



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“REMOCIÓN DE AMPICILINA Y AMOXICILINA EN FASE
ACUOSA MEDIANTE UN COMPÓSITO CARBÓN Fe-Ce”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**P R E S E N T A:
JESSICA CITLALI GÓMEZ VILCHIS
NO. CONTROL:1928M0259**

**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2020



Metepec, Edo. de México, 20/Enero/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-026/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada “**REMOCIÓN DE AMPICILINA Y AMOXICILINA EN FASE ACUOSA MEDIANTE UN COMPÓSITO CARBÓN Fe-Ce**”, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. JESSICA CITLALI GÓMEZ VILCHIS** con número de control **1928M0259** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES
DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL
CODIRECTORA DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS

DRA. MARÍA DOLORES TENORIO CASTILLEROS
REVISORA DE TESIS



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la Beca Nacional de Estudios de Posgrado. Asimismo, al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades prestadas para la realización de algunos experimentos. Al **Instituto Tecnológico de Toluca** (ITT) por los recursos otorgados a través del Departamento de Posgrado y en el Laboratorio de Nanotecnología.

Agradezco el apoyo, paciencia y dedicación constante de **la Dra. Genoveva García Rosales** que día a día me enseñó valiosos conocimientos que me han hecho crecer profesional y personalmente.

Al Comité Evaluador integrado por: Dra. María del Consuelo Hernández Berriel, Dra. María Dolores Tenorio Castilleros, Dr. Francisco Javier Illescas Martínez y Dr. Celso Hernández Tenorio por sus aportaciones realizadas al proyecto de investigación.

Agradezco al **MCI Edgar Odilón Pérez Gómez** por su apoyo y sus conocimientos que me enseñó día a día. Finalmente, agradezco a mi familia, amigos y compañeros sus palabras de aliento durante toda la Maestría.

DEDICATORIAS

Dedico mi tesis de maestría con todo mi amor y cariño:

A mi abuela **Martha** por todo el apoyo, amor y confianza brindada a lo largo de toda mi vida. Sin ti nada de esto sería posible, tenerte a mi lado en todo momento es una bendición en todos los aspectos, gracias por estar conmigo siempre. A mis hermanos por ser mi motor de todos los días, espero ser un gran ejemplo para ustedes.

A mis **padres**, por su apoyo constante, por los consejos y amor en este tiempo. A mi familia por creer en mí y hacerme sentir especial en todo momento.

A **Adrián**, por confiar en mí, por ser mi motor todos los días y ayudarme a ser mejor persona cada día, por el amor y apoyo siempre.

A mi amigo **Diego** y a su familia por brindarme la calidez de un hogar, apoyo y cariño. A mi amigo **Edgar** por su apoyo constante, sus consejos y enseñanzas en todo momento.

A mis compañeros de maestría y laboratorio, que me permitieron compartir y disfrutar momentos inolvidables a su lado.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la remoción de ampicilina (AMP) y amoxicilina (AMX) en solución acuosa en un sistema individual y binario empleando dos materiales sorbentes: carbón obtenido a partir de la cáscara de granada (CG) y de carbón acondicionado con nanopartículas de hierro y cerio (C-Fe/Ce), también obtenido de CG. El mejor sistema de remoción para los sistemas individuales y binarios fue utilizando C-Fe/Ce, lográndose un 96.4% de remoción para AMP y 63.8% para AMX en sistemas individuales, mientras que para el sistema binario fue de 56.2% de AMP y 49.2 de AMX. También se determinó que al aumentar la temperatura el tiempo de remoción aumenta. En cuanto a las pruebas de reúso de los materiales sorbentes pueden ser utilizados hasta 5 veces para AMP y 4 veces para AMX. Por su parte, la capacidad máxima de sorción de AMP fue de 14.53 y de 16.06 mg AMP/g para CB y C-Fe/Ce respectivamente, mientras que, para AMX fue de 10.63 y 10.83 mg AMX/g. En cuanto a la cinética de sorción se determinó que las constantes de velocidad aumentaron con el incremento de temperatura y los parámetros termodinámicos (ΔH° , ΔS° y ΔG°) indicaron que el proceso de sorción fue también endotérmico al igual que en el caso de la remoción del AMP, las energías requeridas para la adsorción y sorción fueron altas, existiendo una buena afinidad entre el AMP y AMX con los materiales sorbentes. De acuerdo con los resultados anteriores, se puede concluir que los materiales CB y C-Fe/Ce son una buena opción para la remoción de AMP y AMX en fase acuosa.

ABSTRACT

In this work, the removal of ampicillin (AMP) and amoxicillin (AMX) in aqueous solutions was studied in an individual and binary system using two sorbent materials: carbon obtained from pomegranate peel (CG) and carbon conditioned with nanoparticles of iron and cerium (C-Fe / Ce), also obtained from CG. The best removal system for individual and binary systems was using C-Fe / Ce, achieving 96.4% removal for AMP and 63.8% for AMX in individual systems, while for the binary system it was 56.2% AMP and 49.2 by AMX. It was also determined that with increasing temperature the removal time increases. As for the reuse tests, the sorbent materials can be used up to 5 times for AMP and 4 times for AMX. On the other side, the maximum sorption capacity of AMP was 14.53 and 16.06 mg AMP / g for CB and C-Fe / Ce respectively, while for AMX it was 10.63 and 10.83 mg AMX / g. Regarding the sorption kinetics, it was determined that the speed constants increased with the increase in temperature and the thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) indicated that the sorption process was also endothermic, as in the case of AMP removal, the energies required for adsorption and sorption were high, with a good affinity between AMP and AMX with the sorbent materials. According to the previous results, it can be concluded that CB and C-Fe / Ce materials are a good option for the removal of AMP and AMX in the aqueous phase.

CONTENIDO

RESUMEN	ii
ABSTRACT	vi
CONTENIDO	vii
RELACIÓN DE FIGURAS	x
RELACIÓN DE TABLAS	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
1 FUNDAMENTOS	4
1.1 Contaminación del agua con productos farmacéuticos	4
1.2 Adsorción	8
1.3 Carbón Activado	8
1.4 Cáscara de granada.	9
1.5 Propiedades químicas del Hierro (Fe)	10
1.6 Propiedades del Cerio (Ce)	10
1.7 Nanocompósito	10
1.8 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica	11
1.8.1 Análisis Termogravimétrico (ATG) y el proceso de Pirólisis	11
1.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	12
1.8.3 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	13
1.8.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	13
1.9 Caracterización de la superficie	14
1.9.1 Área Superficial (BET)	14

1.9.2 Punto Isoeléctrico	15
1.9.3 Densidad de sitios de superficie	15
1.10 Modelos empíricos de cinéticas de sorción	16
1.10.1 Modelo cinético de pseudo primer orden	16
1.10.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden	17
1.11 Isotermas de Adsorción	18
1.11.1 Isoterma de Freundlich	18
1.11.2 Isoterma de Langmuir	19
1.12 Parámetros termodinámicos	19
1.12.1 Relación de Van't Hoff	19
2 METODOLOGÍA	21
2.1 Acondicionamiento físico de la cáscara de granada y síntesis del material compuesto	21
2.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica	21
2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y el proceso de Pirólisis	21
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	22
2.2.3 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	22
2.2.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	22
2.3 Caracterización de la superficie	23
2.3.1 Área Superficial (BET)	23
2.3.2 Punto Isoeléctrico	23
2.3.3 Densidad de sitios de superficie	23
2.4 Estudios de Sorción	24
2.4.1 Cinéticas de sorción	25

2.4.2 Isotermas en función de la concentración	25
2.4.4 Isotermas en función del pH	25
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Obtención del compuesto	26
3.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica	26
3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y el proceso de pirólisis	26
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	28
3.2.4 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	41
3.3 Caracterización de la superficie	50
3.3.1 Área Superficial (BET)	50
3.3.2 Punto Isoeléctrico	51
3.3.3 Densidad de sitios de superficie	53
3.4 Estudios de Sorción	55
3.4.1 Cinética de sorción	55
3.4.2 Isotermas en función de la concentración	71
3.4.4 Isotermas en función del pH	75
3.5 Parámetros termodinámicos	77
3.6 Reusó de CB y C-Fe a 20°	79
CONCLUSIONES.....	82
REFERENCIAS.....	83

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 3.1 a) Granada (fruta); b) Cáscara de granada (CG); b) Compósito de carbón-Fe-Ce (C-Fe/Ce).	26
Figura 3.2 Termograma de la cáscara de granada.	27
Figura 3.3 Micrografía de CG, a) Parte interior y b) Parte exterior.	29
Figura 3.4 a) Micrografía de CB a x1,000, b) Micrografía de CB a x5,000.	30
Figura 3.5 a) Micrografía de CB después de la sorción de AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	31
Figura 3.6 Micrografía de CB después de la sorción de AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	32
Figura 3.7 a) Micrografía de CB después de la sorción de AMX y AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	33
Figura 3.8 a) Micrografía de C-Fe/Ce a x1,000, b) Distribución de tamaño de poro, c) Distribución de tamaño de partículas.	34
Figura 3.9 Micrografía de C-Fe/Ce a x5,000, b) Micrografía de C-Fe/Ce a x50,000.	35
Figura 3.10 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	36
Figura 3.11 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	37
Figura 3.12 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP y AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.	38
Figura 3.13 Espectro IR de CG.	39
Figura 3.14 Espectro IR de CB y C-Fe/Ce antes y después de la sorción.	40
Figura 3.15 Deconvolución de C1s: a) CG, b) C-Fe/Ce 0.05 M. c) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.	43
Figura 3.16 Deconvolución de O1s: a) CG, b) C-Fe/Ce 0.05 M. c) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.	45
Figura 3.17 Deconvolución de Fe2p: a) C-Fe/Ce 0.05 M. b) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.	47

Figura 3.18 Deconvolución de Ce3d: a) C-Fe/Ce 0.05 M. b) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.....	49
Figura 3.19 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del método BET para CB y C-Fe/Ce	50
Figura 3.20 Punto isoelectrico de CB y C-Fe/Ce.....	52
Figura 3.21 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados [OH] ⁻ en el sólido CB y en el blanco	53
Figura 3.22 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados [OH] ⁻ en el sólido C-Fe/Ce y en el blanco	54
Figura 3.23 Porcentajes de sorción de AMP con CB a 20, 30 y 40°	55
Figura 3.24 Porcentajes de sorción de AMP con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40°	56
Figura 3.25 Cinética de sorción de AMP con CB a 20, 30 y 40 °C.....	57
Figura 3.26 Cinética de sorción de AMP con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C.	58
Figura 3.27 Porcentajes de sorción de AMX con CB a 20, 30 y 40°	60
Figura 3.28 Porcentajes de sorción de AMX con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40°	61
Figura 3.29 Cinética de sorción de AMX con CB a 20, 30 y 40 °C.....	62
Figura 3.30 Cinética de sorción de AMX con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C.	63
Figura 3.31 Porcentajes de remoción simultánea de AMP y AMX utilizando CB, a) 20°C, b) 30° y c) 40°	65
Figura 3.32 Porcentajes de remoción simultánea de AMP y AMX utilizando C-Fe/Ce, a) 20°C, b) 30° y c) 40°	67
Figura 3.33 Cinética de sorción de a) AMP en CB, b) AMX en CB, c) AMP en C-Fe/Ce y d) AMX en C-Fe/Ce.	68
Figura 3.34 Isotherma en función de la concentración inicial de AMP a 20, 30 y 40°C para a) CB y b) C-Fe/Ce.	73
Figura 3.35 Isotherma en función de la concentración inicial de AMX a 20, 30 y 40°C para a) CB y b) C-Fe/Ce.	75
Figura 3.36 Porcentajes de remoción de AMP con a) CB y b) C-Fe/Ce en función del pH.....	76

Figura 3.37 Porcentajes de remoción de AMX con a) CB y b) C-Fe/Ce en función del pH.....	77
Figura 3.38 Porcentaje de adsorción de AMP en CB y C-Fe/Ce en función del ciclo de reúso.	80
Figura 3.39 Porcentaje de adsorción de AMX en CB y C-Fe/Ce en función del ciclo de reúso.	81

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1.1. Concentración de fármacos detectados en un efluente de hospital.	5
Tabla 1.2. Concentración de fármacos detectados en aguas superficiales y residuales en Cuernavaca Morelos.	6
Tabla 3.1. Composición elemental de los materiales..	41
Tabla 3.2. Valores de área superficial específica (A_e), volumen y tamaño de poro.	52
Tabla 3.3. Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos d de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo primer y pseudo segundo orden para la remoción de AMP.....	60
Tabla 3.4. Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo primer y pseudo segundo orden para la remoción de AMX.....	66
Tabla 3.5. Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo primer y pseudo segundo orden para la remoción del sistema binario.....	71
Tabla 3.6. Comparación de la capacidad máxima de sorción (q_m) de AMP de CB y C-Fe/Ce con otros materiales.....	73
Tabla 3.7. Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CB y C-Fe/Ce a los modelos de Langmuir y Freundlich para AMP.....	74

Tabla 3.8. Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CB y C-Fe/Ce a los modelos de Langmuir y Freundlich para AMX.....76

Tabla 3.9. Parámetros termodinámicos para la sorción con CB y C-Fe/Ce.....80

INTRODUCCIÓN

Los microcontaminantes, también llamados contaminantes emergentes, consisten en un extenso grupo de sustancias que incluyen productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, hormonas esteroideas y agroquímicos (Ahmed, 2017). Estos productos químicos están relacionados con las actividades antropogénicas y normalmente se transportan principalmente a través de entornos acuáticos y pueden tener efectos perjudiciales tanto en los organismos acuáticos como en los humanos a través de la exposición directa e indirecta (Yang et al., 2020).

Las principales fuentes de contaminación de fármacos provienen de las industrias farmacéuticas y efluentes de hospitales (heces, desechos biológicos y orina) (Feier et al., 2018), se reporta que aproximadamente el 30% de la dosis de fármacos se excreta cuando se administra por vía oral y 25% para la administración intravenosa (Mirzaei et al., 2019). También existen otras fuentes que generan estos residuos en menor proporción, como lo son los medicamentos caducados que son desechados sin algún tratamiento en el hogar (Chung & Brooks, 2019; Lima et al., 2020). En México se ha detectado la presencia de fármacos y antibióticos, por ejemplo, Pérez-Álvarez y colaboradores, en 2018 determinaron la presencia de betabloqueantes, antidiabéticos (1.92-0.02 $\mu\text{g/L}$), betalactámicos (3.77-0.01 $\mu\text{g/L}$) y fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) (2.66-0.08 $\mu\text{g/L}$) en aguas residuales hospitalarias en Toluca, Edo de México. Mientras que, en Cuernavaca, Morelos se realizó una investigación en aguas superficiales (Río Apatlaco) y residuales en el Municipio de Acapantzingo, en general, los productos farmacéuticos más abundantes en el agua superficial fueron los analgésicos y antiinflamatorios como el naproxeno (732–4880 ng/L), acetaminofén (354–4460 ng/L) y diclofenaco (258–1398 ng/L) (Rivera-Jaimes et al., 2018). Por otro lado, en la Ciudad de México, Félix-Cañedo et

al., en 2013 determinaron la presencia de diclofenaco en agua subterránea, así como naproxeno, ibuprofeno, ketoprofeno y gemfibrozilo en aguas superficiales.

Debido a esto, la presencia de fármacos ha resultado de gran interés por el impacto que tienen tanto en los seres humanos como en los ecosistemas acuáticos (Madikizela et al., 2020). Actualmente no hay estudios suficientes que determinen la toxicidad de los fármacos en humanos, sin embargo, en Corea se realizó un estudio que muestra los riesgos ecológicos asociados con la presencia de fármacos en el agua, donde cuantificaron 10 antibióticos veterinarios de uso común en muestras de agua recolectadas de arroyos donde detectaron la presencia de acetaminofeno, sulfametazina, sulfatiazol y oxitetraciclina a concentraciones máximas de 38.8 µg/L, 21.3 µg/L, 17.4 µg/L y 16.9 µg/L, respectivamente (Kim et al., 2019). De igual manera Li y colaboradores en 2019 desarrollaron un sistema de clasificación de fármacos que dañan a los ecosistemas acuáticos como parte de evaluaciones de riesgo en China, basado en tres criterios, como la ocurrencia, el potencial de exposición y los efectos ecológicos, donde se priorizaron 13, entre ellos: el diclofenaco, la eritromicina y la penicilina G, debido a que han sido reportados previamente por las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) en China.

Por otro lado, Pérez-Coyotla y colaboradores en 2019 realizaron un estudio en la Presa Madín, ubicada en los municipios de Naucalpan y Atizapán, donde analizaron agua superficial y encontraron la presencia de metformina, penicilina G, naproxeno, entre otros. También, Lujá-Mondragón y colaboradores en 2019 demostraron que estas sustancias generan efectos tóxicos, entre los cuales se encuentran alteraciones en el desarrollo embrionario y efectos teratogénicos en carpa común (*Cyprinus carpio*). De igual manera, Orozco-Hernández y colaboradores en 2019 muestran que la amoxicilina es capaz de generar daños en el ADN y efectos citotóxicos en las células sanguíneas de la carpa común (*Cyprinus carpio*).

La ampicilina (AMP) y la amoxicilina (AMX) son antibióticos β-lactámicos utilizados para infecciones producidas por microorganismos susceptibles (bacterias, virus, hongos y protoctistas), en algún momento estas sustancias pueden llegar a alcanzar

ecosistemas acuáticos (Giraldo Aguirre et al., 2016), trayendo consigo consecuencias, tales como la resistencia antibiótica en microorganismos, la aparición de cambios en la reproducción de los peces por la presencia de hormonas (Fursdon et al., 2019) y la inhibición de la fotosíntesis en algas por la presencia de betabloqueantes (Munoz et al., 2017).

En los últimos años se han estudiado algunos métodos, que pretenden contribuir al conocimiento acerca de la remoción de β -lactámicos en fase acuosa. Se han reportado casos en los que es posible remover estos compuestos por el proceso de microalgas donde se utilizaron estanques de algas de alta velocidad (HRAPs) contrastados con un método convencional (lodos activos) para observar la diferencia en ambos procesos, finalmente el proceso con microalgas resultó ser el más eficaz (Villar-Navarro et al., 2018). De igual manera se estudio un tratamiento fisicoquímico en donde se investigó la degradación de oxacilina mediante oxidación anódica, empleando un ánodo de Ti/IrO_2 , evaluando las variables 'corriente aplicada', 'concentración de NaCl ' y 'concentración de sustancia' y así finalmente permitió determinar las condiciones más favorables para la degradación de los β -lactámicos (Giraldo Aguirre et al., 2016).

Sin embargo, el carbón activado ha sido utilizado para la remoción de estos compuestos en fase acuosa, debido a su alta porosidad y capacidad de adsorción (Pouretedal & Sadegh, 2014). Algunos estudios (Lara-López et al., 2017; García-Rosales et al., 2018) demuestran que se puede obtener carbón activado a partir de residuos orgánicos, como lo son la cáscara de naranja y la cáscara de piña, de igual manera en estos estudios se han removido contaminantes en fase acuosa por adsorción.

También se ha demostrado la efectividad de la remoción de fármacos por medio del proceso de adsorción utilizando carbón, por ejemplo, El Mouchtari et al., en 2020 reportan la remoción de diclofenaco, carbamazepina y sulfametoxazol en solución acuosa mediante carbón obtenido a partir de cáscaras de nuez de árbol *Argania Spinosa* acondicionado con TiO_2 .

1 FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua con productos farmacéuticos

La contaminación del agua hoy en día afecta de manera potencial a uno de los recursos más vitales y abundantes en el planeta, el agua ya que sus propiedades la convierten en un elemento indispensable para la vida y el sostenimiento del medio ambiente, pero a pesar de su aparente abundancia solo el 2.8% está destinado para consumo humano, por lo que este recurso se ve limitado y vulnerable (Fursdon et al., 2019).

En estos últimos años, el uso de antibióticos se ha incrementado, ya que en el periodo 2016-2018 el consumo global de los antibióticos varió de 4.4 a 64.4 dosis diarias definidas (DDD) por 1000 habitantes por día en 64 países según datos reportados por la OMS en 2019, donde en la mayoría de los países la amoxicilina fue el antibiótico más consumido, ya que forma parte de la lista de medicamentos esenciales de dicha organización. Es por ello que, la posibilidad de contaminación del agua por estos compuestos ha ido aumentando, debido a la eliminación inadecuada de los medicamentos no utilizados o caducados, los cuales se tiran directamente en los lavabos, basura o drenaje (Lima et al., 2020).

En México, se ha encontrado la presencia de antibióticos en distintos Estados de la República, ya sea en aguas superficiales o en aguas residuales. Por ejemplo, en la Tabla 1.1 se muestran algunas concentraciones de fármacos encontrados en el efluente de un hospital en Toluca, Edo de Méx., como se observa, se encuentra la presencia de B-Lactamas, como lo es la Penicilina G en mayor cantidad respecto a las demás (Pérez-Alvarez et al., 2018).

Tabla 1.1. Concentración de fármacos detectados en un efluente de hospital.

Clase de fármaco	Compuesto	Concentración ($\mu\text{g/L}$)
Antidiabético	Glibenclamida	1.92 \pm 0.02
	Metformina	1.31 \pm 0.02
B-Bloqueadores	Atenolol	0.20 \pm 1E.4
	Metropolol	2.02 \pm 0.30
B-Lactamas	Penicilina G	3.77 \pm 0.03
	Penicilina V	0.42 \pm 0.01
Hormonas	17B-estradiol	0.08 \pm 1E-3
AINEs	Diclofenaco	0.59 \pm 0.30
	Ibuprofeno	0.62 \pm 0.40
	Naproxeno	1.79 \pm 0.20
	Acetaminofeno	2.66 \pm 0.02

Por otro lado, en la Tabla 1.2 se muestran las concentraciones de fármacos encontradas en aguas superficiales y residuales en Cuernavaca, Morelos. Como se puede observar, en algunos casos de aguas superficiales la concentración resultó mayor a las residuales, esto se puede deber a la bioacumulación que presentan algunos fármacos en el ambiente (Rivera-Jaimes et al., 2018).

Tabla 1.2 Concentración de fármacos detectados en aguas superficiales y residuales en Cuernavaca Morelos.

Fármaco	Concentración máx ($\mu\text{g/L}$)	
	Agua superficial	Agua residual
Acetaminofén	4.46	0.001
Atenolol	0.095	0.090
Bezafibrato	2.10	0.950
Carbamazepina	0.476	0.380
Diclofenaco	1.40	2.18
Gemfibrozil	0.368	0.380
Ibuprofeno	1.11	0.004
Indometacina	0.362	0.305
Naproxeno	4.88	0.392
Ácido salicílico	0.664	0.320
Sulfametoxazol	1.22	2.01
Trimetoprima	0.395	0.790

La acumulación y la persistencia de los antibióticos en el medio ambiente produce efectos nocivos en los ecosistemas acuáticos, como por ejemplo, estrés oxidativo, alteraciones genotóxicas y citotóxicas e incluso alteraciones en embriones de algunas especies como la carpa común (Orozco-Hernández et al., 2019; Pérez-Coyotla et al., 2019). De igual forma, su amplia producción y uso ha llevado a que estos productos farmacéuticos se liberen al medio ambiente en concentraciones que varían de ng/L a mg/L. Sin embargo, el uso frecuente e inadecuado de antibióticos conduce a la aparición de nuevas bacterias resistentes a los medicamentos e incluso bacterias súper resistentes, por lo tanto, la resistencia a los antibióticos de microorganismos patógenos ha sido ampliamente estudiada en

los últimos años (Li et al., 2018). Por otro lado, se han realizado estudios sobre la evaluación de riesgos de la salud humana que presenta la presencia de antibióticos en agua, debido a que se han encontrado trazas de algunos antibióticos en agua potable, las cuales hasta el momento no resultan nocivas para el ser humano (Feng et al., en 2020; Kumari & Kumar, 2020).

Actualmente en México no existe una norma que rija los límites máximos permisibles de los fármacos en el agua, sin embargo la NORMA Oficial Mexicana NOM-073-ECOL-1994, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las aguas residuales que provienen de las industrias farmacéuticas que suelen ser descargados a los diferentes cuerpos receptores, refiriéndose específicamente a la estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua (DOF, 1994). Sin embargo, en Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), tiene autoridad para regular los contaminantes (incluidos los productos farmacéuticos) en las aguas residuales y el agua potable a través de la Ley de Agua Limpia (CWA) y la Ley de Agua Potable Segura (SDWA) (Snyder et al., 2012).

Entre los antibióticos más comúnmente encontrados en aguas residuales se reportan a los β -lactámicos, como la penicilina (Ahmed, 2017). Este antibiótico fue descubierto en el año de 1928 por Alexander Fleming y usada por primera vez para tratamiento médico en 1948 (Raynor, 1997). El núcleo de la penicilina es el ácido 6-aminopenicilánico (6APA), descubierto en los años 50's, ha permitido desarrollar varios productos semisintéticos derivados de la penicilina (Elander, 2003).

Por esta razón, en los últimos años se han estudiado diferentes métodos de remoción de estos contaminantes, por ejemplo, Matsubara y colaboradores en 2020 removieron más del 80% de amoxicilina mediante un biorreactor de membrana en agua residual sintética, por otro lado, Yang y colaboradores en 2020 utilizaron un nanocompósito de Mg-Al LDH/Celulosa para remover amoxicilina de

fase acuosa. Otro estudio realizado por Karimnezhad y colaboradores en 2020 en el que combinaron el proceso de membrana de nanofiltración con la reacción de Fenton mediante la incorporación de nanopartículas a base de Fe en la estructura de una película de poliacrilonitrilo para mejorar la propiedad antiincrustante y el rendimiento de filtración de la membrana para la eliminación de amoxicilina en fase acuosa. Sin embargo, se ha demostrado que el proceso de adsorción tiene una excelente eficiencia de eliminación de productos farmacéuticos (Vona, 2015; Ghamkhari et al., 2020; Luján-Facundo et al., 2019; Delgado et al., 2019).

1.2 Adsorción

La adsorción es la acumulación de concentración en una superficie y es la consecuencia de las fuerzas interactivas de atracción física entre la superficie de los sólidos porosos y las moléculas componentes que se eliminan de la fase en masa (Thomas, 1998). Es útil distinguir entre la adsorción física, que involucra solo fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals) relativamente débiles y la quimisorción, que implica esencialmente la formación de un enlace químico entre la molécula de sorbato y la superficie del adsorbente. Aunque esta distinción es conceptualmente útil, muchos casos son intermedios y no siempre es posible clasificar un sistema en particular de manera inequívoca (Faust & Aly, 1987). Sin embargo, se está produciendo un cambio pragmático en la gestión de materiales de desecho y la tecnología de tratamiento de aguas residuales debido a la gran cantidad de producción de desechos en todo el mundo y la necesidad de adsorbentes baratos para reducir los costos de tratamiento de aguas residuales (Hossain et al., 2020).

1.3 Carbón Activado

El carbón activado (CA) se ha utilizado para remover una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Rodríguez-Narvaez et al., 2017), como

productos farmacéuticos (Ghamkhari et al., 2020), pesticidas (Mojiri et al., 2020), productos para el cuidado personal (Yoo et al., 2018), colorantes (Noreen et al., 2020) y metales (Liu et al., 2020). Este material se caracteriza por ser un material carbonoso con alta capacidad de adsorción, gran área superficial específica, alta porosidad y distribución favorable del tamaño de poro (Ahmed, 2017). Sin embargo, las materias primas comúnmente utilizadas para la síntesis del CA son muy caras y no renovables, como los residuos de petróleo, carbón natural y maderas, es por ello que en los últimos años ha surgido la necesidad de obtener CA a partir de residuos orgánicos, por ejemplo, a partir de pelo de animales y humanos (Liu et al., 2013; Ahamed et al., 2017), tallos de algunas plantas (Liu et al., 2011; Yu et al., 2019), cáscaras de fruta (García-Rosales et al., 2018; Lima et al., 2019), entre otros.

1.4 Cáscara de granada

La granada (*Punica Granatum*) es un fruto originario y producido en países de Medio Oriente que, hasta 1980 fue ampliamente cultivado y consumido en El Estado de Puebla (López-Mejía et al., 2010). El procesamiento de jugo de granada genera un residuo en donde el 78% corresponde a las cáscaras del fruto (Buenrostro et al., 2017). La cáscara de la fruta de la granada contiene compuestos fenólicos que incluyen ácido elágico, elgitannins, lignina, catechin, rutin, punicalagin y epicatechin (Amjad, 2019). Asimismo, se compone principalmente de celulosa (16-22 g), lignina (20-41 g), pectina (14-23%) y algunas proteínas (Abid, et al., 2017), debido a esto, es posible utilizar la cáscara de granada para la obtención de un material carbonoso que pueda usarse como soporte de partículas para obtener un material compuesto con nanopartículas.

1.5 Propiedades químicas del Hierro (Fe)

El hierro constituye cerca del 1,51% en peso de la corteza terrestre. Es uno de los siete metales conocidos desde la antigüedad. Aunque muy raramente se encuentra libre en la naturaleza, la facilidad con que sus óxidos son reducidos por el carbón y la abundancia de estos en la superficie terrestre, hicieron posible su descubrimiento y aplicación en la fabricación de utensilios y armas. El hierro se encuentra en numerosos minerales y mineraloides, magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), etc. Si bien hay una diversidad de minerales de hierro distribuidos sobre la corteza terrestre (óxidos, carbonatos, sulfuros, sulfatos, silicatos, etc.) son pocos los minerales usados comercialmente como fuente de hierro. La razón estriba en la cantidad de metal, o ley, que el mineral contenga (Katz, 2006).

1.6 Propiedades del Cerio (Ce)

Por otro lado, el cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos. Uno de los compuestos binarios del cerio (IV), es el óxido (CeO_2), su estructura se presenta en la naturaleza como cerianita, la cual tiene una celda unitaria cúbica. Este material es empleado ampliamente en la catálisis convencional. Sin embargo, presenta características que lo designan como candidato potencial para las aplicaciones fotocatalíticas (Aslam et al., 2016).

1.7 Nanocompósito

La búsqueda de adsorbentes de bajo costo y fáciles de obtener para el tratamiento de aguas con presencia de iones metálicos, se ha investigado en los últimos años, así como la viabilidad de emplear biosorbentes (materiales lignocelulósicos) y nanopartículas para sintetizar materiales compuestos llamados nanocompuestos,

elaborados a partir de la unión de dos o más componentes que dan lugar a materiales con propiedades o características específicas que se definen según la forma y composición química, de tal manera, que las propiedades del nuevo material sean superiores a las de sus precursores individuales (Romera et al., 2007). Por ello, los materiales formados por dos o más fases donde al menos una de sus dimensiones debe estar en escala nanométrica, es decir entre 1 y 100 nanómetros (nm), son conocidos como nanocompuestos (Vega, 2004). Actualmente la aplicación de los nanocompuestos varía, se ha utilizado en procesos fotocatalíticos y catalíticos (Sahu et al., 2020), envasado de alimentos (Manikandan et al., 2020) y adsorción de colorantes, metales, fármacos, entre otros (Wu et al., 2020; Sun et al., 2020; Chen et al., 2020).

1.8 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica

1.8.1 Análisis Termogravimétrico (ATG) y el proceso de Pirólisis

El análisis térmico se refiere a un grupo de técnicas que estudian las propiedades de los materiales a medida que cambian con la temperatura, uno de ellos es el análisis termogravimétrico (ATG) (Mukasyan, 2017), el cual ha recibido atención como un método confiable para investigar los mecanismos de degradación que operan en diferentes procesos (Bhavanam & Sastry, 2015). En este análisis se registra continuamente la pérdida de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada al ir aumentando su temperatura (normalmente de forma lineal con el tiempo). La curva que se obtiene representa la variación de la masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica (Skoog *et al.*, 2008). La determinación de las pérdidas de masa de una muestra sometida a un rango de temperaturas puede revelar las diferentes etapas de degradación (Diego-Díaz et al., 2019), por ejemplo, las etapas de descomposición de proteínas, hemicelulosa y celulosa se pueden distinguir con ATG (Zhou et al., 2015; Anca-Couce et al., 2020).

La pirólisis es una tecnología económica y robusta que permite la descomposición química de materiales orgánicos en productos líquidos, sólidos y gaseosos mediante la aplicación de calor en ausencia de oxígeno (Demirbaş, 2006). La descomposición tiene lugar porque los enlaces químicos tienen estabilidad térmica limitada y pueden romperse debido al calor, este tipo de descomposición generalmente conduce a la formación de moléculas más pequeñas, aunque los fragmentos resultantes a veces pueden interactuar y generar aún más compuestos más grandes en comparación con la molécula de partida (Moldoveanu, 2019).

1.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es uno de los métodos más importantes para investigar la morfología y superficie de los materiales (Mahdi Jafari, 2020). Mediante esta técnica es posible observar la superficie de un material a ampliaciones de hasta 100,000 veces, para conocer la morfología a escala micro y nanométrica de una muestra (Skoog & Holler, 2008). La técnica utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para producir diversas señales en la superficie de muestras sólidas. En este método, los electrones emitidos por un filamento de tungsteno se aceleran hacia el ánodo en condiciones de vacío y se genera un haz de electrones en el vacío, que se ajusta mediante lentes de condensador electromagnético (Luykx et al., 2008) y las propiedades de la superficie de las muestras son escaneados por bobinas de desviación electromagnética. En otras palabras, los electrones secundarios se magnifican y finalmente inciden sobre una pantalla fluorescente para obtener la imagen final (Domingo & Saurina, 2012).

1.8.3 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia en el infrarrojo se aplica a la determinación cualitativa de especies moleculares de todo tipo, se usa además para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas. La región más utilizada es la del infrarrojo medio que se extiende de 670 a 4000 cm^{-1} , el principio de funcionamiento del espectrómetro consiste en hacer incidir un haz de luz, el cual es reflejado por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra, estos son reenocados a otro espejo y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, la luz dispersa es enviada a un detector generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía absorbida por el material como función de la longitud de onda y es característica de cada uno de los grupos funcionales (Skoog & Holler, 2008).

1.8.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X es una técnica de análisis superficial que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos presentes en la superficie de una muestra (1 a 10 nanómetros de profundidad), excepto H y He (Watts, 2003). El principio del funcionamiento del XPS se basa en que una muestra al ser irradiada con rayos X, emite fotoelectrones cuya energía cinética (E_c) es igual a la diferencia de la energía del fotón incidente $h\nu_f$ y la energía de ionización E_{ion} , que es la necesaria para desprender completamente un electrón de un nivel atómico, de acuerdo con la ecuación 1:

$$E_c = h\nu_f - E_{ion} \quad (1.1)$$

Los átomos o iones poseen energías de ionización características que reflejan las perturbaciones en el ambiente químico de los elementos presentes, ya que,

debido a sus fuerzas electrostáticas internas, los electrones de valencia tienden a redistribuirse de acuerdo a las condiciones que rodean el átomo, acercándose o alejándose del núcleo, lo cual provoca cambios en las energías de enlace. La principal ventaja de esta técnica es su sensibilidad para detectar cambios en el estado químico de los elementos presentes en la superficie de la muestra (Fadley, 2010).

1.9 Caracterización de la superficie

1.9.1 Área Superficial (BET)

La técnica de fisisorción de gases es utilizada para la determinación de áreas superficiales de un material poroso ya que tiene un efecto muy prolongado sobre la cantidad de gas adsorbido, dispersión de la fase activa y en la actividad catalítica debido a la distribución del poro. Este proceso comienza cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado debido a las fuerzas atractivas de tipo de Van der Waals. Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas se produce un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, dependiendo de la presión del gas y la temperatura (Juárez, 2012).

La determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), es una técnica que basa su funcionamiento en la adsorción de un gas inerte a nivel atómico sobre la superficie del material, la muestra es colocada dentro de una cámara para inducirle una corriente de N₂, el cual se va adsorbiendo en la superficie de la muestra formando una monocapa en la superficie, una vez alcanzado este punto a medida que la presión relativa es mayor, el exceso de gas se adsorbe en forma de multicapas. La adsorción del gas en la superficie depende de: la cantidad de superficie expuesta, la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Debido a la poca reactividad entre una superficie y un gas, las superficies de las muestras a analizar

deben ser enfriadas con el fin de aumentar la adsorción del gas (Walton & Snurr, 2007).

1.9.2 Punto Isoeléctrico

El punto isoelectrico, IEP, se define como el valor correspondiente a las cargas superficiales externas del material. Estos parámetros son muy valiosos para determinar la afinidad particular de un determinado adsorbente por un adsorbato específico (Babic et al., 1999).

1.9.3 Densidad de sitios de superficie

La densidad de sitios se refiere a la cantidad de sitios activos de carga sobre la superficie de un material por unidad de área superficial. Esta afinidad de equilibrio superficial se puede determinar experimentalmente con titulaciones potenciométricas en función del pH. La titulación potenciométrica neutraliza los iones $[H]^+$ como una relación del volumen y concentración de iones $[OH]^-$. La previa hidratación del material promueve la interacción iónica de la superficie en solución acuosa. La ecuación que relaciona los conceptos anteriormente expuestos, para la determinación de densidad de sitios de superficie es la ecuación 1.2 (Bell et al., 1973)

$$N_s = \frac{(N_A - N_B)N}{(C_s)(S)(V_i)(10^{-3})(10^9)} \quad (1.2)$$

Donde:

N_s = Densidad de sitios de superficie (sitios/nm²).

N_A = Relación de los moles gastados de la concentración de $[OH]^-$ y los moles neutralizados del mismo ion, en el sólido.

N_B = Relación de los moles gastados de la concentración de $[OH]^-$ y los moles neutralizados del mismo ion, en el blanco.

N = Número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$[C_s]$ = Concentración del sólido (g/L).

S = Superficie de área específica (m^2/g).

V = Volumen inicial de la suspensión (mL).

1.10 Modelos empíricos de cinéticas de sorción

La cinética de sorción permite conocer la cantidad de contaminante que se puede remover por unidad de masa de material en cierto tiempo de contacto. Es importante conocer este comportamiento ya que un material con gran capacidad de adsorción puede requerir un tiempo de contacto más largo comparado con otros (Bystrzejewski & Pyrzyńska, 2011). Para describir la cinética de sorción, se han desarrollado varios modelos empíricos, algunos de los cuáles se presentan a continuación:

1.10.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

Existen modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores. Uno de ellos es el propuesto por Lagergren (1898). El modelo de pseudo primer-orden (Ec. 1.3) consiste en una ecuación basada en una reacción superficial expresada generalmente como:

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

Donde:

K_L = constante de velocidad de adsorción de Lagergren ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

q_e = concentración del adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_t = concentración del adsorbato en el adsorbente a un tiempo dado, t (mg/g)

La expresión de Lagergren fue la primera ecuación de velocidad para sorción en un sistema sólido-líquido, basado en la capacidad del sólido (Salgado, 2011).

1.10.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

Este modelo es expresado por las ecuaciones 1.4 y 1.5, el cual relaciona el soluto con los sitios activos sobre la superficie del sorbente, asumiendo que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente. Por lo tanto, a medida que incrementa el tiempo de contacto entre el soluto y sorbente, la concentración de soluto sobre la superficie del material aumenta parabólicamente hasta llegar a un punto de saturación (Ho & Ofomaja, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(1.4)

Despejando a q_t :

$$q_t = \frac{K_2 * q_e^2 * t}{1 + K_2 * q_e * t} \quad (1.5)$$

Donde

q_e (mg/g), representan la capacidad de sorción en el equilibrio.

q_t (mg/g) cantidad adsorbida de soluto al tiempo t.

1.11 Isotermas de Adsorción

La isoterma de adsorción describe el rendimiento de equilibrio de los adsorbentes cuando la temperatura es constante. Depende de la especie adsorbida, el adsorbato, el adsorbente y varias propiedades físicas de la solución, incluido el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Yang et al., 2017). Sin embargo, para el desarrollo del modelo de adsorción es necesario poder establecer, mediante el empleo de coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de la adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

1.11.1 Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea (Figueroa et al., 2015). Es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Se describe por medio de una ecuación exponencial empírica:

$$q = Ky^n \quad (1.6)$$

q = Cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente

y = Concentración de soluto en la solución

n = constante adimensional

K =Constante de equilibrio de Freundlich cuyas unidades dependen de $n < 1$ isoterma favorable $n > 1$ isothermas desfavorables.

1.11.2 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo empírico que supone que el grosor de la capa adsorbida es una molécula (adsorción monocapa) en la cual el proceso de adsorción ocurre en sitios localizados definidos idénticos y equivalentes (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante, se describe por medio de expresiones como se muestra en la ecuación 1.7 (Figuroa et al., 2015):

$$q = \frac{q_0 y}{K_d + y} \quad (1.7)$$

q_0 = capacidad máxima del adsorbente

K_d = constante de equilibrio

y = Concentración de soluto en la solución

q = Cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente

1.12 Parámetros termodinámicos

1.12.1 Relación de Van't Hoff

Los diagramas de Van't Hoff se han utilizado ampliamente para investigar las propiedades termodinámicas de los procesos de adsorción en varios sistemas de cromatografía. Al medir el factor de retención k en un cierto rango de temperatura,

la gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ produce una línea recta con una pendiente de $-\Delta H^0/R$. Aunque este método proporciona información sobre los cambios de entalpía de adsorción (Ang-Yen et al., 2017).

Los cambios energéticos asociados a la temperatura durante el proceso de sorción son descritos por los parámetros termodinámicos entalpía (ΔH^0 , kJ/mol) y entropía (ΔS^0 , kJ/mol °K) útiles para definir si la reacción de sorción es endotérmica o exotérmica, mientras que la energía libre de Gibbs (ΔG^0 , kJ/mol) indica la espontaneidad del proceso de sorción (Ec. 1.8).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.8)$$

Estos parámetros pueden ser calculados a partir de los datos experimentales obtenidos del proceso de adsorción a diferentes temperaturas y utilizando la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 1.9) que relaciona los cambios de temperatura (T°) con la constante de equilibrio obtenida al ajustar los datos experimentales (Ang-Yen et al., 2017).

$$\ln k = -\frac{\Delta^0 H}{R} * \frac{1}{T^\circ} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.9)$$

Donde:

$R = (J/(mol^\circ K))$, es la constante de los gases ideales

$T = (^\circ K)$, temperatura absoluta

$K =$ Es la constante obtenida del ajuste de los modelos de la isoterma (Langmuir, Freundlich).

ΔH^0 (kJ/mol)= entalpía

ΔS^0 (kJ/mol °K)= entropía.

2 METODOLOGÍA

2.1 Acondicionamiento físico de la cáscara de granada y síntesis del material compuesto

La recolección de la cáscara de granada se realizó en la temporada de agosto-septiembre en el Municipio de Tlaxcoapan, Hidalgo, México. Una vez obtenida la cáscara, fue lavada y secada en una estufa a 40 °C por 3 días. Se molió en un procesador de alimentos Osterizer®, para disminuir el tamaño de partícula. Posteriormente, se tamizó a un tamaño de partícula de 20 mallas (0.833 mm) y se lavó repetidas veces con agua desionizada, se secó a 35 °C durante 48 h.

La cáscara se mezcló con una solución de NaOH (0.05, 0.1 y 1 M) en un reactor durante 20 min, posteriormente se lavó y secó a 30 °C, el material se nombró CG. En un reactor se mezcló una solución de una sal de Fe (Sigma-Aldrich, 98%) y una de Ce (Sigma-Aldrich, 99.99%) con una cantidad de CG. El reactor se selló y se colocó en un baño de agitación a 30 °C durante 12 h. Posteriormente, CG se pirolizó a 700 °C sin acondicionar (CB) y acondicionada (C-Fe/Ce).

2.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica

2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y el proceso de Pirólisis

Para determinar las características térmicas de degradación del material, se analizó una cantidad de CG en un Calorímetro SDT Q600 marca TA Instruments-Waters con flujo de helio de 100 mL/min. Para ello se consideró un intervalo de temperatura de 15 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Enseguida, el material se colocó en un crisol y se introdujo en un tubo de cuarzo con una atmósfera de argón dentro de horno Lindberg®/Blue Modelo CC58114A-1 a 700 °C, a este material se le nombró C-Fe/Ce.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Para el estudio por MEB se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL® JSM, modelo 5900 LV, el cual tiene una sonda adaptada para el análisis cualitativo y cuantitativo (EDS) marca OXFORD® modelos INCAx-Act 51-ADD0013 con un voltaje de 20 kV. Las muestras del material se colocaron en un porta muestra de aluminio sobre una cinta de cobre y después se sometieron a un baño de oro durante 120 s en un sputter marca Denton® desk V.

2.2.3 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de los grupos funcionales de los materiales: CG y C-Fe/Ce antes y después del proceso de adsorción, se realizó con un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca VARIAN® 640-IR. Se realizaron 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.2.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio de los estados energéticos de las muestras se realizó con el espectrofotómetro de Rayos X Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer®, operando con fuente de fotoelectrones de Al (K_{α}). El equipo realizó 10 barridos por muestra en modo de lente normal, tamaño de apertura $400\text{ }\mu\text{m}$, energía de tamaño de paso 0.030 eV .

2.3 Caracterización de la superficie

2.3.1 Área Superficial (BET)

Para determinar el área específica superficial, volumen y tamaño promedio de poro se realizó en un ambiente de N₂ mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller, (BET) en un equipo Belsorp Max III. Las muestras se sometieron a un pretratamiento, el cual consistió en la desgasificación durante 2 h a una temperatura de 200 °C, en un equipo Belpre II.

2.3.2 Punto Isoeléctrico

Se colocaron 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55 y 1 g de CG con 10 mL de agua desionizada a 30 °C, en tubos de polipropileno, el material se dejó durante 24 h en agitación constante, posteriormente se midió el pH en cada tubo utilizando un potenciómetro HANNA Instruments®.

2.3.3 Densidad de sitios de superficie

Para determinar los sitios activos de la superficie (σ), se pusieron en contacto 30 mL de una solución 0.1 N de NaClO₄ con una cantidad conocida de cada material: CB y C-Fe/Ce, se dejaron en agitación por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se midió el pH y se ajustó a un valor ~2 con una solución 0.1 N de HClO₄. La suspensión resultante se tituló con una solución 0.1 N de NaOH hasta llegar a un pH ~12. Durante todo el proceso se llevó un control de los mL adicionados y la variación de pH, la cual fue medida con un potenciómetro Hanna Instruments modelo HI8915. De la misma forma se tituló una referencia denominada blanco. Con los datos obtenidos de la titulación y el valor del área superficial específica de cada material se determinó la cantidad de sitios activos por unidad de superficie, empleando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{\left(\frac{C_2 - C_1}{2}\right) N_A}{A_e V_i C_c} \quad (2.1)$$

en donde:

σ : son los sitios activos en la superficie (sitios/nm²)

C_2 y C_1 : son los moles de los grupos hidroxilo en el blanco y material, respectivamente.

N_A : es el número de Avogadro (6.023x10²³ átomos/mol).

A_e : es el área específica del material (nm²/g).

V_i : es el volumen inicial de la titulación (L).

C_c : es la concentración del material en solución (g/L)

2.4 Estudios de Sorción

El compósito se evaluó a diferentes condiciones como lo son el tiempo, pH, concentración y temperatura. Cambiando las cantidades de cada una de ellas, los datos obtenidos se ajustaron a los modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, Langmuir y Freundlich para poder calcular los parámetros termodinámicos del material.

Los porcentajes de remoción de AMP y AMX, así como la capacidad de sorción q_e (mg/g) fueron calculados usando las ecuaciones 2.2 y 2.3 respectivamente.

$$\%Remoción = \left[1 - \frac{C_e}{C_0}\right] \times 100 \quad (2.2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (2.3)$$

Dónde: C_0 (mgL^{-1}) es la concentración inicial y C_e es la concentración de equilibrio; M (g) es el peso del material sorbente y V (L) es el volumen de la solución.

2.4.1 Cinéticas de sorción

La cinética de AMP y AMX se realizó en tubos de polipropileno en donde se colocaron C-Fe/Ce con una cantidad de AMP y AMX, los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C, durante diferentes tiempos de contacto: 10, 20 y 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 16 y 24 h. Cada muestra se centrifugó a 2500 rpm por 5 min y se determinó la concentración por UV-Vis.

2.4.2 Isotermas en función de la concentración

Para evaluar la capacidad de sorción de los materiales en función de la concentración, en tubos de polipropileno se colocó C-Fe/Ce con una cantidad de AMP y AMX a diferentes concentraciones. Los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C, las muestras estuvieron en contacto durante 24 h. Posteriormente, cada tubo se centrifugó a 2500 rpm por 5 min y se determinó la concentración con UV-Vis.

2.4.4 Isotermas en función del pH

Para evaluar la capacidad de sorción de los materiales en función de la temperatura, en tubos de polipropileno se colocó C-Fe/Ce con una cantidad de AMP y AMX, el valor de pH inicial se ajustó por adición de pequeños volúmenes de HNO_3 y/o NaOH . Los experimentos se realizaron en un rango de pH de 2 a 1 a 20 °C con agitación continua durante 24 h. Posteriormente, cada tubo se centrifugó a 2500 rpm por 5 min y se determinó la concentración por UV-Vis.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención del compuesto

En la Figura 3.1 a) se muestra el fruto recolectado de la granada, asimismo, la cáscara de granada después del tamizado (0.833 m) y lavado (Figura 3.1 b), se puede observar que tiene una coloración café claro y amarillo, también se tiene una estructura rígida. Mientras que en la Figura 3.1 c) se muestra el C-Fe/Ce obtenido, el cual es de color negro.

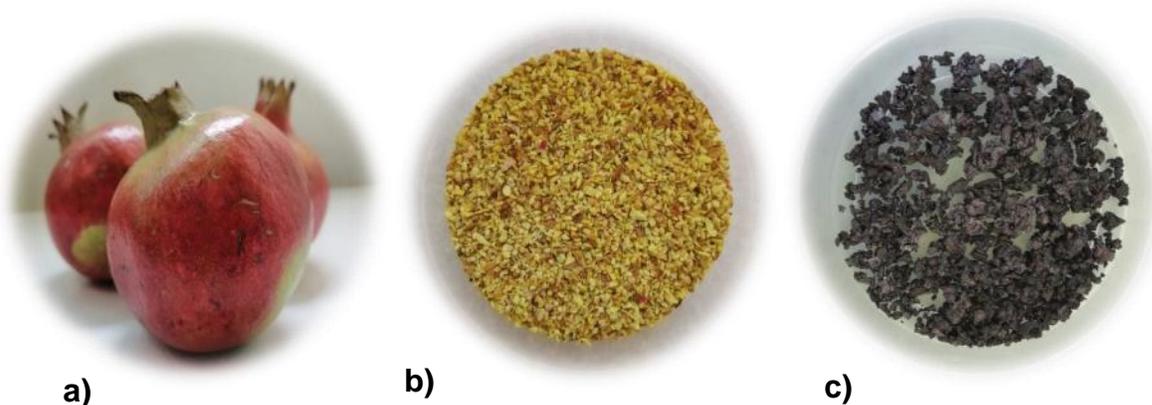


Figura 3.1 a) Granda (fruta); b) Cáscara de granada (CG); b) Compósito de carbón-Fe-Ce (C-Fe/Ce).

3.2 Técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica

3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y el proceso de pirólisis

El análisis termogravimétrico se presenta en la Figura 3.2, en donde de acuerdo con el gráfico el proceso se puede dividir en 4 etapas: en la primera etapa en un rango de 15 y 100 °C se observa una disminución de peso, la cual es común en algunos biosorbentes (Zhang et al., 2020; Tural et al., 2017) de 4.85% que se asocia a la pérdida de agua (Sabadi et al., 2019). La segunda etapa (100-290 °C)

muestra dos picos endotérmicos, donde hay una pérdida del 31.87%, la cual se atribuye a una descomposición del material orgánico de la hemicelulosa (Ben-Ali et al., 2017). La tercer etapa (290-400°C) se presenta debido a un proceso de degradación continuo y simultáneo principalmente debido a que hay una pérdida de peso de 15.77%, que se atribuye a la descomposición de celulosa (Hussain et al., 2019). Finalmente la última etapa conocida como degradación lenta se lleva a cabo con (400-600 °C) una pérdida de peso de 12.03% y se asocia a la degradación de la lignina (Ma et al., 2015), la cual se presenta en dos fases, una de 400 a 600 °C y otra de 600 a 800 °C.

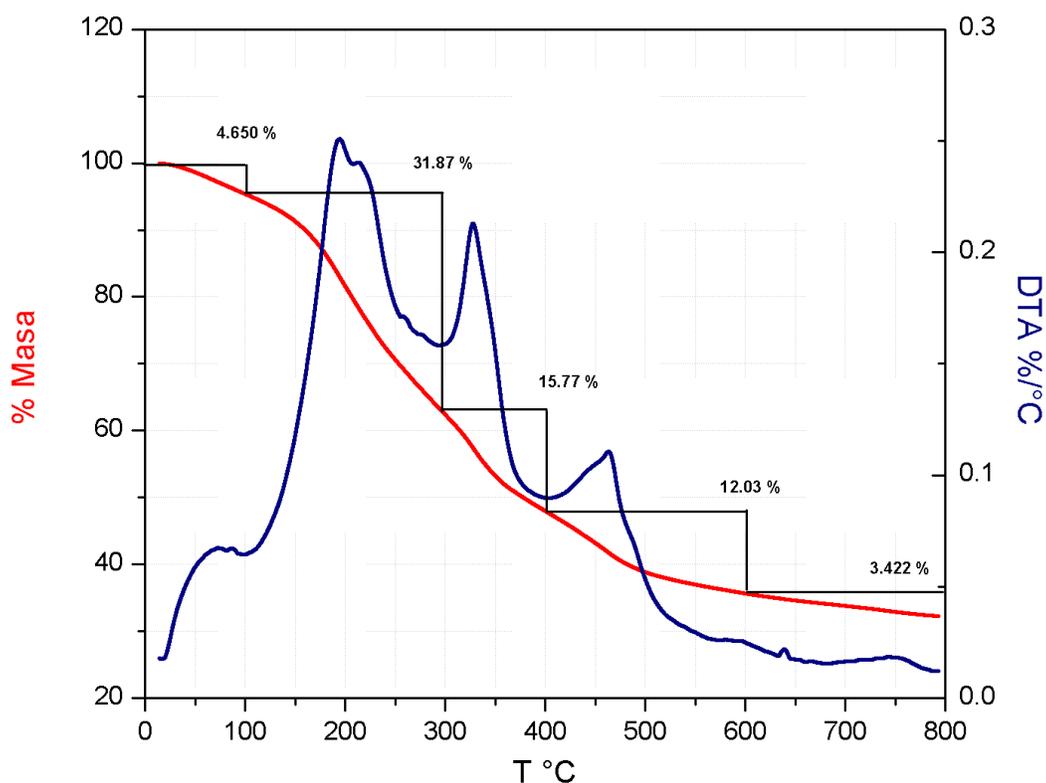


Figura 3.2 Termograma de la cáscara de granada.

Asimismo la línea color azul representa la curva de la derivada de pérdida de peso, donde se muestra un pico a 200°C aproximadamente, el cual se atribuye a la degradación de los monómeros de lignina o hemicelulosa, así como la descomposición de la pectina de la cáscara de granada (Yang et al., 2018), seguido de un pico a 325°C que se debe a la degradación de la celulosa, que de acuerdo a la literatura ocurre de 250 a 380°C (Slopiecka et al., 2012), igualmente en 460°C se encuentra un pico que refiere a la descomposición completa de la celulosa de acuerdo con Harini y colaboradores en 2018. Finalmente en 640 °C se tiene un pico suave el cual representa la descomposición de material inorgánico como los carbonatos metálicos (Saadi et al., 2019).

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

En la Figura 3.3 a) se muestra la micrografía de la parte interna de CG utilizada para la obtención de CB y C-Fe/Ce a x1,000, en donde a diferencia del trabajo realizado por Saadi y colaboradores en 2019, se observa una superficie rugosa donde se presentan algunos pliegues con depósitos de nódulos esféricos de aproximadamente 7 μm de diámetro, Kaderides y colaboradores en 2019 muestran resultados similares en su investigación con referencia a los nódulos esféricos con un tamaño de 5 μm aproximadamente, también en cáscara de granada.

Mientras que también se observa una capa lisa y delgada que recubre algunos de los nódulos. El análisis de EDS general indica la presencia de C (59.29%), O (38.59%), K (1.01%) y Ca (1.11%). Asimismo, se realizó un análisis EDS puntual a los nódulos presentes, los cuales contienen: C (51.43%), N (16.48%), O (29.84%), Cl (0.65%), K (0.93%) y Ca (0.67%). Por otro lado, en la Figura 3.3 b) se muestra la parte exterior de la CG donde se observan cavidades en forma hexagonal de

entre 35 a 10 μm con arreglo en panal, que se van uniendo y periódicamente formando una red, en algunas zonas se observan algunos pliegues sobrepuestos.

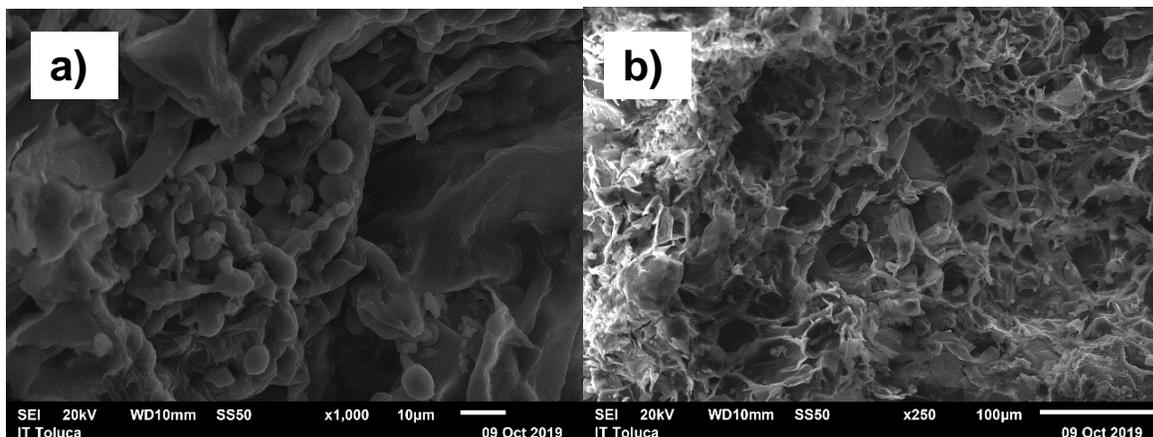


Figura 3.3 Micrografía de CG, a) Parte interior y b) Parte exterior.

En la Figura 3.4 a) se presenta la micrografía de CB a $\times 1,000$, donde se puede observar una superficie lisa con cavidades de aproximadamente 10 μm en forma circular, similar a lo obtenido por Zhang y colaboradores en 2020 en un biocarbón. Sobre la superficie se encuentran zonas pigmentadas de color gris oscuro, las cuales también se ven dentro de las cavidades que se observan en la Figura 3.4 b) Asimismo, se realizó un análisis EDS donde se encuentra la presencia de: C (78.35%), O (15.90), Na (2.9), Ca (2.85),

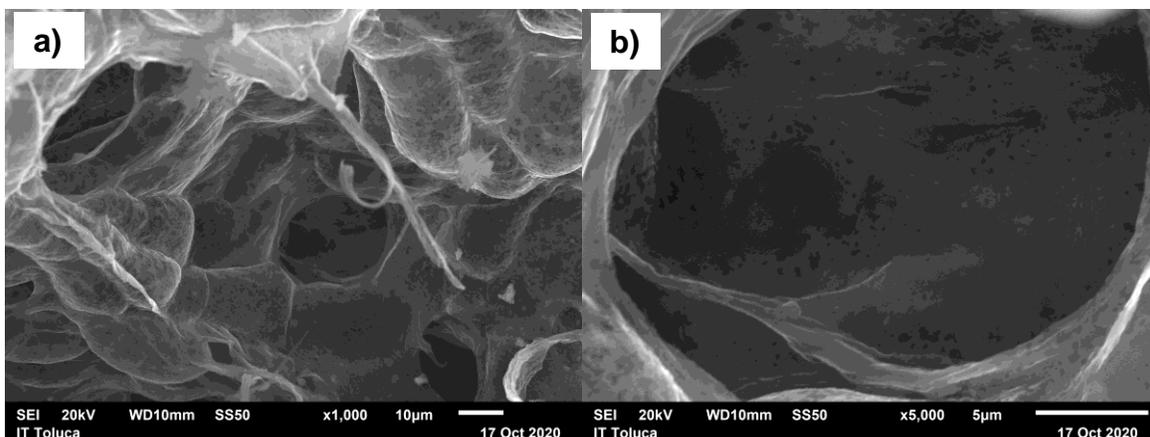


Figura 3.4 a) Micrografía de CB a x1,000, b) Micrografía de CB a x5,000.

En la Figura 3.5 a) se muestra la micrografía de CB después de la sorción de AMP a x1,000, en donde se observa que el material tiene una superficie rugosa con cavidades hexagonales que se superponen formando un panal, los cuales varían de 22 a 27 μm de ancho, de igual forma se observa que el grosor de las paredes de las cavidades es de 4 μm aproximadamente. En la Figura 3.5 b) se presenta la micrografía a x5,000 donde se muestra el acercamiento de una de las cavidades donde se observan poros definidos distribuidos uniformemente con un diámetro promedio de 0.55 μm (Figura 3.5 c). En general, se observa que las cavidades se deterioraron ligeramente con el proceso de adsorción, también se distingue que algunas partes del material se erosionaron. Asimismo, se observa que en el análisis EDS general se encuentra la presencia de C (96.64%), O (2.32%), Na (0.48%) y Ca (0.55%).

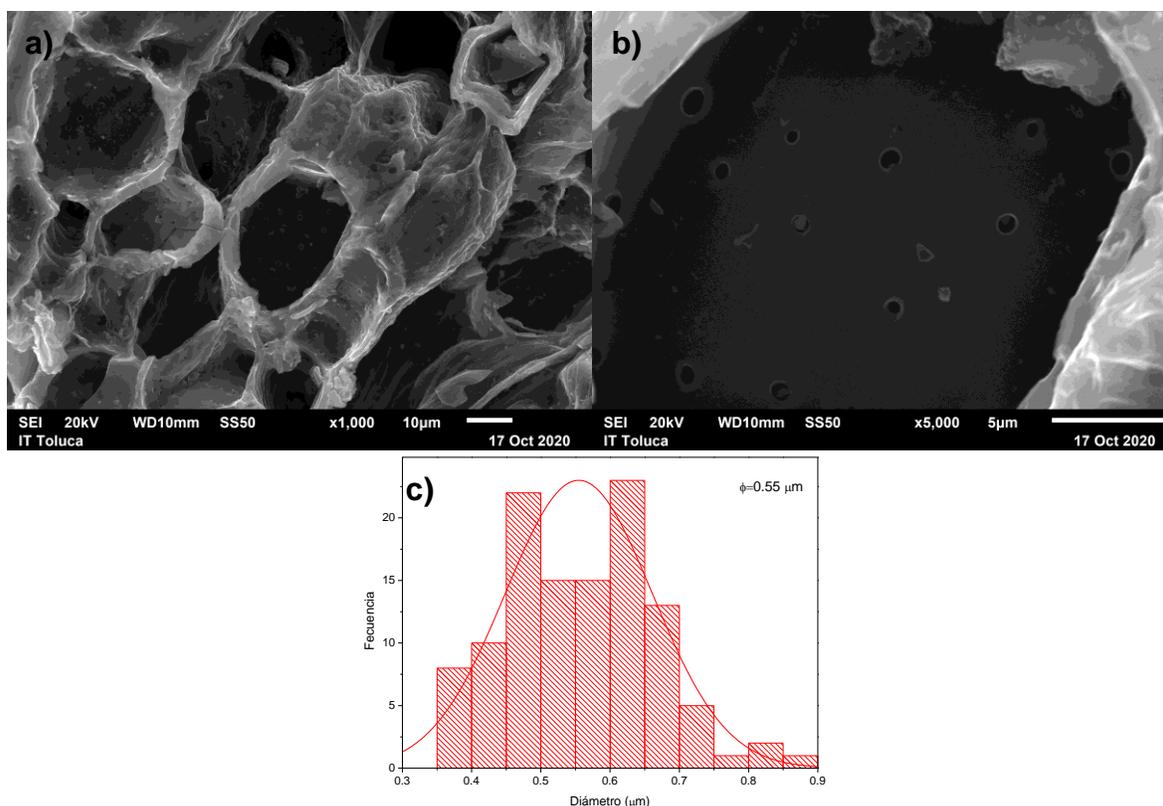


Figura 3.5 a) Micrografía de CB después de la sorción de AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

En la Figura 3.6 a) se muestra la micrografía de CB a x1,000 después de la sorción de AMX, en donde al igual que en la Figura 3.5 a) se encuentra una superficie rugosa con cavidades con forma hexagonal que se superponen formando un panel, donde a diferencia de la Figura anterior, no están bien definidas y el ancho de la cavidad varía de 13 a 15 μm y el ancho de la pared es de 6 μm. Igualmente, en la Figura 3.6 b) se muestra la micrografía a x5,000 donde se observa que dentro de las cavidades se encuentran poros definidos con un diámetro promedio de 0.58 μm (Figura 3.6 c). En la parte inferior derecha se pueden observar algunos aglomerados de partículas pequeñas adheridas a la superficie del material que aparecen durante el proceso de sorción debido a la materia adsorbida, el análisis EDS general muestra la presencia de S como elemento adicional con respecto al material inicial: C (76.97%), O (2.57%), Na

(0.38%) y S (0.08%) esto se debe a que dicho elemento está presente en la molécula de AMX.

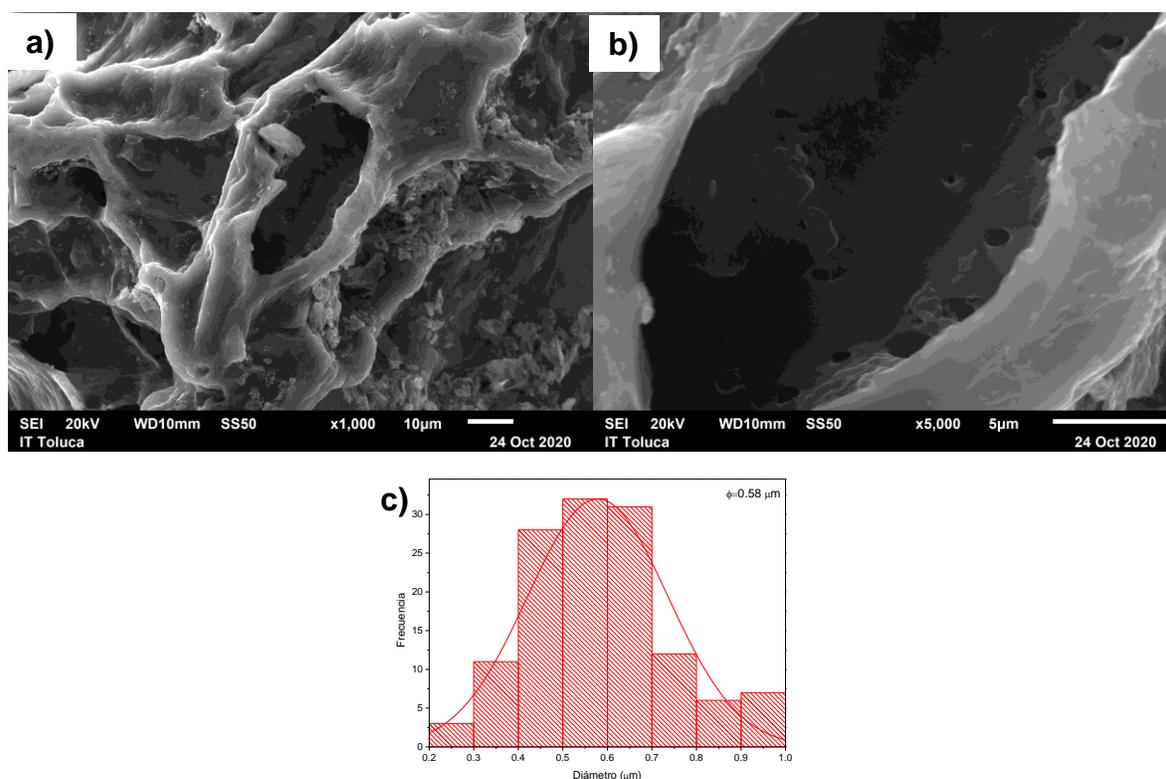


Figura 3.6 Micrografía de CB después de la sorción de AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

En la Figura 3.7 a) se muestra la micrografía de CB a x1,000 después de la sorción de AMP y AMX, en donde se observa cambio en el material debido a que la superficie está erosionada y a diferencia de las dos figuras anteriores, las cavidades que se presentan, no se muestran en formas hexagonales y se presentan algunos aglomerados sobre la superficie, los cuales pueden ser atribuidos al proceso de sorción. En la Figura 3.7 b) se presenta la micrografía a x5,000, donde se observa la presencia de poros en menor cantidad, con un diámetro de 0.89 μm (Figura 3.7 c) estos son más grandes que los observados en las Figuras anteriores. Asimismo, en el análisis EDS general se encuentra la presencia de C (91.32%), O (8.30%) y Na (0.38%) como componentes principales.

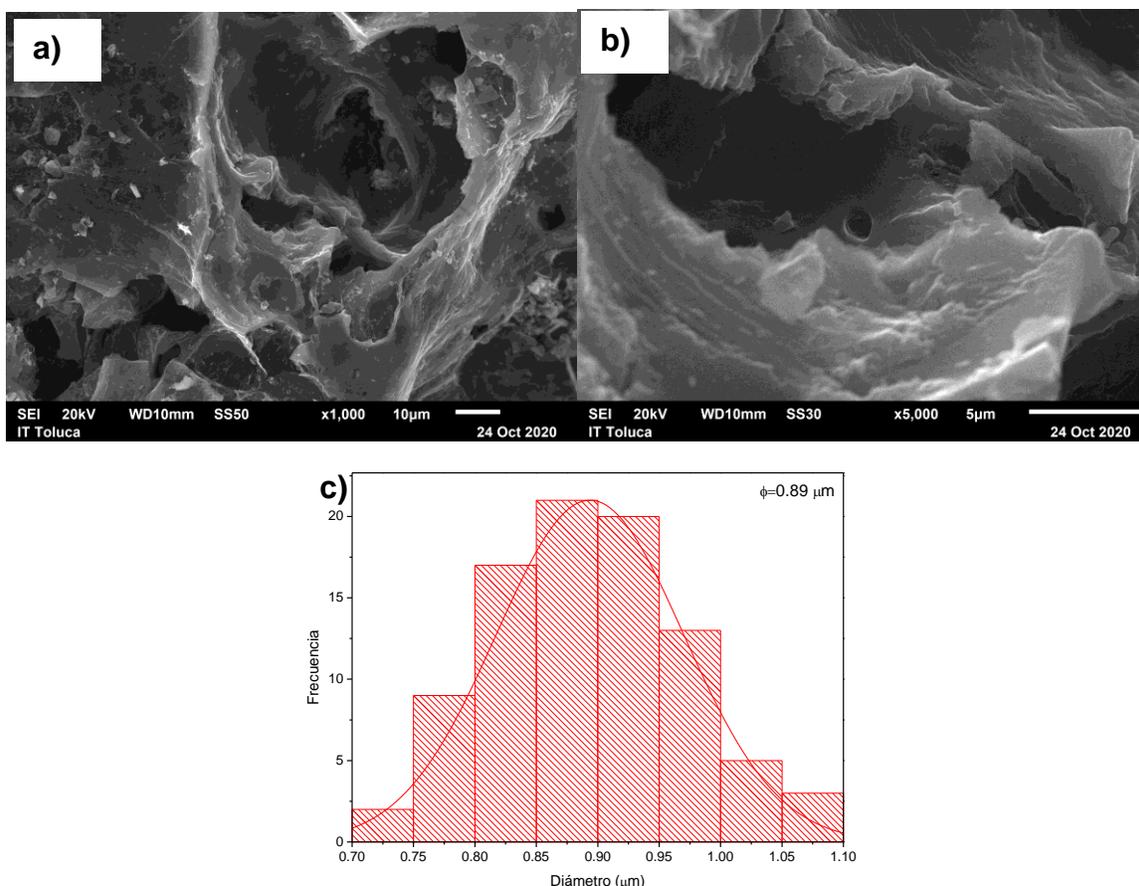


Figura 3.7 a) Micrografía de CB después de la sorción de AMX y AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

En la Figura 3.8 a) se muestra la micrografía de C-Fe/Ce a x1,000 en donde se observa una superficie rugosa con cavidades de forma hexagonal que forman un panel, los cuales varían de 17 a 20 μm de ancho, Fuentes y colaboradores en 2020 presentan resultados similares en un biocarbón. Dentro de las cavidades se encuentran poros definidos distribuidos uniformemente con un diámetro promedio de 0.825 μm (Figura 3.8 b), en donde se aglomeran algunas nanopartículas de hierro (Fe) y (Ce) de 55 nm de diámetro promedio (Figura 3.8 c), asimismo se observa que en el análisis EDS general se encuentra la presencia de C (88.03%), O (10.08%), Fe (0.96%) y Ce (0.93).

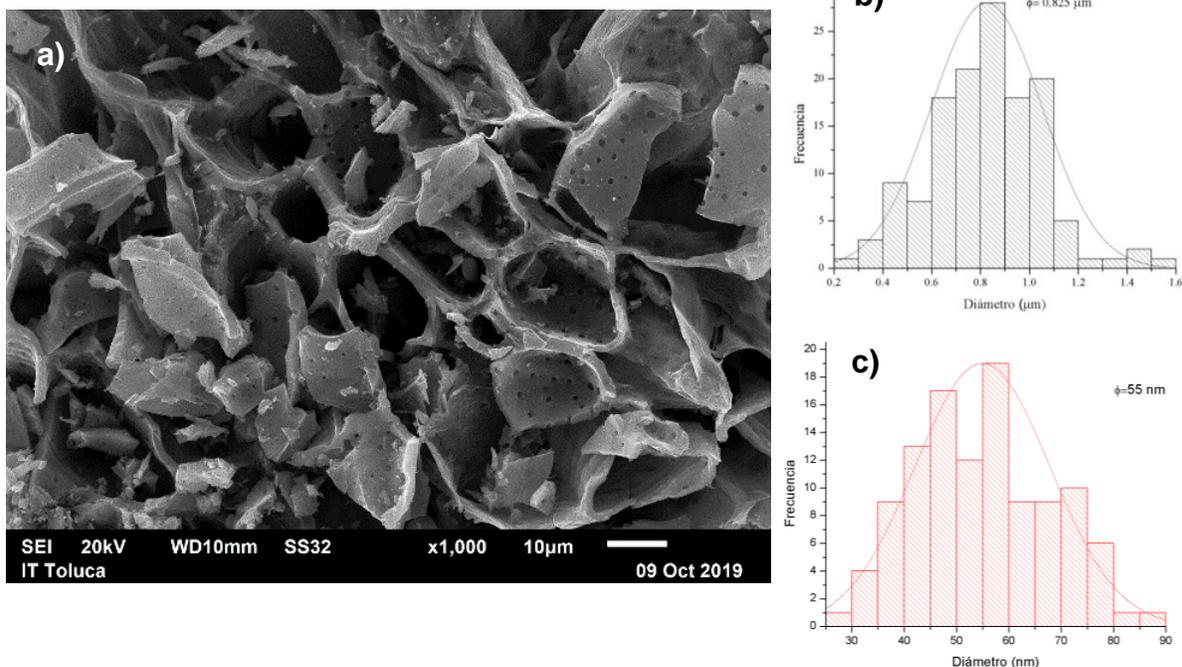


Figura 3.8 a) Micrografía de C-Fe/Ce a x1,000, b) Distribución de tamaño de poro, c) Distribución de tamaño de partículas.

En la Figura 3.9 a) se observan a x5,000 las paredes de las cavidades con un espesor de aproximadamente 2 μm en donde se observan poros homogéneamente distribuidos y en la superficie de las paredes se encuentran algunos depósitos de nanopartículas de Fe/Ce. En la Figura 3.5 b) se muestra el acercamiento de uno de los poros, donde se aprecia la inclusión de las nanopartículas de Fe/Ce en las paredes de este formando en algunas partes pequeños aglomerados.

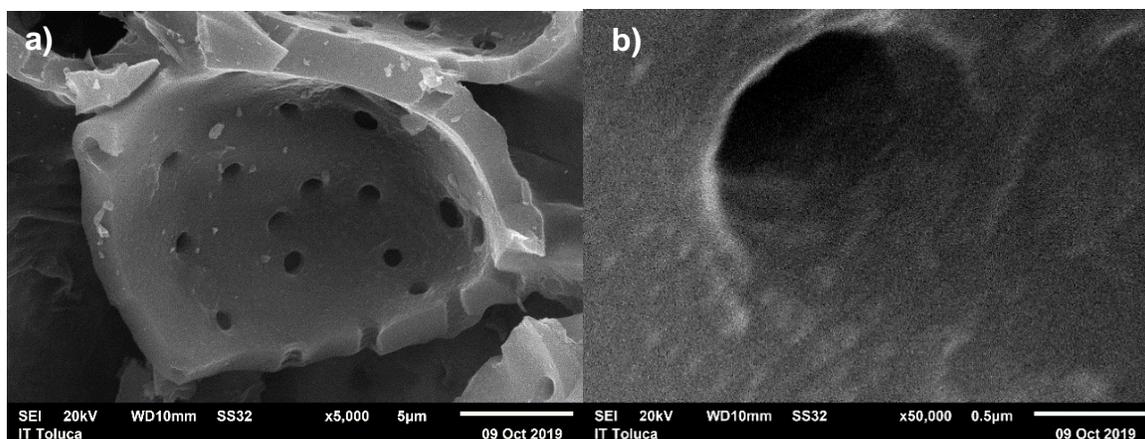


Figura 3.9 Micrografía de C-Fe/Ce a x5,000, b) Micrografía de C-Fe/Ce a x50,000.

En la Figura 3.10 a), se presenta la micrografía a x1,000 de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP, donde se observa la deformación de algunas de las estructuras hexagonales presentes antes del proceso de adsorción. También se observan partículas de menor tamaño adheridas a la superficie como resultado del proceso de sorción. Por otro lado, en la Figura 3.10 b) se muestra la micrografía a x5,000, donde se observa una superficie erosionada con algunos pliegues y lado izquierdo se muestra una cavidad parecida a la de la Figura 3.9 a) con un espesor de pared de 1 a 1.4 μm , asimismo, se distinguen algunos poros en las paredes de las cavidades que tienen un diámetro promedio de 0.7 μm (Figura 3.9 c). En el análisis EDS general muestra la presencia de: C (79.67%), O (17.07%), Ca (0.24%), Fe (1.80) y Ce (1.24).

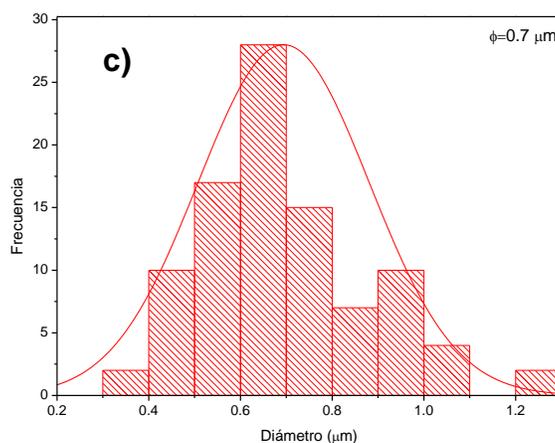
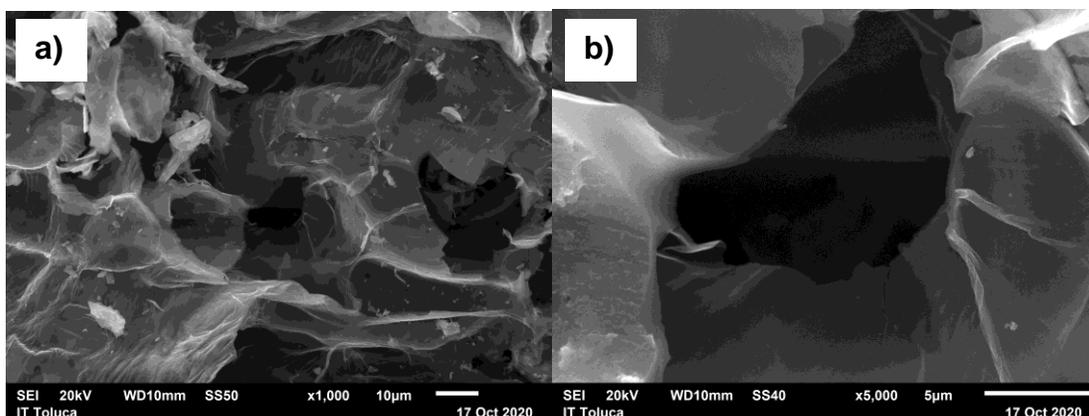


Figura 3.10 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

En la Figura 3.11 a) se muestra la micrografía a x1,000 de C-Fe/Ce después de la sorción de AMX, donde se observa la superficie erosionada, diferente al material antes de la sorción, se pierden las formas hexagonales y se observa el deterioro de la estructura. En la Figura 3.11 b) se muestra un acercamiento de un poro a x5000 con un diámetro promedio de 0.35 μm (Figura 3.11 c) donde se puede observar la presencia de las nanopartículas homogéneamente distribuidas en la superficie. En el análisis EDS general se encuentra la presencia de: C (54.81%), N (12.30%), O (29.07%), Ca (0.28%), Fe (1.90) y Ce (1.64). La presencia de

nitrógeno puede deberse al anillo betalactámico presente en AMP y AMX o a contaminación de la muestra.

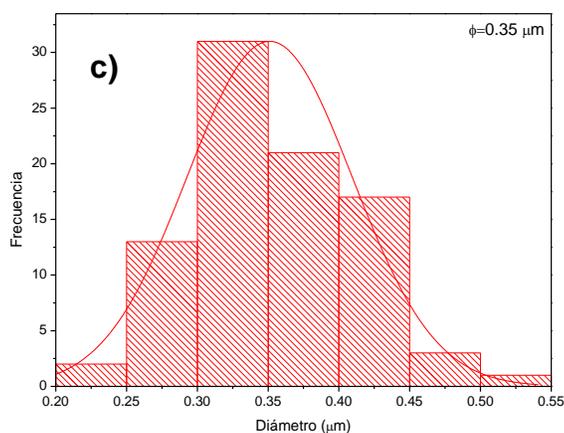
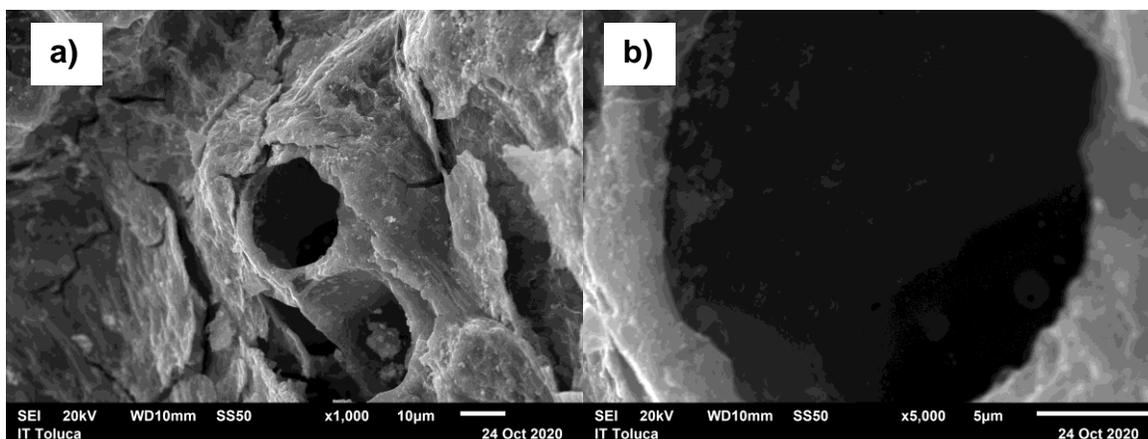


Figura 3.11 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

En La Figura 3.12 a) se muestra la micrografía a x1,000 de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP y AMX donde se pueden observar en la superficie aglomerados de partículas esféricas, así como pequeñas estructuras prismáticas, mientras que el resto de la superficie se nota erosionada y desgastada. Al igual que las Figuras anteriores, las formas hexagonales se pierden y ya no se observan a este aumento los poros. Por otro lado, en la Figura 3.12 b) se muestra la micrografía a

x5,000 donde se observa una superficie rugosa con presencia de pequeñas partículas adheridas a la superficie esto se debe a que, durante el proceso de sorción, la película de las formaciones hexagonales se destruye y las partículas de esta quedan adheridas a la superficie del material. En el análisis EDS general se muestra la presencia de: C (68.56%), N (11.08%), O (14.55%), Ca (0.22%), Fe (2.76%) y Ce (2.60%).

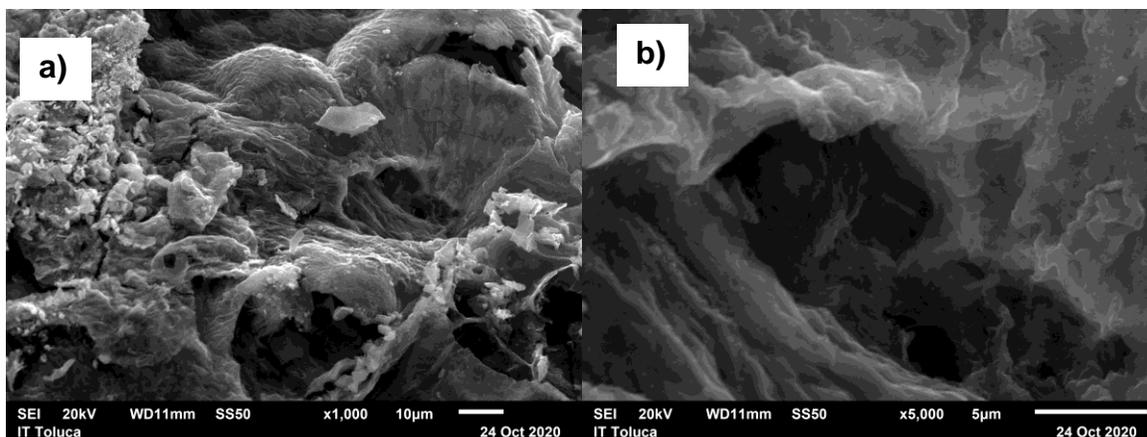


Figura 3.12 Micrografía de C-Fe/Ce después de la sorción de AMP y AMX a) x1,000, b) x5,000 y c) Distribución de tamaño de poro.

3.2.4 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.13 se muestra el espectro obtenido de la cáscara de granada. La banda de absorción en 3287 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de estiramiento de los grupos -OH de los grupos funcionales hidroxilo que están presentes en la estructura celulósica de la granada (Ben-Ali et al., 2017), por otro lado, la banda ubicada en 2928 cm^{-1} , se asigna al enlace de vibración de estiramiento de los grupos C-H alifáticos (Tran, 2017). También se observan enlaces C-O (1724 cm^{-1}), C=O (1608 cm^{-1}) (Gündüz & Bayrak, 2017), se confirma la presencia de grupos O-H (1439 cm^{-1}) presentes en la estructura celulósica de la granada, de igual forma fenol-éter de la lignina (1326 cm^{-1}), C-O por estiramiento de los grupos alcohol

presentes en la celulosa (1017 cm^{-1}) y del enlace C-O-H (616 cm^{-1}), los cuales concuerdan con los resultados obtenidos por (Ben-Ali et al., 2017). Las bandas de absorción de los hidroxilos y carboxilos están relacionadas con la presencia de agua, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y los polisacáridos como la celulosa, hemicelulosa y lignina (Yang et al., 2018).

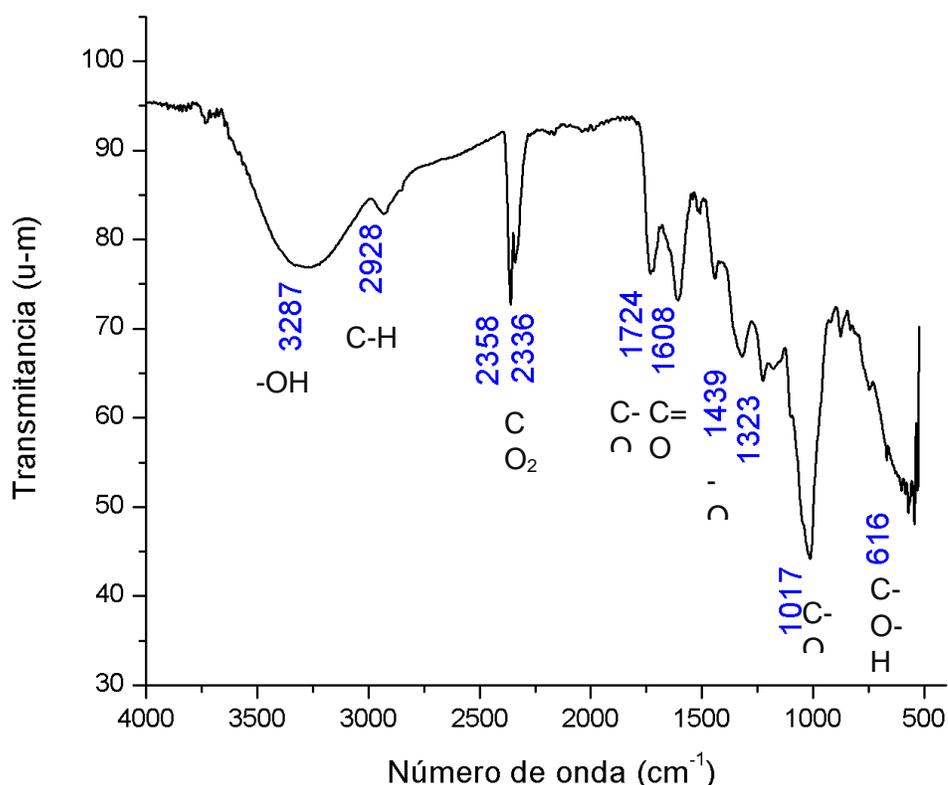


Figura 3.13 Espectro IR de CG.

En la Figura 3.14 se muestran los espectros IR de CB y C-Fe/Ce antes y después de la sorción. Se observa que después del proceso de pirólisis desaparecen varias bandas, esto se debe a la pérdida de materia orgánica de los materiales lignocelulósicos presentes en la cáscara de granada (Ben-Ali et al., 2017). Se

observa que en los cuatro espectros, se encuentra una banda con poca intensidad a 1615 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O indicando la existencia de anillos aromáticos presentes en los materiales (Ye et al., 2020) Las bandas que se encuentran en el rango de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se deben a la presencia de O-Metal (Priyadarshni et al., 2020), específicamente el pico en 530 cm^{-1} , corresponde a la vibración del enlace Fe-O (Zhang, y otros, 2020), mientras que el de Ce-O se encuentra en rangos $< 500\text{ cm}^{-1}$ (Khataee et al., 2018).

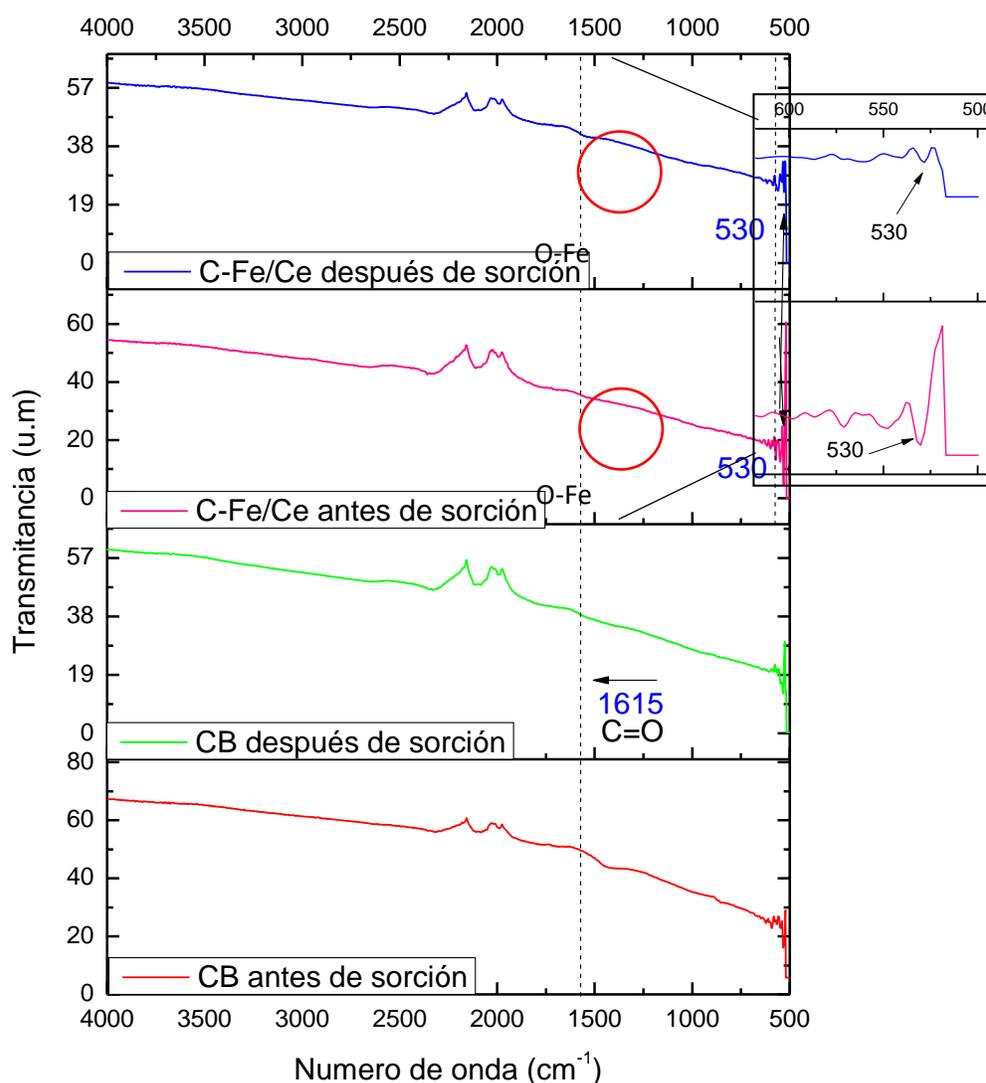


Figura 3.14 Espectro IR de CB y C-Fe/Ce antes y después de la sorción.

3.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X se realizó con el fin de identificar los estados energéticos presentes en la superficie de las muestras de CG y C-Fe/Ce. En la Tabla 3.1 se presenta la composición elemental de cada muestra. Como se observa, hay un aumento de porcentaje atómico en C, puesto que después del proceso de pirólisis la estructura pierde algunos compuestos quedando únicamente anillos aromáticos presentes en la estructura de lignina (Ma et al., 2015). Asimismo, se observa que C-Fe/Ce 0.05 (material utilizado para el proceso de sorción) contiene más porcentaje atómico de Fe con respecto a los otros.

Tabla 3.1. Composición elemental de los materiales.

Material	Porcentaje Atómico						
	C	O	Mg	Ca	Na	Fe	Ce
CG	78.04	20.66	0.28	1.02	-	-	-
C-Fe/Ce 0.05 M	89.19	8.19	-	-	0.17	1.01	1.44
C-Fe/Ce 0.1 M	88.1	7.36	-	1.08	0.85	0.73	1.88
C-Fe/Ce 1 M	87.03	8.33	-	-	2.64	0.65	1.34

En la Figura 3.15 se muestra la deconvolución de C1s en CG y C-Fe/Ce previamente tratado con NaOH a diferentes concentraciones (0.05, 0.1 y 1 M), con una anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) de 1.04. En primera instancia, en la Figura 3.15a se observan siete diferentes estados químicos en los que participa el carbono en CL: C-C (284.32 eV) (Wang et al., 2017), C=C (284.83 eV) (Cui et al., 2020), C-H (285.7 eV) (Cao et al., 2016), C-O (286.76 eV) (Cheng et al., 2020), O-C-O (287.52 eV) (Ramrakhiani et al., 2019), C=O (288.45 eV)

(Peng et al., 2015) y O-C=O (289.48 eV), todos ellos presentes en los materiales lignocelulósicos de la cáscara de granada.

Por otro lado, en las Figuras 3.15 b-d) se muestran los estados energéticos de los compósitos tratados previamente con NaOH, donde únicamente se encuentran dos picos de energía los cuales corresponden a C-C (284.68 eV) (Shi et al., 2019) y C-O (285.55 eV) (Fan et al., 2018), esto debido a la descomposición de los materiales lignocelulósicos durante el proceso de pirólisis (Yang et al., 2018), lo cual es común en algunos compósitos obtenidos a partir de residuos orgánicos (Jiang et al., 2020; Manasa et al., 2020; Hai et al., 2019). Asimismo, se puede observar que las deconvoluciones en C-Fe/Ce 0.1 M y C-Fe/Ce 1 M son muy similares entre ellas con un área relativa de pico de 83 % para C-C y 17% para C-O, mientras que la de C-Fe/Ce 0.05 M es de 59.2% para C-C y 40.7% para C-O.

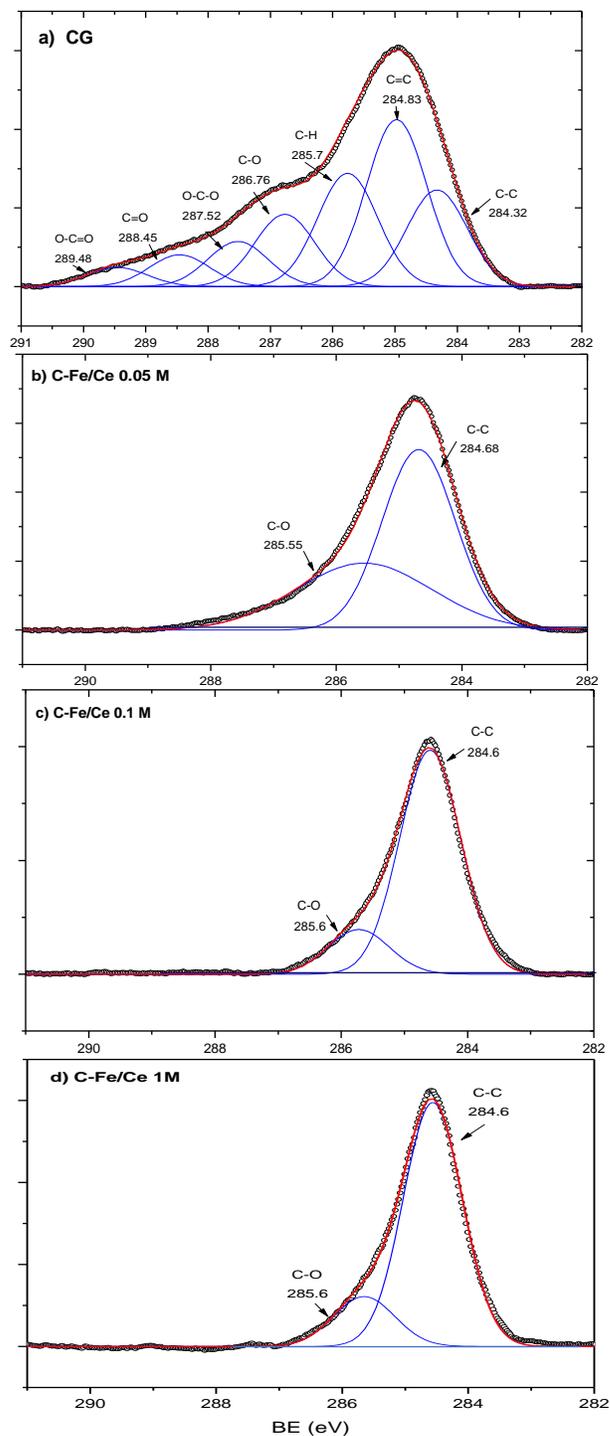


Figura 3.15 Deconvolución de C1s: a) CG, b) C-Fe/Ce 0.05 M. c) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.

La deconvolución de O1s se muestra para CG (Figura 3.16 a) se observan tres picos en 531.7, 533.2 y 534.6 eV, correspondientes a los estados energéticos C=O y C-O presentes en el grupo hidroxil y COO- respectivamente, presentes en la celulosa y hemicelulosa, los cuales son característicos de algunos biosorbentes (Wang et al., 2019; Chen et al., 2018; Zhen et al., 2009). Mientras que, en las Figuras 3.16 b-d) sigue la participación de C=O y C-O también está presente en los compósitos, debido a que están presentes en la lignina del material en 533.44 y 531.4 eV (Puziy et al., 2008; Shi et al., 2019), mientras que a 532.4 se asocia al enlace C-O-O (Shi et al., 2019) y entre 529 y 530 eV, se encuentran los estados energéticos de los óxidos metálicos, como lo es O-Fe y O-Ce presentes en el material (Argüelles-Pesqueira et al., 2018; Mafa et al., 2020), los cuales son comunes en algunos compósitos de C/Fe (Ding et al., 2015; Li et al., 2020) y de C/Ce (Islam et al., 2016; Xiao et al., 2016).

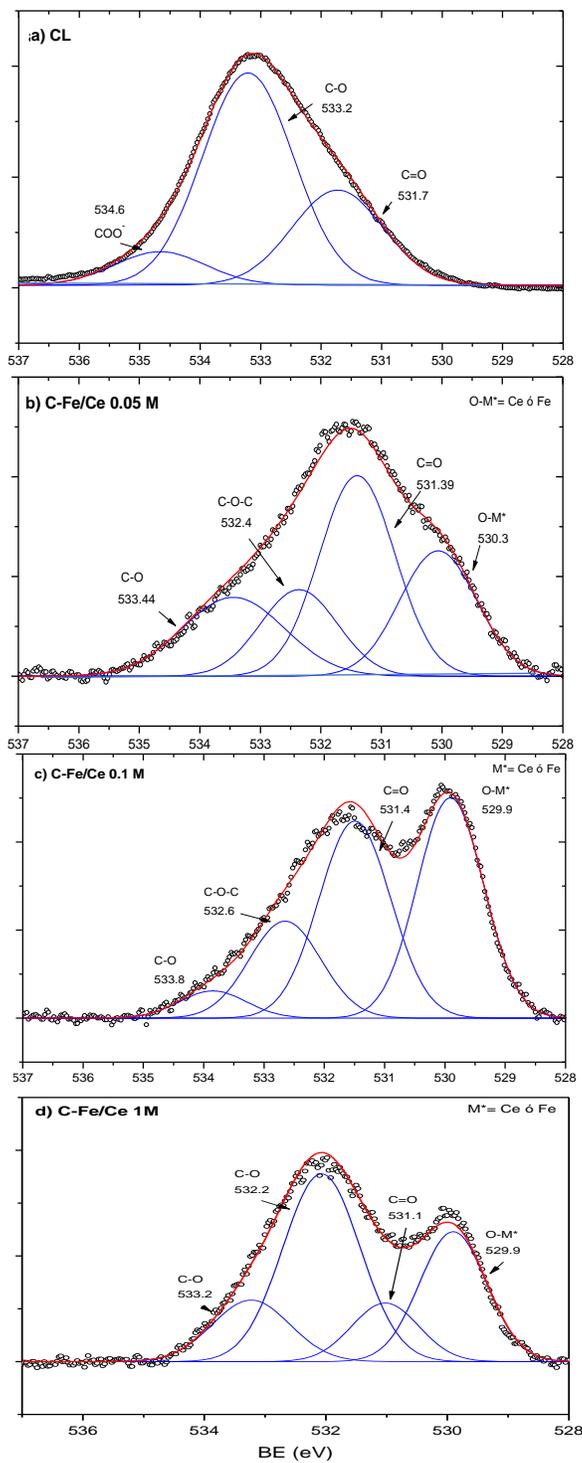


Figura 3.16 Deconvolución de O1s: a) CG, b) C-Fe/Ce 0.05 M. c) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.

Asimismo, en la Figura 3.17 a-c) se muestran los estados energéticos para Fe2p en C-Fe/Ce 0.05, 0.1 y 1M, en los tres materiales se encuentra Fe²⁺ a 709.14 eV (Zhang et al., 2020), C-Fe en 710.76 eV característico de Fe₃C (Kim et al., 2018) y se muestra la presencia de Fe⁰ en 707.54 eV, el cual es común en algunos compósitos de C-Fe (Ding et al., 2015), también se muestra la presencia de Fe³⁺ en el rango de 711.8 eV, el cual está ausente en C-Fe/Ce 1 M. Por lo general, el contenido de Fe²⁺ debe reducirse debido a su participación en la reacción, sin embargo, el aumento en la proporción de Fe²⁺ indica que su presencia en C-Fe/Ce puede promover la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ al obtener electrones del mismo material ($\text{Fe}^0 - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0 \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$) y realizar la circulación (Wang et al., 2020).

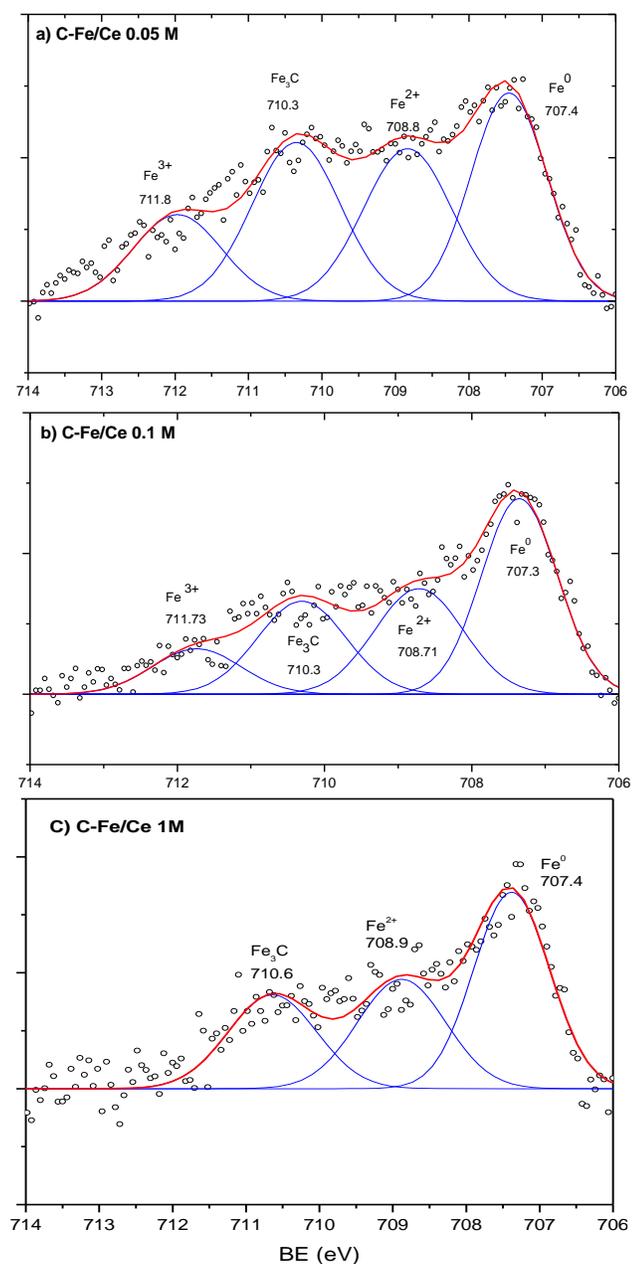


Figura 3.17 Deconvolución de Fe2p: a) C-Fe/Ce 0.05 M. b) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.

Por otro lado, en el espectro de Ce3d se encontraron 4 estados energéticos (Figura 3.18 a-d). Los picos en 882.4 y 900.1 eV son característicos del Ce(VI), mientras que los picos en 886.7 y 905.17 eV corresponden al Ce (III), los cuales están presentes en algunos compósitos C-Ce (Chen et al., 2018; Yu & Fu, 2020). Se sabe que el Ce^{3+} se puede oxidar fácilmente en Ce^{4+} en el aire incluso a temperatura ambiente (Wang et al., 2020), sin embargo en este trabajo, la formación de nanopartículas de cerio estuvo acompañada de la carbonización de CG bajo una atmósfera inerte en el proceso de pirólisis donde hubo una reducción más completa que inhibió aún más la oxidación de Ce^{3+} (Cui et al., 2017). Por lo tanto, la coexistencia de los estados 4+ y 3+ de Ce es indicativa de una interacción sinérgica entre los pares redox Fe^{3+} / Fe^{2+} y Ce^{4+} / Ce^{3+} en los sitios vacantes de oxígeno en el material a través de un equilibrio redox (Dong, Chen et al., 2020).

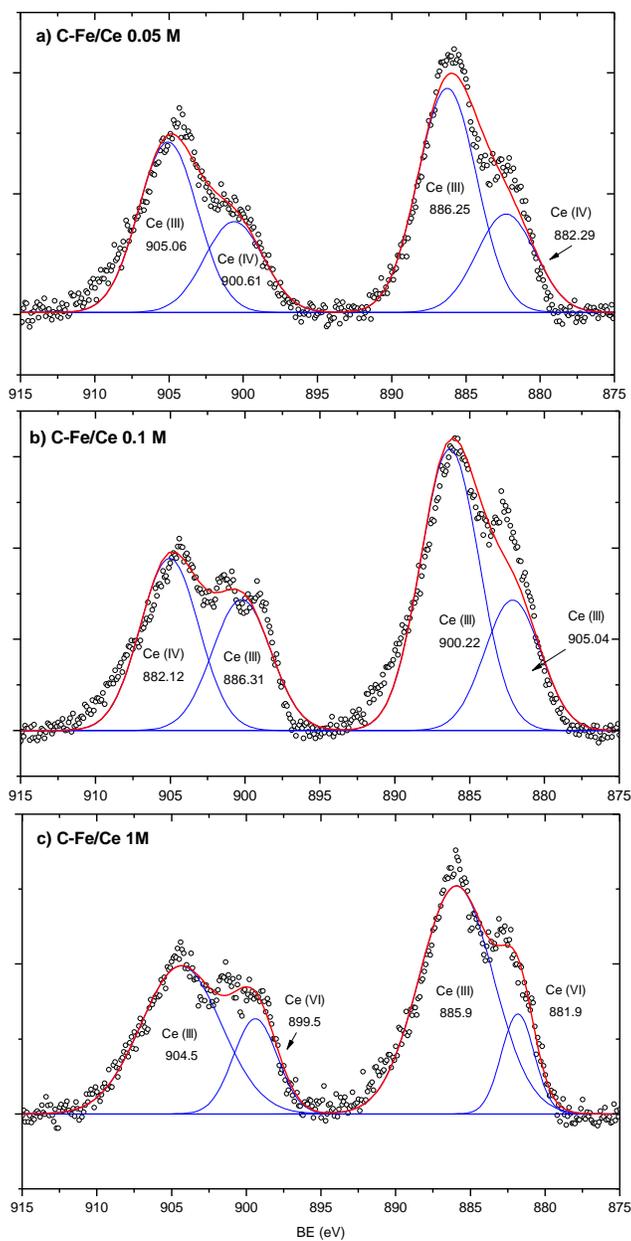


Figura 3.18 Deconvolución de Ce3d: a) C-Fe/Ce 0.05 M. b) C-Fe/Ce 0.1 M, c) C-Fe/Ce 1 M.

3.3 Caracterización de la superficie

3.3.1 Área Superficial (BET)

En la Figura 3.19 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de CB y C-Fe/Ce. Donde de acuerdo con la IUPAC ambas isothermas son de tipo II, característica de los sólidos macroporosos (Nishi & Inagaki, 2016). Asimismo, se obtuvo el área superficial específica (A_e), volumen y tamaño de poro de cada material.

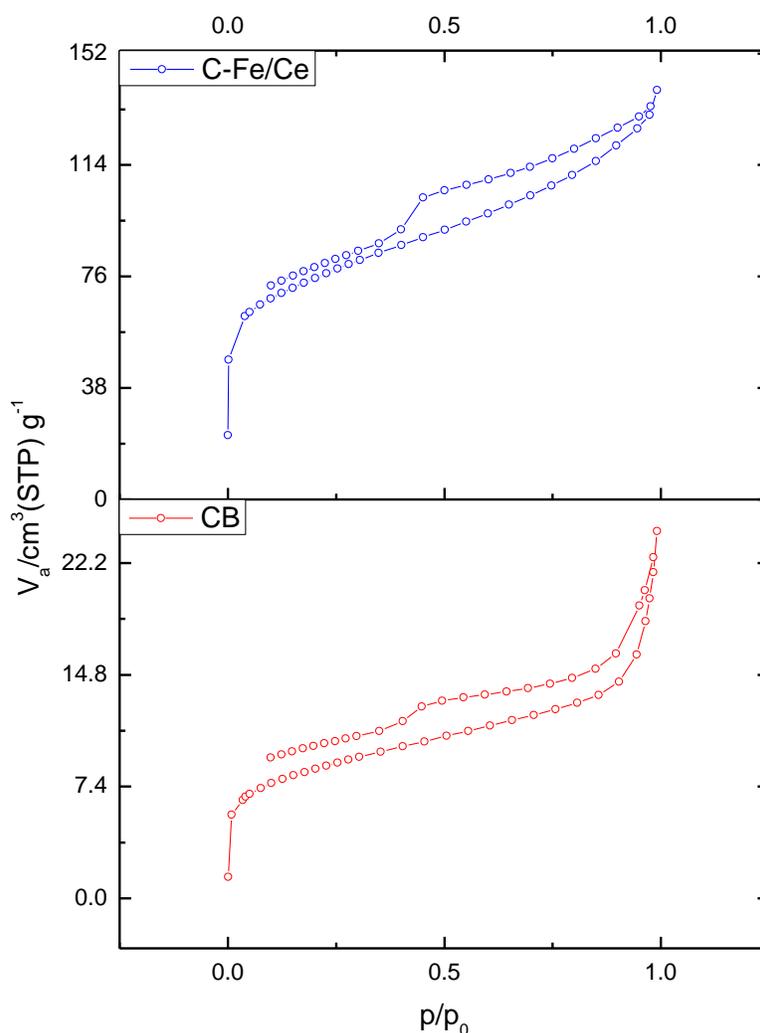


Figura 3.19 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del método BET para CB y C-Fe/Ce

En la Tabla 3.2 se muestra la comparación de los resultados obtenidos en esta investigación con respecto a algunos otros materiales similares publicados en la literatura. En primera estancia, se observa que el Ae de C-Fe/Ce es 8 veces mayor a la de CB, esto puede deberse a la presencia de nanopartículas en el material (Choudhury & Lansing, 2021). Cabe destacar que algunos otros materiales tienen Ae menores a los reportados en este trabajo, lo cual puede deberse a la temperatura empleada en el proceso de pirólisis o al tratamiento que se dio en cada material (Liu et al., 2020).

Tabla 3.2 Valores de área superficial específica (Ae), volumen y tamaño de poro.

Material	Ae (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)	Referencia
CB	28.91	0.03	5.09	Esta investigación
C-Fe/Ce	249.44	0.21	3.44	
BC600	4.02	0.02	22	(Liu et al., 2020)
CV	845	0.16	0.75	(Fuentes et al., 2020)
Biocarbón a partir de hoja Palma	457.7	0.29	4.65	(Lawal et al., 2020)
Biocarbón a partir de semilla Palma	419	0.18	1.80	(Su Lam et al., 2019)
CSB	400	0.095	-	(Choudhury & Lansing, 2021)

3.3.2 Punto Isoeléctrico

En la Figura 3.20 se muestran los resultados del punto isoeléctrico (pH_{zpc}) de CB y C-Fe/Ce. Para CB se observa que el pH_{zpc} se encuentra a pH= 12.27, en la literatura se presentan resultados cercanos a 12 para materiales similares

(Fuentes et al., 2020). Para C-Fe/Ce el pH_{zpc} es de $pH= 9.22$, que se encuentra dentro del rango típico de 9 a 10 para materiales acondicionados con nanopartículas tal como reportan D'Cruz y colaboradores en 2020.

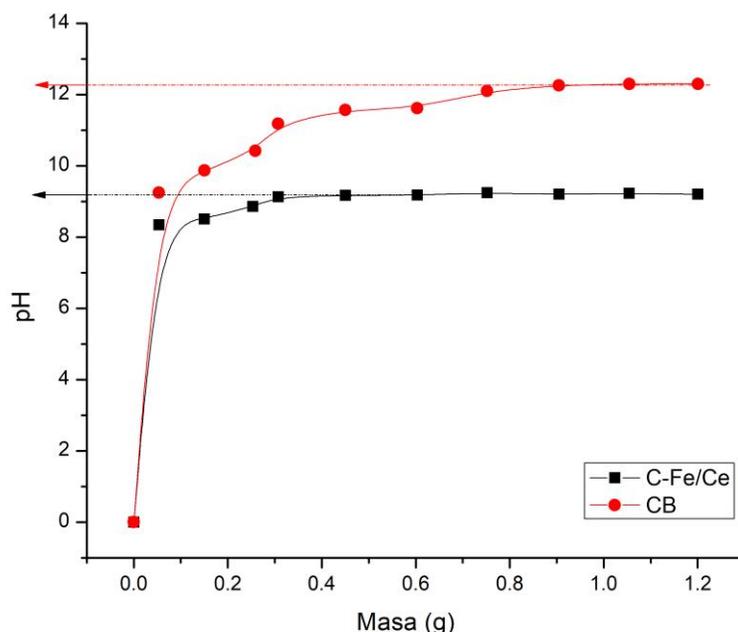


Figura 3.20 Punto isoeléctrico de CB y C-Fe/Ce.

El pH_{zpc} se determina en el pH donde las cargas del material están en equilibrio debido a la transferencia de iones $[H^+]$ y $[OH^-]$. El equilibrio de estas cargas para CB se encuentra a $pH=12$; la carga superficial es positiva en el rango de pH de 1-12 debido a la presencia mayoritaria de los iones $[H^+]$ y negativa en el rango de pH de 12-14 como consecuencia de un exceso de iones $[OH^-]$. Para C-Fe/Ce las cargas están en equilibrio a $pH=9$, por lo tanto, la superficie es más positiva en el rango de pH de 1-9 y negativa de 9-12. Los resultados obtenidos resultan favorables, ya que a pH mayores de 7.2 AMP y AMX tienen estructura aniónica (Li et al., 2020), así que los iones $[OH^-]$ de los contaminantes tendrían afinidad por los iones $[H^+]$ del material.

3.3.3 Densidad de sitios de superficie

En la Figura 3.21 se presenta el gráfico del número de moles OH^- adicionados contra los neutralizados en CB y el blanco de NaClO_4 . Con esta gráfica se determinaron los valores de $C_{A1} = 0.00210$ mol en el sólido CB y $C_{B1} = 0.0177$ mol en el blanco, los cuales se establecieron a partir de la intersección de la parte lineal de cada una de las rectas con el eje de la ordenada (Y) como se observa.

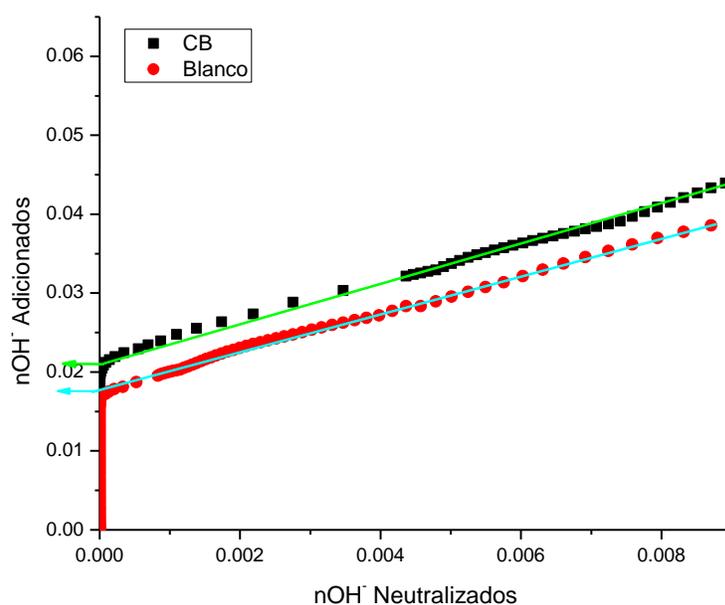


Figura 3.21 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados $[\text{OH}]^-$ en el sólido CB y en el blanco

Para C-Fe/Ce los valores determinados de C_{A2} y C_{B2} fueron 0.2059 y 0.0204 mol respectivamente, obtenidos a partir del gráfico del número de moles OH^-

adicionados contra los neutralizados de la Figura 3.22, en la cual se observa la intersección de la parte lineal de cada una de las rectas con el eje Y.

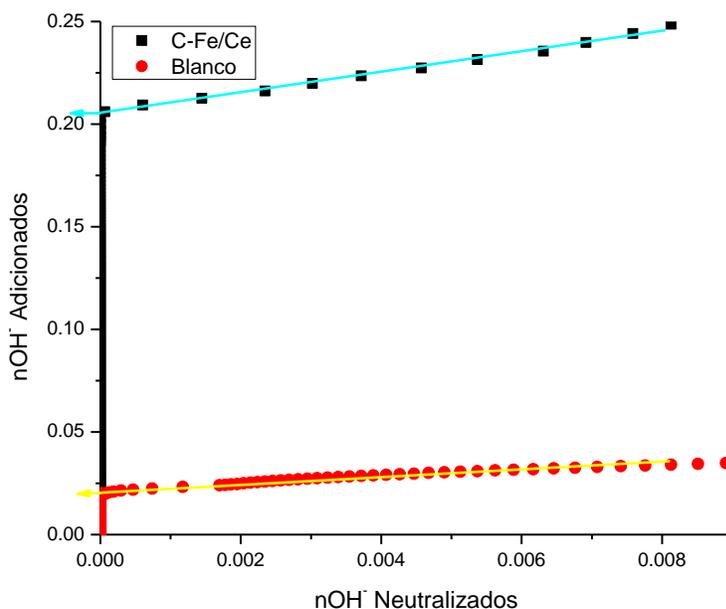


Figura 3.22 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados [OH]⁻ en el sólido C-Fe/Ce y en el blanco

Al sustituir los datos en la ecuación 2.1 para cada material, la densidad de sitios de superficie para CB es de 9 ± 1 sitios/nm² (número de sitios activos por unidad de superficie) y 29 ± 1 sitios/nm² para C-Fe/Ce; entre ambos materiales existe una diferencia de 20 ± 1 sitios/nm², de tal modo que C-Fe/Ce supera 3 veces el valor de CB, por lo tanto, la presencia de las nanopartículas incrementa los sitios activos de superficie. Resultados similares se han reportado para materiales acondicionados con nanopartículas, tal es el caso de carbón con carburos de hierro que incremento de 1 ± 1 sitios/nm² a 5 ± 1 sitios/nm² (Gutierrez-Muñiz et al., 2013), asimismo, mencionan que el aumento de densidad de sitios se debe a la presencia de las nanopartículas en el material.

3.4 Estudios de Sorción

3.4.1 Cinética de sorción

En la Figura 3.23 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos utilizando CB como sorbente con una concentración inicial de 5 mg/L de AMP en función del cambio de la temperatura. Se observa que a 20, 30 y 40 °C el tiempo de equilibrio de sorción se alcanza a las 12 h de contacto con un porcentaje máximo de remoción de 85.6, 73 y 67.6 % respectivamente.

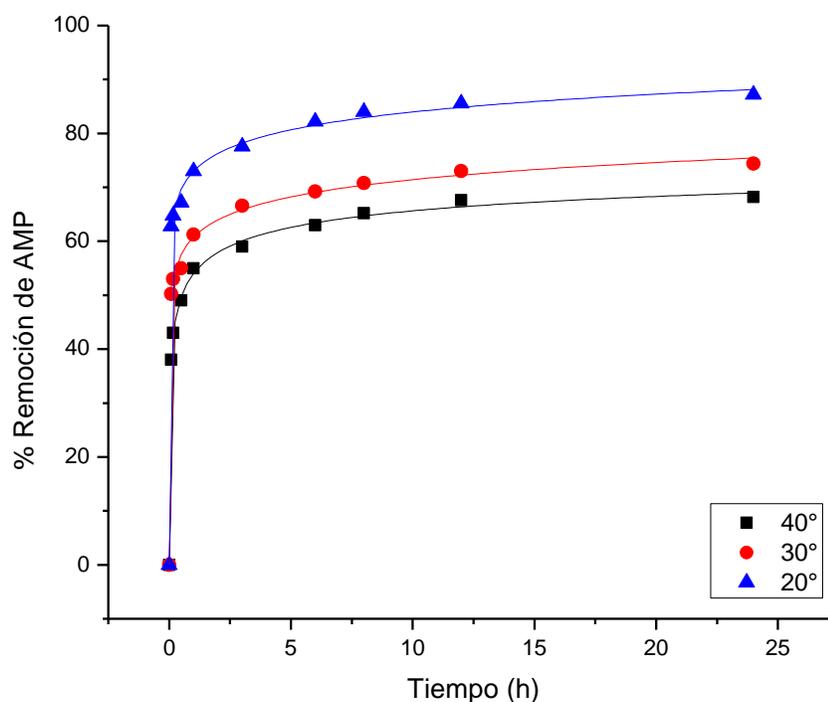


Figura 3.23 Porcentajes de sorción de AMP con CB a 20, 30 y 40 °C.

Se muestra que, conforme aumenta la temperatura, disminuye el porcentaje de remoción, puesto que a una concentración inicial de 5 mg/L, con una masa de 1.5 mg y un tiempo de 12 h, la concentración removida disminuye de 4.28 mg/L en 20

°C a 3.38 mg/L en 40 °C. Este comportamiento es similar al trabajo Rahardjo y colaboradores en 2011 de igual forma para la adsorción de AMP.

Por otro lado, en la Figura 3.24, se presentan los porcentajes de remoción de C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C, donde se tiene una remoción de 92.4, 82.2 y 73.6% respectivamente. De igual forma se observa que a mayor tiempo de contacto, menor remoción, asimismo se tiene el tiempo de equilibrio a 12 h, donde disminuye el porcentaje de remoción al aumentar la temperatura.

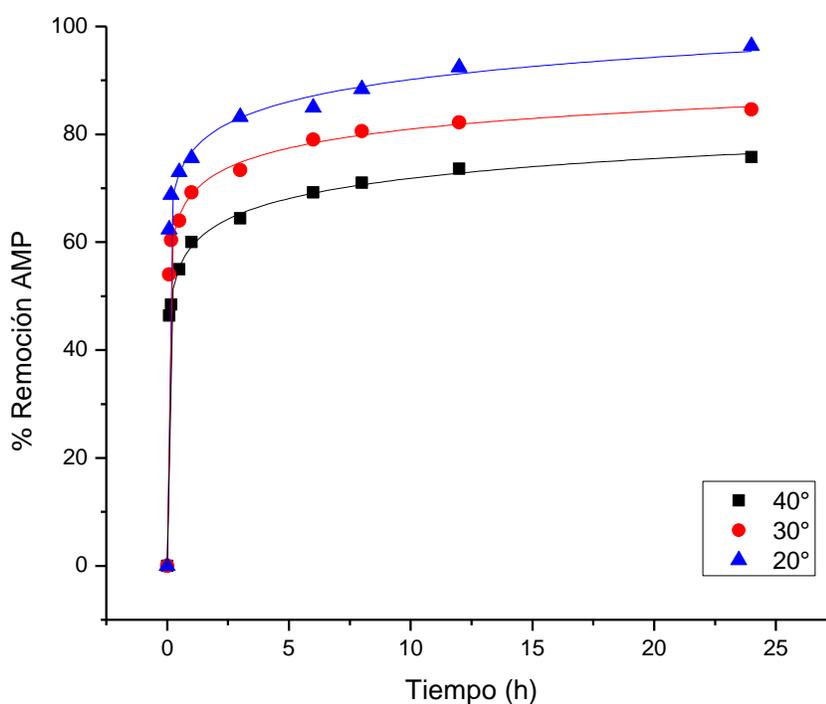


Figura 3.24 Porcentajes de sorción de AMP con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C

La Figura 3.25 muestra el comportamiento cinético para la sorción de AMP utilizando CB a 20, 30 y 40 °C. Las concentraciones máximas de remoción de AMP a cada temperatura se registraron a 12 h y son: 14.53, 12.4 y 11.36 mg de AMP/g de CB. Se puede observar que la remoción de AMP en solución por

CB es favorable desde los primeros minutos de contacto hasta que alcanza el equilibrio.

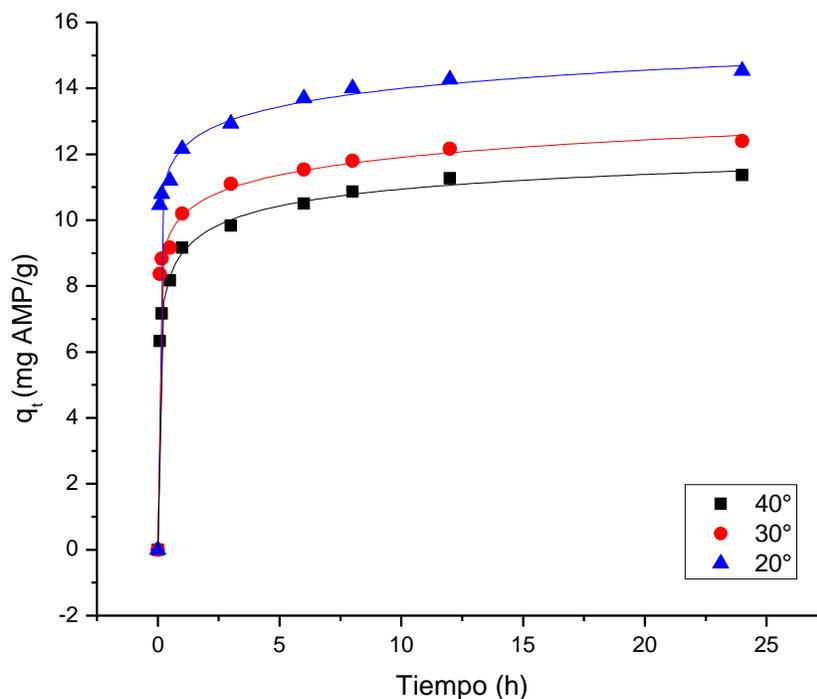


Figura 3.25 Cinética de sorción de AMP con CB a 20, 30 y 40 °C.

El comportamiento cinético para la remoción de AMP por C-Fe/Ce a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 3.26. Las capacidades máximas de remoción de AMP a 20, 30 y 40 °C son: 16.06, 14.1 y 12.63 mg/g de AMP/g de C-Fe/Ce respectivamente.

Se puede observar que la remoción de AMP es favorable desde los primeros minutos de contacto hasta que alcanza el equilibrio, lo que sugiere que los sitios activos mantienen una fuerte atracción por las especies aniónicas de la AMP.

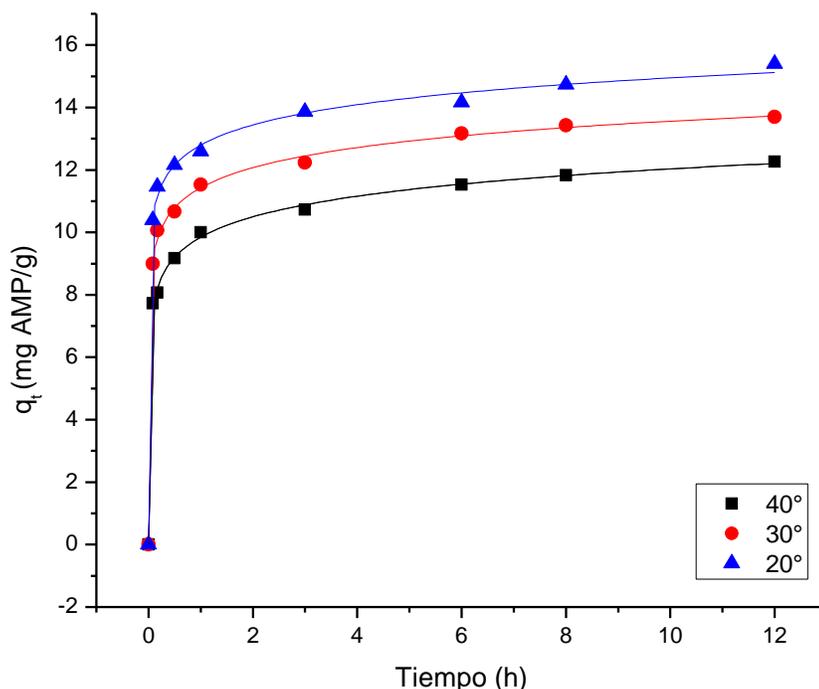


Figura 3.26 Cinética de sorción de AMP con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C.

Comparando los porcentajes de remoción de AMP obtenidos de los dos materiales de estudio, se observa que C-Fe/Ce remueve un promedio de 7% más que CB observándose que la presencia de las nanopartículas de Fe/Ce sobre la superficie favorecen significativamente la remoción de AMP (Gutierrez-Muñiz et al., 2013).

Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de AMP con CB y C-Fe/Ce a diferentes temperaturas, fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden representados por la ecuación 1.3 y 1.5; utilizando el programa origin 8.5. La Tabla 3.3 presenta el resumen de los resultados, donde se observa que el modelo cinético de pseudo segundo orden es el que describe mejor el proceso de sorción de AMP en CB y C-Fe/Ce debido

a que este modelo es el que presentó los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad. Por lo tanto, se concluye que la quimisorción juega un papel muy importante en el proceso de adsorción de AMP como lo mencionan Li y colaboradores en 2020.

Tabla 3.3 Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos d de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo primer y pseudo segundo orden para la remoción de AMP.

Sorbente	Temperatura (°C)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
		r	q _e (mg/g)	K ₁	R	q _e (mg/g)	K ₂
CB	40	0.900	10.177	8.99	0.960	10.637	1.226
	30	0.906	11.123	13.75	0.953	11.513	1.990
	20	0.920	13.147	16.05	0.865	12.674	-7.859
C-Fe/Ce	40	0.890	11.123	10.83	0.948	11.577	1.432
	30	0.919	12.637	12.61	0.962	13.079	1.597
	20	0.917	14.069	13.78	0.955	14.526	1.643

Para ambos materiales se puede considerar que el proceso de remoción se lleva a cabo en un sistema homogéneo además la remoción de AMP se da en monocapa y que tiene relación directa con el número de sitios activos disponible en superficie (Maršálek & Švidrnoch, 2020). Los valores de q_t hallados para CB oscilan entre los 11.36 mg/g y 14.53 mg/g, mientras que los de C-Fe/Ce son mayores y se encuentran entre 12.66 mg/g y 16.06 mg/g. Estos resultados se relacionan con la diferencia que existe entre la densidad de sitios activos de ambos materiales, debido a la presencia de las nanopartículas en el material (García-Rosales et al., 2018).

En la Figura 3.27 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos utilizando CB como sorbente con una concentración inicial de 5 mg/L de AMX en función del cambio de la temperatura. Se observa que a 20, 30 y 40 °C el tiempo de equilibrio de sorción se alcanza a 12 h de contacto con un porcentaje máximo de remoción de 65, 60.2 y 54.4 respectivamente. Se muestra que, conforme aumenta la temperatura, disminuye el porcentaje de remoción, Kakavandl y colaboradores en 2014 muestran resultados similares para la remoción de AMX. Puesto que a una concentración inicial de 5 mg/L, con una masa de 1.5 mg y un tiempo de 12 h, la concentración removida disminuye de 10.83 mg/L en 20 °C a 9.06 mg/L en 40 °C.

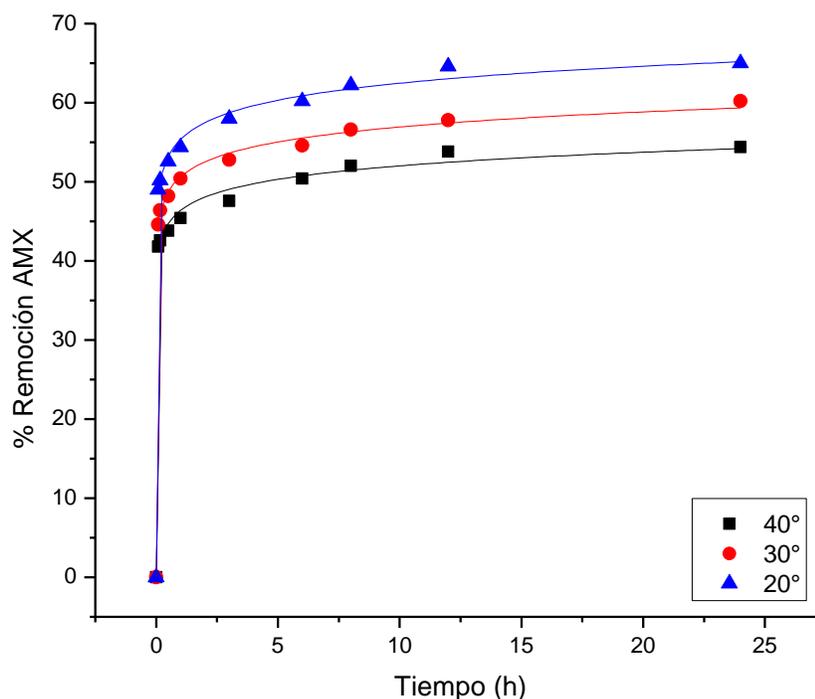


Figura 3.27 Porcentajes de sorción de AMX con CB a 20, 30 y 40 °C.

Por otro lado, en la Figura 3.28, se presentan los porcentajes de remoción de C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C, donde se tuvo una remoción de 63.8, 60.6 y 57.8% respectivamente. De igual forma se observa que a mayor tiempo de contacto, mayor remoción, asimismo se tiene el tiempo de equilibrio a 12 h, donde disminuye el porcentaje de remoción al aumentar la temperatura.

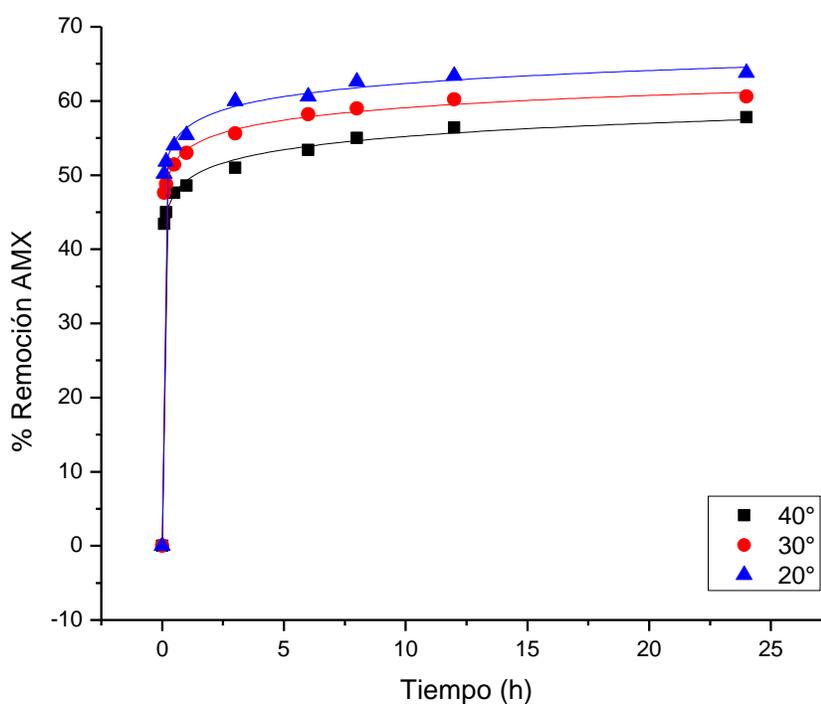


Figura 3.28 Porcentajes de sorción de AMX con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C.

La Figura 3.29 muestra el comportamiento cinético para la sorción de AMX utilizando CB a 20, 30 y 40 °C. Las concentraciones máximas de remoción de AMX a cada temperatura se registraron a 12 h y son: 10.8, 10.1 y 9.0 g AMX/g

de CB. Se puede observar que la remoción de AMP en solución por CB es favorable desde los primeros minutos de contacto hasta que alcanza el equilibrio.

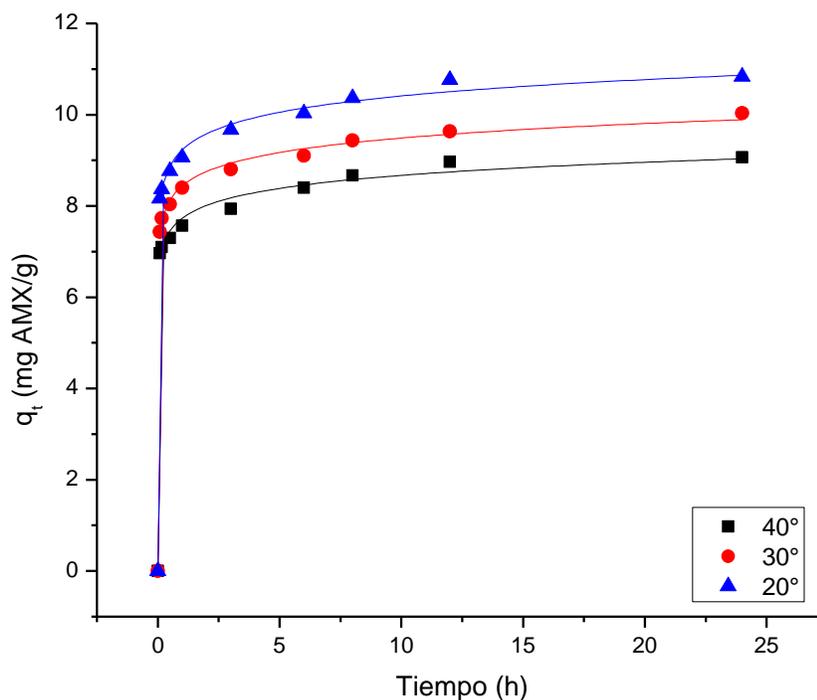


Figura 3.29 Cinética de sorción de AMX con CB a 20, 30 y 40 °C.

El comportamiento cinético para la remoción de AMX por C-Fe/Ce a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 3.30. Las capacidades máximas de remoción de AMX a 20, 30 y 40 °C son: 10.63, 10.1 y 9.63 mg/g de AMP/g de C-Fe/Ce respectivamente. Comparando los porcentajes de remoción de AMX obtenidos de los dos materiales de estudio, se observa que C-Fe/Ce remueve un promedio de 4% más que CB.

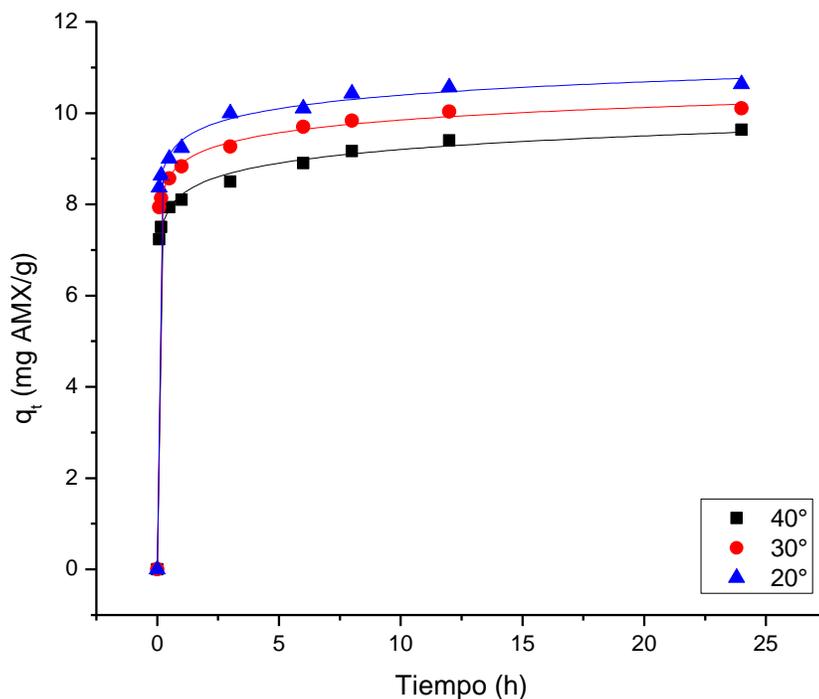


Figura 3.30 Cinética de sorción de AMX con C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C.

Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de AMX con CB y C-Fe/Ce a diferentes temperaturas, fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden representados por la ecuación 1.3 y 1.5; utilizando el programa origin 8.5. La Tabla 3.4 presenta el resumen de los resultados, donde se observa que el modelo cinético de pseudo-segundo orden es el que describe mejor el proceso de sorción de AMX en CB y C-Fe/Ce debido a que este modelo es el que presentó los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad. Se han reportado resultados similares para biocarbones (Imanipoor et al., 2020).

Tabla 3.4. Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo-primero y pseudo-segundo orden para la remoción de AMX.

Sorbente	Temperatura (°C)	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
		r	q _e (mg/g)	K ₁	R	q _e (mg/g)	K ₂
CB	40	0.934	8.195	20.12	0.960	8.396	5.040
	30	0.942	8.987	18.54	0.903	8.733	7.729
	20	0.935	9.839	18.46	0.865	12.674	4.684
C-Fe/Ce	40	0.945	8.730	18.59	0.907	8.485	1.387
	30	0.956	9.391	19.75	0.924	9.155	2.209
	20	0.956	9.91	19.85	0.924	9.662	3.905

Actualmente, es importante evaluar la aplicación de los sorbentes para la remoción simultánea de contaminantes en solución acuosa con la finalidad de determinar si existe algún tipo de competencia entre los analitos y los sitios activos del material sorbente bajo estudio. De acuerdo con lo anterior CB y C-Fe/Ce fueron utilizados para la remoción simultánea de AMX y AMP.

La Figura 3.31 muestra los porcentajes de remoción de AMX y AMP utilizando 1.5 mg de CB en función del tiempo a 20, 30 y 40 °C. Asimismo, se muestra que conforme incrementa la temperatura, la remoción disminuye de 55 a 47.2% en el caso de AMP y de 47 a 43.2% en el caso de la AMX. Se observa el mismo fenómeno que en la remoción individual de los analitos, es decir se tiene menos remoción de AMX que de AMP. En la Figura 3.31 a) se observa que a 20 °C la remoción de AMX disminuye 8% con respecto a la remoción de AMP en sistema binario, mientras que, comparando el sistema binario con el individual hay una

diferencia hasta del 32% en AMP y 18% en AMX. A 30°C la remoción de AMX con respecto a AMP disminuye un 5% en sistema binario y en individual-binario disminuye 24% para AMP y 15% para AMX (Figura 3.31 b). En la Figura 3.31 c) se muestra que, a 40 °C, la remoción de AMX disminuye 4% con respecto a la remoción de AMP en sistema binario, mientras que, comparando el sistema binario con el individual hay una diferencia hasta del 21% en AMP y 11% en AMX.

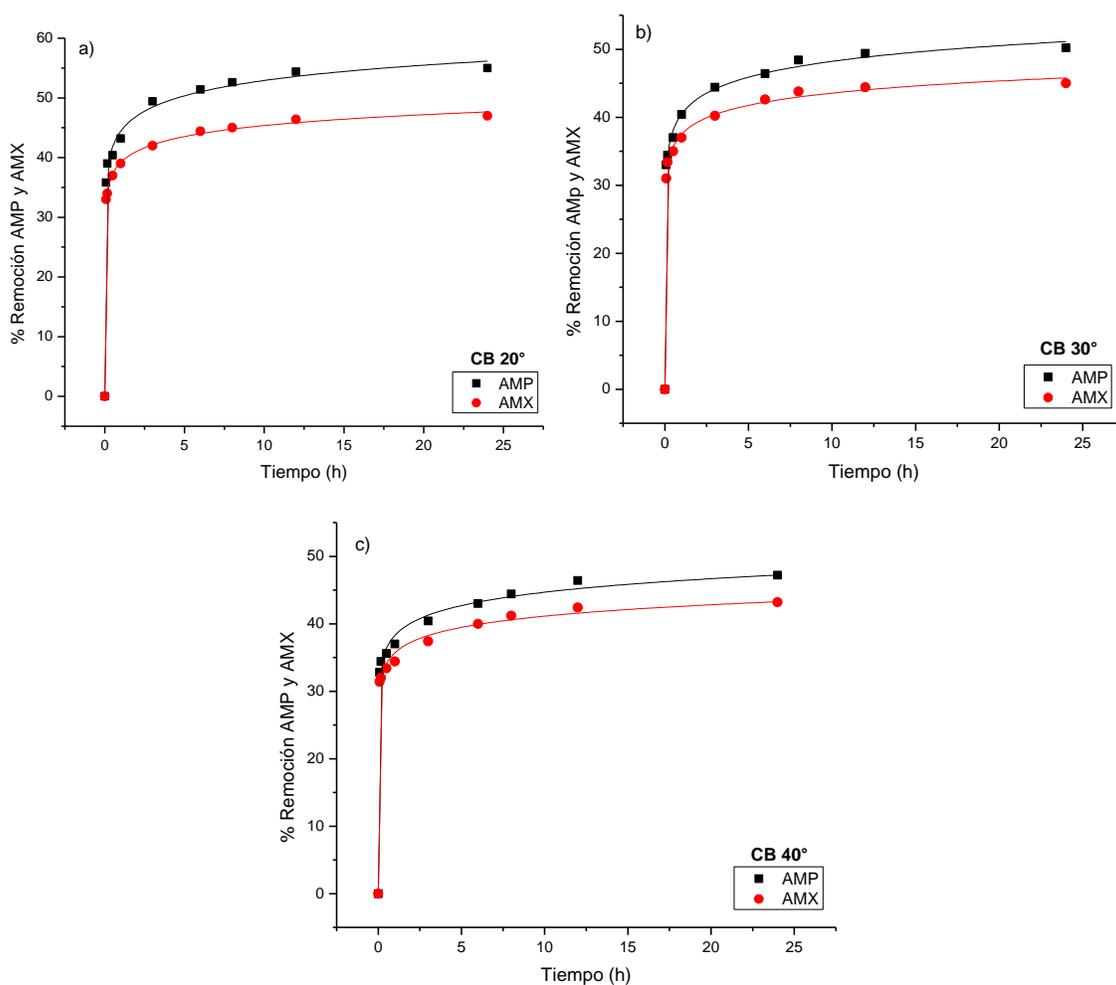


Figura 3.31 Porcentajes de remoción simultánea de AMP y AMX utilizando CB, a) 20°, b) 30° y c) 40 °C.

Por otro lado, en la Figura 3.32 muestra los porcentajes de remoción de AMP y AMX utilizando 1.5 mg de C-Fe/Ce en función del tiempo a 20, 30 y 40 °C. Se puede observar que la remoción simultánea de estos componentes alcanza el equilibrio a 12 h de contacto. Asimismo, se muestra que conforme incrementa la temperatura, la remoción disminuye de 56.2 a 49.6 en el caso de AMP y de 49.2 a 46.4 % en el caso de la AMX. Se observa el mismo fenómeno que en la remoción individual de los analitos, es decir se tiene menos remoción de AMX que de AMP.

En la Figura 3.32a se observa que a 20 °C la remoción de AMX disminuye 7% con respecto a la remoción de AMP en sistema binario, mientras que, comparando el sistema binario con el individual hay una diferencia hasta del 40% en AMP y 14% en AMX. A 30 °C la remoción de AMX con respecto a AMP disminuye un 5% en sistema binario y en individual-binario disminuye 32% para AMP y 13% para AMX (Figura 3.32b). En la Figura 3.32c se muestra que, a 40 °C, la remoción de AMX disminuye 3% con respecto a la remoción de AMP en sistema binario, mientras que, comparando el sistema binario con el individual hay una diferencia hasta del 29% en AMP y 11% en AMX.

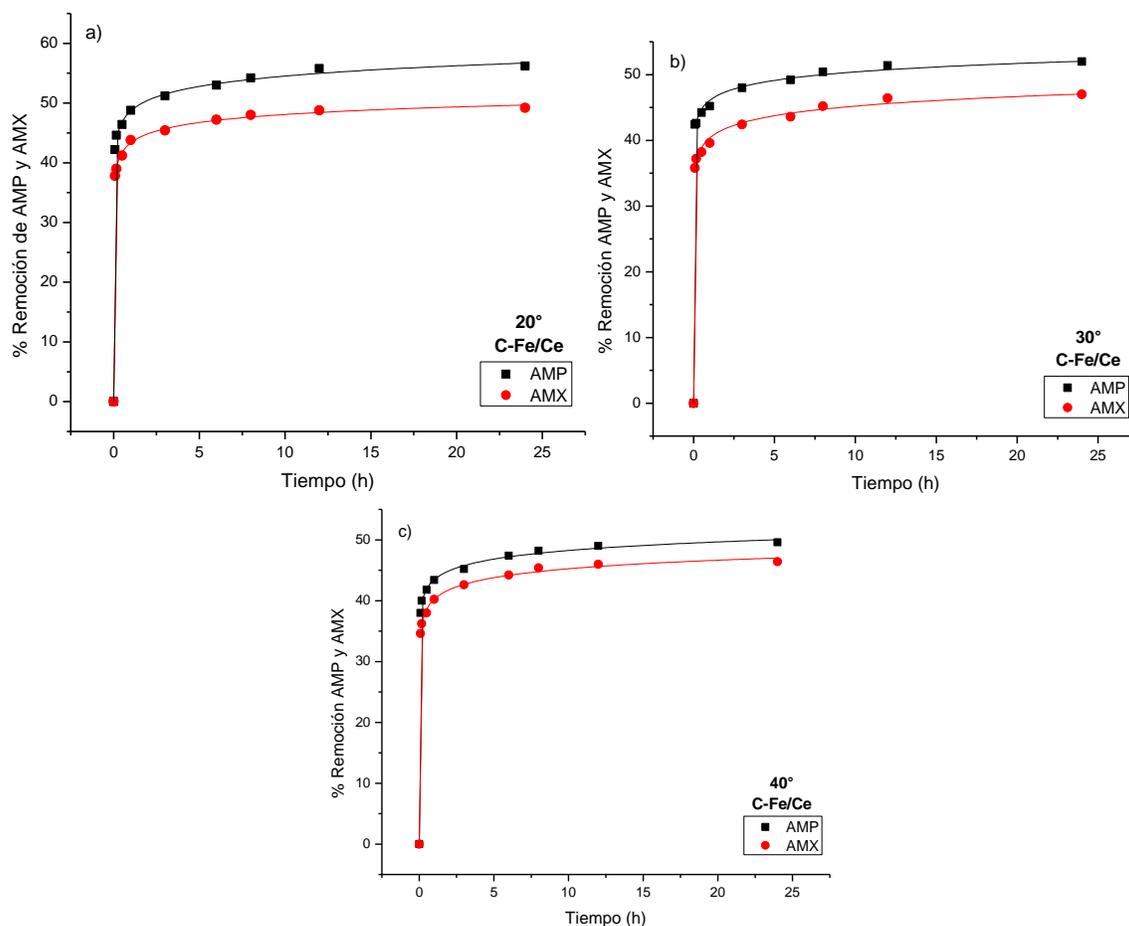


Figura 3.32 Porcentajes de remoción simultánea de AMP y AMX utilizando C-Fe/Ce, a) 20, b) 30 y c) 40 C°.

Se presenta el comportamiento cinético para la sorción de AMP y AMX utilizando CB y C-Fe/Ce a 20, 30 y 40 °C. Las concentraciones máximas de remoción de AMP en CB a cada temperatura son: 9.16, 8.36 y 7.86 mg de AMP/g de CB (Figura 3.33a) y para AMX: 7.83, 7.5 y 7.2 AMX/g de CB (Figura 3.33b). Mientras que, las concentraciones máximas de remoción de AMP en C-Fe/Ce a cada temperatura son: 9.16, 8.36 y 7.86 mg de AMP/g de CB (Figura 3.33c) y para AMX: 7.83, 7.5 y 7.2 AMX/g de CB (Figura 3.33d).

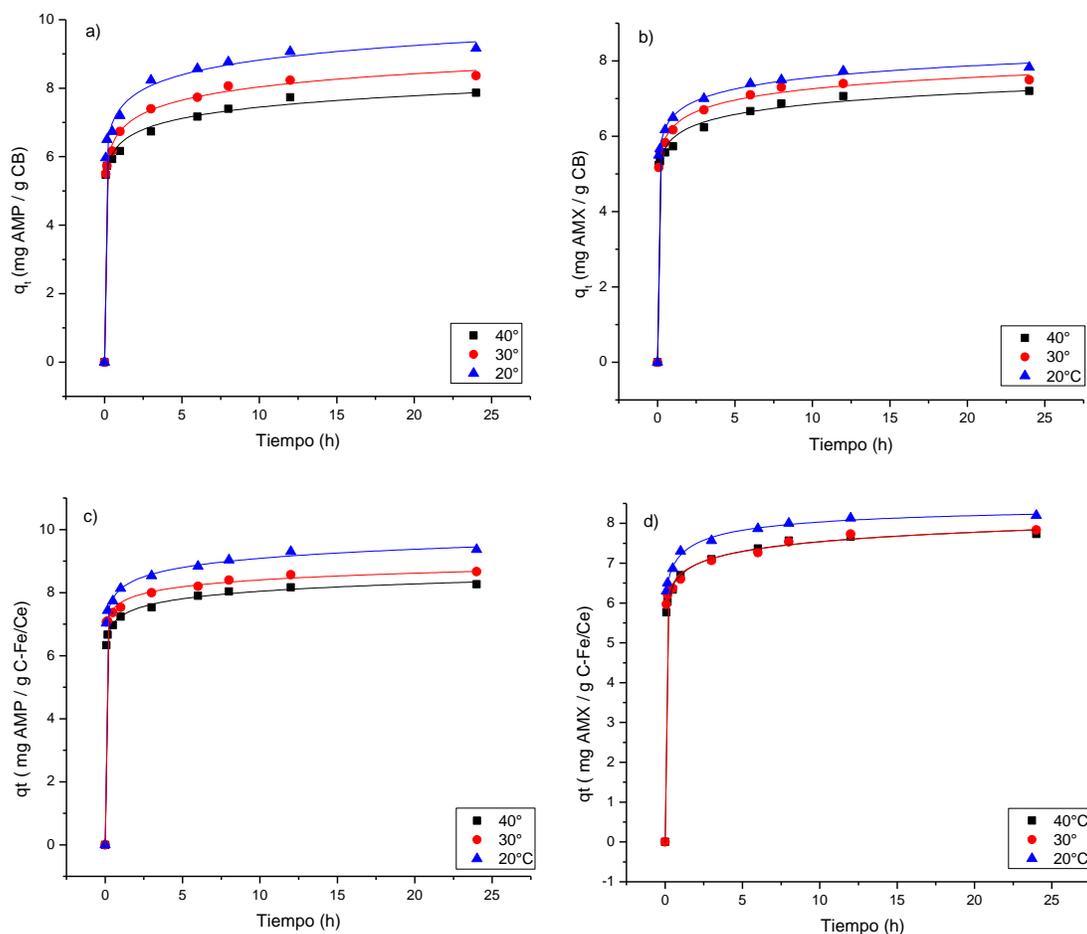


Figura 3.33 Cinética de sorción de a) AMP en CB, b) AMX en CB, c) AMP en C-Fe/Ce y d) AMX en C-Fe/Ce.

La Tabla 3.5 presenta el resumen de los resultados, donde se observa que el modelo cinético de pseudo-segundo orden es el que describe mejor el proceso de sorción de AMP en CB y el de pseudo-segundo orden para C-Fe/Ce debido a que este modelo es el que presentó los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad. Cabe destacar que, los modelos matemáticos empleados sólo han sido utilizados para analizar sistemas de remoción individual, no así para sistemas binarios y por ello puede interferir en los resultados, debido a esto se puede decir que el análisis cinético es aproximado.

Tabla 3.5. Parámetros obtenidos al ajustar los datos cinéticos de CB y C-Fe/Ce a los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo orden para la remoción del sistema binario.

AMPICILINA							
Sorbente	Temperatura (°C)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
		r	q_e (mg/g)	K₁	r	q_e (mg/g)	K₂
CB	40	0.902	6.947	15.74	0.941	7.168	3.883
	30	0.895	7.483	12.64	0.948	7.765	2.603
	20	0.896	8.206	12.93	0.946	8.516	2.418
C-Fe/Ce	40	0.958	7.669	18.67	0.919	7.455	-2.360
	30	0.958	8.026	22.99	0.940	7.877	4.607
	20	0.951	8.640	17.82	0.907	8.377	-7.307
AMOXICILINA							
Sorbente	Temperatura (°C)	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
		r	q_e (mg/g)	K₁	r	q_e (mg/g)	K₂
CB	40	0.934	8.195	20.12	0.960	8.396	5.040
	30	0.942	8.987	18.54	0.903	8.733	7.729
	20	0.935	9.839	18.46	0.865	12.674	4.684
C-Fe/Ce	40	0.945	8.730	18.59	0.907	8.485	1.387
	30	0.956	9.391	19.75	0.924	9.155	2.209
	20	0.956	9.91	19.85	0.924	9.662	3.905

En la Tabla 3.6 se presenta la comparación de la capacidad máxima de sorción (q_m) de AMP y AMX para Cb y C-Fe/Ce a temperatura ambiente con las obtenidas en otras investigaciones. Cabe mencionar que, aunque las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo son diferentes a las usadas en otras investigaciones, es válido comparar los valores de q_m , pues la capacidad de sorción es un criterio que proporciona una idea sobre el desempeño que tiene CB y C-Fe/Ce con respecto a otros materiales. Algunos investigadores reportan capacidades de sorción superiores a las de CB y C-Fe/Ce, sin embargo, la mayoría utilizan concentraciones iniciales por encima de los 5 mg/L de AMP y utilizan más material sorbente para realizar los experimentos de sorción, por lo tanto, la ventaja que tienen CB y C-Fe/Ce con respecto a los otros materiales es que la cantidad de masa empleada fue de 1.5 mg y la concentración inicial utilizada fue de 5 mg/L.

Tabla 3.6 Comparación de la capacidad máxima de sorción (q_m) de AMP de CB y C-Fe/Ce con otros materiales

Sorbentes	q_m (mg/g)	Compuesto	Referencia
CB	14.4	AMP/AMX	Esta investigación
C-Fe/Ce	15.5	AMP/AMX	Esta investigación
Carbón Activado	90.6	AMX	(Li et al., 2020)
Carbón Activado modificado con HNO ₃	59.8	AMX	
Carbón Activado con tratamiento térmico	140.9	AMX	
SBA-15	237	AMP	
MCM-41	278	AMP	(Nairi et al., 2017)
Hidrogel	245.09	AMP	(Thakur et al., 2020)
Montmorillonita	647.70	AMX	(Imanipoor et al., 2020)
Microesferas de carbono	16.094	AMX	(Ren et al., 2020)
Nanopartículas de Zr-MOF	2.3	AMX	(Liu et al., 2020)
Biocarbón	147.82	AMX	(Yazidi et al., 2020)

3.4.2 Isotermas en función de la concentración

Para determinar la influencia de la concentración inicial de AMP en el proceso de sorción por CB y C-Fe/Ce y el tiempo óptimo en el cual se obtiene la mayor cantidad de contaminante removido se utilizan las isotermas de sorción que

permiten describir la capacidad y desempeño de los sorbentes a través del ajuste de los valores experimentales a modelos matemáticos ya establecidos mediante una comparación entre ellos (Benguella & Benaissa, 2018).

Los resultados experimentales de las isotermas de sorción de AMP en función de la concentración inicial de 4 a 12 mg/L de AMP a 20, 30 y 40 °C se ajustaron a los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich. Los ajustes se realizaron mediante regresión no lineal utilizando las ecuaciones 1.6 y 1.7 y con el programa informático Origin 8.5, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.7.

El modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta para ambos materiales, por lo tanto, la sorción de AMP utilizando CB y C-Fe/Ce se lleva a cabo en monocapa sobre una superficie homogénea, Li y colaboradores en 2020 reportan resultados similares a los obtenidos, el cual concuerda que el modelo de Langmuir es el que describe mejor la sorción de AMP.

Tabla 3.7: Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CB y C-Fe/Ce a los modelos de Langmuir y Freundlich para AMP.

Sorbente	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
		r	q ₀	k _L	r	k _F	n
CB	40	0.993	16.56	0.475	0.984	6.60	2.93
	30	0.993	20.51	0.491	0.981	8.01	2.76
	20	0.994	22.71	0.545	0.980	9.21	2.77
C-Fe/Ce	40	0.982	23.16	0.324	0.982	8.47	2.18
	30	0.986	25.51	0.339	0.973	7.64	2.20
	20	0.993	27.53	0.364	0.982	8.47	2.18

En las Figuras 3.34 a-b) se presenta el ajuste de las isotermas de sorción de AMP a 20, 30 y 40 °C de CB y de C-Fe/Ce al modelo de Langmuir. En la Figura 3.34 a) se observa que la cantidad de iones adsorbidos con CB en equilibrio aumentó de: 11.93 a 23.86 mg/g (20 °C); de 9.83 a 20.96 mg/g (30 °C) y de 11.06 a 18.83 mg/g (40 °C) al variar la concentración inicial de 2 a 12 mg/L de AMP. Por otro lado, en la Figura 3.34 b) se observa que la cantidad de iones adsorbidos con C-Fe/Ce en equilibrio aumentó de: 13.16 a 24.16 mg/g (20 °C), de 11.7 a 20.7 mg/g (30 °C) y de 10.6 a 17.2 mg/g (40 °C). Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido (q_e), incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa.

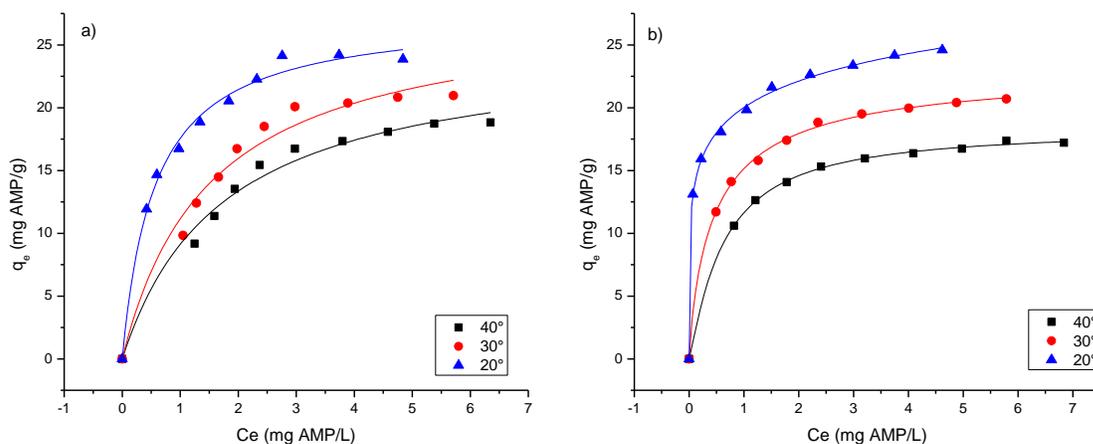


Figura 3.34 Isotherma en función de la concentración inicial de AMP a 20, 30 y 40°C para a) CB y b) C-Fe/Ce.

Por otro lado, en la Tabla 3.8 se presentan los resultados para los ajustes de las isotermas de Langmuir y Freundlich, el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta para ambos materiales, por lo tanto, en la sorción de AMX utilizando CB y C-Fe/Ce se considera que los sitios activos de la superficie están distribuidos de manera homogénea y que cada sitio activo solo puede ser ocupado por un anión, formando una capa (Arancibia-Miranda et al., 2016). Kakavandl y colaboradores

en 2014 también reporta que el modelo de la isoterma de Langmuir es el que mejor se ajusta para el proceso de adsorción de AMX con un compuesto de C-Fe como adsorbente, al igual que Zhang y colaboradores en 2019.

Tabla 3.8: Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales de CB y C-Fe/Ce a los modelos de Langmuir y Freundlich para AMX.

Sorbente	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
		r	q ₀	k _L	r	k _F	n
CB	40	0.993	16.56	0.475	0.984	6.604	2.938
	30	0.993	20.516	0.491	0.981	8.016	2.762
	20	0.994	22.719	0.545	0.980	9.212	2.770
C-Fe/Ce	40	0.982	23.164	0.324	0.969	6.883	2.246
	30	0.986	25.517	0.339	0.973	7.641	2.204
	20	0.993	27.538	0.364	0.982	8.479	2.187

En las Figuras 3.35 a-b) se presenta el ajuste de las isotermas de sorción de AMX a 20, 30 y 40 °C de CB y de C-Fe/Ce al modelo de Langmuir. En la Figura 3.35 a) se observa que la cantidad de iones adsorbidos con CB en equilibrio aumentó de: 8.16 a 10.83 mg/g (20 °C); de 7.43 a 10.03 mg/g (30 °C) y de 6.96 a 9.06 mg/g (40 °C) al variar la concentración inicial de 2 a 12 mg/L de AMX. Por otro lado, en la Figura 3.35 b) se observa que la cantidad de iones adsorbidos con C-Fe/Ce en equilibrio disminuyó de: 24.16 a 13.16 mg/g (20 °C), de 20.7 a 11.7 mg/g (30 °C) y de 17.2 a 10.6 mg/g (40 °C).

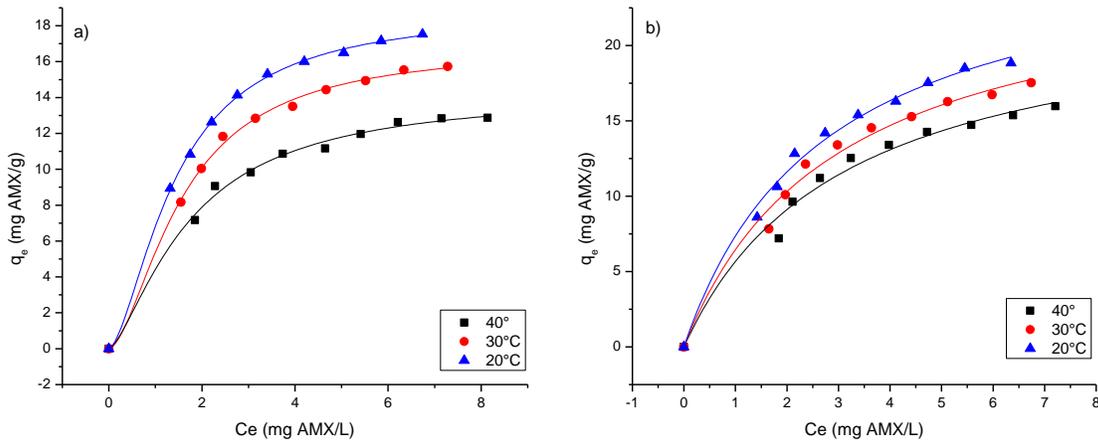


Figura 3.35 Isotherma en función de la concentración inicial de AMX a 20, 30 y 40 °C para a) CB y b) C-Fe/Ce.

3.4.4 Isothermas en función del pH

El pH es un factor importante que afecta el comportamiento de adsorción. El pH de la solución afecta fuertemente la estructura de la AMP. A pH entre 2.9 y 7.2, muestra una estructura dipolar; pero a pH superiores a 7.2, una estructura aniónica es la especie predominante (Li et al., 2020).

La Figura 3.36 a) presenta la isoterma del porcentaje de AMP removido en función del pH de la solución con CB y se puede ver que al incrementar el pH el porcentaje de AMP removido se eleva, teniendo un máximo del 89.6 %. Este comportamiento se puede deber a que el pH_{zpc} del material es de 12, es decir que prácticamente en la mayoría de pH, la carga superficial de la muestra es positiva, la cual atrae la estructura aniónica de la AMP. Mientras que en la Figura 3.36 b), se presenta la isoterma en función del pH con C-Fe/Ce. El porcentaje de AMP removido disminuye al incrementar el pH en la solución, decrece de 81.2 a 22.6%, esto puede deberse a que el pH_{zpc} de este material fue de 9, es decir que

a pH menores C-Fe/Ce dio mayor rendimiento de remoción. La razón puede deberse al mecanismo de absorción química que se presenta (Li et al., 2020)

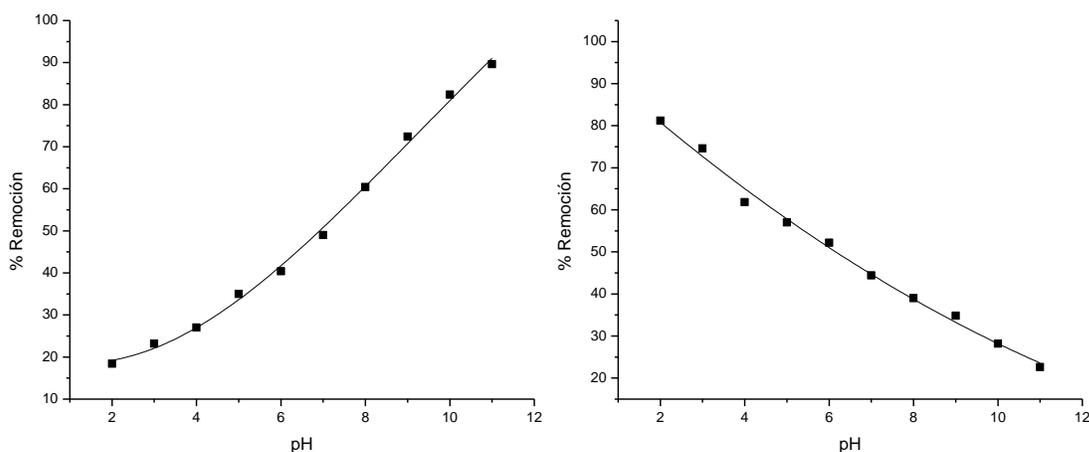


Figura 3.36 Porcentajes de remoción de AMP con a) CB y b) C-Fe/Ce en función del pH.

Por otro lado, en la Figura 3.37a presenta la isoterma del porcentaje de AMX removido en función del pH de la solución con CB y se puede ver que al incrementar el pH el porcentaje de AMX removido se eleva, teniendo un máximo del 73%. Mientras que, en la Figura 3.37 b), presenta la isoterma en función del pH con C-Fe/Ce. El porcentaje de AMX removido disminuye al incrementar el pH en la solución, decrece de 85.2 a 35.2%. Como la estructura de la amoxicilina es muy similar a la de la ampicilina, la adsorción en carbón activado puede ser similar desde el punto de vista del mecanismo de absorción química. Debido que a pH menores de 2.7 presenta una estructura catiónica, entre 2.7 y 7.5, muestra una estructura dipolar; pero a pH superiores a 7.5, una estructura aniónica es la especie predominante (Imanipoor et al., 2020), lo cual favorece al proceso de remoción.

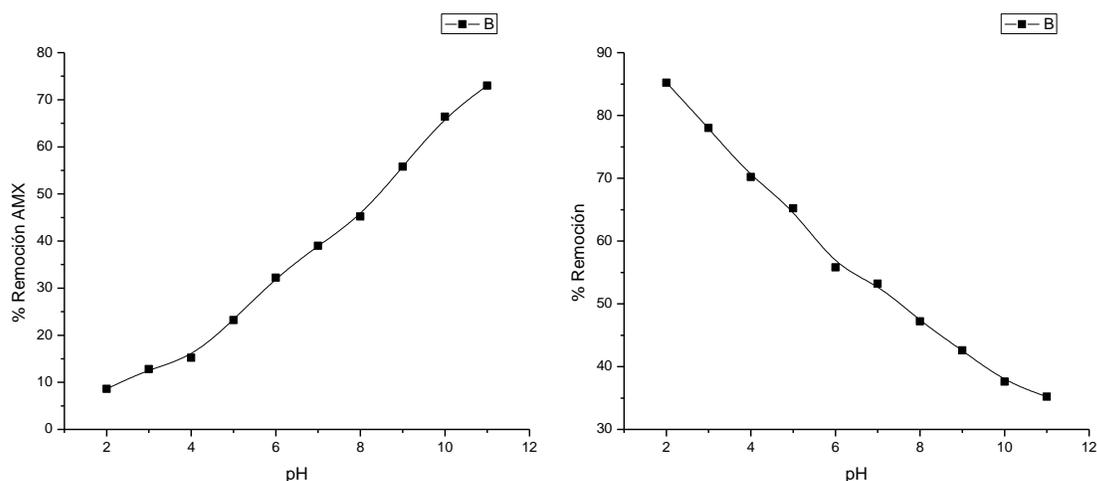


Figura 3.37 Porcentajes de remoción de AMX con a) CB y b) C-Fe/Ce en función del pH.

3.5 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos como ΔH° , ΔS° y ΔG° de la sorción de AMP y AMX fueron estimados con las ecuaciones 1.8 y 1.9 y los resultados del ajuste a Langmuir de los datos experimentales de la isoterma en función de la concentración inicial a 20, 30 y 40 °C.

Los valores de ΔH° se calculan a partir de la gráfica de $1/T$ contra $\ln K$ (corresponde a la constante de Langmuir relativa a la energía de adsorción), se traza una línea recta, se determina su pendiente y se obtiene la intersección de $\Delta H^\circ/R$ y $\Delta S^\circ/R$ respectivamente. Los datos termodinámicos obtenidos para CB y C-Fe/Ce se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Parámetros termodinámicos para la sorción con CB y C-Fe/Ce.

Sistema	Sorbente	Temperatura	Parámetros Termodinámicos		
		(°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
AMP	CB	40	-1311.11	-43224.48	-142.97
		30	118.64		
		20	1548.40		
	C-Fe/Ce	40	-3729.74	-41626.53	-129.27
		30	-2437.00		
		20	-1144.26		
AMX	CB	40	1495.86	-5263.84	-23.058879
		30	1726.45		
		20	1957.04		
	C-Fe/Ce	40	2471.60	-4451.64	-23.61
		30	2707.76		
		20	2943.93		

Tanto para la remoción de AMP y AMX con ambos materiales los valores de ΔH° y ΔS° son negativos, lo que indica un aumento en la aleatoriedad en la interfaz líquido-sólido (adsorbente) durante el proceso de adsorción y una naturaleza exotérmica del proceso de sorción, además existe una fuerte interacción entre el sorbente y las especies químicas de los compuestos (Imanipoor et al., 2020). El aumento de la temperatura en el sistema disminuye el potencial de unión en el

equilibrio, por tanto, la capacidad de sorción disminuye al aumentar la temperatura (Gao et al., 2020).

3.6 Reuso de CB y C-Fe a 20 °C

Al realizar las pruebas de las cinéticas e isotermas de remoción se observó que los materiales no se oxidan en su totalidad sugiriendo la posibilidad de un mayor uso. Cabe señalar que las pruebas de reuso de los materiales se realizaron utilizando una solución a una concentración de 5 mg/L.

La Figura 3.38 muestra los porcentajes de adsorción de AMP en cada ciclo realizado a 20 °C. En ella se puede observar que los porcentajes de adsorción fueron $\leq 65\%$ y $\leq 75\%$ para 1.5 mg CB y C-Fe/Ce, respectivamente. Por otra parte, con 1.5 mg de CB fue posible aplicar su reuso hasta en 5 ciclos y después del primer ciclo disminuyó gradualmente; es decir, en el primer ciclo se obtuvo un porcentaje de remoción de AMP de $\sim 75\%$, para el segundo y tercer ciclo se mantuvo entre el 33.2 y 17%. Finalmente, para el cuarto y quinto ciclo fue del 8.2 y 8%. Este resultado se atribuye a la oxidación del material. Por otro lado, para C-Fe/Ce disminuye más la adsorción del material en comparación con CB, ya que, en el último ciclo se tiene una remoción de 2.2%.

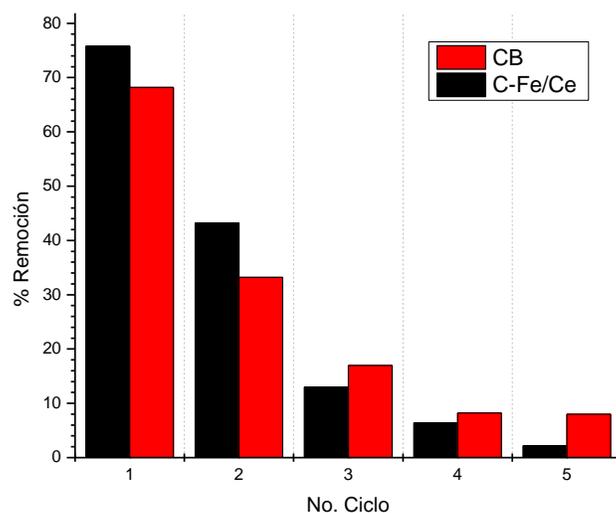


Figura 3.38 Porcentaje de adsorción de AMP en CB y C-Fe/Ce en función del ciclo de reúso.

Por otro lado, la Figura 3.38 muestra los porcentajes de adsorción de AMX en cada ciclo realizado a 20 °C. En ella se puede observar que los porcentajes de adsorción fueron $\leq 60\%$ y $\leq 65\%$ para 1.5 mg CB y C-Fe/Ce, respectivamente. Por otra parte, con 1.5 mg de CB fue posible aplicar su reúso hasta en 5 ciclos y después del primer ciclo disminuyó gradualmente; es decir, en el primer ciclo se obtuvo un porcentaje de remoción de AMX de $\sim 58\%$, para el segundo y tercer ciclo se mantuvo entre el 29.2 y 15%. Finalmente, para el cuarto y quinto ciclo fue del 5.8 y 3.2%. Este resultado se atribuye a la oxidación del material. Por otro lado, para C-Fe/Ce disminuye más la adsorción del material en comparación con CB, ya que, en el último ciclo no remueve AMX.

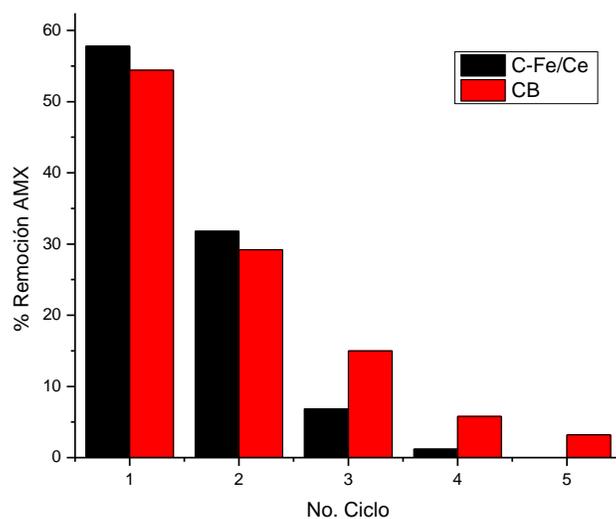


Figura 3.39 Porcentaje de adsorción de AMX en CB y C-Fe/Ce en función del ciclo de reúso.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizó un nanocompósito de carbón acondicionado con hierro y cerio a partir de cáscara de granada, así como un carbón sin acondicionar. Se le realizó un análisis termogravimétrico a la cáscara de granada para conocer la temperatura adecuada para el proceso de pirólisis, la cual fue de 700 °C. Asimismo, la naturaleza de los materiales obtenidos fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, análisis por Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, área superficial BET, punto isoeléctrico y densidad de sitios. Los resultados de los estudios de SEM mostraron que se obtuvieron NPs de hierro y cerio con tamaños medios de 62 y 64 nm respectivamente.

Para el proceso de adsorción durante la remoción de AMP y AMX los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron al emplear las C-Fe/Ce cercanos al 100% para las distintas condiciones de estudio, tales como el efecto de la concentración inicial, el efecto del pH, el efecto del tiempo de contacto y en su reúso. Al utilizar ambos materiales la remoción resultó mejor a 20 °C, en un intervalo de pH de 7 a 8 y a un tiempo de contacto de 24 h. Los parámetros termodinámicos de estos procesos de remoción fueron determinados a partir de los estudios cinéticos. Los parámetros termodinámicos indican que el proceso de los sistemas fue exotérmico y que entre más aumenta la temperatura, la eficiencia de remoción disminuye.

REFERENCIAS

- Argüelles-Pesqueira, A., Diéguez-Armenta, N., Bobadilla-Valencia, A., Nataraj, S., Rosas-Durazo, A., Ezquivel, R., Zavala-Rivera, P. (2018). Low intensity sonosynthesis of iron carbide@iron oxide core-shell nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, 303-309.
- Mukasyan, A. (2017). DTA/TGA-Based Methods. En *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 93-95.
- Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Mandal, A., & Majumdar, S. (2019). Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation. *Chemical Engineering Journal*, 361, 1063-1077.
- Abid, M., Cheikhrouhou, S., Renard, C., Bureau, S., Cuvelier, G., Attia, H., & Ayadi, M. (2017). Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties. *Food Chemistry*, 215, 318-325.
- Ahamed, M., Islam, M., Asif, M., & Hameed, B. (2017). Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics. *Bioresource Technology*, 243, 778-784.
- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10.
- Al-Ghouti, M., & Da'ana, D. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Amjad, A. Y. (2019). Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 1120-1126.

- Anca-Couce, A., Tsekos, C., Retschitzegger, S., Zimbardi, F., Funke, A., Banks, S., Kienzl, N. (2020). Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin. *Fuel*, 276, 118002.
- Ang-Yen, L., Kai-Tse, C., Sin-Chang, C., & Hung-Wei, T. (2017). Effect of solvent composition on the van't Hoff enthalpic curve using amylose 3,5-dichlorophenylcarbamate-based sorbent. *Journal of Chromatography A*, 1515, 179-186.
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M., & Altbir, D. (2016). Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 371-380.
- Aslam, M., Qamar, M. T., Soomro, M. T., Ismail, I. M., Salah, N., Almeelbi, T., Hameed, A. (2016). The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol and its derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 391-402.
- Babic, B., M. S., Polovina, M., & Kaludierovic, B. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477-481.
- Bell, L., Posner, A., & Quirk, J. (1973). The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42, 250-261.
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3809-3821.
- Bhavanam, A., & Sastry, R. (2015). Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 178, 126-131.

- Bystrzejewski, M., & Pyrzyńska, K. (2011). Kinetics of copper ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377, 402-408.
- Cao, W., Wang, Z., Zeng, Q., & Shen, C. (2016). ¹³C NMR and XPS characterization of anion adsorbent with quaternary ammonium groups prepared from rice straw, corn stalk and sugarcane bagasse. *Applied Surface Science*, 389, 404-410.
- Chen, D., Sun, H., Wang, Y., Quan, H., Ruan, Z., Ren, Z., & Luo, X. (2020). UiO-66 derived zirconia/porous carbon nanocomposites for efficient removal of carbamazepine and adsorption mechanism. *Applied Surface Science*, 507, 145054.
- Chen, J., Liu, W., Song, Z., Wang, H., & Xie, Y. (2018). Photocatalytic Degradation of β -O-4 Lignin Model Compound by In₂S₃ Nanoparticles Under Visible Light Irradiation. *BioEnergy Research*, 11, 166–173.
- Chen, J., Wang, J., Zhang, G., Wu, Q., & Wang, D. (2018). Facile fabrication of nanostructured cerium-manganese binary oxide for enhanced arsenite removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1518-1526.
- Cheng, Z., Feng, K., Su, Y., Ye, J., Chen, D., Zhang, S., Dionysiou, D. (2020). Novel biosorbents synthesized from fungal and bacterial biomass and their applications in the adsorption of volatile organic compounds. *Bioresource Technology*, 300, 122705.
- Choudhury, A., & Lansing, S. (2021). Adsorption of hydrogen sulfide in biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104837.

- Chung, S.-s., & Brooks, B. (2019). Identifying household pharmaceutical waste characteristics and population. *Resources, Conservation and Recycling*, 140, 267-277.
- D'Cruz, B., Madkour, M., Amin, M., & Al-Hetlani, E. (2020). Efficient and recoverable magnetic AC-Fe₃O₄ nanocomposite for rapid removal of promazine from wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122109.
- Delgado, N., Capparelli, A., Navarro, A., & Marino, D. (2019). Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, 236, 301-308.
- Demirbaş, A. (2006). Recovery of Chemicals and Gasoline-Range Fuels from Plastic Wastes via Pyrolysis. *Energy Sources*, 14, 1313-1319.
- Diego-Díaz, B., Duran, A., Álvarez-García, M., & Fernández-Rodríguez, J. (2019). New trends in physicochemical characterization of solid lignocellulosic waste in anaerobic digestion. *Fuel*, 245, 240-246.
- Ding, C., Cheng, W., Sun, Y., & Wang, X. (2015). Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides. *Journal of Hazardous Materials*, 295, 127-137.
- DOF, D. O. (1994). *NORMA Oficial Mexicana NOM-073-ECOL-1994, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias farmacéutica y farmoquímica*. Recuperado el 23 de noviembre de 2019, de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4866259&fecha=11/01/1994

- Domingo, C., & Saurina, J. (2012). An overview of the analytical characterization of nanostructured drug delivery systems: Towards green and sustainable pharmaceuticals: A review. *Analytica Chimica Acta*, 744, 8-22.
- Dudkiewicz, A., Tiede, K., Loeschner, K., Soegaard Jensen, L. E., Jensen, E., Wierzbicki, R., Molhave, K. (2011). Characterization of nanomaterials in food by electron microscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30, 28-43.
- El Mouchtari, E., Daou, C., Rafqah, S., Najjar, F., Anane, H., Piram, A., . . . Wong-Wah-Chung, P. (2020). TiO₂ and activated carbon of Argania Spinosa tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388, 112183.
- Elander, R. (2003). Industrial production of b-lactam antibiotics. *Applied microbiology and biotechnology.*, 61, 385-392.
- Ewald, P. (1982). CHAPTER 11 - The So-called Correction of Bragg's Law. En *Advances in X-ray Spectroscopy* (págs. 202-209).
- Fadley, C. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178, 2-32.
- Fan, Q., Sun, J., Chu, L., Cui, L., Quan, G., Yan, J., Iqbal, M. (2018). Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar. *Chemosphere*, 207, 33-40.
- Faust, S., & Aly, O. (1987). *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth-Heinemann.
- Feier, B., Florea, A., Cristea, C., & Săndulescu, R. (2018). Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 1-11.

- Félix–Cañedo, T. E., Durán–Álvarez, J. C., & Jiménez–Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, 454-455, 109-118.
- Feng, L., Cheng, Y., Zhang, Y., Li, Z., Zhang, S., & Xu, L. (2020). Distribution and human health risk assessment of antibiotic residues in large-scale drinking water sources in Chongqing area of the Yangtze River. *Environmental Research*, 185, 109386.
- Figuroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista de Ingenierías, Universidad de Medellín*, 14(26), 105-120.
- Franks, G., & Meagher, L. (2014). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214, 99-110.
- Fuentes, A., Canevesi, R., Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products*, 155, 112740.
- Fursdon, J. B., Martin, J. M., Bertram, M. G., Lehtonen, T. K., & Wong, B. B. (2019). The pharmaceutical pollutant fluoxetine alters reproductive behaviour in a fish independent of predation risk. *Science of The Total Environment*, 650, 642-652.
- Gao, Y., He, D., Wu, L., Wang, Z., Yao, Y., Huang, Z.-H., Wang, M.-X. (2020). Porous and ultrafine nitrogen-doped carbon nanofibers from bacterial cellulose with superior adsorption capacity for adsorption removal of low-concentration 4-chlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 127411.
- García-Rosales, G., Longoria-Gándara, L., Cruz-Cruz, G., Olayo-González, M., Mejía-Cuero, R., & Ávila Pérez, P. (2018). Fe-TiOx nanoparticles on

- pineapple peel: Synthesis, characterization and As(V) sorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 9, 112-121.
- Ghamkhari, A., Mohamadi, L., Kazemzadeh, S., Nadeem Zafar, M., Rahdar, A., & Khaksefidi, R. (2020). Synthesis and characterization of poly(styrene-block-acrylic acid) diblock copolymer modified magnetite nanocomposite for efficient removal of penicillin G. *Composites Part B: Engineering*, 182, 107643.
- Giraldo Aguirre, A. L., Erazo Erazo, E. D., Flórez Acosta, O. A., Serna Galvis, E. A., & Torres Palma, R. A. (2016). Tratamiento electroquímico de aguas que contienen antibióticos β -lactámicos. *Ciencia en Desarrollo*, 7, 21-29.
- Gündüz, F., & Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Gutierrez-Muñiz, O., García-Rosales, G., Ordoñez-Regil, E., Olguin, M., & Cabral-Prieto, A. (2013). Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. *Journal of Environmental Management*, 114, 1-7.
- Hai, A., Bharath, G., Babu, K., Taher, H., Naushad, M., & Banat, F. (2019). Date seeds biomass-derived activated carbon for efficient removal of NaCl from saline solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 120, 103-111.
- Ho, Y., & Ofomaja, A. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solution onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 681-689.
- Hossain, N., Bhuiyan, M., Pramanik, B., Nizamuddin, S., & Griffin, G. (2020). Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120261.

- Hussain, M., Dendena Tufa, L., Yusup, S., & Zabiri, H. (2019). Thermochemical behavior and characterization of palm kernel shell via TGA/DTG technique. *Materials Today: Proceedings*, 16, 1901-1908.
- Imanipoor, J., Ghafelebashi, A., Mohammadi, M., Dinari, M., & Ehsani, M. (2020). Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125792.
- Jiang, C., Yakaboylu, G., Yumak, T., Zondlo, J., Sabolsky, E., & Wang, J. (2020). Activated carbons prepared by indirect and direct CO₂ activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes. *Renewable Energy*, 155, 38-52.
- Junyapoon, S. (2005). Use of zero-valent iron for wastewater treatment. *KMITL Science and Technology Journal*, 246, 587-598.
- Kabata Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). Taylor and Francis Group, LLC.
- Kaderides, K., Papaoikonomou, L., Serafim, M., & Goula, A. M. (2019). Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasound extraction. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 137, 1-11.
- Kakavandi, B., Esrafil, A., Mohseni-Bandpi, A., Jonidi Jafari, A., & Kalantary, R. (2014). Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for. *Water Science and Technology*, 69, 147-55.
- Karimnezhad, H., Navarchian, A., Gheinani, T., & Zinadini, S. (2020). Amoxicillin removal by Fe-based nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile membrane: Individual nanofiltration or Fenton reaction, vs. engineered combined process. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 187-200.

- Katz, M. (2006). Materiales y materias primas Minerales de hierro Guía didáctica. *Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología, 1*, 20-26.
- Khataee, A., Gholami, P., Kalderis, D., Pachatouridou, E., & Konsolakis, M. (2018). Preparation of novel CeO₂-biochar nanocomposite for sonocatalytic degradation of a textile dye. *Ultrasonics Sonochemistry, 41*, 503-513.
- Kim, B., Ji, K., Kim, C., Kang, H., Lee, S., Kwon, B., Choi, K. (2019). Pharmaceutical residues in streams near concentrated animal feeding operations of Korea – Occurrences and associated ecological risks. *Science of The Total Environment, 655*, 408-413.
- Kumari, M., & Kumar, A. (2020). Human health risk assessment of antibiotics in binary mixtures for finished drinking water. *Chemosphere, 240*, 124864.
- Lara-López, Y., García-Rosales, G., & Jiménez-Becerril, J. (2017). Synthesis and characterization of carbon-TiO₂-CeO₂ composites and their applications in phenol degradation. *Journal of Rare Earths, 35*, 551-558.
- Lawal, A., Hassan, M., Ahmad Farid, M., Yasim-Anuar, T., Mohd Yusoff, M., Zakaria, M., . . . Shirai, Y. (2020). Production of biochar from oil palm frond by steam pyrolysis for removal of residual contaminants in palm oil mill effluent final discharge. *Journal of Cleaner Production, 265*, 121643.
- Li, L., Ge, H., Du, D., Meng, H., Li, Y., Jia, M., Zhou, X. (2018). The role of two-component regulatory system in β -lactam antibiotics resistance. *Microbiological Research, 215*, 126-129.
- Li, M., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Wang, C., Wei, L., & Wang, L. (2020). Efficient U(VI) adsorption on iron/carbon composites derived from the coupling of cellulose with iron oxides: Performance and mechanism. *Science of The Total Environment, 703*, 135604.
- Li, X., Zhang, N., & Yang, L. (2020). Adsorption of ampicillin sodium on activated carbons with different. *Science, 467*, 012184.

- Li, X., Zhang, N., & Yang, L. (2020). Adsorption of ampicillin sodium on activated carbons with different surface chemistries. *Earth and Environmental Science*, 467, 012184.
- Li, Y., Zhang, L., Liu, X., & Ding, J. (2019). Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China. *Science of The Total Environment*, 658, 333-342.
- Lima, D., Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P., Lima, E., Umpierrez, C., Dias, S., & Tran, H. (2019). Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966.
- Lima, M., Luís, S., Poggio, L., Aragonés, J., Courtier, A., Roig, B., & Calas-Blanchard, C. (2020). The importance of household pharmaceutical products disposal and its risk management: Example from Southwestern Europe. *Waste Management*, 104, 139-147.
- Liu, B.-L., Fu, M.-M., Xiang, L., Feng, N.-X., Zhao, H.-M., Li, Y.-W., Wong, M.-H. (2020). área superficial específica (Ae), volumen y tamaño de poro de cada material. *Science of The Total Environment*, 143028.
- Liu, H., Ning, W., Cheng, P., Zhang, J., Wang, Y., & Zhang, C. (2013). Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 156-165.
- Liu, J., Yang, X., Liu, H., Cheng, W., & Bao, Y. (2020). Modification of calcium-rich biochar by loading Si/Mn binary oxide after NaOH activation and its adsorption mechanisms for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 601, 124960.

- Liu, L., Cui, W., Lu, C., Zain, A., Zhang, W., Shen, G., Qian, X. (2020). Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 268, 110630.
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., & Ren, L. (2011). Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 171, 431-438.
- López-Mejía, O. A., López-Malo A, & Palou, E. (2010). La granada (Punica granatum): una fuente de antioxidantes de interés actual. *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, 4, 64-73.
- Luja-Mondragón, M., Gómez-Oliván, L., SanJuan-Reyes, N., Islas-Flores, H., Orozco-Hernández, J., Heredia-García, G., Dublán-García, O. (2019). Alterations to embryonic development and teratogenic effects induced by a hospital effluent on *Cyprinus carpio* oocytes. *Science of The Total Environment*, 751-764.
- Luján-Facundo, M., Iborra-Clar, M., Mendoza-Roca, J., & Alcaina-Miranda, M. (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
- Luykx, D. M., Peters, R. J., Van Ruth, S., & Bouwmeester, H. (2008). A Review of Analytical Methods for the Identification and Characterization of Nano Delivery Systems in Food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 8231-8247.
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., & Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and

- model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, 89, 251-259.
- Madikizela, L., Ncube, S., & Chimuka, L. (2020). Analysis, occurrence and removal of pharmaceuticals in African water resources: A current status. *Journal of Environmental Management*, 253, 109741.
- Mahdi Jafari, S. (2020). *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients* (Vol. 4). Academic Press.
- Manasa, P., Lei, Z., & Ran, F. (2020). Biomass Waste Derived Low Cost Activated Carbon from *Carchorus Olitorius* (Jute Fiber) as Sustainable and Novel Electrode Material. *Journal of Energy Storage*, 30, 101494.
- Manikandan, N., Pakshirajan, K., & Pugazhenthii, G. (2020). Preparation and characterization of environmentally safe and highly biodegradable microbial polyhydroxybutyrate (PHB) based graphene nanocomposites for potential food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 866-877.
- Maršálek, R., & Švidrnoch, M. (2020). The adsorption of amitriptyline and nortriptyline on activated carbon, diosmectite and titanium dioxide. *Environmental Challenges*, 100005.
- Matsubara, M., Helwig, K., Hunter, C., Roberts, J., Subtil, E., & Gomes Coelho, L. (2020). Amoxicillin removal by pre-denitrification membrane bioreactor (A/O-MBR): Performance evaluation, degradation by-products, and antibiotic resistant bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 192, 110258.
- Mirzaei, A., Haghghat, F., Chen, Z., & Yerushalmi, L. (2019). Sonocatalytic removal of ampicillin by Zn(OH)F: Effect of operating. *Journal of Hazardous Materials*, 375, 86-95.

- Mojiri, A., Zhou, J., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Vakili, M. (2020). Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere*, 253, 126646.
- Moldoveanu, S. (2019). *Pyrolysis of Organic Molecules* (2nd ed.). Elsevier Science.
- Munoz, M., J. Mora, F., Alvarez, S., Casas, J., & J. Rodriguez, J. (2017). Application of CWPO to the treatment of pharmaceutical emerging pollutants in different water matrices with a ferromagnetic catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 45-54.
- Nairi, V., Medda, L., Monduzzi, M., & Salis, A. (2017). Adsorption and release of ampicillin antibiotic from ordered mesoporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 217-225.
- Noreen, S., Mastafa, G., Ibrahim, S., Naz, S., Iqbal, M., Yaseen, M., . . . Nisar, J. (2020). Iron oxide (Fe_2O_3) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 4206-4217.
- OMS, O. M. (15 de Marzo de 2019). *Productos farmacéuticos en el agua potable*. Obtenido de Agua, saneamiento e higiene: https://www.who.int/water_sanitation_health/emerging/info_sheet_pharmaceuticals/es/
- Orozco-Hernández, J. M., Gómez Oliván, L. M., Heredia-García, G., Luján-Mondragón, M., Islas-Flores, H., SanJuan-Reyes, N., Dublán-García, O. (2019). Genotoxic and cytotoxic alterations induced by environmentally-relevant concentrations of amoxicillin in blood cells of *Cyprinus carpio*. *Chemosphere*, 236, 124323.

- Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. (2020). *Industrial Crops and Products*, 155, 112740.
- Peng, W., Xie, Z., Cheng, G., Shi, L., & Zhang, Y. (2015). Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 9-16.
- Pérez-Alvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L. M., Barceló, D., López De Alda, M., Pérez Solsona, S., Galar-Martínez, M. (2018). Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environmental Pollution*, 240, 330-341.
- Pérez-Coyotla, I., Galar-Martínez, M., García-Medina, S., Gómez-Oliván, L., Gasca- Pérez, E., Martínez-Galero, E., López de Alda, M. (2019). Polluted water from an urban reservoir (Madín dam, México) induces toxicity and oxidative stress in *Cyprinus carpio* embryos. *Environmental Pollution*, 251, 510-521.
- Pouretedal, H. R., & Sadegh, N. (2014). Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.
- Priyadarshni, N., Nath, P., Nagahanumaiah, & Chanda, N. (2020). Sustainable removal of arsenate, arsenite and bacterial contamination from water using biochar stabilized iron and copper oxide nanoparticles and associated mechanism of the remediation process. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101495.

- Puziy, A., Poddubnaya, O., Socha, R., Gurgul, J., & Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, *46*, 2113-2123.
- Rahardjo, A., Jeannette Susanto, M., Kurniawan, A., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2011). Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *190*, 1001-1008.
- Raynor, B. (1997). Penicillin and Ampicillin. *Infectious Diseases update.*, *4*, 147-152.
- Ren, L., Zhou, D., Wang, J., Zhang, T., Peng, Y., & Chen, G. (2020). Biomaterial-based flower-like MnO₂@ carbon microspheres for rapid adsorption of amoxicillin from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, *309*, 113074.
- Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D., & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, *613-614*, 1263-1274.
- Rodriguez-Narvaez, O., Peralta-Hernandez, J., Goonetilleke, A., & Bandala, E. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, *323*, 361-380.
- Rodriguez-Reinoso, F. (2007). El carbón activado como adsorbente universal. *Sólidos Porosos: Preparación, Caracterización y Aplicaciones*, 1-42.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M., & Muñoz, J. (2007). Equilibrios químicos de bioadsorción. *Revista de metalurgia*, *43*, 29-41.
- Rostamabadi, H., Falsafi, S. R., & Jafari, S. M. (2020). Chapter Two - Transmission electron microscopy (TEM) of nanoencapsulated food ingredients. *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*, *4*, 53-82.

- Saadi, W., Rodríguez-Sánchez, S., Ruiz, B., Souissi-Najar, B., Ouederni, A., & Fuente, E. (2019). Pyrolysis technologies for pomegranate (*Punica granatum* L.) peel wastes. Prospects in the bioenergy sector. *Renewable Energy*, 136, 373-382.
- Sahu, K., Bisht, A., Pandey, A., Dutta, A., Khan, S., Singhal, R., Mohapatra, S. (2020). RF magnetron sputtered Ag-Cu₂O-CuO nanocomposite thin films with highly enhanced photocatalytic and catalytic performance. *Applied Surface Science*, 517, 146169.
- Shi, J., Chen, T., Guo, C., Liu, Z., Feng, S., Li, Y., & Hu, J. (2019). The bifunctional composites of AC restrain the stack of g-C₃N₄ with the excellent adsorption-photocatalytic performance for the removal of RhB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*(580), 123701.
- Skoog, D. A., & Holler, F. J. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* . Cengage Learning.
- Snyder, S., Lue-Hin, C., Cotruvo, J., Drewes, J., Eaton, A., Pleus, R., & Schlenk, D. (2012). *Pharmaceuticals in the Water Environment*. Las Vegas, Nevada.
- Su Lam, S., Huan Su, M., Lun Man, W., Shan Thoo, D., Min Ng, C., Liew, R. K., . . . Nguyen Vo, D. V. (2019). Microwave Pyrolysis with Steam Activation in Producing Activated Carbon for Removal of Herbicides in Agricultural Surface Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 695–703.
- Sun, Z., Liu, B., Li, M., Li, C., & Zheng, S. (2020). Carboxyl-rich carbon nanocomposite based on natural diatomite as adsorbent for efficient removal of Cr (VI). *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 948-959.
- Thakur, B., Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Iqbal, J., & Stadler, F. (2020). Designing of bentonite based nanocomposite hydrogel for the

- adsorptive removal and controlled release of ampicillin. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114166.
- Thomas, W. J. (1998). *Adsorption Technology & Desing*. Butterworth-Heinemann.
- Tran, H. N. (2017). Comments on “Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal”. *Journal of Cleaner Production*, 144, 553-558.
- Tural, B., Ertaş, E., Enez, B., Fincan, S., & Tural, S. (2017). Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of *Bacillus Subtilis*: Kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of Methylene Blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 4795-4802.
- Villar-Navarro, E., Baena Noguerras, R., Paniw, M., Perales, J., & Lara-Martin, P. A. (2018). Removal of pharmaceuticals in urban wastewater: High rate algae pond (HRAP) based technologies as an alternative to activated sludge based processes. *Water Research*, 139, 19-29.
- Vona A., d. M.-I.-R.-A.-C.-I. (2015). Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. *Water Process. Eng.*, 5, 48–57.
- Walton, K., & Snurr, R. (2007). Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 8552-8556.
- Wang, N., Qiu, Y., Xiao, T., Wang, J., Chen, Y., Xu, X., Yu, H. (2019). Comparative studies on Pb(II) biosorption with three spongy microbe-based biosorbents: High performance, selectivity and application. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 39-49.
- Wang, P., Tang, L., Wei, X., Zeng, G., Zhou, Y., Deng, Y., Fang, W. (2017). Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-

- nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II). *Applied Surface Science*, 392, 391-401.
- Wang, Z. L. (1999). Structural Analysis of Self-Assembling Nanocrystal Superlattices. *Advanced Materials*, 10, 13-30.
- Watts, J. F. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Reino Unido: Wiley.
- WHO. (22 de julio de 2019). *WHO report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation*. Obtenido de World Health Organization: <https://www.who.int/publications/i/item/who-report-on-surveillance-of-antibiotic-consumption>
- Wu, C., Dong, D., Yu, X., & Zhang, W. (2020). Mesoporous carbon/cobalt ferrite nanocomposite: A charge and pH independent magnetic adsorbent for dye pollutant treatment. *Diamond and Related Materials*, 105, 107796.
- Yang, C., Wang, L., Yu, Y., Wu, P., Wang, F., Liu, S., & Luo, X. (2020). Highly efficient removal of amoxicillin from water by Mg-Al layered double hydroxide/cellulose nanocomposite beads synthesized through in-situ coprecipitation method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 93-100.
- Yang, L., Zhou, Y., Shi, B., Meng, J., He, B., Yang, H., Wang, T. (2020). Anthropogenic impacts on the contamination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the coastal environments of the Yellow and Bohai seas. *Environment International*, 135, 105306.
- Yang, X., Nisar, T., Hou, Y., Gou, X., Sun, L., & Guo, Y. (2018). Pomegranate peel pectin can be used as an effective emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 85, 30-38.

- Yang, X.-F., Fan, X.-R., Wang, Q., & Shen, Y. (2017). An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Thermal Science*, 21, 48-58.
- Yazidi, A., Atrous, M., Soetaredjo, F., Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., Lamine, A. (2020). Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122320.
- Ye, T., Huang, B., Wang, Y., Zhou, L., & Liu, Z. (2020). Rapid removal of uranium(VI) using functionalized luffa rattan biochar from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606, 125480.
- Yoo, D., Jun An, H., Khan, N., Hwang, G., & Jhung, S. (2018). Record-high adsorption capacities of polyaniline-derived porous carbons for the removal of personal care products from water. *Chemical Engineering Journal*, 352, 71-78.
- Yu, G., & Fu, F. (2020). Exploration of different adsorption performance and mechanisms of core-shell Fe₃O₄@Ce-Zr oxide composites for Cr(VI) and Sb(III). *Journal of Colloid and Interface Science*, 576, 10-20.
- Yu, Q., Zhao, H., Sun, S., Ji, X., Li, M., & Wang, Y. (2019). Preparation of tobacco-stem activated carbon from using response surface methodology and its application for water vapor adsorption in solar drying system. *Solar Energy*, 177, 324-336.
- Zhang, D., Xu, W., Cai, J., Cheng, S.-Y., & Ding, W.-P. (2020). Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 459-466.

- Zhang, M., Song, G., Gelardi, D., Huang, L., Khan, E., Mašek, O., . . . Sik Ok, Y. (2020). Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Research*, 186, 116303.
- Zhang, P., O'Connor, D., Wang, Y., Jiang, L., Xia, T., Wang, L., . . . Hou, D. (2020). A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121286.
- Zhang, W., Wang, J., Cui Wei, Cao, L., Shen, G., & Hu, S. (2019). Adsorption dynamics and mechanism of Amoxicillin and Sulfachlorpyridazine by ZrOx/porous carbon nanocomposites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 104, 65-74.
- Zhen, J.-C., Feng, H.-M., Lam, M.-W., Lam, P.-S., Ding, Y.-W., & Yu, H.-Q. (2009). Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent materia. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 780-785.
- Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q., & Zhang, Y. (2015). A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Advances*, 34, 26509-26516.