment: A special emphasis on occurrence and removal of pharmaceutically active compounds, resistant microorganisms, and SARS-CoV-2. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104812>
- Makula, P. y Pacia, M. y Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. En *Journal of Physical Chemistry Letters* (Vol. 9, Número 23, pp. 6814-6817). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Malaj, E. y von der Ohe, P. C. y Grote, M. y Kühne, R. y Mondy, C. P. y Usseglio-Polatera, P. y Brack, W. y Schäfer, R. B. (2014). Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(26), 9549-9554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>
- Malhotra, M. y Suresh, S. y Garg, A. (2018). Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32210-32220. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3148-y>
- Mamba, G. y Mishra, A. K. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. En *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 198, pp. 347-377). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>
- Manmai, N. y Unpaprom, Y. y Ramaraj, R. (2020). Bioethanol production from sunflower stalk: application of chemical and biological pretreatments by response surface methodology (RSM). *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00602-7>
- Mansouri, H. y Carmona, R. J. y Gomis-Berenguer, A. y Souissi-Najar, S. y Ouederni, A. y Ania, C. O. (2015). Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>
- Matongo, S. y Birungi, G. y Moodley, B. y Ndungu, P. (2015). Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere*, 134, 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.093>

- Meijide, J. y Lama, G. y Pazos, M. y Sanromán, M. A. y Dunlop, P. S. M. (2022). Ultraviolet-based heterogeneous advanced oxidation processes as technologies to remove pharmaceuticals from wastewater: An overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107630>
- Méndez-Arriaga, F. y Maldonado, M. I. y Gimenez, J. y Esplugas, S. y Malato, S. (2009). Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today*, 144(1-2), 112-116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.028>
- Mestre, A. S. y Hesse, F. y Freire, C. y Ania, C. O. y Carvalho, A. P. (2019a). Chemically activated high grade nanoporous carbons from low density renewable biomass (Agave sisalana) for the removal of pharmaceuticals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 681-693. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.081>
- Mestre, A. S. y Hesse, F. y Freire, C. y Ania, C. O. y Carvalho, A. P. (2019b). Chemically activated high grade nanoporous carbons from low density renewable biomass (Agave sisalana) for the removal of pharmaceuticals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 681-693. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.081>
- Mestre, A. S. y Pires, J. y Nogueira, J. M. F. y Parra, J. B. y Carvalho, A. P. y Ania, C. O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100(5), 1720-1726. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>
- Metcalfe, C. D. y Miao, X. S. y Koenig, B. G. y Struger, J. (2003). Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12), 2881-2889. <https://doi.org/10.1897/02-627>
- Miarov, O. y Tal, A. y Avisar, D. (2020). A critical evaluation of comparative regulatory strategies for monitoring pharmaceuticals in recycled wastewater. *Journal of Environmental Management*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109794>
- Mirabella, F. M. (1998). *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*. Wiley.
- Mistar, E. M. y Alfatah, T. y Supardan, M. D. (2020). Synthesis and characterization of activated carbon from *Bambusa vulgaris striata* using two-step KOH activation. *Journal of Materials Research and Technology*, x x. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.041>
- Mohamed, H. H. y Bahnemann, D. W. (2012). The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 91-104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.045>
- Mohan, D. y Abhishek, K. y Sarswat, A. y Patel, M. y Singh, P. y Pittman, C. U. (2018). Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration-a sustainable solution to crop-residue burning in India. *RSC Advances*, 8(1), 508-520. <https://doi.org/10.1039/c7ra10353k>
- Mondal, S. y Aikat, K. y Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified *Parthenium hysterophorus* derived biochar: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. *Ecological Engineering*, 92, 158-172. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.022>
- Mondal, S. y Bobde, K. y Aikat, K. y Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*, 182, 581-594. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>

- Montoya, H. V., & Petriciolet, B. A. (Eds.). (2012). *Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon. - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. InTech.
- Moralı, U. y Demiral, H. y Şensöz, S. (2018). Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. *Journal of Cleaner Production*, 189, 602-611. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.084>
- Moral-Rodríguez, A. I. y Leyva-Ramos, R. y Ania, C. O. y Ocampo-Pérez, R. y Isaacs-Páez, E. D. y Carrales-Alvarado, D. H. y Parra, J. B. (2019). Tailoring the textural properties of an activated carbon for enhancing its adsorption capacity towards diclofenac from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(6), 6141-6152. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3991-x>
- Moreno-Valencia, E. I. y Paredes-Carrera, S. P. y Sánchez-Ochoa, J. C. y Flores-Valle, S. O. y Avendano-Gómez, J. R. (2017). Diclofenac degradation by heterogeneous photocatalysis with Fe₃O₄/TiO₂/activated carbon fiber composite synthesized by ultrasound irradiation. *Materials Research Express*, 4(11). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa981f>
- Mumtaz, N. y Javaid, A. y Imran, M. y Latif, S. y Hussain, N. y Nawaz, S. y Bilal, M. (2022). Nanoengineered metal-organic framework for adsorptive and photocatalytic mitigation of pharmaceuticals and pesticide from wastewater. *Environmental Pollution*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119690>
- Nam, S. W. y Choi, D. J. y Kim, S. K. y Her, N. y Zoh, K. D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>
- Nasrullah, A. y Saad, B. y Bhat, A. H. y Khan, A. S. y Danish, M. y Isa, M. H. y Naeem, A. (2019). Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1190-1200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>
- Nishimiya, K. (1998). Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Wood Science*, 44(1), 56-61. <https://doi.org/10.1007/BF00521875>
- Nölte, J. (2021). *ICP emission spectrometry : a practical guide*.
- Ochiai, T. y Fujishima, A. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. En *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 13, Número 4, pp. 247-262). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
- Ochoa Rodríguez, P. A. y Casuscelli, S. G. y Elías, V. R. y Eimer, G. A. (2021). LED visible-light activated mesoporous TiO₂: A better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. *Catalysis Today*, 372, 198-210. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.015>
- Oguntimein, G. B. (2015). Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2647-2661. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.028>

- Olatunde, J. O. y Chimezie, A. y Tolulope, B. y Aminat, T. T. (2014). Determination of pharmaceutical compounds in surface and underground water by solid phase extraction-liquid chromatography. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 6(3), 20-26. <https://doi.org/10.5897/jece2013.0312>
- Olufemi Oluwole, A. y Khoza, P. y Olatunji, O. S. (2022). Synthesis and characterization of g-C₃N₄ doped with activated carbon (AC) prepared from grape leaf litters for the photocatalytic degradation of enrofloxacin in aqueous systems. *ChemistrySelect*, 7(45). <https://doi.org/10.1002/slct.202203601>
- Oscar Alberto Quattrocchi, S. A. de A. R. F. L. (1992). *Introduccion a la HPLC, Aplicacion y Practica*. <https://www.researchgate.net/publication/315771927>
- O'Shea, K. E. y Pernas, E. y Saiers, J. (1999). Influence of mineralization products on the coagulation of TiO₂ photocatalyst. *Langmuir*, 15(6), 2071-2076. <https://doi.org/10.1021/la9806808>
- Packer, J. L. y Werner, J. J. y Latch, D. E. y McNeill, K. y Arnold, W. A. (2003). Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences*, 65(4), 342-351. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0671-8>
- Pal, A. y Gin, K. Y. H. y Lin, A. Y. C. y Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. En *Science of the Total Environment* (Vol. 408, Número 24, pp. 6062-6069). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Pang, Y. L. y Lim, S. y Kuok, R. y Lee, L. (2020). Enhancement of sonocatalytic degradation of organic dye by using titanium dioxide (TiO₂)/activated carbon (AC) derived from oil palm empty fruit bunch. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 34638-34652. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05373-x>
- Panicker, C. Y. y Varghese, H. T. y Philip, D. y Nogueira, H. I. S. (2006). FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of pyridine-3-sulfonic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3), 744-747. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.048>
- Pareek, S. y Quamara, J. K. (2018). Dielectric and optical properties of graphitic carbon nitride-titanium dioxide nanocomposite with enhanced charge separation. *Journal of Materials Science*, 53(1), 604-612. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1506-7>
- Patel, M. y Kumar, R. y Kishor, K. y Mlsna, T. y Pittman, C. U. y Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. En *Chemical Reviews* (Vol. 119, Número 6, pp. 3510-3673). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Peng, X. y Yu, Y. y Tang, C. y Tan, J. y Huang, Q. y Wang, Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, 397(1-3), 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059>
- Peñas-Garzón, M. y Gómez-Avilés, A. y Bedia, J. y Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2019). Effect of activating agent on the properties of TiO₂/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/ma12030378>
- Petrović, M. y Gonzalez, S. y Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)

- Pezoti, O. y Cazetta, A. L. y Bedin, K. C. y Souza, L. S. y Martins, A. C. y Silva, T. L. y Santos Júnior, O. O. y Visentainer, J. V. y Almeida, V. C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288, 778-788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.042>
- Phoon, B. L. y Ong, C. C. y Mohamed Saheed, M. S. y Show, P. L. y Chang, J. S. y Ling, T. C. y Lam, S. S. y Juan, J. C. (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961>
- Pi, L. y Jiang, R. y Zhou, W. y Zhu, H. y Xiao, W. y Wang, D. y Mao, X. (2015). G-C 3 N 4 Modified biochar as an adsorptive and photocatalytic material for decontamination of aqueous organic pollutants. *Applied Surface Science*, 358, 231-239. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.176>
- Ping Chen Jian; Kimio Isa. (1998). Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/ DTA/MS. *J. mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 46, 299-303.
- Ponomarev, N. y Sillanpää, M. (2019). Combined chemical-templated activation of hydrolytic lignin for producing porous carbon. *Industrial Crops and Products*, 135(February), 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.050>
- Prahas, D. y Kartika, Y. y Indraswati, N. y Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 32-42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
- Puziy, A. M. y Poddubnaya, O. I. y Martínez-Alonso, A. y Suárez-García, F. y Tascón, J. M. D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, 43(14), 2857-2868. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>
- Puziy, A. M. y Poddubnaya, O. I. y Socha, R. P. y Gurgul, J. y Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15), 2113-2123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>
- Qi, W. y Yang, W. y Xu, Q. y Xu, Z. y Wang, Q. y Liang, C. y Liu, S. y Ling, C. y Wang, Z. y Yuan, Z. (2020). Comprehensive Research on the Influence of Nonlignocellulosic Components on the Pyrolysis Behavior of Chinese Distiller's Grain. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(8), 3103-3113. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05848>
- Qiu, Z. y Sun, J. y Han, D. y Wei, F. y Mei, Q. y Wei, B. y Wang, X. y An, Z. y Bo, X. y Li, M. y Xie, J. y He, M. (2020). Ozonation of diclofenac in the aqueous solution: Mechanism, kinetics and ecotoxicity assessment. *Environmental Research*, 188. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109713>
- Rajisha, K. R. y Deepa, B. y Pothan, L. A. y Thomas, S. (2011). 9 - Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. En N. E. Zafeiropoulos (Ed.), *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance* (pp. 241-274). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857092281.2.241>
- Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery, C. M. A.-C. (2016). *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY - process and product optimization using designed experiments* (4th ed.). Wiley series in probability and statistics.
- Ren, X. y Guo, J. y Li, S. y Chang, J. (2020). Thermogravimetric analysis-fourier transform infrared spectroscopy study on the effect of extraction pretreatment on the pyrolysis

- properties of eucalyptus wood waste. *ACS Omega*, 5(36), 23364-23371. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03271>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Blanco, M. N. y Pizzio, L. R. (2011). Photocatalytic bleaching of aqueous malachite green solutions by UV-A and blue-light-illuminated TiO₂ spherical nanoparticles modified with tungstophosphoric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.034>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Blanco, M. N. y Pizzio, L. R. (2014). Visible light absorption of TiO₂ materials impregnated with tungstophosphoric acid ethanol-aqueous solution at different pH values. Evidence about the formation of a surface complex between Keggin anion and TiO₂ surfaces. *Materials Research Bulletin*, 49(1), 618-624. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.09.043>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Blanco, M. y Wist, J. y Florian, P. y Pizzio, L. R. (2016a). TiO₂ modified with polyoxotungstates should induce visible-light absorption and high photocatalytic activity through the formation of surface complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.033>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Blanco, M. y Wist, J. y Florian, P. y Pizzio, L. R. (2016b). TiO₂ modified with polyoxotungstates should induce visible-light absorption and high photocatalytic activity through the formation of surface complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.033>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Blanco, M. y Wist, J. y Florian, P. y Pizzio, L. R. (2016c). TiO₂ modified with polyoxotungstates should induce visible-light absorption and high photocatalytic activity through the formation of surface complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 99-109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.033>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Osorio-Vargas, P. y Pulgarin, C. (2022a). A critical review on N-modified TiO₂ limits to treat chemical and biological contaminants in water. Evidence that enhanced visible light absorption does not lead to higher degradation rates under whole solar light. En *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 425). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127979>
- Rengifo-Herrera, J. A. y Osorio-Vargas, P. y Pulgarin, C. (2022b). A critical review on N-modified TiO₂ limits to treat chemical and biological contaminants in water. Evidence that enhanced visible light absorption does not lead to higher degradation rates under whole solar light. En *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 425). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127979>
- Richardson, S. D. y Ternes, T. A. (2014). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. En *Analytical Chemistry* (Vol. 86, Número 6, pp. 2813-2848). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>
- Richardson, S. D. y Ternes, T. A. (2018). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. En *Analytical Chemistry* (Vol. 90, Número 1, pp. 398-428). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>
- Rizzo, L. y Malato, S. y Antakyali, D. y Beretsou, V. G. y Đolić, M. B. y Gernjak, W. y Heath, E. y Ivancev-Tumbas, I. y Karaolia, P. y Lado Ribeiro, A. R. y Mascolo, G. y McArdell, C. S. y Schaar, H. y Silva, A. M. T. y Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. En *Science of the Total Environment* (Vol. 655, pp. 986-1008). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Ruan, X. y Sun, Y. y Du, W. y Tang, Y. y Liu, Q. y Zhang, Z. y Doherty, W. y Frost, R. L. y Qian, G. y Tsang, D. C. W. (2019). Formation, characteristics, and applications of

- environmentally persistent free radicals in biochars: A review. En *Bioresource Technology* (Vol. 281, pp. 457-468). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.105>
- Sahoo, P. y Barman, J. K. (2012). ANN modelling of fractal dimension in machining. *Mechatronics and Manufacturing Engineering: Research and Development*, 159-226.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-150-5.50005-4>
- Saifullah y Dahlawi, S. y Naeem, A. y Rengel, Z. y Naidu, R. (2018). Biochar application for the remediation of salt-affected soils: Challenges and opportunities. En *Science of the Total Environment* (Vol. 625, pp. 320-335). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.257>
- Salgado, R. y Noronha, J. P. y Oehmen, A. y Carvalho, G. y Reis, M. A. M. (2010). Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. *Water Science and Technology*, 62(12), 2862-2871. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.985>
- Salmoria, G. V. y Sibilia, F. y Henschel, V. G. y Fare, S. y Tanzi, M. C. (2017). Structure and properties of polycaprolactone/ibuprofen rods prepared by melt extrusion for implantable drug delivery. *Polymer Bulletin*, 74(12), 4973-4987.
<https://doi.org/10.1007/s00289-017-1999-x>
- Samal, K. y Mahapatra, S. y Hibzur Ali, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Saucier, C. y Adebayo, M. A. y Lima, E. C. y Cataluña, R. y Thue, P. S. y Prola, L. D. T. y Puchana-Rosero, M. J. y Machado, F. M. y Pavan, F. A. y Dotto, G. L. (2015). Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>
- Schaber, P. M. y Colson, J. y Higgins, S. y Thielen, D. y Anspach, B. y Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424(1-2), 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>
- Selvaraju, G. y Bakar, N. K. A. (2017). Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *Journal of Cleaner Production*, 141, 989-999. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.056>
- Serpone, N. y Emeline, A. V. (2012). Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. En *Journal of Physical Chemistry Letters* (Vol. 3, Número 5, pp. 673-677). <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
- Sharif, S. y Muneer, S. y Wang, T. y Izake, E. L. y Islam, N. (2023). Robust Wet Milling Technique for Producing Micronized Ibuprofen Particles with Improved Solubility and Dissolution. *AAPS PharmSciTech*, 24(1). <https://doi.org/10.1208/s12249-022-02480-w>
- Shin, J. y Kwak, J. y Kim, S. y Son, C. y Lee, Y. G. y Baek, S. y Park, Y. y Chae, K. J. y Yang, E. y Chon, K. (2022). Facilitated physisorption of ibuprofen on waste coffee residue biochars through simultaneous magnetization and activation in groundwater and lake water: Adsorption mechanisms and reusability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107914>
- Shin, J. y Kwak, J. y Lee, Y. G. y Kim, S. y Son, C. y Cho, K. H. y Lee, S. H. y Park, Y. y Ren, X. y Chon, K. (2021). Changes in adsorption mechanisms of radioactive barium, cobalt, and strontium ions using spent coffee waste biochars via alkaline chemical

- activation: Enrichment effects of O-containing functional groups. *Environmental Research*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111346>
- Show, S. y Karmakar, B. y Halder, G. (2022a). Sorptive uptake of anti-inflammatory drug ibuprofen by waste biomass-derived biochar: experimental and statistical analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(9), 3955-3973. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00922-8>
- Show, S. y Karmakar, B. y Halder, G. (2022b). Sorptive uptake of anti-inflammatory drug ibuprofen by waste biomass-derived biochar: experimental and statistical analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(9), 3955-3973. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00922-8>
- Shu, D. y Wu, J. y Gong, Y. y Li, S. y Hu, L. y Yang, Y. y He, C. (2014). BiOI-based photoactivated fuel cell using refractory organic compounds as substrates to generate electricity. *Catalysis Today*, 224, 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.017>
- Silva, A. y Coimbra, R. N. y Escapa, C. y Figueiredo, S. A. y Freitas, O. M. y Otero, M. (2020). Green microalgae *scenedesmus obliquus* utilization for the adsorptive removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water samples. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph17103707>
- Silvestri, S. y Gonçalves, M. G. y Da Silva Veiga, P. A. y Matos, T. T. D. S. y Peralta-Zamora, P. y Mangrich, A. S. (2019). TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102879>
- Silvestri, S. y Stefanello, N. y Sulkovski, A. A. y Foletto, E. L. (2020). Preparation of TiO₂ supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(10), 2723-2729. <https://doi.org/10.1002/jctb.6279>
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. En *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. www.elsevier.nl/locate/colsurfa
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Skocaj, M. y Filipic, M. y Petkovic, J. y Novak, S. (2011). Titanium dioxide in our everyday life; Is it safe? En *Radiology and Oncology* (Vol. 45, Número 4, pp. 227-247). Sciendo. <https://doi.org/10.2478/v10019-011-0037-0>
- Smith, E. y Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*.
- Smith, M. y Scudiero, L. y Espinal, J. y McEwen, J. S. y Garcia-Perez, M. (2016). Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations. En *Carbon* (Vol. 110). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.012>
- Song, C. y Chen, K. y Chen, M. y Jin, X. y Liu, G. y Du, X. y Chen, D. y Huang, Q. (2022). Sequential combined adsorption and solid-phase photocatalysis to remove aqueous organic pollutants by H₃PO₄-modified TiO₂ nanoparticles anchored on biochar. *Journal of Water Process Engineering*, 45(November 2021), 102467. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102467>

- Spagnoli, A. A. y Giannakoudakis, D. A. y Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 465-471. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>
- Stumpf, M. y Ternes, T. A. y Wilken, R.-D. y Rodrigues, S. V. y Baumann, W. y Brazií', B. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. En *The Science of the Total Environment* (Vol. 225).
- Sturini, M. y Speltini, A. y Maraschi, F. y Vinci, G. y Profumo, A. y Pretali, L. y Albiní, A. y Malavasi, L. (2017). g-C₃N₄-promoted degradation of ofloxacin antibiotic in natural waters under simulated sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4153-4161. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8156-1>
- Sumalinog, D. A. G. y Capareda, S. C. y de Luna, M. D. G. (2018). Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. *Journal of Environmental Management*, 210, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>
- Sun, L. y Wan, S. y Luo, W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 140, 406-413. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.116>
- Sun, Y. y Webley, P. A. (2010). Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 883-892. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.031>
- Szabó, R. K. y Megyeri, C. S. y Illés, E. y Gajda-Schranz, K. y Mazellier, P. y Dombi, A. (2011). Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere*, 84(11), 1658-1663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.012>
- Tang, X. y Jiang, Z. y Li, Z. y Gao, Z. y Bai, Y. y Zhao, S. y Feng, J. (2015). The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 464-473. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.031>
- Tao, W. y Zhang, P. y Li, H. y Yang, Q. y Oleszczuk, P. y Pan, B. (2022). Generation Mechanism of Persistent Free Radicals in Lignocellulose-Derived Biochar: Roles of Reducible Carbonyls. *Environmental Science & Technology*, 56(15), 10638-10645. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06997>
- Tao, Y. y Wu, C. Y. y Mazyck, D. W. (2006). Microwave-assisted preparation of TiO₂/activated carbon composite photocatalyst for removal of methanol in humid air streams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(14), 5110-5116. <https://doi.org/10.1021/ie0600341>
- tesis_miguel_angel_aguirre_pastor*. (s. f.).
- Thinakaran, N. y Baskaralingam, P. y Pulikesi, M. y Panneerselvam, P. y Sivanesan, S. (2008). Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 316-322. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.076>
- Torrellas, S. Á. y García Lovera, R. y Escalona, N. y Sepúlveda, C. y Sotelo, J. L. y García, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of

- emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 788-798. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>
- Tran, H. N. y You, S. J. y Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran, H. N. y You, S. J. y Hosseini-Bandegharai, A. y Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Trovó, A. G. y Nogueira, R. F. P. (2011). Diclofenac Abatement using Modified Solar Photo-Fenton Process with Ammonium Iron(III) Citrate. En *Article J. Braz. Chem. Soc* (Vol. 22, Número 6).
- Tyumina, E. A. y Bazhutin, G. A. y Cartagena Gómez, A. d. P. y Ivshina, I. B. (2020). Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs as Emerging Contaminants. En *Microbiology (Russian Federation)* (Vol. 89, Número 2, pp. 148-163). Pleiades Publishing. <https://doi.org/10.1134/S0026261720020125>
- Uchimiya, M. y Stone, A. T. (2006). Redox reactions between iron and quinones: Thermodynamic constraints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1388-1401. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.020>
- Valdés, M. E. y Amé, M. V. y Bistoni, M. de los A. y Wunderlin, D. A. (2014). Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suquía River basin (Córdoba, Argentina). *Science of the Total Environment*, 472, 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.124>
- van Wieren, E. M. y Seymour, M. D. y Peterson, J. W. (2012). Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown. *Science of the Total Environment*, 441, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.067>
- Varga, M. y Dobor, J. y Helenkár, A. y Jurecska, L. y Yao, J. y Záray, G. (2010). Investigation of acidic pharmaceuticals in river water and sediment by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 95(2), 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.010>
- Vargas, A. M. M. y Cazetta, A. L. y Kunita, M. H. y Silva, T. L. y Almeida, V. C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 722-730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>
- Veiga, P. A. da S. y Schultz, J. y Matos, T. T. da S. y Fornari, M. R. y Costa, T. G. y Meurer, L. y Mangrich, A. S. (2020a). Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104823>
- Veiga, P. A. da S. y Schultz, J. y Matos, T. T. da S. y Fornari, M. R. y Costa, T. G. y Meurer, L. y Mangrich, A. S. (2020b). Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104823>

- Velasco, L. F. y Maurino, V. y Laurenti, E. y Ania, C. (2013). Light-induced generation of radicals on semiconductor-free carbon photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 453, 310-315. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.033>
- Velasco, L. F. y Maurino, V. y Laurenti, E. y Fonseca, I. M. y Lima, J. C. y Ania, C. O. (2013). Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. *Applied Catalysis A: General*, 452, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.033>
- Vergili, I. (2013). Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *Journal of Environmental Management*, 127, 177-187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.036>
- Vogna, D. y Marotta, R. y Napolitano, A. y Andreozzi, R. y D'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 38(2), 414-422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.028>
- Wang, C. L. y Hwang, W. S. y Chu, H. L. y Lin, H. J. y Ko, H. H. y Wang, M. C. (2016). Kinetics of anatase transition to rutile TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. *Ceramics International*, 42(11), 13136-13143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.101>
- Wang, Z. y Huo, Y. y Fan, Y. y Wu, R. y Wu, H. y Wang, F. y Xu, X. (2018). Facile synthesis of carbon-rich g-C₃N₄ by copolymerization of urea and tetracyanoethylene for photocatalytic degradation of Orange II. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 358, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.036>
- Wang, Z. M. y Kanoh, H. y Kaneko, K. y Lu, G. Q. y Do, D. (2002). Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. *Carbon*, 40(8), 1231-1239. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00286-X)
- Wu, C. y Witter, J. D. y Spongberg, A. L. y Czajkowski, K. P. (2009). Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Research*, 43(14), 3407-3416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.014>
- Wu, P. y Xie, R. y Imlay, K. y Shang, J. K. (2010). Visible-light-induced bactericidal activity of titanium dioxide codoped with nitrogen and silver. *Environmental Science and Technology*, 44(18), 6992-6997. <https://doi.org/10.1021/es101343c>
- Wynne, A. M. (1987). *The thermal decomposition of urea: An undergraduate thermal analysis experiment*.
- Xia, P. y Cheng, B. y Jiang, J. y Tang, H. (2019). Localized π -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 487, 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.064>
- Yang, H. y Chen, P. y Chen, W. y Li, K. y Xia, M. y Xiao, H. y Chen, X. y Chen, Y. y Wang, X. y Chen, H. (2022). Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H₃PO₄ activation and NH₃ modification of biomass. *Fuel Processing Technology*, 230(January), 107215. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107215>
- Yang, H. y Yan, R. y Chen, H. y Lee, D. H. y Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- Yao, Y. y Chen, S. y Li, H. (2021). An Improved System to Evaluate Superoxide-Scavenging Effects of Bioflavonoids. *ChemistryOpen*, 10(4), 503-514. <https://doi.org/10.1002/open.202100013>
- Ying, X. y Kim, G. y Han, I. y Sheng, J. y Mei, Q. y Kim, Y. (2022). High Efficiency Regeneration Performance of Exhausted Activated Carbon by Superheated Steam and Comparison with Conventional Chemical Regeneration Method. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 26(5), 2058-2067. <https://doi.org/10.1007/s12205-022-1454-x>
- Yu, Y. y Huang, H. (2023a). Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 453). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139755>
- Yu, Y. y Huang, H. (2023b). Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 453). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139755>
- Yuan, J. y Wen, Y. y Dionysiou, D. D. y Sharma, V. K. y Ma, X. (2022). Biochar as a novel carbon-negative electron source and mediator: electron exchange capacity (EEC) and environmentally persistent free radicals (EPFRs): a review. *Chemical Engineering Journal*, 429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132313>
- Yuan, X. y Jiang, L. y Liang, J. y Pan, Y. y Zhang, J. y Wang, H. y Leng, L. y Wu, Z. y Guan, R. y Zeng, G. (2019). In-situ synthesis of 3D microsphere-like In₂S₃/InVO₄ heterojunction with efficient photocatalytic activity for tetracycline degradation under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 356, 371-381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.079>
- Zeng, H. y Zeng, H. y Zhang, H. y Shahab, A. y Zhang, K. y Lu, Y. y Nabi, I. y Naseem, F. y Ullah, H. (2021). Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar. *Journal of Cleaner Production*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124964>
- Zeng, J. y Yang, B. y Wang, X. y Li, Z. y Zhang, X. y Lei, L. (2015). Degradation of pharmaceutical contaminant ibuprofen in aqueous solution by cylindrical wetted-wall corona discharge. *Chemical Engineering Journal*, 267, 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.030>
- Zeng, T. y Zhang, X. y Wang, S. y Niu, H. y Cai, Y. (2015). Spatial Confinement of a Co₃O₄ Catalyst in Hollow Metal–Organic Frameworks as a Nanoreactor for Improved Degradation of Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2350-2357. <https://doi.org/10.1021/es505014z>
- Zhai, S. y Li, M. y Wang, D. y Zhang, L. y Yang, Y. y Fu, S. (2019). In situ loading metal oxide particles on bio-chars: Reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 220, 460-474. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.152>
- Zhang, H. y Wang, Z. y Li, R. y Guo, J. y Li, Y. y Zhu, J. y Xie, X. (2017). TiO₂ supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Chemosphere*, 185, 351-360. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.025>
- Zhang, H. Y. y Niu, H. J. y Wang, Y. M. y Wang, C. y Bai, X. D. y Wang, S. y Wang, W. (2015). A simple method to prepare carbon nanotubes from sunflower seed hulls and

- sago and their application in supercapacitor. *Pigment and Resin Technology*, 44(1), 7-12. <https://doi.org/10.1108/PRT-10-2013-0090>
- Zhang, S. y Dong, Y. y Yang, Z. y Yang, W. y Wu, J. y Dong, C. (2016). Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chemical Engineering Journal*, 304, 325-334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.087>
- Zhang, S. y Lu, X. (2018). Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. *Chemosphere*, 206, 777-783. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073>
- Zhang, S. y Zhang, Q. y Darisaw, S. y Ehie, O. y Wang, G. (2007). Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere*, 66(6), 1057-1069. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.067>
- Zhang, X. y Sarmah, A. K. y Bolan, N. S. y He, L. y Lin, X. y Che, L. y Tang, C. y Wang, H. (2016). Effect of aging process on adsorption of diethyl phthalate in soils amended with bamboo biochar. *Chemosphere*, 142, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.037>
- Zhang, Y. y Geißen, S. U. y Gal, C. (2008a). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhang, Y. y Geißen, S. U. y Gal, C. (2008b). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. En *Chemosphere* (Vol. 73, Número 8, pp. 1151-1161). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhang, Y. y Wang, B. y Cagnetta, G. y Duan, L. y Yang, J. y Deng, S. y Huang, J. y Wang, Y. y Yu, G. (2018). Typical pharmaceuticals in major WWTPs in Beijing, China: Occurrence, load pattern and calculation reliability. *Water Research*, 140, 291-300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.056>
- Zheng, M. y Li, X. y Li, L. y Yang, X. y He, Y. (2009). Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. *Bioresource Technology*, 100(21), 5140-5145. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.045>
- Zhou, J. y Broodbank, N. (2014). Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment. *Water Research*, 48(1), 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.026>
- Zhou, X. y Zhu, Y. y Niu, Q. y Zeng, G. y Lai, C. y Liu, S. y Huang, D. y Qin, L. y Liu, X. y Li, B. y Yi, H. y Fu, Y. y Li, L. y Zhang, M. y Zhou, C. y Liu, J. (2021). New notion of biochar: A review on the mechanism of biochar applications in advanced oxidation processes. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 416). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129027>
- Zhu, B. y Xia, P. y Ho, W. y Yu, J. (2015). Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 344, 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
- Zhu, Z. y Fan, W. y Liu, Z. y Yu, Y. y Dong, H. y Huo, P. y Yan, Y. (2018). Fabrication of the metal-free biochar-based graphitic carbon nitride for improved 2-Mercaptobenzothiazole degradation activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 358, 284-293. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.027>

- Ziegmann, M. y Frimmel, F. H. (2010). Photocatalytic degradation of clofibric acid, carbamazepine and iomeprol using conglomerated TiO₂ and activated carbon in aqueous suspension. *Water Science and Technology*, 61(1), 273-281. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.812>
- Zou, Z. y Tang, Y. y Jiang, C. y Zhang, J. (2015). Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 898-905. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.025>

8. ANEXO 1. Resultados Estadísticos Capítulo 3: Síntesis de Carbón activado

Tabla 8-1. Resumen del análisis de varianza (ANOVA) de la superficie de respuesta del modelo CCD para la síntesis de carbón activado mesoporoso.

Variable Respuesta	Agente activante H ₃ PO ₄			Agente activante NaOH		
	R ²	SE	P-Valor	R ²	SE	P-Valor
S _{BET}	0,95	36,38	0,021	0,94	20,98	0,260
V _{meso}	0,93	0,15	0,668	0,97	0,030	0,521
D _p	0,96	0,27	0,347	0,86	2,027	0,645
Q _{MB}	0,98	18,20	0,073	0,93	20,17	0,267

SE: Error Estandar

Tabla 8-2. Respuestas experimentales del CCD para la síntesis de carbón activado a partir de cáscara de semillas de girasol utilizando H₃PO₄ como agente activador.

Diseño Experimental			N ₂ adsorción-desorción			Máxima capacidad de adsorción
Run	Niveles		S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{meso} cm ³ g ⁻¹	D _p nm	Q _{MB} mg g ⁻¹
	Factor A	Factor B				
1	-α	0	1232	0.374	2,8	333,3
2	0	+α	1350	0.814	3,7	357,1
3	0	0	1324	0.811	4,5	416,6
4	+	-	1185	0.392	3,6	384,6
5	0	0	1280	0.801	4,4	400,0
6	-	+	1140	0.445	3,1	263,1
7	+α	0	1408	1.712	6,0	526,3
8	+	+	1511	1.333	5,4	476,1
9	-	-	1082	0.220	2,8	322,5
10	0	0	1286	0.721	4,4	400,0
11	0	-α	957	0.159	2,7	256,4
12	0	0	1335	0.730	4,1	399,1
Controles						
CSG	/	0	7	0.016	9,5	119,0
Norit CAG 1240	/	/	852	0.146	2,0	96,1

Tabla 8-3. Respuestas experimentales del CCD para la síntesis de carbón activado a partir de cáscara de semillas de girasol utilizando NaOH como agente activador.

Diseño Experimental			N ₂ adsorción-desorción			Máxima capacidad de adsorción
Run	Niveles		S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{meso} cm ³ g ⁻¹	D _p nm	Q _{MB} mg g ⁻¹
	Factor A	Factor B				
1	-α	0	74	0,096	9,8	210,0
2	0	+α	204	0,410	7,0	243,9
3	0	0	17	0,040	9,9	303,0
4	+	-	61	0,139	8,7	376,3
5	0	0	18	0,058	10,4	333,3
6	-	+	157	0,305	6,7	248,2
7	+α	0	136	0,285	5,9	250,0
8	+	+	135	0,403	5,4	225,0
9	-	-	59	0,126	12,8	348,6
10	0	0	18	0,062	10,7	312,0
11	0	-α	116	0,059	20,7	394,0
12	0	0	15	0,051	10,0	293,8
Controles						
CSG	/	0	7	0,016	9,5	119,0
Norit CAG 1240	/	/	852	0,146	2,0	96,3

Tabla 8-4. Respuestas experimentales de las condiciones teóricas del CCD para los agentes activadores H₃PO₄ y NaOH.

Experimental	N ₂ adsorción-desorción			Máxima capacidad de adsorción
Run	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{meso} cm ³ g ⁻¹	D _p nm	Q _{MB} mg g ⁻¹
AC-544-80 _H	1531	0,980	5,4	536,0
AC-300-40 _N	281	0,452	5,3	304,2

Tabla 8-5. Z- potencial del carbón activado comercial y de los materiales sintetizados en las mejores condiciones experimentales y óptimas del CCD.

Muestras	pH (PZC)
AC-544-80 _H	4,21
AC-450-78 _H	4,63
ACcom	5,40
AC-300-40 _N	6,58
AC-300-50 _N	7,14

Tabla 8-6. Propiedades fisicoquímicas de los adsorbatos diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno.

Compuesto	Log K _{ow}	pK _a	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Dimensión de la molécula (nm) ^a
DIC	4,51	4,15	318,1	0,97x0,96
IBU	3,79	4,91	206,2	1,32x0,72x0,77
MB	0,75	3,14	319,9	1,43x0,61x0,4

a: dimensiones de las moléculas evaluadas, (largo x ancho x espesor)

Tabla 8-7. Rendimiento del carbón activado derivado de SSS con diferentes métodos de activación

Agente activante	Contaminante	Capacidad de Adsorción Q _{max} (mg g ⁻¹)	Área específica de superficie S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Método de síntesis	Ref.
ZnCl ₂	MB	240	1511	Microwave-oven (400-600°C)	(Baytar et al., 2018a)
H ₃ PO ₄	MB	38	437	Pyrolysis (500°C)	(Girgis et al., 2011)
K ₂ CO ₃	MB	473	1411	Microwave-oven (400-600°C)	(Foo y Hameed, 2011a)
KOH	-	-	1660	Pyrolysis	(Liu et al.,

				(600°C)	2021a)
H ₃ PO ₄	MB;	546	1531	Muffle furnace (500-800°C)	This work
	DIC;	692			
	IBU	105			
NaOH	MB;	243	281	Muffle furnace (300-600°C)	This work
	DIC;	24			
	IBU	3			

Tabla 8-8. Constantes de isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno sobre CAs de cáscara de semilla de girasol a 25 °C.

Muestras	Langmuir				Freundlich			
	Q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	Δq (%)	n	K _F (mg L ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²	Δq (%)
Diclofenaco								
AC-544-80 _H	725,0	0,0017	0,98	8,22	1,04	1,08	0,99	10,06
AC-450-78 _H	614,2	0,0015	0,99	5,91	1,03	1,06	0,99	7,21
ACcom	46,3	0,025	0,99	0,13	1,48	1,62	0,90	1,43
AC-300-40 _N	27,3	0,054	0,96	7,65	1,77	1,53	0,60	4,98
AC-300-50 _N	15,3	0,056	0,98	1,08	1,88	1,18	0,92	0,36
Ibuprofeno								
AC-544-80 _H	217,3	0,0059	0,98	0,20	1,06	1,13	0,99	13,62
AC-450-78 _H	204,1	0,0053	0,98	1,42	1,07	1,09	0,98	6,97
ACcom	76,9	0,0145	0,99	2,81	1,48	2,21	0,96	6,51
AC-300-40 _N	5,4	0,044	0,96	0,33	6,14	1,97	0,82	0,98
AC-300-50 _N	6,1	0,003	0,98	1,27	1,02	0,025	0,95	0,87
MB								
AC-544-80 _H	755,6	0,0018	0,99	5,74	1,04	0,98	0,99	13,95
AC-450-78 _H	533,3	0,0012	0,99	6,02	1,07	1,19	0,99	7,76
ACcom	151,5	0,0066	0,98	1,34	0,92	0,103	0,95	1,28
AC-300-40 _N	390,6	0,0031	0,99	3,63	1,19	1,51	0,97	4,35
AC-300-50 _N	384,6	0,0026	0,99	0,49	1,23	1,52	0,96	4,40

Tabla 8-9. Parámetros cinéticos calculados para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno en AC-544-80H a 25 °C

Muestras	Ecuación Pseudo-primer orden				Ecuación Pseudo-segundo orden				Difusión intraparticula				Ecuación Elovich			
	Qeq (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq (%)	Qeq (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Δq (%)	K _{int} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²	Δq (%)	β (g mg ⁻¹)	σ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Δq (%)
DIC	97,65	0,006	0,78	12,8	90,91	0,011	0,99	9,41	4,27	24,3	0,75	1,11	17,34	6,49	0,90	18,8
IBU	91,64	0,003	0,60	18,3	66,67	0,015	0,99	8,65	2,55	27,5	0,67	1,60	9,22	14,59	0,89	6,78
MB	100,25	0,004	0,71	16,4	82,64	0,012	0,99	7,26	3,33	30,1	0,74	1,48	12,52	10,71	0,93	10,0

Tabla 8-10. Constantes de adsorción obtenidas con la isoterma de Temkin para diclofenaco, ibuprofeno y azul de metileno sobre CA de cáscara de semilla de girasol a 25 °C

Muestras	Temkin			
	RT/b	KT	R ²	Δq (%)
Diclofenaco				
AC-544-80 _H	108,07	0,081	0,70	2,0
AC-450-78 _H	98,07	0,085	0,74	1,89
ACcom	8,47	0,42	0,91	0,80
AC-300-40 _N	6,01	0,24	0,67	1,91
AC-300-50 _N	2,75	1,02	0,96	1,02
Ibuprofeno				
AC-544-80 _H	22,96	3,46	0,81	28,9
AC-450-78 _H	18,11	2,89	0,85	22,97
ACcom	12,43	0,24	0,93	0,10
AC-300-40 _N	0,60	9,92	0,87	0,92
AC-300-50 _N	1,26	0,062	0,98	3,11
MB				
AC-544-80 _H	157,76	0,029	0,94	3,44
AC-450-78 _H	173,82	0,022	0,98	6,94
ACcom	31,02	0,051	0,98	1,45
AC-300-40 _N	85,36	0,044	0,97	2,08
AC-300-50 _N	66,57	0,051	0,96	1,67

Tabla 8-11. Capacidad de adsorción por unidad de superficie (efecto de SBET sobre Q_{eq})

Muestras	U _{Norm}			
	Q _{eq}	S _{BET}	S _{BET} /S _{meso}	U _{Norm}
Diclofenaco				
AC-544-80 _H	692	1531	1,39	0,45
AC-450-78 _H	555	1408	1,22	0,39
ACcom	32	852	2,45	0,04
AC-300-40 _N	24	281	1,47	0,08
AC-300-50 _N	13	204	1,40	0,06
Ibuprofeno				
AC-544-80 _H	105	-		0,07
AC-450-78 _H	81	-		0,06

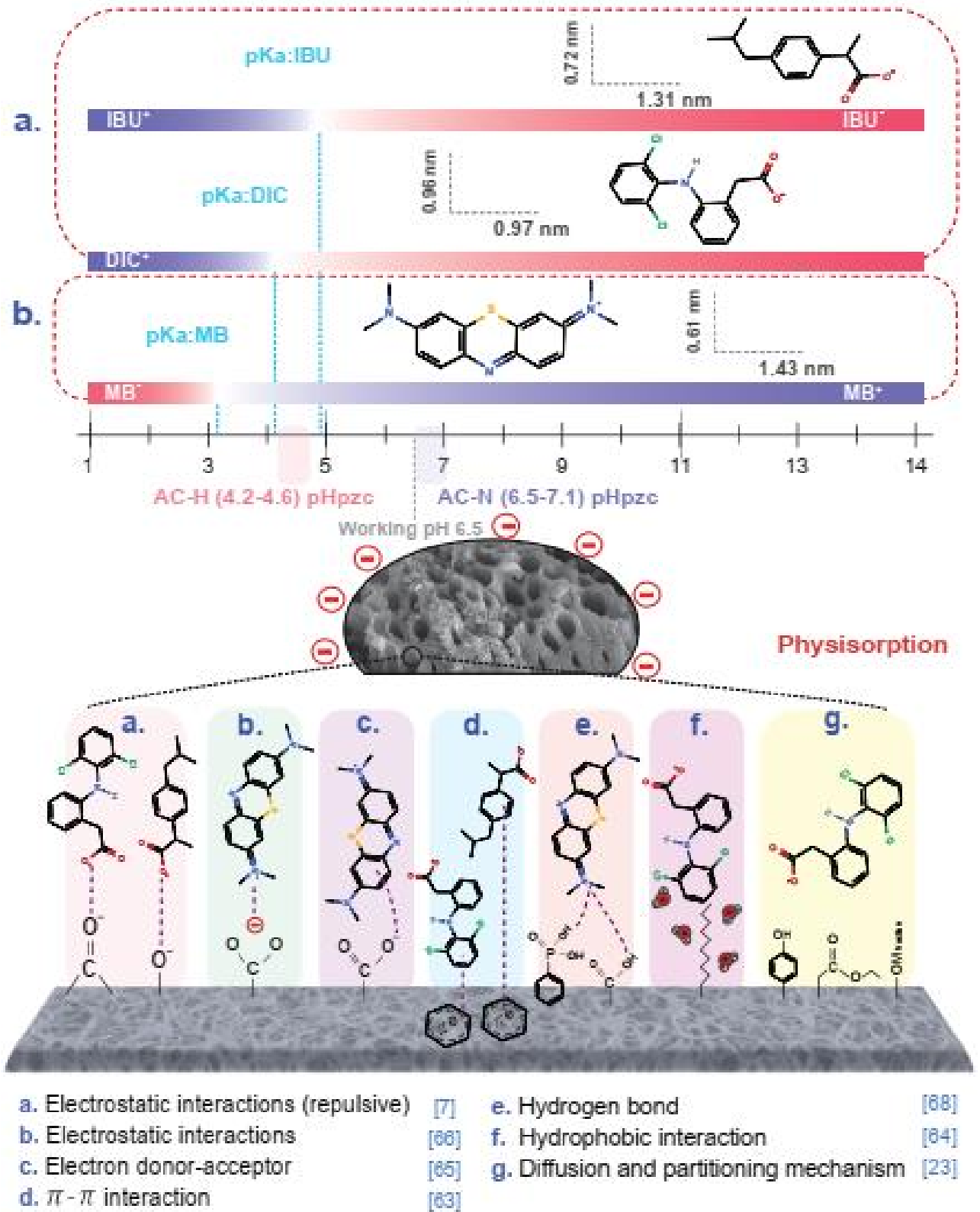
ACcom	43	-	0,05
AC-300-40 _N	3,8	-	0,01
AC-300-50 _N	4,2	-	0,02
MB			
AC-544-80 _H	546	-	0,36
AC-450-78 _H	526	-	0,37
ACcom	304	-	0,35
AC-300-40 _N	243	-	0,79
AC-300-50 _N	119	-	0,58

Tabla 8-12. Constante de adsorción de ibuprofeno, diclofenaco y azul de metileno obtenido a través de la aplicación de modelo de difusión interpartícula.

Muestras	Difusión Intrapartícula								
	K_{p1}	K_{p2}	K_{p3}	C_1	C_2	C_3	$(R_1)^2$	$(R_2)^2$	$(R_3)^2$
	$(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$								
DIC	13,9	6,8	1,2	20,1	19,6	67,9	0,98	0,86	0,91
IBU	10,3	3,2	0,8	6,7	32	49,6	0,84	0,82	0,85
MB	12,6	2,8	1,4	10,4	43,4	55,2	0,98	0,77	0,84

K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), es el parámetro de tasa de la etapa i.

C_i representa el efecto de la capa límite, lo que significa que cuanto mayor sea la intersección, mayor será la contribución de la sorción superficial en el paso de control de la velocidad.



Esquema 3-1. Mecanismos de interacción propuestos para la adsorción de DI e IB.

Isotermas de Adsorción - Modelos estudiados

Isoterma de Langmuir: el modelo de Langmuir fue construido basado en el supuesto de adsorción homogénea en monocapa, donde los sitios activos son idénticos y energéticamente equivalente, y que no se produce readsorción de adsorbato en la superficie. Las características esenciales de la isoterma de adsorción de Langmuir se pueden expresar como una constante adimensional, denominada factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), que se define mediante la ecuación 10-1 (Langmuir, 1918, Tan et al., 2009; Weber and Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. 10-1.}$$

Donde C_0 es la concentración inicial del fármaco (mg L^{-1}). El valor R_L indica la forma de la isoterma, que puede ser irreversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L=1$) o desfavorable ($R_L > 1$).

Isoterma de Freundlich: el modelo de Freundlich es un modelo empírico que considera la posibilidad de adsorción en múltiples capas con una distribución energética heterogénea de los sitios activos, acompañada de interacciones entre las moléculas adsorbidas. La constante de Freundlich K_F ($\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{(n-1)}$), es un indicador de la capacidad de adsorción de un adsorbente para un soluto, y n es una medida de intensidad de la adsorción o heterogeneidad de la superficie (un valor cercano a cero representa una superficie más heterogénea (Freundlich, 1906; Tan et al., 2009).

Isoterma de Temkin: el modelo de Temkin ofrece una breve explicación sobre las interacciones adsorbente-adsorbato. Este modelo excluye el efecto de los valores bajos y altos de las concentraciones y propone que, debido a la interacción indirecta adsorbente-adsorbato, el calor de adsorción de todas las moléculas de la capa disminuiría linealmente en lugar de ser logarítmico con la cobertura. La constante de Temkin (b_T) está relacionada con el calor de sorción (J mol^{-1}), A_T es la constante de isoterma de Temkin (L g^{-1}), R es la constante del gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta (K) (Temkin and Pyzhev, 1940).

9. ANEXO 2. Resultados Estadísticos Capítulo 4: Optimización del proceso de adsorción de DI e IB

Tabla 9-1. Respuestas experimentales del diseño DCC para la adsorción de diclofenaco en agua subterránea natural sobre carbón activado de cascaras de Semilla de girasol

Run	Diseño Experimental			Remoción Diclofenaco				
	Niveles			T1 ¹	T2 ¹	T3 ¹	T4 ¹	T5 ¹
	Fact or x1	Fact or x2	Fact or x3	%R	%R	%R	%R	%R
1	+	-	+	95,72	98,98	99,26	99,63	99,94
2	-	-	-	80,35	87,99	89,99	100,6	100,8
3	+	+	-	82,95	89,80	90,35	93,50	94,98
4	-	+	+	34,62	46,47	55,73	61,84	65,36
5	0	0	0	82,02	87,02	92,43	96,65	98,39
6	+	+	+	70,73	79,99	82,76	85,91	87,21
7	-	-	+	71,84	92,39	94,61	96,83	98,13
8	-	+	-	87,02	89,80	90,72	93,87	95,35
9	+	-	-	77,39	88,87	91,98	100,6	100,9
10	0	0	0	77,39	84,24	96,84	98,43	99,83
11	+ α	0	0	90,35	93,13	94,06	94,61	95,35
12	- α	0	0	50,92	58,32	71,47	73,32	74,06
13	0	+ α	0	65,17	74,06	75,61	85,35	85,91
14	0	0	0	85,72	92,58	92,76	93,13	93,50
15	0	0	- α	82,76	88,50	92,58	93,50	94,98
16	0	- α	0	58,43	69,56	79,78	100,0	100,1
17	0	0	+ α	59,43	76,84	81,28	87,02	92,58

¹ Tiempo de contacto (T 1 at 5): 15, 25, 45, 60 y 90 min de tratamiento

Tabla 9-2. Respuestas experimentales del diseño DCC para la adsorción de ibuprofeno en agua subterránea natural sobre carbón activado de cascara de Semilla de girasol

Run	Diseño Experimental			Remoción Ibuprofeno				
	Niveles			T1	T2	T3	T4	T5
	Factor x1	Factor x2	Factor x3					
1	+	-	+	34,24	36,10	37,50	48,52	59,87
2	-	-	-	0,40	8,66	14,86	27,83	29,06
3	+	+	-	48,42	59,54	60,44	66,13	73,62
4	-	+	+	10,25	14,84	23,84	28,33	39,76
5	0	0	0	1,54	23,28	50,28	54,47	67,51
6	+	+	+	13,04	17,69	52,48	56,24	58,54
7	-	-	+	32,05	47,56	48,72	49,75	56,73
8	-	+	-	8,66	17,58	25,71	35,20	37,17
9	+	-	-	61,27	78,96	81,90	84,26	86,40
10	0	0	0	59,53	60,93	60,00	64,19	71,17
11	+ α	0	0	41,53	48,39	87,43	89,62	89,64
12	- α	0	0	10,89	15,39	54,81	58,24	61,45
13	0	+ α	0	4,95	6,60	49,30	51,25	58,30
14	0	0	0	71,43	81,93	82,57	83,43	84,50
15	0	0	- α	74,00	77,78	99,98	99,98	99,98
16	0	- α	0	43,14	44,04	51,48	55,08	55,87
17	0	0	+ α	58,06	66,20	68,77	74,34	75,84

¹ Tiempo de contacto (T 1 a 5): 15, 25, 45, 60 y 90 min de tratamiento

Tabla 9-3. Resumen del análisis de varianza (ANOVA) para la superficie de respuesta del modelo CCD para la adsorción de diclofenaco e ibuprofeno en carbón activado

Variable de respuesta	Diclofenaco			Ibuprofeno		
	R ²	SE	P-Valor	R ²	SE	P-Valor
R%	0,94	5,29	A: pH 0,0230 C: 0,0149 [BC] AA 0,0332 AB 0,0149	0,97	7,52	B: [IB] 0,0473 C: [BC] 0,0015 AA 0,0049 BC 0,0107

SE: Error estándar

10. ANEXO 3. Resultados Graficas de degradación Capítulo 5:

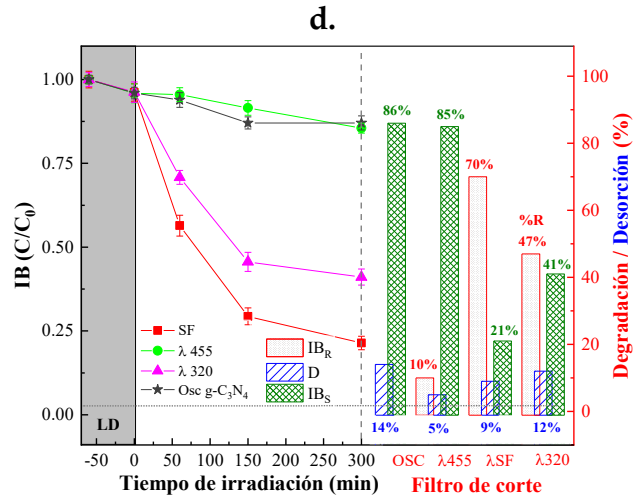
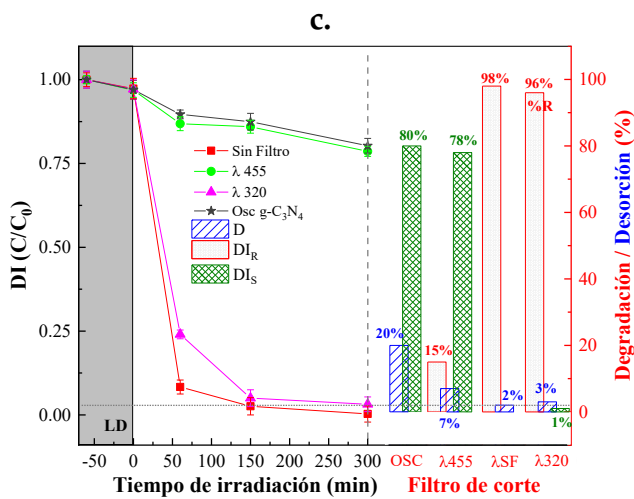
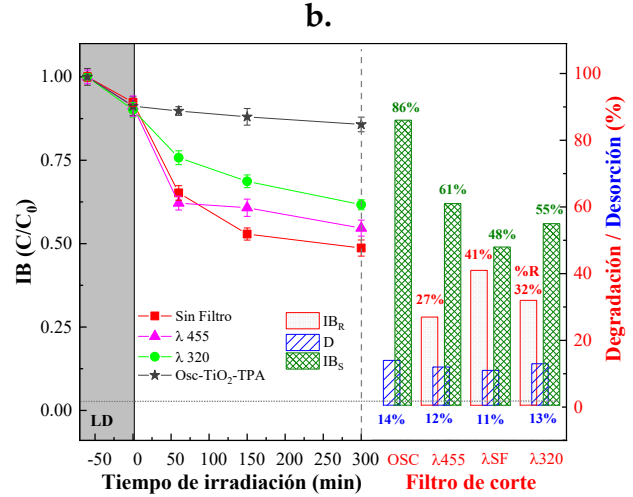
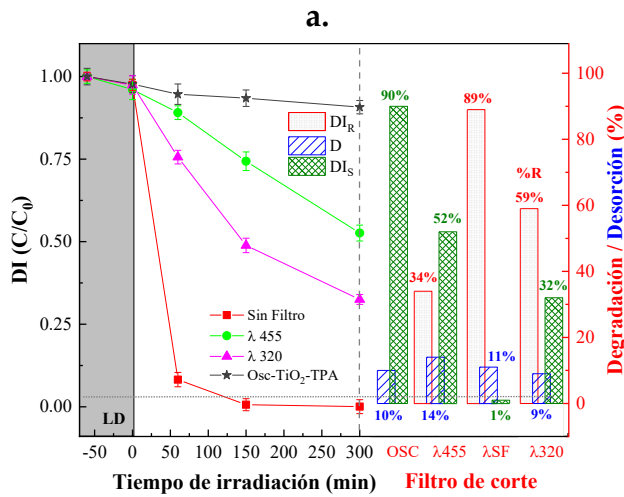
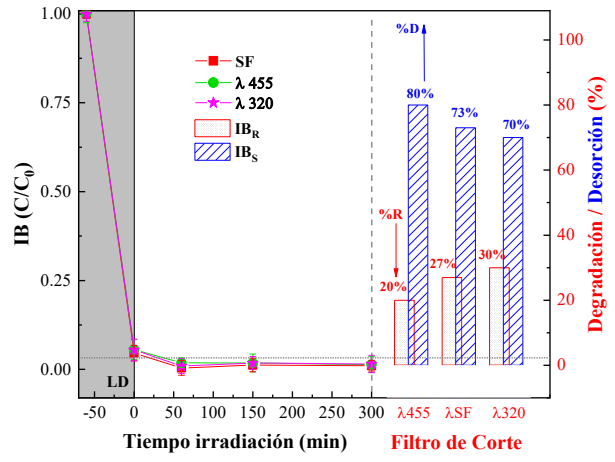
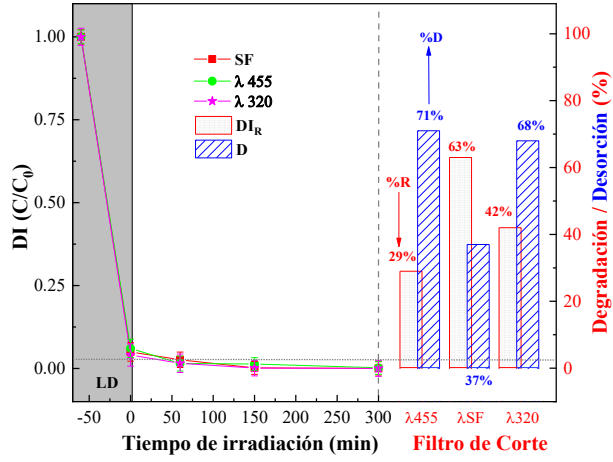


Figura 10-1. Degradación-adsorción de diclofenaco e ibuprofeno mediante diferentes filtros de corte de longitudes de onda sobre los materiales a y b.) BC, c y d.) TiO₂-TPA, y e y f.) g-C₃N₄.

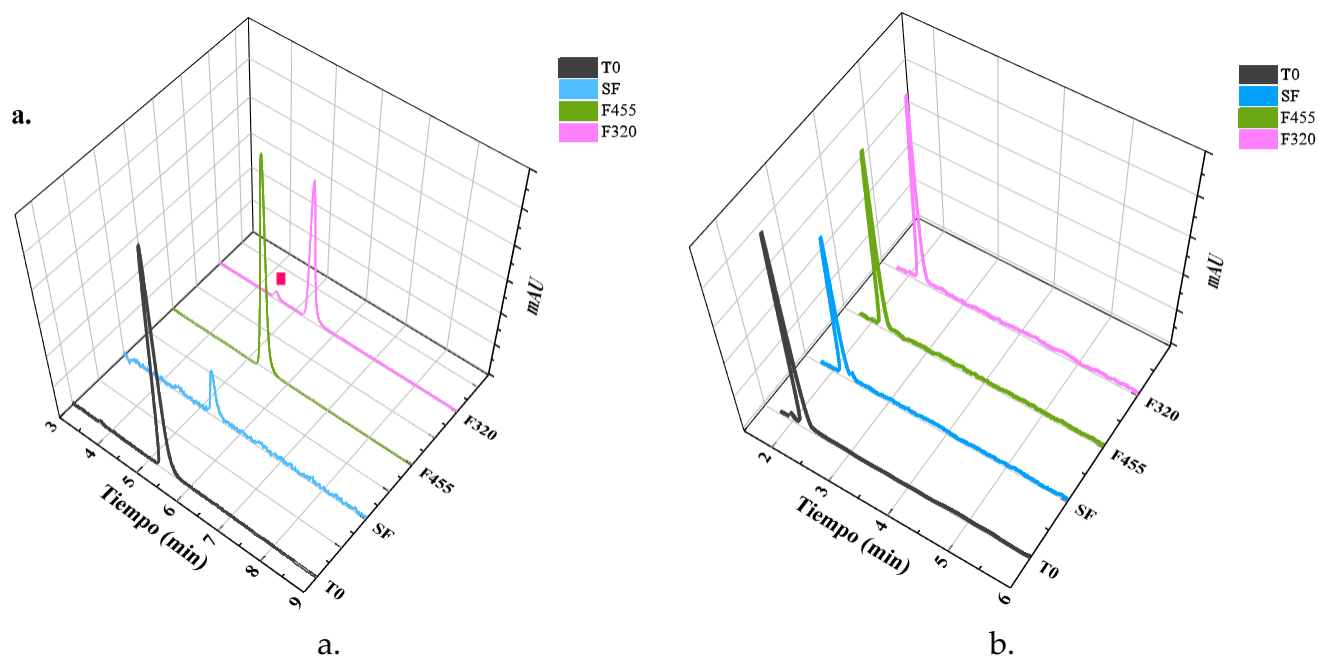
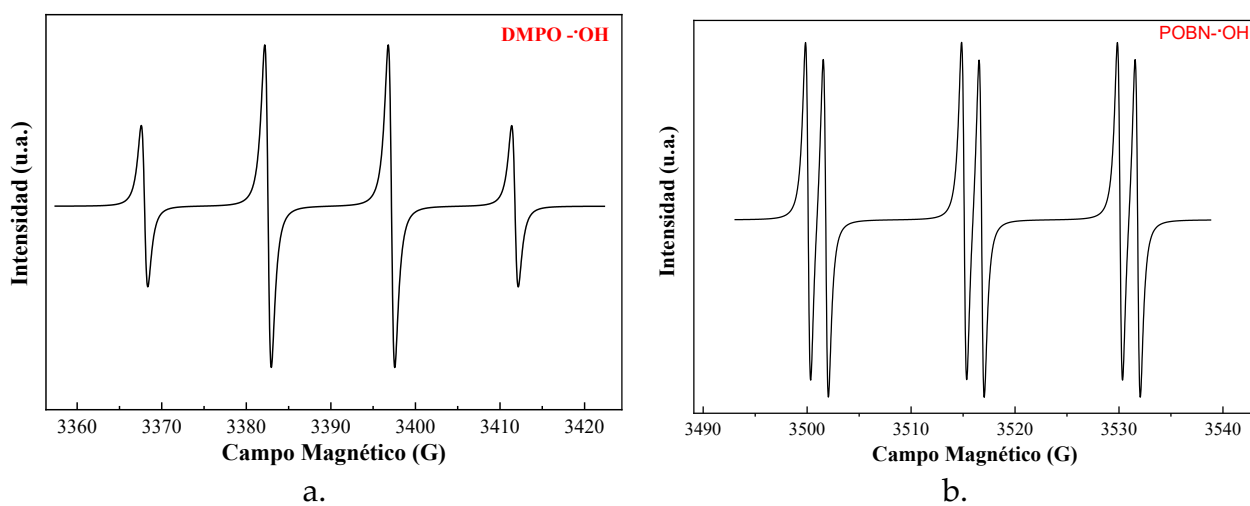
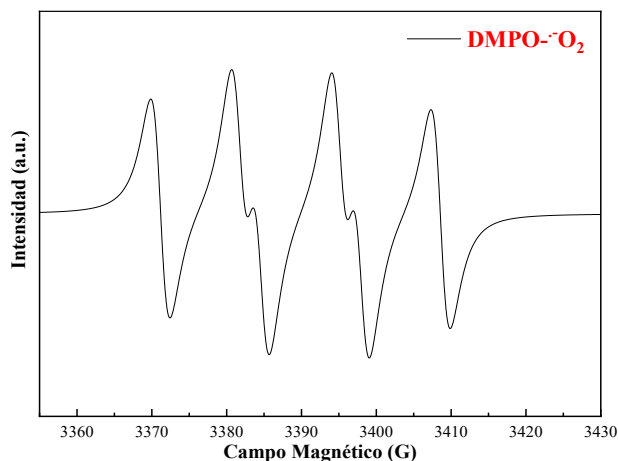


Figura 10-2. Cromatogramas de los tratamientos de Fotolisis a diferentes longitudes de onda sobre los fármacos: a. DI y b. IB





c.

Figura 10-3. Espectros simulados EPR para los aductos a.) DMPO- \cdot OH, b.) POBM- \cdot OH y DMPO-O \cdot $_2$

11.ANEXO 4. Resultados Materiales híbridos Capítulo 6:

Tabla 11-1. Seguimiento del contenido de TiO $_2$ -TPA en los materiales híbridos sintetizados vía sol-gel y ultrasonido después de tratamiento térmico a 600°C durante 8 h.

Relación BC:TiO $_2$ -TPA	TiO $_2$ - TPA (mg)	BC (mg)	Método de síntesis								
			Ultrasonido (U)		TiO $_2$ - TPA (mg)		D.S		sol-gel (S)		TiO $_2$ - TPA (mg)
1.:2	67	133	65	68	64,7	1,82	64	64,8	66,4	1,22	
1.:1	100	100	98,5	99	97,8	0,6	99,7	96,4	95,8	2,10	
1.:0,8	111	89	109,4	110	108,2	0,92	108,5	110,6	110,7	1,24	
1.:0,7	118	82	116	115	117,4	1,21	115,1	117	115,8	0,96	
1.:0,6	125	75	124	123,8	120,7	1,85	122,3	124,8	123,6	1,25	
1.:0,5	133	67	130,6	132,8	131,4	1,11	129,4	128,9	125,1	2,35	

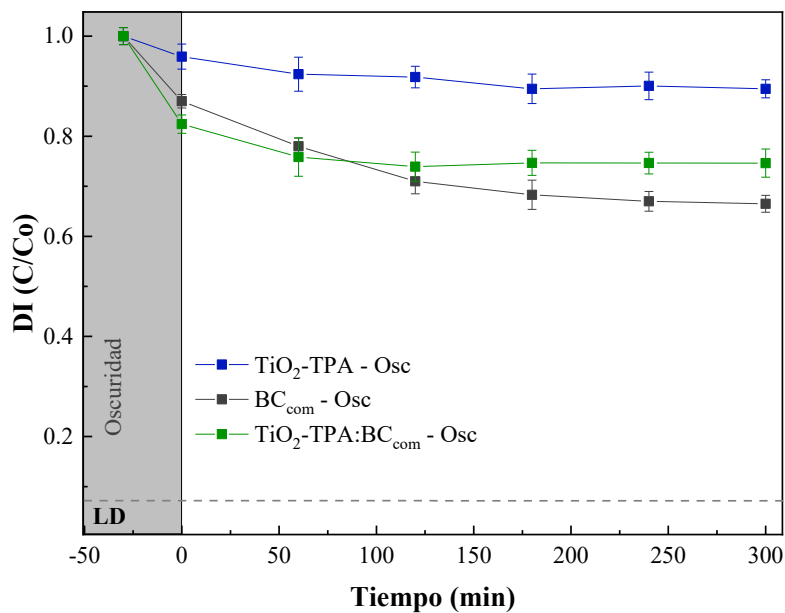
Los resultados después de la calcinación de los materiales híbridos muestran, que el contenido del semiconductor TiO $_2$ -TPA para cada una de las relaciones de masa

(TiO₂-TPA:BC) teóricas coinciden con los valores experimentales comuna desviación estándar (SD) de 1,25 y 1,52 para los materiales sintetizados vía ultrasonido y sol-gel.

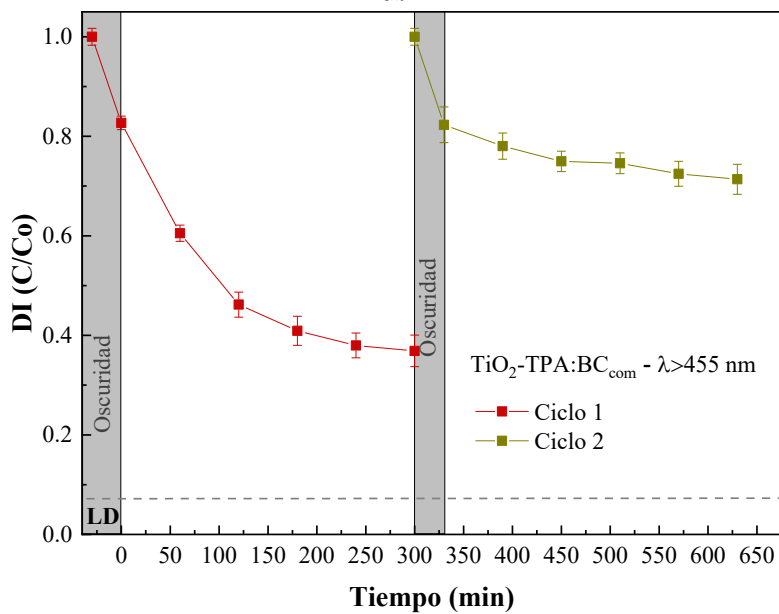
Tabla 11-2. Comparación del área especificade de superficie de los materiales híbridos determinada teórica y experimentalmente

Relación BC:TiO ₂ - TPA	TiO ₂ - TPA	BC	B.E.T teórico		B.E.T integrado	B.E.T experimental	
	mg	mg	TiO ₂ -TPA	BC		(U)	(S)
1.:2	67	133	35	1000	1035	527	587
1.:1	100	100	53	750	803	433	457
1.:0,8	111	89	58	667	725	291	369
1.:0,7	118	82	62	618	679	230	340
1.:0,6	125	75	66	563	628	198	306
1.:0,5	133	67	70	500	570	187	258

Los valores experimentales de adsorción-desorción de N₂ a 77 K muestran en los materiales híbridos para ambos métodos de síntesis una disminución gradual del área específica de superficie a medida que se disminuye la masa de carbón activado adicionado. Al comparar los resultados con las áreas específicas de superficie esperada también se observa una disminución que posiblemente está asociada a dos efectos: primero, en los materiales sintetizados vía ultrasonido, la dispersión de las nano esferas de TiO₂ pueden promover una obstrucción de la boca de poro, mientras la síntesis vía sol-gel el recubrimiento de la superficie del carbón activado puede estar asociado a la disminución del área específica de superficie.



a.



b.

Figura 11-1. Actividad fotocatalítica del TiO₂-TPA:BC_{com} en la relación (1:2) en la degradación de diclofenaco bajo irradiación en el visible ($\lambda > 455$ nm).