



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“Estudio de adsorción y fotocatalisis de contaminantes emergentes
utilizando compósitos de carbón”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
JESSICA CITLALI GÓMEZ VILCHIS
No. CONTROL:
D21280005**

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

**CO-DIRECTOR DE TESIS:
DR. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, MARZO DE 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 26/Febrero/2025
DEPT-3200-138/2025

JESSICA CITLALI GÓMEZ VILCHIS
CANDIDATA AL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**Estudio de adsorción y fotocátalisis de contaminantes emergentes utilizando compósitos de carbón**", la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo Institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Educación, integridad y ciencia"

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
FJM/MCCL



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico s/n. Col. Agrícola Bellevista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52148. Tels. Dirección: 7222087305, Conmut.: 7222087300
e-mail: info@toluca.tecnm.mx tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Educación
Secretaría de Educación Pública



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, 26/Febrero/2025

**DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTINEZ
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 **Estudio de adsorción y fotocatalisis de contaminantes emergentes utilizando compósitos de carbón***, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctora en Ciencias Ambientales presenta el C. **Jessica Citlali Gómez Vilchis** con número de control **D21280005** 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.

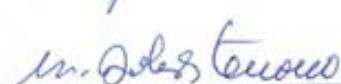
ATENTAMENTE



Dra. GENOVEVA GARÍA ROSALES
DIRECTORA DE TESIS



Dr. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA
CODIRECTOR DE TESIS



**Dra. MARIA DOLORES TENORIO
CASTILLEROS**
REVISORA DE TESIS



Dr. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS



Dr. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ
REVISOR DE TESIS



Dr. MARIO ALEJANDRO GÓMEZ JIMÉNEZ
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
FJI/MCCL



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Central: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Metepec, Estado de México a 10 de marzo de 2025

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

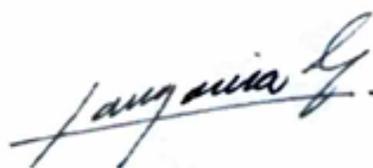
PRESENTE:

Anteponiendo un cordial saludo, los de abajo firmantes DAMOS FE que el archivo Tesis_Jessica_Citlali_Gomez_Vilchis.pdf es la versión final de la Tesis de la C. Jessica Citlali Gómez Vilchis con número de control: D21280005 que desarrolló como proyecto de investigación en el Doctorado en Ciencias Ambientales.

Quedo atenta a cualquier comentario.



Dra. Genoveva García Rosales
Directora de Tesis



Dr. Luis Carlos Longoria Gándara
Co-Director de Tesis



Jessica Citlali Gómez Vilchis
Tesisista



Agradecimientos

Al finalizar esta etapa tan importante de mi vida, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, con su apoyo, guía y compañía, hicieron posible la realización de esta tesis. En primer lugar, extendiendo mi profundo agradecimiento a mi directora de tesis, la Dra. Genoveva García Rosales, y a mi co-director de tesis, el Dr. Luis Carlos Longoria Gándara, por su invaluable orientación, paciencia y confianza en mí a lo largo de este proceso. Su experiencia y conocimiento han sido pilares fundamentales en mi formación académica y profesional, y su compromiso con mi desarrollo ha sido una fuente constante de motivación. También deseo agradecer especialmente a la Dra. Dolores Tenorio Castelleros, al Dr. Celso Hernández Tenorio, al Dr. Isaías de la Rosa Gómez y al Dr. Mario Alejandro Gómez Jiménez por su apoyo y orientación en distintas etapas de este trabajo. Sus consejos, enseñanzas y disposición han sido clave para el desarrollo de esta investigación.

Expreso mi más sincero agradecimiento a SECIHTI por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado. Su invaluable apoyo ha sido fundamental para la consecución de esta etapa académica. Asimismo, extendiendo mi gratitud al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el respaldo brindado durante mi formación. Su apoyo ha sido clave en la consolidación de mi trabajo, proporcionando recursos y oportunidades que han enriquecido significativamente mi desarrollo profesional y académico.

Un agradecimiento especial al Dr. Edgar Odilón Pérez Gómez, por su apoyo incondicional durante todo el doctorado. Asimismo, agradezco el apoyo a los jóvenes que realizaron servicio social: Sergio, Ale, Iván, Daniel, Paola, Osvaldo y Julia.

¡Gracias de todo corazón!



Dedicatorias

A mi abuela Mati, cuyo amor y sabiduría han sido el pilar sobre el que he construido mis sueños. Gracias por cada consejo, cada abrazo y cada historia que me enseñó a ver el mundo con esperanza. Este logro es un reflejo del amor y los valores que sembraste en mí.

A mi mamá y a mi papá, por su amor incondicional, su apoyo infinito y por enseñarme con su ejemplo el valor del esfuerzo y la perseverancia. Gracias por estar siempre a mi lado, por cada palabra de aliento y por creer en mí incluso en los momentos más difíciles. Este logro es tanto mío como suyo.

A Edwin, mi amor y mi compañero de vida. Gracias por ser mi refugio en los momentos difíciles, por creer en mí cuando yo dudaba y por acompañarme en este viaje con amor y paciencia. Esta tesis es también tuya, porque sin tu apoyo incondicional, este logro no habría sido posible.

A mis hermanos, Gaby, Caro y Esaú. Ustedes han sido mi motor y mi compañía en este camino. Espero que este logro les recuerde que, con esfuerzo y dedicación, todo es posible. Mi mayor deseo es ser un gran ejemplo para ustedes, así como ustedes lo han sido para mí.

A mis amigos, en especial a Diego, Ángel, Manuel, Shareenny, Aarón y Octavio. En este camino, su amistad ha sido un pilar fundamental. Gracias por estar a mi lado en los momentos de dificultad y por celebrar conmigo cada pequeño avance. Este logro es un reflejo de la amistad, la motivación y el apoyo que siempre me han brindado.

A quienes creen en los sueños y trabajan para hacerlos realidad. Que esta tesis sea un recordatorio de que la perseverancia y la pasión pueden llevarnos lejos.

Con cariño y amor, Jess.

Resumen

El incremento de contaminantes emergentes en ríos, lagos y aguas residuales en los últimos años ha generado preocupación debido a sus efectos negativos en la salud humana y ambiental. Entre estos contaminantes destacan la zearalenona (ZEN), una micotoxina común en piensos, y la cefalexina (CEX), un antibiótico ampliamente utilizado para infecciones bacterianas. La persistencia de estos compuestos y su difícil eliminación por métodos convencionales resalta la necesidad de soluciones innovadoras. Este trabajo se enfoca en desarrollar materiales derivados de biomasa para mejorar la remoción de estos contaminantes del agua.

Se sintetizaron tres biocarbones a partir de semillas de aguacate mediante pirólisis a 650 °C durante 3 h: un biocarbón sin tratamiento (BC), uno pretratado con HNO₃ (BCA) y otro modificado con Ti, Fe y Eu (BCM). Los materiales fueron caracterizados con técnicas como MEB, EDS, XPS, FTIR, BET, análisis del punto isoeléctrico (PI) y DRS UV-Vis, revelando una estructura mesoporosa, alto contenido de carbono y la presencia de grupos funcionales (C=O, -OH, O-Ca, O-Fe, O-Ti, O-Eu) que potencian la adsorción y fotocatalisis.

En los estudios de adsorción, bajo condiciones óptimas (pH 7, 20 °C), para ZEN se alcanzó el máximo de adsorción en 1 h con una $Q_{max} = 53.55$ y $495 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, para BC, BCA y BCM, respectivamente, mientras que para CEX fue en 30 min, con una $Q_{max} = 83.91$ y $575 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, para BC, BCA y BCM, respectivamente. La adsorción de ZEN ocurrió principalmente por fisisorción (modelo cinético de pseudo-primer orden, isoterma de Freundlich), mientras que la de CEX se asoció a quimisorción (modelo cinético de pseudo-segundo orden, isoterma de Langmuir), sin embargo, pueden coexistir ambos procesos. En sistemas binarios ZEN/CEX, los materiales mostraron mayor afinidad por ZEN debido a su estructura molecular y la interacción con los sitios activos del adsorbente.

Para las pruebas de fotocatalisis bajo irradiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$), los materiales mostraron constantes cinéticas de primer orden (1×10^{-3} a $3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Para ZEN, se



logró un 97 % ($19.4 \mu\text{g L}^{-1}$) de fotocátalisis con BC, 99 % ($19.8 \mu\text{g L}^{-1}$) con BCA y 98 % ($98 \mu\text{g L}^{-1}$) con BCM en 60 min. En el caso de CEX, las remociones fueron del 45 % ($22.5 \mu\text{g L}^{-1}$) para BC, 50 % ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) para BCA, y 95 % ($190 \mu\text{g L}^{-1}$) para BCM, en 120 min. La mejora en la fotocátalisis con BCM se atribuyó a una mayor generación de especies reactivas de oxígeno (ROS).

Los materiales fueron evaluados en muestras reales del río Lerma, analizadas en seis puntos de muestreo. Las condiciones del agua (pH 7-8, temperatura 20-25 °C) influyeron en la solubilidad y especiación de ZEN y CEX, cuyas concentraciones alcanzaron hasta $892 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ (ZEN) y $4,072 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$ (CEX). En los ensayos, BCM presentó la mayor eficiencia de adsorción, logrando remociones del 53 % ($472 \mu\text{g L}^{-1}$) para ZEN y 38 % ($1,574 \mu\text{g L}^{-1}$) para CEX. Por otro lado, la fotocátalisis permitió alcanzar remociones del 58 % ($517 \mu\text{g L}^{-1}$) para ZEN y 65 % ($2,659 \mu\text{g L}^{-1}$) para CEX en 60 y 70 minutos, respectivamente, empleando 1 g de material.

En conclusión, los biocarbones, especialmente BCM, demostraron alta eficacia para la remoción de contaminantes emergentes en agua residual. Este estudio resalta el potencial de utilizar residuos orgánicos como la semilla de aguacate para desarrollar materiales sostenibles y eficaces en el tratamiento de aguas contaminadas, con una aplicación prometedora en la cuenca del río Lerma.



Abstract

The increase of emerging contaminants in rivers, lakes and wastewater in recent years has generated concern due to their negative effects on human and environmental health. These contaminants include zearalenone (ZEN), a common mycotoxin in animal feed, and cephalexin (CEX), an antibiotic widely used for bacterial infections. The persistence of these compounds and their difficult removal by conventional methods highlights the need for innovative solutions. This work focuses on developing biomass-derived materials to improve the removal of these contaminants from water.

Three biochars were synthesized from avocado seeds by pyrolysis at 650 °C for 3 h: an untreated biochar (BC), one pretreated with HNO₃ (BCA) and one modified with Ti, Fe and Eu (BCM). The materials were characterized with techniques such as SEM, EDS, XPS, FTIR, BET, isoelectric point (IP) analysis and DRS UV-Vis, revealing a mesoporous structure, high carbon content and the presence of functional groups (C=O, -OH, O-Ca, O-Fe, O-Ti, O-Eu) that enhance adsorption and photocatalysis.

In the adsorption studies, under optimal conditions (pH 7, 20 °C), for ZEN maximum adsorption was reached in 1 h with a Q_{max}= 53.55 and 495 ± 0.3 µg g⁻¹, for BC, BCA and BCM, respectively, while for CEX it was in 30 min, with a Q_{max}= 83.91 and 575 ± 0.3 µg g⁻¹, for BC, BCA and BCM, respectively. The adsorption of ZEN occurred mainly by physisorption (pseudo-first order kinetic model, Freundlich isotherm), while that of CEX was associated with chemisorption (pseudo-second order kinetic model, Langmuir isotherm), however, both processes can coexist. In binary ZEN/CEX systems, the materials showed higher affinity for ZEN due to their molecular structure and interaction with the adsorbent active sites.

For photocatalysis tests under UV irradiation (λ= 365 nm), the materials showed first order kinetic constants (1×10⁻³ to 3×10⁻² min⁻¹). For ZEN, 97 % (19.4 µg L⁻¹) photocatalysis was achieved with BC, 99 % (19.8 µg L⁻¹) with BCA and 98 % (98 µg L⁻¹) with BCM in 60 min. In the case of CEX, the removals were 45 % (22.5 µg L⁻¹) for BC, 50 % (25 µg L⁻¹) for BCA, and 95 % (190 µg L⁻¹) for BCM, in 120 min. The



improvement in photocatalysis with BCM was attributed to a higher generation of reactive oxygen species (ROS).

The materials were evaluated in real samples from the Lerma River, analyzed at six sampling points. Water conditions (pH 7-8, temperature 20-25 °C) influenced the solubility and speciation of ZEN and CEX, whose concentrations reached up to $892 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ (ZEN) and $4,072 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$ (CEX). In the tests, BCM presented the highest adsorption efficiency, achieving removals of 53 % ($472 \mu\text{g L}^{-1}$) for ZEN and 38 % ($1,574 \mu\text{g L}^{-1}$) for CEX. On the other hand, photocatalysis achieved removals of 58 % ($517 \mu\text{g L}^{-1}$) for ZEN and 65 % ($2,659 \mu\text{g L}^{-1}$) for CEX in 60 and 70 minutes, respectively, using 1 g of material.

In conclusion, biochars, especially BCM, demonstrated high efficacy for the removal of emerging contaminants in wastewater. This study highlights the potential of using organic wastes such as avocado seed to develop sustainable and effective materials for the treatment of contaminated water, with a promising application in the Lerma river basin.



Contenido

Resumen.....	ii
Abstract.....	ii
Introducción.....	1
1. Fundamentos.....	4
1.1 Contaminantes emergentes en agua.....	4
1.2 Micotoxinas.....	5
1.2.1 Zearalenona.....	5
1.3 Antibióticos.....	6
1.3.1 Cefalexina.....	7
1.4 Normatividad.....	8
1.5 Contaminación en ríos.....	9
1.5.1 Río Lerma.....	10
1.5.2 Calidad del agua en Ríos.....	11
1.5.2.1 Importancia del pH y la temperatura.....	12
1.5.2.3 Sólidos Sedimentables (SS).....	13
1.5.2.4 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).....	14
1.5.2.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	14
1.5.2.6 Dureza.....	15
1.6 Métodos de remoción de contaminantes emergentes en agua.....	16
1.6.1 Adsorción.....	16
1.6.2 Fotocatálisis.....	17
1.7 Biocarbones.....	18
1.8 Semilla de aguacate Hass.....	19
1.9 Compósitos.....	20
1.10 Titanio, hierro y europio.....	21
1.10.1 Propiedades fotocatalíticas del titanio, hierro y europio.....	22
1.11. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	23
1.12 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica.....	24
1.12.1 Microscopia electrónica de Barrido (MEB).....	24



1.12.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	24
1.12.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	25
1.13 Técnicas de caracterización de la superficie	26
1.13.1 Área Superficial (BET)	26
1.13.2 Punto isoeléctrico (PI).....	27
1.13.3 Densidad de sitios de superficie (σ).....	27
1.13.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	28
1.14 Modelos matemáticos de adsorción.....	29
1.14.1 Cinética de adsorción	29
1.14.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	29
1.14.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden	30
1.14.3 Modelo cinético de Elovich.....	31
1.14.4 Modelo de difusión intrapartícula	31
1.15 Isotermas de Adsorción	32
1.15.1 Isoterma de Freundlich	33
1.13.2 Isoterma de Langmuir	33
1.13.3 Isoterma de Langmuir-Frendluich	34
1.13.4 Isoterma de Temkin	35
1.16 Cinéticas de fotocatalisis	36
1.16.1 Cinética de primer orden.....	36
1.16.2 Cinética de segundo orden	37
1.17 Relación de Van't Hoff	38
1.18 Energía de activación	38
1.19 Ciclos de regeneración	39
2. Metodología.....	41
2.1 Acondicionamiento físico de la semilla de aguacate.....	42
2.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y el proceso de pirólisis.....	42
2.3 Obtención de los materiales	42
2.4 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica.....	43



2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	43
2.4.2 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	43
2.5 Técnicas de caracterización de la superficie	44
2.4.1 Área Superficial (BET)	44
2.5.2 Punto Isoeléctrico (PI).....	44
2.5.3 Densidad de sitios de superficie (σ)	44
2.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	45
2.5.5 Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	45
2.6 Estudios de adsorción.....	46
2.6.1 Cinéticas de adsorción.....	46
2.6.2 Isotermas en función de la concentración inicial.....	47
2.6.7 Isotermas en función del pH	48
2.7 Estudios de fotocatalisis	48
2.7.1 Cinéticas de fotocatalisis.....	48
2.8 Energía de activación	49
2.9 Parámetros termodinámicos	50
2.10 Ciclos de regeneración de adsorción y fotocatalisis	50
2.11 Muestreo del Río Lerma	51
2.11 Análisis fisicoquímicos	51
2.12.1 Medición del pH y la temperatura	51
2.12.2 Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)	52
2.12.3 Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	53
2.12.4 Determinación de los sólidos suspendidos sedimentables (SS)	54
2.12.5 Determinación de dureza	55
2.13 Pruebas de adsorción en agua del río Lerma	56
2.14 Pruebas de fotocatalisis en agua del río Lerma.....	56
3 Resultados y discusión.....	58
3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	58



3.2 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica.....	59
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	59
3.2.2 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.3 Caracterización de la superficie.....	72
3.3.1 Área Superficial (BET).....	72
3.3.2 Punto Isoeléctrico (PI).....	73
3.3.3 Densidad de sitios de superficie (σ).....	74
3.3.4 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	75
3.3.5 Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (DRS UV-Vis).....	99
3.4 Estudios de adsorción.....	101
3.4.1 Cinéticas de adsorción de ZEN.....	101
3.4.2 Cinéticas de adsorción de CEX.....	106
3.4.3 Cinéticas de adsorción del sistema binario ZEN-CEX.....	110
3.4.4 Isotermas de adsorción de ZEN.....	115
3.4.5 Isotermas de adsorción de CEX.....	119
3.4.6 Isotermas de adsorción del sistema binario ZEN-CEX.....	124
3.4.7 Efecto del pH en la adsorción de ZEN.....	129
3.4.8 Efecto del pH en la adsorción de CEX.....	131
3.4.9 Efecto del pH en la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX).....	133
3.5 Estudios de fotocatalisis.....	135
3.5.1 Cinéticas de fotocatalisis de ZEN.....	135
3.5.2 Cinéticas de fotocatalisis de CEX.....	138
3.5.3 Cinéticas de fotocatalisis del sistema binario (ZEN/CEX).....	142
3.5.4 Efecto del pH en la fotocatalisis de ZEN.....	146
3.5.4 Efecto del pH en la fotocatalisis de CEX.....	148
3.6 Mecanismos de adsorción.....	150
3.6.1 Mecanismo de adsorción de ZEN.....	150
3.6.2 Mecanismo de adsorción de CEX.....	153



3.7 Mecanismos de fotocatalisis	155
3.7.1 Mecanismo de fotocatalisis de ZEN.....	155
3.7.2 Mecanismo de fotocatalisis de CEX.....	156
3.8 Ciclos de regeneración	157
3.8.1 Ciclos de regeneración en la adsorción de ZEN.....	157
3.8.2 Ciclos de regeneración en la adsorción de CEX.....	159
3.8.3 Ciclos de regeneración en la fotocatalisis de ZEN.....	161
3.8.4 Ciclos de regeneración en la fotocatalisis de CEX.....	162
3.9 Parámetros termodinámicos	164
3.10 Muestreo de agua real (Río Lerma).....	168
3.11 Análisis de agua real (Río Lerma)	170
3.12 Pruebas de adsorción en agua real (Río Lerma)	172
3.13 Pruebas de fotocatalisis en agua real (Río Lerma).....	175
Conclusiones.....	179
Referencias	182



Contenido de figuras

Figura 1.1 Estructura química de la zearalenona	6
Figura 1.2 Estructura química de la cefalexina	8
Figura 1.3 Proceso de adsorción.....	17
Figura 1.4 Proceso de fotocatalisis	18
Figura 1.5 Composición de la semilla de aguacate	20
Figura 2.1 Metodología de investigación	41
Figura 3.1 Termograma de la semilla de aguacate.	59
Figura 3.2 Micrografías de a) BC y BC después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario ZEN/CEX e) Mapeo elemental de BC.	61
Figura 3.3 Micrografías de a) BCA y BCA después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario ZEN/CEX. e) Mapeo elemental de BCA.....	63
Figura 3.4 Micrografías de a) BCM. b) distribución de tamaño de partícula de BCM y micrografías de BCM después de la adsorción de c) ZEN, d) CEX y e) sistema binario ZEN/CEX.	65
Figura 3.5 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BC y b) acercamiento de los espectros FTIR	69
Figura 3.6 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BCA y b) acercamiento de los espectros FTIR	70
Figura 3.7 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BCM y b) acercamiento de los espectros FTIR	71
Figura 3.8 Punto isoeléctrico de BC, BCA y BCM	74
Figura 3.9 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados [OH] ⁻ en BC, BCA, BCM y en el blanco	75
Figura 3.10 Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX.....	77



Figura 3.11 Deconvolución de C1 en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX.....	80
Figura 3.12 Deconvolución de O1s en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX.....	84
Figura 3.13 Deconvolución de N1s en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX.....	88
Figura 3.14 Deconvolución de Ca2p en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX.....	91
Figura 3.15 Deconvolución de Ti2p en a) BCM, b) BCM/ZEN, c) BCM/CEX y d) BCM/ZEN/CEX	94
Figura 3.16 Deconvolución de Fe2p en a) BCA antes y después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario.....	96
Figura 3.17 Deconvolución de Eu3d en a) BCM antes y después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario.....	98
Figura 3.18 a) Espectros de DRS UV-Vis de BC, BCA y BCM, gráfico de representación de Kobelka-Menk para b) BC, c) BCA y d) BCM	101
Figura 3.19 Cinéticas de adsorción de ZEN a 20, 30 y 40 °C con a) BC, b) BCA y c) BCM	103
Figura 3.20 Cinéticas de adsorción de CEX a 20, 30 y 40 °C con a) BC, b) BCA y c) BCM	107
Figura 3.21 Cinéticas de adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM.....	112
Figura 3.22 Isotermas de adsorción de ZEN en a) BC, b) BCA y c) BCM a.....	116
Figura 3.23 Isotermas de adsorción de CEX en a) BC, b) BCA y c) BCM a 20, 30 y 40 °C.....	121



Figura 3.24 Isotermas de adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C a) BC/ZEN, b) BC/CEX, c) BCA/ZEN, d) BC/CEX, e) BCM/ZEN y f) BCM/CEX.....	126
Figura 3.25 Efecto del pH en la adsorción de ZEN con a) BC, b) BCA, c) BCM y d) diagrama de distribución de especies químicas de ZEN	130
Figura 3.26 Efecto del pH en la adsorción de CEX con a) BC, b) BA, c) BCM y d) diagrama de distribución de especies de CEX	132
Figura 3.27 Efecto del pH en la adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM.....	134
Figura 3.28 Cinéticas de fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	136
Figura 3.29 Ajuste de cinéticas de fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	138
Figura 3.30 Cinéticas de fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	140
Figura 3.31 Ajuste de cinéticas de fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	142
Figura 3.32 Cinéticas de fotocatalisis del sistema binario (ZEN/CEX) con a-d) BC, e-h) BCA y i-l) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm	145
Figura 3.33 Efecto del pH en la fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	147
Figura 3.34 Efecto del pH en la fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.....	149
Figura 3.35 Mecanismo de adsorción de ZEN	152
Figura 3.36 Mecanismo de adsorción de CEX	154
Figura 3.37 Mecanismo de fotocatalisis de ZEN con BCM	156
Figura 3.38 Mecanismo de fotocatalisis de CEX con BCM	157
Figura 3.39 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la adsorción de ZEN	159



Figura 3.40 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la adsorción de CEX	160
Figura 3.41 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la fotocátalisis de CEX	162
Figura 3.42 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la fotocátalisis de CEX	163
Figura 3.43 Mapa de las zonas de muestreo del Rio Lerma.....	169
Figura 3.44 Porcentaje de remoción en la adsorción de ZEN y CEX en función del tiempo y de la masa de a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM.....	174
Figura 3.45 Porcentaje de fotocátalisis de ZEN y CEX en función del tiempo y de la masa de a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM	178



Contenido de tablas

Tabla 3.1 Análisis elemental de BC, BCA Y BCM antes y después de la adsorción.	67
Tabla 3.2 Área, volumen total y diámetro de poro de BC, BCA y BCM.....	72
Tabla 3.3 Estados energéticos de C1s en BC, BCA y BCM.....	82
Tabla 3.4 Estados energéticos de O1s en BC, BCA y BCM	86
Tabla 3.5 Estados energéticos de N1s en BC, BCA y BCM.....	90
Tabla 3.6 Estados energéticos de Ca2p en BC y BCA	92
Tabla 3.7 Energía de estados de Ti2p en BC antes y después de la adsorción	94
Tabla 3.8 Energía de estados de Fe2p en BC antes y después de la adsorción	97
Tabla 3.9 Energía de estados de Eu3d en BC antes y después de la adsorción	99
Tabla 3.10 Parámetros cinéticos de BC, BCA y BCM con ZEN	105
Tabla 3.11 Parámetros cinéticos de adsorción para BC, BCA y BCM con CEX	109
Tabla 3.12 Parámetros cinéticos de adsorción para BC, BCA y BCM en sistema binario.....	114
Tabla 3.13 Parámetros de isothermas de adsorción para BC, BCA y BCM en ZEN.	118
Tabla 3.14 Parámetros de isothermas de adsorción para BC, BCA y BCM en CEX.	123
Tabla 3.15 Parámetros de isothermas de adsorción para BC, BCA y BCM en el sistema binario (ZEN/CEX)	128
Tabla 3.16 Parámetros termodinámicos de adsorción	164
Tabla 3.17 Parámetros termodinámicos de fotocatalisis	167
Tabla 3.18 Análisis fisicoquímicos del agua residual del Rio Lerma	171

Introducción

En los últimos años, los contaminantes emergentes han captado una creciente atención debido al impacto de las actividades antropogénicas. Entre estos contaminantes se incluyen plaguicidas orgánicos, productos de cuidado personal, microplásticos, fármacos y micotoxinas, los cuales generan preocupación por su alta toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación (Lu *et al.*, 2023). A diferencia de los contaminantes tradicionales como nitratos, fosfatos y metales pesados, las concentraciones de los contaminantes emergentes suelen ser bajas, incluso en niveles traza, lo que dificulta su eliminación mediante métodos convencionales (Coronado-Apodaca *et al.*, 2023).

Dentro de este grupo, las micotoxinas destacan como metabolitos secundarios de bajo peso molecular producidos naturalmente por hongos filamentosos (Liu *et al.*, 2024). Estas pueden ingresar al organismo humano o animal a través de alimentos o piensos, y se ha demostrado su relación con la incidencia de diversos tipos de cáncer, como el de colon (Lo *et al.*, 2023), próstata (Habrowska-Górczyńska *et al.*, 2023) y mama (Belhassen *et al.*, 2015). Un ejemplo común es la zearalenona (ZEN), una micotoxina producida por *Fusarium*, detectada con frecuencia en distintas regiones del mundo (Ding *et al.*, 2024). En animales, incluida la fauna acuática, la ZEN actúa como un xenoestrógeno al imitar la acción del estrógeno natural 17 β -estradiol, uniendo sus receptores y alterando la producción de proteínas relacionadas con la reproducción (Cang *et al.*, 2023).

Por otro lado, los antibióticos son esenciales para tratar infecciones bacterianas tanto en medicina humana como veterinaria (Ali *et al.*, 2023). La cefalexina (CEX), un antibiótico β -lactámico de amplio espectro, es ampliamente utilizada para tratar infecciones comunes, como las del tracto urinario y respiratorio. Su acción consiste en inhibir la síntesis de la pared celular bacteriana, lo que provoca la eliminación de los microorganismos responsables de dichas infecciones (Bailey *et al.*, 1970). Sin

embargo, el uso masivo de antibióticos ha generado su acumulación en el medio ambiente, especialmente en aguas residuales urbanas, con un estimado global de 100,000 a 200,000 toneladas consumidas en los últimos 50 años. De esta cantidad, solo el 30 % es metabolizado en el cuerpo, dejando una fracción activa que ingresa al ambiente (Ramanayaka *et al.*, 2020). Este problema contribuye al incremento de la resistencia antimicrobiana, una amenaza global que exige medidas estrictas de control en el uso de antibióticos (Yavuz *et al.*, 2024).

Frente a estos desafíos, se han investigado diversas estrategias para la remoción de contaminantes emergentes en cuerpos de agua, como tratamientos biológicos (Khalidi-Idrissi *et al.*, 2023), biofiltración (Ma *et al.*, 2024), uso de microalgas (Eheneden *et al.*, 2023), adsorción (Yang *et al.*, 2023) y fotocátalisis (Zhang *et al.*, 2023). Entre estas técnicas, la adsorción y la fotocátalisis han mostrado mayor atención debido a su alta capacidad de oxidación, velocidad de reacción, simplicidad operativa, bajo consumo energético y elevada eficiencia para la remoción de contaminantes (Zhao *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2020).

En este contexto, el biocarbón, obtenido de biomasa agrícola y forestal, emerge como un material prometedor para la adsorción y fotocátalisis de compuestos orgánicos, como micotoxinas y antibióticos (Hu *et al.*, 2022; Wernke *et al.*, 2020). Su funcionalización mediante pretratamientos con ácidos, como el ácido nítrico (HNO₃), mejora sus propiedades al incrementar la porosidad, lo que resulta en una mayor capacidad de adsorción y reactividad química (Fernando *et al.*, 2021).

No obstante, los biocarbones no modificados presentan limitaciones en su eficiencia, por lo que es fundamental optimizar sus propiedades fisicoquímicas mediante la incorporación de partículas soportadas, como titanio (Ti), hierro (Fe) y europio (Eu). Estas modificaciones han demostrado incrementar significativamente tanto la capacidad de adsorción como la actividad fotocatalítica de los materiales (Suwannaruang *et al.*, 2021; Wu & Hu, 2021). Por ejemplo, el hierro favorece la

formación de mesoporos (Nakarmi *et al.*, 2022), mientras que el TiO_2 aumenta el área superficial y la formación de sitios activos (Guo *et al.*, 2022a). La adición de tierras raras como el europio mejora la eficiencia fotocatalítica al ampliar la absorción de luz visible y reducir la recombinación de electrones (Hamdi *et al.*, 2021).

Además, el estudio de la adsorción y la fotocatálisis en sistemas simples y binarios es crucial para simular condiciones reales, donde múltiples contaminantes compiten por los sitios activos del material, proporcionando una evaluación más precisa de su desempeño (Mehdi *et al.*, 2024). También es esencial evaluar la sostenibilidad de los materiales mediante ciclos de regeneración, ya que su capacidad para mantener la eficiencia tras múltiples usos es un indicador clave de su viabilidad económica y ambiental (Kim *et al.*, 2025).

En este trabajo, se estudiaron biocarbones para la remoción de zearalenona (ZEN) y cefalexina (CEX) mediante adsorción y fotocatálisis, evaluando su eficacia en agua del río Lerma, uno de los cuerpos de agua más contaminados de México (Tapia-Arreola *et al.*, 2022). Este río es una fuente importante de agua para riego agrícola, pero su calidad está comprometida por contaminantes emergentes y otros compuestos (Espinoza *et al.*, 2024; Villalobos-Castañeda *et al.*, 2016). Los resultados obtenidos en este estudio subrayan la necesidad de tecnologías innovadoras para mitigar la contaminación. Los biocarbones evaluados mostraron eficiencias de eliminación superiores al 90 % ($180 \mu\text{g L}^{-1}$), lo que los posiciona como una alternativa prometedora. Sin embargo, la diversidad de contaminantes y la variabilidad de parámetros como pH y temperatura plantean desafíos adicionales, haciendo indispensable la determinación de condiciones óptimas de operación para cada contaminante específico.

1. Fundamentos

1.1 Contaminantes emergentes en agua

El medio acuático desempeña un papel fundamental en el equilibrio ecológico y el clima global, además de ser crucial para las actividades humanas y el desarrollo económico (Luo *et al.*, 2022). En las últimas décadas, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas ha aumentado de manera alarmante, representando un grave riesgo tanto para los ecosistemas acuáticos como para la salud humana, principalmente debido a la presencia de contaminantes emergentes (Fu *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2022).

Entre los principales contaminantes emergentes se incluyen productos farmacéuticos (como antibióticos, antidepresivos y antiinflamatorios), productos de cuidado personal, hormonas, agroquímicos y micotoxinas. Estas sustancias, generadas principalmente por actividades humanas, se dispersan a través de sistemas acuáticos como aguas residuales municipales, industriales y domésticas, causando efectos adversos tanto en los ecosistemas como en la salud humana, ya sea por exposición directa o indirecta (Yang *et al.*, 2020).

La producción global de compuestos químicos sintéticos que llegan al medio acuático ha mostrado un incremento alarmante, pasando de aproximadamente 1 billón de toneladas en el año 2000 a más de 2.3 billones de toneladas en 2021 (Sørensen & Møller, 2021). Además, se estima que el uso de estas sustancias aumentará un 70 % para 2030 (Naidu *et al.*, 2021). Este panorama sugiere que la contaminación del agua por contaminantes emergentes continuará en ascenso, planteando desafíos significativos para la gestión sostenible del recurso hídrico y la preservación de los ecosistemas.

1.2 Micotoxinas

En los últimos años, el interés por las micotoxinas ha crecido significativamente, gracias al avance de las tecnologías de laboratorio que han permitido a los científicos identificar más de 300 compuestos producidos por hongos tóxicos. A pesar de las variaciones geográficas y climáticas, las micotoxinas están presentes de manera generalizada a nivel global (Sadik *et al.*, 2025). Estos compuestos, generados por hongos en condiciones favorables, representan una fuente de contaminación omnipresente (Sun *et al.*, 2020). Se estima que alrededor del 25 % de los cereales y granos destinados al consumo humano o animal, como maíz, trigo, cebada, harina de soya, granos secos de destilería y ensilajes, entre otros, están contaminados por micotoxinas (Zhang *et al.*, 2020a).

1.2.1 Zearalenona

La zearalenona (ZEN) (6-(10-hidroxi-6-oxi-trans-1-undecenil)- β -rianolida) pertenece al grupo de las micotoxinas de lactona del ácido resorcíclico (Sanad *et al.*, 2022) (Fig. 1.1). Es un metabolito secundario tóxico (Faisal *et al.*, 2020) producido por hongos del género *Fusarium*, principalmente *F. graminearum* y *F. culmorum*, que contaminan diversos cultivos de cereales en regiones templadas y cálidas del mundo (Budagova *et al.*, 2025).

La ZEN actúa como un disruptor endocrino y, debido a su capacidad para interactuar con los receptores de estrógenos, se clasifica como un xenoestrógeno, al igual que sus metabolitos α -zearalenol (α -ZEL) y β -zearalenol (β -ZEL) (Kaci *et al.*, 2024). Cabe destacar que el α -ZEL y el α -zearalanol presentan una potencia xenoestrogénica significativamente mayor en comparación con la ZEN original, según Knutsen *et al.* (2017). Además, se ha detectado la presencia de ZEN en aguas de drenaje, efluentes

de aguas residuales y ríos (Gracia-Lor *et al.*, 2020; Koko *et al.*, 2024; Berwian *et al.*, 2024).

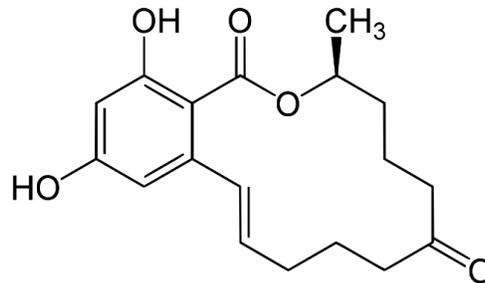


Figura 1.1 Estructura química de la zearalenona (Sanad *et al.*, 2022)

1.3 Antibióticos

Desde el descubrimiento de la penicilina en 1929, los antibióticos han sido producidos, consumidos y utilizados a nivel global para tratar enfermedades bacterianas (Tunger *et al.*, 2009). En los últimos años, el consumo de antibióticos ha mostrado un incremento notable. En 2023, por ejemplo, el consumo global reflejó aumentos significativos en diversas regiones. En Europa, el uso de antibióticos creció un 1 % entre 2019 y 2023, destacándose los antibacterianos betalactámicos como los más empleados tanto en el ámbito comunitario como hospitalario (PRAN, 2024). En España, el consumo alcanzó 24 dosis diarias definidas (DDD) por cada 1,000 habitantes al día en 2023, un aumento del 5 % en comparación con el año anterior. Sin embargo, este valor aún se mantiene por debajo de los niveles previos a la pandemia (ECDC, 2024).

En México, el uso de antibióticos ha crecido considerablemente, particularmente durante la pandemia de COVID-19. Ante la incertidumbre inicial sobre el virus, se observó un uso excesivo de antibióticos como azitromicina y ceftriaxona, especialmente en pacientes graves. Este fenómeno contribuyó al incremento de la resistencia antimicrobiana (UNAM, 2023). Además, según la Secretaría de Salud, el

manejo inadecuado de estos medicamentos no solo ocurre en hospitales, sino también en consultorios adyacentes a farmacias, donde se prescriben antibióticos de forma innecesaria para casos como faringitis o diarreas. Este problema resalta la necesidad de promover un uso racional de antibióticos para prevenir el surgimiento de cepas resistentes (Secretaría de Salud, 2021).

Entre el 70 % y el 90 % de los antibióticos consumidos se excretan del organismo sin cambios químicos significativos o como metabolitos activos (Massé *et al.*, 2014). Los antibióticos más consumidos incluyen analgésicos, antiinflamatorios, fármacos hipolipemiantes, antiepilépticos y compuestos betabloqueantes (Murray *et al.*, 2022). Estos productos farmacéuticos suelen encontrarse en el medio ambiente en concentraciones traza, generalmente en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$. Su uso extensivo en humanos y veterinaria da lugar a la liberación de grandes cantidades de estas sustancias al entorno (Mojiri *et al.*, 2020).

1.3.1 Cefalexina

La estructura química de los antibióticos suele incluir componentes cíclicos como anillos de benceno, unidades de piperazina, hexahidropirimidinas, sulfonamidas, quinolonas y grupos morfolina (Wang *et al.*, 2020). En la Figura 1.2 se presenta la estructura de la cefalexina (CEX), un antibiótico perteneciente a la familia de las cefalosporinas. Sus principales metabolitos son desacetil-cefalexina, cefalosporanoil glicina y cefalosporanoico (Li *et al.*, 2023a). La CEX se emplea ampliamente en el tratamiento de infecciones bacterianas del tracto respiratorio, piel, huesos y oído. Sin embargo, su uso masivo ha resultado en su vertido a aguas residuales, principalmente

debido a la excreción tras su ingestión, lo que ha llevado a su acumulación en cuerpos de agua.

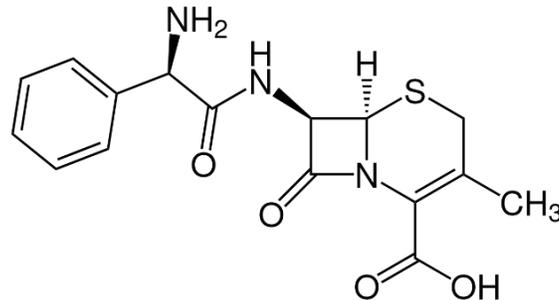


Figura 1.2 Estructura química de la cefalexina (Sutherland, 2024)

1.4 Normatividad

Los efectos de los contaminantes emergentes en la salud humana y el medio ambiente aún no se comprenden completamente debido a la ausencia de regulaciones específicas para estos compuestos químicos (Natarajan *et al.*, 2021). En México, no existe una normativa que establezca límites máximos permisibles para fármacos y micotoxinas en el agua. No obstante, la NORMA Oficial Mexicana NOM-073-ECOL-1994 (SEMARNAP, 1994) regula los límites máximos de contaminantes en aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica, que son vertidas en cuerpos de agua receptores. Esta normativa se enfoca en la estimación de la cantidad de oxígeno necesaria para que una población microbiana heterogénea oxide la materia orgánica en una muestra de agua.

En contraste, en Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) regula los contaminantes, incluidos los productos farmacéuticos, en aguas residuales y agua potable mediante la Ley de Agua Limpia (CWA) y la Ley de Agua Potable Segura (SDWA) (EPA, 2018; EPA, 2021).

A nivel internacional, la FAO y la OMS, a través del Codex Alimentarius, han establecido la Norma General para los Contaminantes y Toxinas en los Alimentos y Piensos, donde se definen los niveles máximos permitidos de micotoxinas (Codex Alimentarius, 2024). Por su parte, la Unión Europea regula las concentraciones de micotoxinas mediante los Reglamentos (CE) No. 856/2005, No. 1881/2006 y No. 1126/2007, que incluyen límites específicos para zearalenona en alimentos y piensos, variando entre 20 y 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$, y alcanzando hasta 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en aceites. Además, se establece una ingesta diaria tolerable (TDI) de 0.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (EFSA, 2024). Sin embargo, es importante destacar que estas normativas se enfocan en regular los niveles de micotoxinas en alimentos y piensos, pero no contemplan su presencia en el agua.

1.5 Contaminación en ríos

Los ríos están siendo severamente afectados por diversas actividades humanas que modifican sus características físicas, químicas, biológicas, hidrológicas y morfológicas. Entre los principales factores de estrés antropogénico se encuentran la construcción de represas, el cambio de uso de suelo, la minería, la agricultura, el desarrollo de centros urbanos e industriales cercanos a los cauces principales, así como la alteración y modificación de los corredores fluviales. Estas actividades han resultado en la degradación general de los ríos y los humedales asociados (Best & Darby, 2020). Estas perturbaciones son especialmente intensas en sistemas urbanos y periurbanos, donde los cambios en los patrones de flujo y la descarga de efluentes urbanos e industriales, que contienen altas concentraciones de nutrientes (Mgelwa *et al.*, 2020), microplásticos (Shruti *et al.*, 2019), contaminantes orgánicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal (Böger *et al.*, 2021), así como agentes biológicos como virus, bacterias, hongos y parásitos (Mackowiak *et al.*, 2018), representan un riesgo significativo para

la biota fluvial y para las poblaciones humanas que habitan en las cercanías de los cauces principales.

En México, como en muchas otras regiones del mundo, el crecimiento urbano, el desarrollo industrial y la expansión de la agricultura han generado graves problemas de contaminación en los ríos del país. Más del 60 % de los sistemas fluviales mexicanos muestran signos de contaminación, principalmente por la escorrentía de pesticidas y fertilizantes provenientes de cultivos agrícolas, así como por la descarga continua de efluentes de aguas residuales provenientes de zonas urbanizadas e industriales (DOF, 2024). Este escenario plantea un desafío crítico en la preservación del medio ambiente y la garantía de agua de calidad para la población.

Entre los ríos más contaminados de México se encuentran el río Tula en el Estado de Hidalgo (Rubio-Franchini *et al.*, 2016), el río Atoyac en Puebla (Pérez Castresana *et al.*, 2018), el río Yautepec en Morelos (Vargas-Solano *et al.*, 2022) y el río Lerma en los estados de Jalisco y México (Brito *et al.*, 2015; Rizo-Decelis & Andreo, 2016).

1.5.1 Río Lerma

El río Lerma, con una extensión de 965 km, tiene su origen en las faldas del volcán Xinantécatl, también conocido como Nevado de Toluca, a más de 3,000 metros sobre el nivel del mar. Aunque históricamente ha sido vital para la región centro-occidente de México, en la actualidad enfrenta severos desafíos ambientales que afectan tanto la calidad como la disponibilidad de sus aguas. El curso alto del río Lerma (CARL) abarca los municipios de Almoloya del Río, Atizapán, Calimaya, Capulhuac, Chapultepec, Mexicaltzingo, Rayón, San Antonio la Isla, Tenango del Valle, Texcalyacac, Tianguistenco y Xalatlaco, cubriendo un área total de 691.95 km² (González Díaz *et al.*, 2024).

Esta cuenca sostiene importantes actividades agrícolas en 750,000 hectáreas de riego, además de actividades pecuarias, más de 1,500 industrias y numerosos centros

urbanos, lo que la posiciona como una de las regiones más contaminadas del país (Brito *et al.*, 2015; Espinoza *et al.*, 2024). En este contexto, Tapia-Arreola *et al.*, (2022) identificaron la presencia de 12 grupos bacterianos predominantes en el río Lerma, entre ellos *Citrobacter freundii*, *Escherichia coli* y *Serratia marcescens*. Asimismo, se documentó una alta frecuencia de resistencia bacteriana a antibióticos como β -lactámicos, quinolonas y aminoglucósidos.

La contaminación del CARL con contaminantes emergentes resalta la necesidad urgente de que las autoridades ambientales evalúen los riesgos asociados, implementen regulaciones que garanticen condiciones higiénicas y sanitarias adecuadas, y promuevan el uso de tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas capaces de eliminar estos contaminantes. Esto es especialmente crítico considerando que las plantas de tratamiento de agua existentes rara vez emplean dichas tecnologías, lo que agrava la problemática. Dado el papel esencial del río Lerma en las actividades económicas de diversas comunidades, su conservación y recuperación resultan imprescindibles.

1.5.2 Calidad del agua en Ríos

La calidad del agua en los ríos es un elemento crucial para la salud ambiental, humana y de los ecosistemas acuáticos. Esta se determina por las características químicas, físicas y biológicas del agua, las cuales condicionan su idoneidad para diversos usos, como el consumo humano, la agricultura, la industria, las actividades recreativas y el sostenimiento de la vida acuática (Chapman, 2021).

La evaluación de la calidad del agua en ríos implica el análisis de parámetros fundamentales, como el pH, la temperatura, los sólidos sedimentables (SS), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y la dureza total. Estos indicadores, estrechamente relacionados, son indispensables para



asegurar que el agua sea adecuada para distintos propósitos y para proteger la biodiversidad y el equilibrio ecológico del río. El monitoreo constante de estos parámetros es esencial para la gestión sostenible de los recursos hídricos y la conservación del entorno acuático (Comisión Nacional del Agua, 2024).

1.5.2.1 Importancia del pH y la temperatura

El pH y la temperatura son dos parámetros fundamentales para evaluar la calidad del agua en los ríos, ya que tienen un impacto directo en la salud de los ecosistemas acuáticos. El pH mide la concentración de iones hidrógeno, determinando si el agua es ácida o alcalina. Un rango óptimo de pH entre 6.5 y 8.5 es esencial para la mayoría de las especies acuáticas, ya que influye en la solubilidad de nutrientes y metales, además de regular procesos biológicos importantes (Secretaría de Economía, 2016). Sin embargo, fuera de este rango, las condiciones pueden volverse adversas, afectando negativamente la flora y fauna del ecosistema.

Las variaciones en el pH pueden ser causadas por factores naturales, como la composición geológica del terreno, los ciclos estacionales de lluvias y sequías o la interacción con aguas subterráneas. También pueden intervenir actividades humanas, como los vertidos industriales, la descomposición de materia orgánica y la contaminación química. Un pH bajo puede liberar metales pesados tóxicos, mientras que un pH elevado disminuye la disponibilidad de nutrientes esenciales, perjudicando a los organismos acuáticos (Organización Mundial de la Salud, 2017).

Por otro lado, la temperatura del agua es un factor crítico que regula procesos químicos, biológicos y físicos. Afecta la solubilidad de gases como el oxígeno, esencial para la vida acuática, y controla la velocidad de reacciones químicas y la actividad metabólica de las especies. En general, el aumento de la temperatura reduce la solubilidad del oxígeno, generando estrés en los organismos, especialmente durante periodos cálidos. Además, la temperatura influye en el crecimiento de las plantas

acuáticas y en la descomposición de materia orgánica (Secretaría de Economía, 2000).

Las temperaturas extremas, por debajo de 15 °C o por encima de 30 °C, pueden ser perjudiciales para muchas especies, especialmente aquellas sensibles a cambios abruptos. Factores naturales como la altitud, el caudal y las estaciones del año afectan la temperatura, pero también influyen actividades humanas, como descargas de aguas termales provenientes de industrias o plantas de energía. Mantener el pH y la temperatura dentro de rangos adecuados es esencial para preservar la biodiversidad y el equilibrio de los ecosistemas fluviales (Anh *et al.*, 2023).

1.5.2.3 Sólidos Sedimentables (SS)

Los sólidos sedimentables son partículas de mayor tamaño y densidad, de origen orgánico o inorgánico, que tienden a depositarse en el fondo cuando el agua permanece en reposo. Estas partículas pueden tener un origen natural, como la erosión del suelo, la descomposición de materia orgánica o el transporte de sedimentos por corrientes fluviales, pero también provienen de fuentes antropogénicas, como descargas industriales, aguas residuales y residuos urbanos. Su acumulación en los cuerpos de agua impacta negativamente la calidad del agua al aumentar la sedimentación, lo que puede alterar los ecosistemas acuáticos al reducir los hábitats del fondo y generar condiciones anóxicas.

Además, los sólidos sedimentables actúan como indicadores clave de contaminación física y su análisis resulta esencial en el diseño de sistemas de tratamiento primario, como sedimentadores, para minimizar impactos negativos en los ecosistemas acuáticos. Este parámetro, medido en mL L⁻¹ mediante conos Imhoff, es fundamental para evaluar el nivel de contaminación y optimizar el manejo sostenible del recurso hídrico (Mo *et al.*, 2024).

1.5.2.4 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) es un parámetro que cuantifica la cantidad de oxígeno requerida por los microorganismos para descomponer la materia orgánica biodegradable presente en el agua durante un período determinado, generalmente 5 días a 20 °C. Este indicador es esencial para evaluar la carga de materia orgánica susceptible de descomposición biológica en el agua. Un valor elevado de DBO refleja una alta concentración de materia orgánica, lo que implica una demanda significativa de oxígeno. Este consumo puede reducir drásticamente los niveles de oxígeno disuelto, afectando negativamente la salud de los organismos acuáticos, como peces e invertebrados, y en casos extremos, provocando la asfixia de la fauna acuática.

En términos de calidad del agua, valores de DBO menores a 5 mg L⁻¹ suelen indicar agua de buena calidad, con baja presencia de materia orgánica biodegradable. Por el contrario, valores superiores a 20 mg L⁻¹ suelen asociarse con una contaminación orgánica significativa, a menudo causada por descargas de aguas residuales urbanas o industriales. La DBO es un parámetro crucial en la gestión de la calidad del agua, ya que permite monitorear la contaminación orgánica y evaluar el impacto de los vertidos sobre los ecosistemas acuáticos. Asimismo, es una herramienta clave para desarrollar políticas y normativas enfocadas en el tratamiento y manejo adecuado de las aguas residuales (Mo *et al.*, 2024).

1.5.2.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es un parámetro que cuantifica la cantidad total de oxígeno requerida para oxidar tanto la materia orgánica como ciertos compuestos inorgánicos presentes en el agua. A diferencia de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), que se centra exclusivamente en los contaminantes biodegradables que los microorganismos pueden descomponer, la DQO abarca todos los compuestos capaces de reaccionar químicamente con el oxígeno, incluyendo

metales pesados y productos químicos industriales. Un valor elevado de DQO sugiere una alta carga de contaminantes, tanto biodegradables como no biodegradables, lo que puede agotar el oxígeno disuelto en el agua, perjudicando la salud de los ecosistemas acuáticos y poniendo en riesgo la vida de los organismos que dependen de este recurso. Este parámetro, expresado en mg L^{-1} , se determina mediante un proceso químico de oxidación que emplea un agente fuerte como el dicromato de potasio. La medición de la DQO es fundamental para evaluar la contaminación global del agua, ya que permite detectar una amplia gama de contaminantes que pueden pasar desapercibidos en la DBO, proporcionando así una visión más integral de la calidad del agua (Mo *et al.*, 2024).

1.5.2.6 Dureza

La dureza del agua se refiere a la concentración de sales de calcio y magnesio disueltas, y sirve como un indicador de la cantidad de minerales presentes en el agua. Se clasifica en tres categorías: dureza temporal, causada por bicarbonatos; dureza permanente, asociada a sulfatos, cloruros y nitratos; y dureza total, que es la suma de ambas. Aunque no está directamente relacionada con la contaminación, la dureza tiene un impacto significativo en la calidad del agua. Puede influir en el sabor, reducir la eficacia de los detergentes y favorecer la formación de depósitos de cal en tuberías y electrodomésticos. Asimismo, una dureza elevada puede afectar negativamente a la vida acuática, especialmente en especies sensibles que requieren condiciones de agua más blanda. Según los rangos establecidos, el agua se clasifica como blanda ($< 60 \text{ mg L}^{-1}$ de carbonato de calcio), moderadamente dura ($60\text{-}120 \text{ mg L}^{-1}$) o dura ($> 120 \text{ mg L}^{-1}$). En los ecosistemas acuáticos, niveles elevados de dureza pueden alterar el desarrollo y la reproducción de invertebrados y peces que dependen de aguas más suaves para su supervivencia (Chapman, 2021).

1.6 Métodos de remoción de contaminantes emergentes en agua

En la última década, se han implementado diversos tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes, adaptados a la concentración de estos. Entre ellos, destacan tecnologías como el sistema microbiano electro-Fenton (MEF) (Hassan *et al.*, 2020), los procesos de oxidación avanzada (Mukimin *et al.*, 2020), la filtración (Sharma *et al.*, 2017), los tratamientos biológicos (Cui *et al.*, 2020), y los procesos fotocatalíticos y de ozonización (Nasuhoglu *et al.*, 2012). Además, se ha investigado la fotocatálisis (Hu *et al.*, 2021) y la adsorción (Kim *et al.*, 2020) como métodos efectivos. Entre estas opciones, la fotocatálisis y la adsorción han demostrado ser particularmente eficientes, alcanzando tasas de remoción superiores al 95 %, en comparación con otras tecnologías que logran menos del 90 %. Esta alta eficacia se atribuye, especialmente en materiales carbonosos modificados, a la presencia de grupos funcionales específicos y radicales libres persistentes en su superficie (Zhu *et al.*, 2025). Además, debido a su bajo costo operativo y alta eficiencia de remoción, la fotocatálisis y la adsorción se posicionan como dos de las tecnologías más prometedoras para la remediación de contaminantes orgánicos (Iamsaard *et al.*, 2022).

1.6.1 Adsorción

La adsorción (Fig. 1.3) se refiere a la acumulación de moléculas en la superficie de un material, como resultado de las fuerzas de atracción física entre la superficie de sólidos porosos y las moléculas que se eliminan de la fase en masa (Thomas, 1998). Existen dos tipos principales de adsorción: la adsorción física, que se basa en fuerzas intermoleculares débiles, como las fuerzas de Van der Waals, y la quimisorción, que implica la formación de un enlace químico entre la molécula del sorbato y la superficie del adsorbente. Aunque esta distinción es útil en términos conceptuales, en muchos casos las características del proceso de adsorción son intermedias, lo que dificulta clasificar el sistema de manera definitiva (Faust & Aly, 1987). Diversos materiales adsorbentes han sido empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos en

medios acuosos, incluyendo bentonita (Thakur *et al.*, 2020), quitosano (Sirajudheen *et al.*, 2020), y compósitos de carbón con nanopartículas de hierro (Masoudian *et al.*, 2019) o cobre (Liu *et al.*, 2017), entre otros.

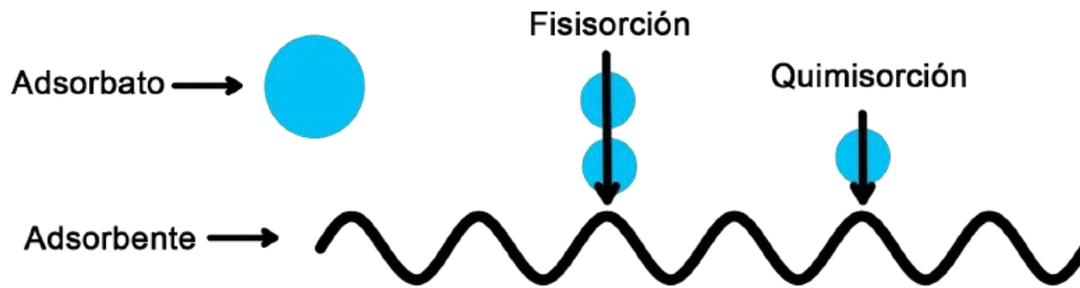


Figura 1.3 Proceso de adsorción

1.6.2 Fotocatálisis

El proceso de fotocatálisis (Fig. 1.4) es ampliamente conocido e involucra la activación de la superficie del fotocatalizador mediante una fuente de luz ultravioleta ($\lambda = 280\text{--}400\text{ nm}$). Esta activación provoca que un electrón de la banda de valencia del semiconductor sea excitado hacia la banda de conducción, generando así agujeros fotoinducidos (Maia *et al.*, 2014). A partir de una serie de reacciones fotoquímicas, se pueden formar especies reactivas de oxígeno (ROS) como los radicales hidroxilo y el superóxido. Los radicales hidroxilo, que son altamente oxidantes y no selectivos, desempeñan un papel activo en la degradación de contaminantes, lo que puede llevar a la mineralización completa de compuestos orgánicos o a la formación de compuestos intermedios biodegradables. Diversos materiales han sido utilizados en la fotocatálisis de contaminantes orgánicos, tales como compósitos (Luo *et al.*, 2023), nanocompósitos (Sun *et al.*, 2021) y biocarbones modificados con nanopartículas

(Ahmaruzzaman, 2021), entre otros. La combinación de biocarbón con materiales metálicos tiene la ventaja de estabilizar las partículas y facilitar las reacciones catalíticas/redox en las interfaces biocarbón-metal, lo que optimiza la eficiencia tanto del biocarbón como de las partículas metálicas en aplicaciones ambientales. Esto ha llevado a un cambio pragmático en la gestión de materiales de desecho y en la tecnología de tratamiento de aguas residuales, debido a la elevada producción de desechos a nivel mundial y la creciente demanda de fotocatalizadores económicos para reducir los costos de tratamiento de aguas residuales (Mishra *et al.*, 2023).

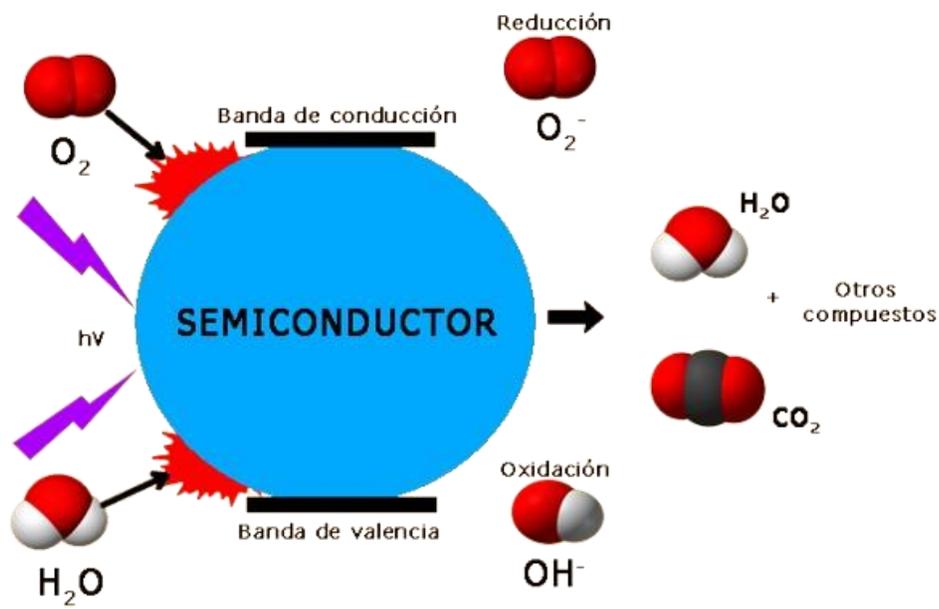


Figura 1.4 Proceso de fotocatalisis

1.7 Biocarbones

Recientemente, ha surgido un creciente interés en la conversión de biomasa agrícola y forestal en productos de valor agregado, especialmente adsorbentes para la mitigación de contaminantes ambientales. El biocarbón es un subproducto sólido rico en carbono, obtenido mediante la carbonización de biomasa como madera (Zhang *et*

al., 2025), estiércol (Monteiro *et al.*, 2025) o hojas (Yang *et al.*, 2020), a temperaturas que oscilan entre 300 °C y 1000 °C en condiciones de baja concentración de oxígeno (preferiblemente nula). Este proceso típicamente produce tres productos: líquido (bioaceite), sólido (biocarbón) y gas (gas de síntesis), cuyo rendimiento varía considerablemente dependiendo del tipo de pirólisis (lenta, rápida o flash) y las condiciones del proceso (materia prima, temperatura, presión, tiempo, velocidad de calentamiento, entre otros) (Ralebitso-Senior & Orr, 2016). Sin embargo, la modificación del biocarbón resulta crucial, ya que permite incrementar su área superficial, mejorar su capacidad de adsorción de contaminantes específicos y optimizar sus propiedades químicas y estructurales (Rashid *et al.*, 2024). Estas mejoras amplían su gama de aplicaciones, convirtiéndolo en un material más eficiente y versátil para procesos como la eliminación de metales pesados, la remoción de contaminantes orgánicos y la desinfección del agua.

1.8 Semilla de aguacate Hass

Un ejemplo destacado de biomasa agrícola es la semilla de aguacate. El aguacate Hass (*Persea americana*) es un árbol frutal originario de Mesoamérica y Centroamérica, pero actualmente se cultiva en diversas partes del mundo (Giffoni *et al.*, 2009). Según un informe anual del Foreign Agricultural Service del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, México es el principal productor mundial de aguacate (USDA, 2024), con una cosecha superior a 2.9 millones de toneladas de aguacate Hass en 2023 (SIAP, 2024). Los estados con mayor volumen de cosecha son Michoacán, Jalisco, México, Nayarit y Morelos, que en conjunto representan el 97 % de la producción total del país (CMDRS, 2019). Se estima que entre el 20 y el 30 % del peso del aguacate corresponde a su cáscara y semilla, los cuales se convierten en residuos problemáticos al ser descartados (Vallejo Pérez *et al.*, 2017). La semilla representa entre el 15 y el 16 % del peso total de la fruta (Dreher & Davenport, 2013). Los principales componentes químicos de las semillas de aguacate Hass dependen del cultivo y las condiciones de crecimiento. En la Fig. 1.5 se presenta su composición

química, que incluye entre un 43 y un 85 % en peso (sobre masa seca) de carbohidratos (como celulosa, hemicelulosa y lignina), entre un 2 y un 4 % de lípidos, entre un 3 y un 9 % de proteínas, y entre un 2 y un 4 % de minerales (Páramos *et al.*, 2020). Por lo tanto, el uso de las semillas de aguacate como precursor para la obtención de biocarbón no solo agregaría valor a los residuos agrícolas, sino que también podría ser una solución efectiva para la remoción de contaminantes en el agua.

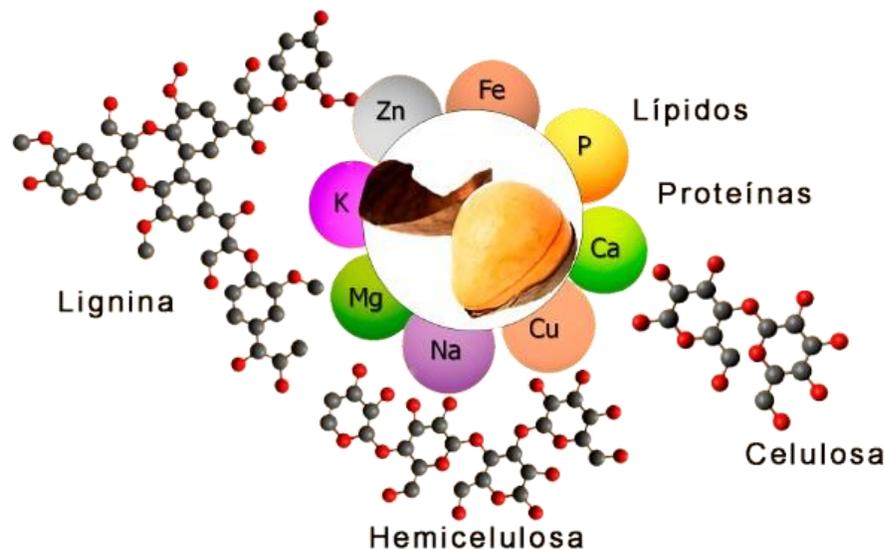


Figura 1.5 Composición de la semilla de aguacate

1.9 Compósitos

En la actualidad, los biocarbones se han utilizado con éxito en la remoción de contaminantes emergentes en agua. Sin embargo, debido a la necesidad de mejorar su eficiencia en este proceso, se ha buscado modificar su superficie mediante la adición de otros compuestos. Estos nuevos materiales, conocidos como compósitos, se obtienen a través de la combinación de dos o más materiales diferentes, lo que da

lugar a productos con propiedades y características específicas. Estas propiedades dependen de la forma y composición química de los componentes involucrados, lo que resulta en un material final con características superiores a las de los componentes individuales. Los compósitos ofrecen una ventaja importante en la remoción de contaminantes debido a su capacidad para aprovechar las propiedades sinérgicas de los materiales combinados, mejorando así su desempeño en aplicaciones ambientales. Gracias a su versatilidad, los compósitos se han utilizado en una variedad de campos, como: Procesos fotocatalíticos donde los compósitos fotocatalíticos se emplean para la degradación de contaminantes orgánicos y microorganismos, mejorando la eficiencia de la fotocatálisis (Sahu *et al.*, 2020). En el envasado de alimentos donde los compósitos también se han utilizado en la industria del envasado, brindando propiedades antibacterianas y mejorando la conservación de los alimentos (Manikandan *et al.*, 2020). En la adsorción de contaminantes, en aplicaciones de tratamiento de aguas, los compósitos han demostrado ser efectivos en la adsorción de colorantes, metales pesados, fármacos y otros contaminantes, lo que los convierte en una opción viable para la descontaminación (Wu *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2019). El uso de compósitos no solo mejora la eficiencia de los procesos de remoción de contaminantes, sino que también ofrece soluciones más sostenibles y económicas frente a la creciente demanda de tecnologías para el tratamiento de aguas y otros contaminantes ambientales.

1.10 Titanio, hierro y europio

El titanio (Ti), el hierro (Fe) y el europio (Eu) han demostrado ser eficaces en la remoción de contaminantes orgánicos, gracias a sus propiedades distintivas (Suwannaruang *et al.*, 2021; Wu & Hu, 2021). El Ti es reconocido por su alta durabilidad química, resistencia térmica y actividad catalítica, características que lo hacen particularmente adecuado para aplicaciones ambientales. Además, la inclusión de lantánidos como el Eu puede mejorar significativamente la actividad fotocatalítica

del Ti, extendiendo su eficiencia tanto en el espectro ultravioleta (UV) como en el visible (Liu *et al.*, 2012). Por su parte, el hierro, un agente reductor de moderada fuerza, es fácilmente disponible, no tóxico y respetuoso con el medio ambiente, lo que lo convierte en una opción sostenible para el tratamiento de contaminantes (Bounab *et al.*, 2021). Sin embargo, su tendencia a formar aglomerados puede disminuir su eficacia en procesos de adsorción y degradación, lo que plantea un desafío técnico relevante.

Para superar esta limitación, se ha explorado el uso de materiales porosos como soportes, los cuales ayudan a reducir la aglomeración y a mejorar la eficiencia de los procesos. Estos materiales actúan a través de varios mecanismos de adsorción, como las fuerzas de van der Waals, los enlaces de hidrógeno, las interacciones donador-aceptor de electrones (EDA) y las interacciones electrostáticas, favoreciendo una mayor interacción entre los contaminantes y la superficie activa, lo que optimiza la remoción de los mismos.

1.10.1 Propiedades fotocatalíticas del titanio, hierro y europio

En la fotocatálisis, los materiales fotocatalíticos desempeñan un papel fundamental en la degradación de contaminantes y en diversas aplicaciones ambientales (Mazierski *et al.*, 2018). Estos materiales son clave en el desarrollo de fotocatalizadores avanzados, mejorando la capacidad de absorber luz visible, reduciendo la recombinación de cargas y aumentando la eficacia en la descomposición de contaminantes, lo que optimiza tanto aplicaciones ambientales como energéticas. El dióxido de titanio (TiO₂), el hierro (Fe) y el europio (Eu) son esenciales en la fotocatálisis debido a sus propiedades fotocatalíticas distintivas. TiO₂ es ampliamente utilizado gracias a su alta eficiencia bajo luz UV, estabilidad química y capacidad para generar pares electrón-hueco, los cuales descomponen los contaminantes (Guo *et al.*, 2022a). El hierro, comúnmente empleado en el proceso Fenton, mejora la producción de especies

reactivas de oxígeno, y al doparse en TiO_2 , extiende la absorción de luz hacia la región visible (Jang *et al.*, 2024).

Por su parte, el europio, un elemento de tierras raras, es crucial en la fotocatalisis debido a su habilidad para modificar las propiedades ópticas de TiO_2 (Rehani *et al.*, 2022). Al dopar TiO_2 con Eu, se introducen niveles de energía adicionales que permiten la absorción de luz visible, lo que incrementa significativamente la eficiencia del fotocatalizador bajo luz solar. Además, el Eu^{3+} actúa como un centro de trampa para electrones, lo que reduce la recombinación de pares electrón-hueco y aumenta la estabilidad de las especies reactivas, optimizando la eficacia en la degradación de contaminantes (Barsisa *et al.*, 2022).

1.11 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Para obtener un compuesto mediante el uso de residuos orgánicos para generar biocarbón, es crucial determinar la temperatura de pirólisis, para lo cual es necesario realizar un análisis térmico ATG. El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que estudian las propiedades de los materiales conforme varían con la temperatura. Estas técnicas incluyen: el análisis termogravimétrico (ATG), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis mecánico dinámico (DMA) (Mukasyan, 2017).

El ATG ha sido reconocido como un método confiable para investigar los mecanismos de degradación que ocurren en diferentes procesos (Bhavanam & Sastry, 2015). En este análisis, se registra de manera continua la pérdida de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada mientras su temperatura aumenta (generalmente de manera lineal con el tiempo). La curva resultante muestra la variación de la masa en función de la temperatura y proporciona información sobre la estabilidad térmica (Skoog & Holler, 2008). La determinación de las pérdidas de masa

de una muestra sometida a un rango de temperaturas puede identificar las distintas etapas de degradación (Diego-Díaz *et al.*, 2019), como las fases de descomposición de proteínas, hemicelulosa y celulosa, que pueden ser diferenciadas mediante ATG (Anca-Couce *et al.*, 2020).

1.12 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica

1.12.1 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica ampliamente empleada para estudiar la estructura morfológica y superficial de los materiales (Mahdi, 2020). Esta herramienta permite examinar la superficie de los materiales con amplificaciones muy altas (hasta 100,000 veces), lo que posibilita el análisis de la morfología en escalas micro y nanométricas de las muestras (Skoog & Holler, 2008). En el MEB, un haz de electrones enfocado y de alta energía interactúa con la superficie de las muestras sólidas, generando diversas señales que proporcionan información sobre su composición y estructura. Los electrones se emiten desde un filamento de tungsteno, se aceleran hacia el ánodo en un entorno de vacío, formando un haz de electrones. Este haz es enfocado mediante lentes condensadoras electromagnéticas para mejorar la resolución de la imagen (Luykx *et al.*, 2008). Luego, las muestras son escaneadas con bobinas de desviación electromagnética, lo que permite obtener imágenes de alta resolución. Finalmente, los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra son amplificados y proyectados en una pantalla fluorescente, generando la imagen final (Domingo & Saurina, 2012).

1.12.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) es una técnica analítica que se utiliza junto con microscopios electrónicos, como el MEB, para obtener información sobre la composición elemental de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción del haz

de electrones con los átomos de la muestra, lo que provoca la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes. Estos rayos X poseen energías específicas que permiten identificar y cuantificar los elementos en la muestra. EDS proporciona análisis cualitativos y cuantitativos, siendo capaz de detectar elementos desde el boro hasta el uranio, con una resolución espacial adecuada para áreas pequeñas. La técnica es rápida, no destructiva y versátil, y se aplica en diversas áreas como el análisis de materiales, geología, minería, biología y ciencias de la salud, donde se utiliza para caracterizar aleaciones metálicas, rocas, biomateriales, entre otros (Goldstein *et al.*, 2003).

1.12.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica que permite identificar compuestos químicos y analizar la composición molecular de una muestra mediante la interacción con radiación infrarroja. Este tipo de radiación hace que los enlaces químicos de las moléculas experimenten vibraciones específicas, como estiramientos o flexiones, dependiendo del tipo de enlace y de los átomos involucrados. Estas vibraciones se producen a frecuencias características, lo que permite identificar los grupos funcionales presentes en la muestra. El principio de funcionamiento del equipo FTIR se basa en un interferómetro, generalmente de Michelson, que divide la radiación infrarroja en dos haces que recorren diferentes distancias antes de recombinarse. Esta recombinación genera un patrón de interferencia conocido como interferograma, que contiene información sobre todas las frecuencias de la radiación absorbida por la muestra.

A través de una transformada de Fourier, el interferograma se convierte en un espectro que representa la absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda o número de onda. Cada pico en el espectro corresponde a una frecuencia de vibración específica asociada con un grupo funcional de la molécula. El FTIR es una técnica

rápida, no destructiva y altamente versátil, utilizada para identificar compuestos, analizar mezclas, monitorear reacciones químicas y realizar control de calidad en campos como la química, biología, farmacología e industria. Su capacidad de analizar líquidos, sólidos y gases la convierte en una herramienta fundamental en diversas aplicaciones científicas e industriales (Wilson, 2018).

1.13 Técnicas de caracterización de la superficie

1.13.1 Área Superficial (BET)

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) se utiliza para determinar el área superficial específica de materiales sólidos como polvos, fibras y poros. Se basa en la adsorción física de moléculas de gas (generalmente nitrógeno) sobre la superficie del material a diferentes presiones y temperaturas. El modelo BET asume que las moléculas de gas se adsorben de manera monomolecular sobre las superficies activas, formando una capa de adsorción multicapa, lo que permite calcular el área superficial total del material (Gregg & Sing, 1982). Este método es esencial en el análisis de materiales porosos, ya que la cantidad de gas adsorbido está relacionada con el área superficial disponible, y se usa ampliamente en la caracterización de catalizadores, materiales porosos y nanomateriales. A partir de los datos obtenidos, se puede calcular el área superficial específica, el volumen de los poros y el tamaño de los poros, parámetros clave en la caracterización de materiales porosos. El área superficial se determina midiendo la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones. El volumen de los poros se obtiene del volumen total de gas adsorbido a presiones cercanas a la saturación, cuando el material alcanza su capacidad máxima de adsorción. El volumen total de poro es proporcional a la cantidad de gas adsorbido a las presiones más altas, donde los poros más grandes se llenan. El tamaño y la distribución de los poros se pueden estimar mediante métodos adicionales, como el análisis de la isoterma de adsorción con el modelo de desorción BJH y la ecuación de Kelvin, que describe la relación entre el radio de poro y la presión de condensación

(Brunauer *et al.*, 1938; Barrett *et al.*, 1951; Barrett-Joyner-Halenda; Rouquerol *et al.*, 2014).

1.13.2 Punto isoeléctrico (PI)

El punto isoeléctrico (PI) es el pH en el cual la carga neta superficial de un material o adsorbente es igual a cero, lo que implica un balance entre las cargas positivas y negativas en su superficie. Este parámetro es fundamental en la química de materiales, ya que influye significativamente en el comportamiento superficial del material en soluciones acuosas, determinando su interacción con diversas especies químicas. En condiciones de pH por debajo del PI, la superficie del material se protona, adquiriendo una carga positiva, mientras que a pH superior al PI, la desprotonación de grupos funcionales en la superficie genera una carga negativa. Este cambio en la carga superficial afecta directamente la capacidad del material para interactuar con iones, moléculas orgánicas y metales pesados, lo que tiene un impacto considerable en su eficacia como adsorbente. La determinación precisa del PI se realiza mediante técnicas como la potenciometría de superficie o la titulación potenciométrica, métodos que permiten comprender mejor las propiedades electroquímicas del material. El conocimiento del PI es esencial para el diseño de materiales en aplicaciones de remediación ambiental, tratamiento de aguas, y catálisis, ya que permite optimizar la interacción del material con los contaminantes y mejorar su desempeño en procesos de adsorción (Sposito, 2008).

1.13.3 Densidad de sitios de superficie (σ)

La densidad de sitios de superficie es un parámetro clave que cuantifica la cantidad de sitios activos disponibles por unidad de área en la superficie de un material sólido, como adsorbentes, catalizadores o materiales funcionalizados. Estos sitios activos son fundamentales para diversas interacciones químicas y físicas, como la adsorción de moléculas, la catálisis y la formación de enlaces químicos. Se expresa típicamente en



términos del número de sitios activos por unidad de área (sitios m^2), proporcionando una medida de la capacidad del material para interactuar con su entorno. La determinación de la densidad de sitios de superficie se puede llevar a cabo mediante técnicas experimentales, tales como la titulación química, la adsorción de gases o líquidos, así como métodos espectroscópicos como la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), que permite identificar y caracterizar los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Estas mediciones son esenciales para comprender el comportamiento del material en aplicaciones que requieren una alta reactividad superficial, como en la catálisis y la remediación de contaminantes (Figueiredo *et al.*, 1999).

1.13.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial altamente precisa que permite realizar estudios cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en las primeras capas de una muestra, con una profundidad de análisis de 1 a 10 nanómetros, excluyendo elementos como el hidrógeno (H) y el helio (He) (Watts, 2003). Su principio de funcionamiento se basa en la irradiación de la muestra con rayos X, lo que provoca la emisión de fotoelectrones. La energía cinética de estos electrones (E_c) es igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu_f$) y la energía de ionización (E_{ion}), necesaria para liberar un electrón de un nivel atómico específico, según la ecuación:

$$E_c = h\nu_f - E_{ion} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Los átomos o iones en la muestra tienen energías de ionización características que reflejan las alteraciones en el entorno químico de los elementos. Las fuerzas electrostáticas internas provocan que los electrones de valencia se redistribuyan según

las condiciones del entorno, lo que genera cambios en las energías de enlace. Una de las principales ventajas de esta técnica es su alta sensibilidad para detectar variaciones en el estado químico de los elementos presentes en la superficie de la muestra, lo que la convierte en una herramienta esencial para la caracterización detallada de materiales (Fadley, 2010; Kubelka-Munk; Mishra *et al.*, 2018; Skoog & Holler, 2008).

1.14 Modelos matemáticos de adsorción

1.14.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es un parámetro crucial para determinar la cantidad de contaminante que puede eliminarse por unidad de masa de adsorbente en función del tiempo de contacto. Comprender esta dinámica es esencial, ya que materiales con mayor capacidad de adsorción pueden necesitar tiempos de contacto más largos en comparación con aquellos menos eficientes (Bystrzejewski & Pyrzyńska, 2011; Liu *et al.*, 2015). Este comportamiento se describe mediante modelos empíricos, los cuales permiten predecir y evaluar la velocidad y eficiencia de la adsorción, considerando factores como las propiedades del adsorbente y las condiciones experimentales. A continuación, se presentan los modelos más utilizados para describir este proceso y entender mejor las interacciones entre el adsorbente y el contaminante.

1.14.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo primer orden es una ecuación que describe la adsorción en función del tiempo, y está basada en una reacción superficial. Se expresa generalmente como:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_L t)}) \quad \text{Ec. 1.2}$$

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^{-1}),
 q_t = concentración del adsorbato en el adsorbente a un tiempo dado (mg g^{-1}).

Cuando los datos experimentales se ajustan correctamente al modelo cinético de pseudo-primer orden de Lagergren, esto sugiere que el proceso de adsorción está dominado por la fisorción. La fisorción se caracteriza por interacciones débiles, como las fuerzas de Van der Waals, lo que permite una rápida adsorción y desorción. Este tipo de adsorción no implica la formación de enlaces químicos fuertes, lo que hace que el proceso sea reversible. En consecuencia, este modelo es particularmente adecuado para describir procesos de adsorción que ocurren de manera rápida y son fácilmente reversibles (Nairi *et al.*, 2017).

1.14.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden

El modelo de Ho y McKay es ampliamente utilizado para describir la adsorción en sistemas de fase sólida-líquida, especialmente en procesos de quimisorción. En su estudio de 1999, propusieron un modelo cinético de pseudo-segundo orden para describir la velocidad de adsorción de solutos, el cual asume que la tasa de adsorción es proporcional al cuadrado de la diferencia entre la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio y la cantidad adsorbida en un tiempo determinado. Este modelo es especialmente aplicable cuando la adsorción está controlada por un proceso químico, como la formación de enlaces covalentes entre el adsorbato y el adsorbente (Ho & Ofomaja, 2006).

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Ec 1.3}$$

Donde: q_e (mg g^{-1}), representan la capacidad de sorción en el equilibrio y q_t (mg g^{-1}) cantidad adsorbida de soluto al tiempo t .

1.14.3 Modelo cinético de Elovich

El modelo de Elovich es utilizado principalmente en procesos de quimisorción, y se basa en la suposición de que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, lo que implica que poseen diferentes energías de activación. Este modelo describe un proceso de reacción heterogénea de segundo orden, siendo adecuado para describir la adsorción en sistemas donde las interacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente varían según el sitio de adsorción. La ecuación matemática 1.4 describe este modelo:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\beta\alpha t) \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimisorción (Rafati *et al.*, 2016). Cuando los datos experimentales se ajustan bien a este modelo, indica que la adsorción sigue un mecanismo de quimisorción en el cual la velocidad de adsorción disminuye con el tiempo, lo que refleja la saturación progresiva de los sitios activos en la superficie del adsorbente. Además, sugiere que el proceso involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, caracterizando un proceso dinámico donde la energía de activación juega un papel crucial en la rapidez con que se alcanza el equilibrio.

1.14.4 Modelo de difusión intrapartícula

El modelo de difusión intrapartícula describe cómo la difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente puede ser un factor limitante en el proceso de adsorción, especialmente en materiales con poros pequeños. Este modelo se aplica cuando el proceso de adsorción no está limitado por la superficie del adsorbente, sino por la velocidad a la que las moléculas del adsorbato se difunden a través de los poros del adsorbente (Ec. 1.5):

$$qt = kdt^{1/2} + C \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde qt es la capacidad de adsorción (m g^{-1}) en el tiempo t , kd ($(\text{mg g}^{-1}) \text{min}^{-1/2}$) es la constante de difusión intrapartícula calculada a partir de la pendiente del gráfico lineal de qt frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto. $(t^{1/2})$ es la intersección y da una idea del espesor de la capa límite.

Si los datos de un experimento de adsorción se ajustan bien al modelo de difusión intrapartícula, esto indica que el proceso de adsorción está limitado por la difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente, y no tanto por la velocidad de reacción superficial. Es particularmente útil cuando el proceso de adsorción se ve influenciado por las características estructurales del adsorbente, como el tamaño de los poros y la distribución del tamaño de los poros. En materiales con poros pequeños, la difusión puede ser el paso más lento, limitando la tasa global de adsorción (Weber & Morris, 1936).

1.15 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción son fundamentales para comprender el comportamiento de los adsorbentes en equilibrio. Estas describen el proceso de adsorción bajo condiciones de temperatura constante y dependen de factores clave como la naturaleza del adsorbato, las características del adsorbente y las propiedades físicas de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Yang *et al.*, 2018). Para desarrollar un modelo de adsorción preciso, es esencial determinar la velocidad de adsorción y el tiempo necesario para alcanzar un nivel específico de separación. Esto se logra mediante el uso de coeficientes de transferencia de masa, los cuales permiten cuantificar los tiempos de contacto y comprender mejor la dinámica del proceso (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

1.15.1 Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich establece que el proceso de adsorción tiene lugar en una superficie heterogénea, caracterizada por una distribución de energías de adsorción. Se trata de una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios superficiales, y no impone un límite en la capacidad máxima de adsorción. Este modelo describe una distribución exponencial de los centros activos, propia de superficies heterogéneas. La relación entre la concentración del soluto en la superficie del adsorbente y su concentración en la solución con la que está en contacto se expresa a través de una ecuación empírica exponencial, que captura la naturaleza dinámica de la adsorción en función de estas características superficiales (Ec. 1.6) (Rozanov, 2021).

$$q = Ky^n \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde q es la cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente, y es la concentración de soluto en la solución, n es la constante adimensional, K es la constante de equilibrio de Freundlich cuyas unidades dependen de $n < 1$ isoterma favorable $n > 1$ isothermas desfavorables.

1.13.2 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo empírico que postula que la adsorción ocurre en una monocapa sobre una superficie sólida, donde los sitios de adsorción son localizados, idénticos y equivalentes. Según este modelo, las moléculas adsorbidas se distribuyen uniformemente en sitios específicos, y cada sitio puede adsorber solo una molécula, lo que implica una adsorción en monocapa (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). La relación entre la adsorción de moléculas en una superficie sólida y la presión de gas o concentración del medio se mantiene constante a una temperatura determinada, y se

describe mediante ecuaciones que correlacionan estos parámetros, como se demuestra en estudios recientes (Alafnan *et al.*, 2021). Este modelo es especialmente útil para describir procesos de adsorción en materiales porosos o catalizadores, y permite predecir el comportamiento de la adsorción bajo condiciones específicas de presión y temperatura. Su expresión matemática generalmente adopta la forma de la Ec. 1.7.

$$q = \frac{q_0 y}{K_d + y} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde: q_0 es la capacidad máxima del adsorbente, K_d es la constante de equilibrio, y es la concentración de soluto en la solución, q es la cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente.

1.13.3 Isotherma de Langmuir-Frendluich

La isoterma de Langmuir-Freundlich (Ec. 1.8), también conocida como la ecuación de Sip, es una expresión isotérmica flexible que puede representar los comportamientos tanto de Langmuir como de Freundlich. Este modelo es adecuado para sistemas de adsorción en los cuales las condiciones no son completamente ideales ni completamente heterogéneas. Su aplicación puede sugerir que el proceso de adsorción se desarrolla en varias fases: una fase inicial rápida (monomolecular) seguida de una fase más lenta o de tipo multicapas. Además, el modelo utiliza un único valor para describir la capacidad máxima de adsorción y no requiere ajustes de capacidad de adsorción en función de diferentes valores de pH. En su lugar, la constante de afinidad (K_a) puede modificarse para considerar los efectos del pH en la adsorción (Jeppu & Clement, 2012).

$$q = \frac{Q_m(K_a C_{eq})^n}{(K_a C_{eq})^{n+1}} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde: q es la cantidad adsorbida en equilibrio, Q_m es la capacidad de adsorción del sistema, que también se puede expresar como N_t , que es una medida del número total de sitios de unión disponibles por gramo de adsorbente, C_{eq} es la concentración de la fase acuosa en equilibrio, K_a es la constante de afinidad por la adsorción, n es el índice de heterogeneidad.

1.13.4 Isotherma de Temkin

El Modelo de Temkin se caracteriza por una distribución uniforme de la energía de unión hasta alcanzar una energía máxima, e introduce constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial. Este modelo asume que el calor de adsorción disminuye de manera lineal con el grado de recubrimiento. A diferencia de la isoterma de Freundlich, que considera una distribución continua de energías en los sitios de adsorción, el modelo de Temkin propone que la energía de adsorción disminuye linealmente a medida que aumenta la carga superficial debido a las interacciones entre las moléculas adsorbidas (Ec.1.9).

$$q_e = B * \ln (AC_e) \quad \text{Ec. 1.9}$$

Donde: C_e es la concentración de la fase acuosa en equilibrio, B es una constante que está relacionada con el calor de adsorción y A ($L \text{ mg}^{-1}$) es la constante de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión (Nnadozie & Ajibade, 2020).

1.16 Cinéticas de fotocatalisis

Las cinéticas de fotocatalisis describen el comportamiento de las reacciones químicas impulsadas por luz (fotoreacciones) que ocurren en presencia de un fotocatalizador. La fotocatalisis se refiere a la aceleración de una reacción química debido a la acción de un material (fotocatalizador) activado por la luz, generalmente en la región ultravioleta (UV) o visible del espectro electromagnético. Este proceso es ampliamente investigado por su potencial en la descontaminación ambiental, especialmente para la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción de metales pesados.

1.16.1 Cinética de primer orden

El modelo de primer orden en las cinéticas de fotocatalisis describe el comportamiento de la velocidad de degradación de los contaminantes en función de su concentración, asumiendo que la tasa de reacción es directamente proporcional a la concentración del contaminante presente en la solución (Ec. 1.10). Esto implica que la reacción sigue una dinámica en la que la velocidad de reacción disminuye a medida que disminuye la concentración del contaminante a lo largo del tiempo (Ani *et al.*, 2024).

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad \text{Ec. 1.10}$$

Donde C_t , C_0 =concentración del contaminante en el tiempo inicial, respectivamente (mg L^{-1}), k_1 constante de velocidad (min^{-1}) y t es el tiempo (min).

En este modelo, se asume que el proceso de fotocatalisis sigue un mecanismo en el que el contaminante adsorbido en la superficie del fotocatalizador se degrada mediante la acción de los radicales y especies reactivas generadas bajo la irradiación de luz. La cinética de este tipo de proceso es comúnmente modelada bajo el comportamiento de

primer orden, lo que implica que la tasa de cambio de la concentración del contaminante es proporcional a la concentración en un momento dado (Herrmann, 2013).

1.16.2 Cinética de segundo orden

El modelo de segundo orden en las cinéticas de fotocátalisis describe un comportamiento en el que la tasa de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración del contaminante, es decir, la velocidad de degradación depende de la concentración de forma no lineal (Ec.1.11). Este modelo es adecuado cuando la reacción de fotocátalisis sigue una dinámica más compleja, a menudo debido a la interacción entre las moléculas del contaminante o al proceso de adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador (Nairat *et al.*, 2015; Ranjbari *et al.*, 2024).

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad \text{Ec. 1.11}$$

Donde C_t , C_0 =concentración del contaminante en el tiempo inicial, respectivamente (mg L^{-1}), k_1 constante de velocidad (min^{-1}) y t es el tiempo (min).

Este modelo se observa comúnmente en sistemas donde las concentraciones de contaminantes son elevadas, lo que aumenta la probabilidad de interacciones moleculares entre el contaminante y el fotocatalizador. La fotocátalisis de segundo orden es relevante para el tratamiento de aguas o aire contaminado, donde los contaminantes orgánicos están presentes en altas concentraciones. El modelo puede ayudar a evaluar la eficiencia del proceso y determinar el tiempo necesario para alcanzar la concentración deseada de contaminantes (Fujishima & Honda, 1972).

1.17 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 $-\Delta H_v H_0/R$. Aunque este método proporciona información sobre los cambios de entalpía de adsorción (Lin *et al.*, 2017).

Los cambios energéticos asociados a la temperatura durante el proceso de adsorción son descritos por los parámetros termodinámicos entalpía (ΔH° , kJ mol^{-1}) y entropía (ΔS° , $\text{kJ mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}$) útiles para definir si la reacción de adsorción es endotérmica o exotérmica, mientras que la energía libre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}) indica la espontaneidad del proceso de adsorción (Ec. 1.12).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ec. 1.12}$$

1.18 Energía de activación

La energía de activación (E_a) representa la barrera energética que debe ser superada por las partículas reactantes para formar los productos de la reacción. En términos simples, es la cantidad de energía que las moléculas de reactantes deben adquirir para alcanzar el estado de transición o el complejo activado, desde donde los reactantes pueden convertirse en productos. La ecuación de Arrhenius (Ec. 1.13) proporciona una expresión cuantitativa para la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción (Sajjadi *et al.*, 2019).

$$\ln k = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \text{Ec. 1.13}$$

Donde k es la constante de velocidad para la reacción a una temperatura dada, Ea es la energía de activación para el proceso, R es la constante de gas ($8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$), T es la temperatura dada en Kelvin y A es el factor de frecuencia para una reacción dada.

La energía de activación es la cantidad mínima de energía que debe ser suministrada a un sistema para que ocurra una reacción química. Es un parámetro fundamental en la cinética química y en procesos como la fotocatalisis, la catálisis heterogénea y otras reacciones químicas en las que las moléculas deben superar una barrera energética para reaccionar (Agarwal & Kamat, 2013).

1.19 Ciclos de regeneración

El uso de ciclos de regeneración es fundamental tanto en procesos de adsorción como en fotocatalisis, ya que favorece la sostenibilidad del proceso y contribuye a la optimización de costos a largo plazo (Bagotia, 2025). Sin embargo, la eficiencia y viabilidad de estos ciclos dependen de la capacidad de los materiales para resistir múltiples regeneraciones sin que se vea afectada significativamente su capacidad de adsorción o fotocatalisis. Es importante considerar, además, los efectos adversos, como la acumulación de contaminantes en la superficie de los materiales, lo cual puede disminuir la efectividad del proceso de regeneración.

En la adsorción, un contaminante se adhiere a la superficie de materiales adsorbentes como el carbón activado, zeolitas o resinas. Con el tiempo, el adsorbente se satura y requiere regeneración (Baskar *et al.*, 2022). En el caso de la fotocatalisis, procesos como la degradación de contaminantes bajo irradiación de luz utilizando fotocatalizadores como el TiO_2 , la regeneración tiene como objetivo restaurar la actividad del fotocatalizador. A medida que el fotocatalizador interactúa con los



contaminantes, su superficie puede bloquearse o degradarse por la acumulación de productos intermedios o contaminantes (Shang *et al.*, 2020). Los ciclos de regeneración en este contexto generalmente implican la desorción de los contaminantes adsorbidos, permitiendo así la reutilización del material. Este proceso puede realizarse mediante varios métodos, tales como: a) Calor: El material adsorbente se calienta para liberar el contaminante (regeneración térmica); b) Vacuidad: Reducción de presión para permitir la desorción; c) Solventes: Uso de disolventes adecuados para liberar el contaminante y d) Modificación del pH, cuando una sustancia o material se reutiliza varias veces mediante modificaciones del pH para optimizar su desempeño,

2. Metodología

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama del método empleado a lo largo de este trabajo.

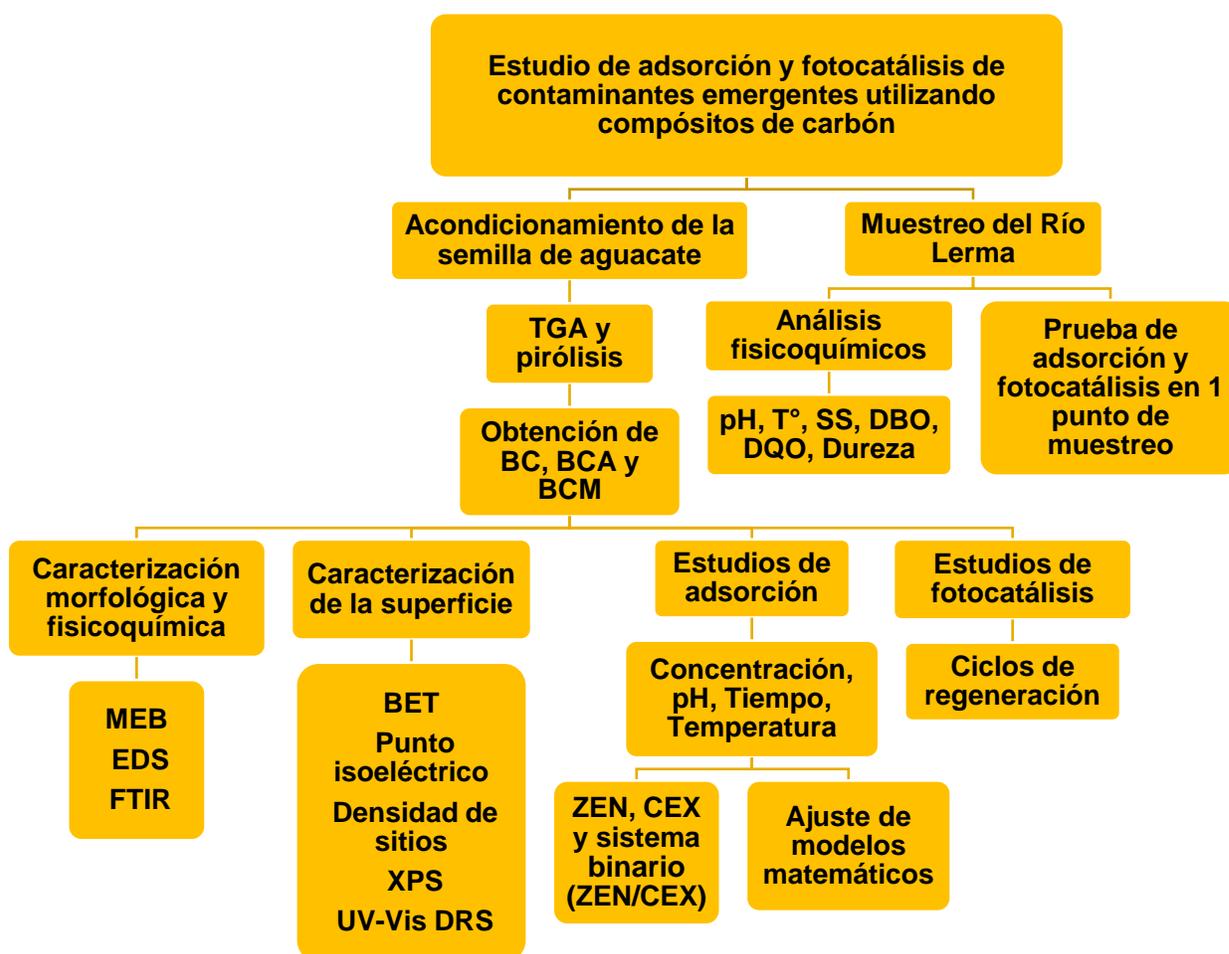


Figura 2.1 Metodología de investigación

2.1 Acondicionamiento físico de la semilla de aguacate

Para obtener el carbón, se recolectaron y prepararon semillas de aguacate Hass (*Persea americana*) para su uso en los experimentos. Las semillas se lavaron cuidadosamente y se secaron en una estufa a 35 °C durante tres días. Luego, se trituraron utilizando un procesador de alimentos Osterizer® para reducir su tamaño de partícula. La mezcla obtenida se tamizó con un tamiz de 20 mallas (0.833 mm) y se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar impurezas. Finalmente, el material tamizado se secó a 30 °C durante 48 h.

2.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y el proceso de pirólisis

Para conocer la temperatura óptima de pirólisis se realizó un análisis termogravimétrico a los huesos de aguacate, donde se determinaron las características térmicas de degradación de la semilla de aguacate, como la derivada de pérdida de peso y la curva de pérdida de masa en función de la temperatura. Se analizó una cantidad de material en un Calorímetro SDT Q600 marca TA Instruments-Waters con flujo de helio de 100 mL min⁻¹. Para ello se tuvo un intervalo de temperatura de 15 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente, 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.

2.3 Obtención de los materiales

Para la obtención de los materiales, se utilizaron 3 g de semilla de aguacate, la cual se sometió a un proceso de pirólisis durante 3 h a 650 °C en una atmósfera inerte, este material se nombró BC. Para el material nombrado BCA, se pretrató la semilla de aguacate con HNO₃ (0.03 M) a 70 °C, después se sometió a un proceso de pirólisis a 650 °C en una atmósfera inerte. Posteriormente, se obtuvo BCM, para ello en un reactor se colocaron 10 mL de C₂H₆O (J.T Baker®, 99 %) donde gota a gota se añadieron 350 µL de Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich®, 97 %) y el sistema de puso en

agitación constante durante 15 min, después de agregó una solución de 0.03 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich[®], 98 %) junto con la semilla aguacate y se colocó en agitación continua a 70 °C, finalmente el sobrenadante se sometió a un proceso de pirólisis.

2.4 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica

2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia 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.

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

El análisis de los grupos funcionales de los materiales se realizó con un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Thermo Scientific[™] INSIGHT[™]. Se realizaron 16 barridos a cada muestra con una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} . Las muestras fueron molidas en un mortero, asegurando una dispersión uniforme del material a analizar. Este procedimiento permitió obtener espectros precisos, lo que facilitó la identificación de los principales grupos funcionales presentes en los materiales y su relación con las propiedades de adsorción y fotocatalisis estudiadas.

2.5 Técnicas de caracterización de la superficie

2.4.1 Área Superficial (BET)

La determinación del área específica superficial, volumen y tamaño promedio de poro se realizó en un ambiente de N_2 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 de los biocarbones durante 2 h a una temperatura de 200 °C, en un equipo Belpre II.

2.5.2 Punto Isoeléctrico (PI)

Para determinar el PI de las muestras, se prepararon tubos de polipropileno con diferentes cantidades de material (0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55 y 1 g) mezcladas con 10 mL de agua desionizada a 25 °C. Las muestras se dejaron en agitación constante durante 24 h. Posteriormente, se midió el pH de cada tubo utilizando un potenciómetro HANNA Instruments®.

2.5.3 Densidad de sitios de superficie (σ)

Para determinar los sitios activos de la superficie (σ), se mezclaron 30 mL de una solución 0.1 N de $NaClO_4$ con una cantidad conocida de cada material y se dejaron en agitación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se midió el pH inicial y se ajustó a un valor aproximado de 2 utilizando una solución 0.1 N de $HClO_4$. La suspensión obtenida se tituló con una solución 0.1 N de $NaOH$ hasta alcanzar un pH cercano a 12. Durante el proceso, se registraron los volúmenes añadidos y las variaciones de pH, las cuales fueron medidas con un potenciómetro Hanna Instruments modelo HI8915. Asimismo, se realizó una titulación de referencia con un blanco. Con los datos obtenidos de las titulaciones y el valor del área superficial específica de cada material, se calculó la cantidad de sitios activos por unidad de superficie empleando la siguiente ecuación 2.1.

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

donde: σ son los sitios activos en la superficie (sitios nm^{-2}), 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 (6.023×10^{23} átomos mol^{-1}), A_e es el área específica del material ($\text{nm}^2 \text{g}^{-1}$), V_i es el volumen inicial de la titulación (L) y C_c es la concentración del material en solución (g L^{-1}).

2.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los estados energéticos de las muestras se analizaron utilizando un espectrofotómetro de rayos X Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer®, equipado con una fuente de fotoelectrones de Al ($K\alpha$). El equipo realizó 10 barridos por muestra en modo de lente normal, con una apertura de $400 \mu\text{m}$ y una energía de paso de 0.030 eV .

2.5.5 Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific™ INSIGHT™, diseñado para el análisis de muestras sólidas y con una resolución nominal de 0.05 eV . Para las mediciones, las muestras se prepararon adecuadamente y se colocaron en el accesorio de reflectancia difusa del equipo.

2.6 Estudios de adsorción

Para determinar las condiciones óptimas de adsorción y fotocátalisis cada material fue evaluado bajo diversas condiciones experimentales, como tiempo, pH, concentración y temperatura. Los datos obtenidos se ajustaron a diferentes modelos cinéticos y de isothermas para determinar su comportamiento frente a los contaminantes en fase acuosa. Además, se calcularon los parámetros termodinámicos de los materiales, así como la energía de activación, con el fin de comprender mejor su eficiencia y mecanismos de acción en los procesos estudiados. Los porcentajes de remoción de CEX y ZEN, así como la capacidad de adsorción q_e (mg g^{-1}) fueron calculados usando las ecuaciones 2.2 y 2.3 respectivamente.

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

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

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

2.6.1 Cinéticas de adsorción

Para determinar el tiempo óptimo de adsorción, se realizaron experimentos por lotes para evaluar las cinéticas de adsorción. Los ensayos se llevaron a cabo en tubos de polipropileno a temperaturas de 20, 30 y 40 °C, con un pH de 7, utilizando un baño de agitación continua. Las muestras se analizaron en diferentes intervalos de tiempo: 5, 10 y 30 minutos, además de 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 24 h. Tras cada intervalo, las muestras fueron centrifugadas a 2500 rpm durante 3 minutos, y las concentraciones

remanentes se determinaron mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX.

En las cinéticas de ZEN, se emplearon 1.5 mg de material en 5 mL de solución de ZEN con una concentración inicial de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para los materiales BC y BCA. En el caso del material BCM, se utilizó 1 mg de adsorbente con una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, debido a su capacidad de adsorción significativamente mayor. Para las cinéticas de CEX, se ajustaron las concentraciones iniciales ya que los materiales BC, BCA y BCM demostraron una mayor eficiencia con este contaminante. Así, se trabajó con 1.5 mg de material y 5 mL de solución de CEX a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para BC y BCA, mientras que para BCM se emplearon 1 mg de material y una concentración inicial de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, en las cinéticas del sistema binario (ZEN/CEX), se utilizaron 1.5 mg de material en 5 mL de una solución que contenía ZEN y CEX a una concentración de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para los materiales BC y BCA. En el caso de BCM, se empleó 1 mg de material con una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos contaminantes.

2.6.2 Isotermas en función de la concentración inicial

Para estudiar las isotermas de adsorción, los tubos de polipropileno se colocaron en un baño con agitación continua a temperaturas de 20, 30 y 40 °C y un pH de 7, durante 24 h. Posteriormente, las muestras se centrifugaron a 2500 rpm durante 3 min, y las concentraciones remanentes se determinaron mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX. Para las isotermas de adsorción en función de la concentración inicial de ZEN, se trabajó con 1.5 mg de material (BC y BCA) en 5 mL de solución de ZEN, utilizando concentraciones iniciales de 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 y $24 \mu\text{g L}^{-1}$. En el caso del material BCM, se empleó 1 mg de adsorbente con concentraciones iniciales de 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 y $120 \mu\text{g L}^{-1}$. Para las isotermas de CEX, se utilizaron 1.5 mg de material (BC y BCA) en 5 mL de solución de CEX con concentraciones iniciales de 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52 y $54 \mu\text{g L}^{-1}$. En el caso de BCM, se emplearon 1 mg de material con concentraciones iniciales de 150,

160, 170, 180, 190, 200, 210 y 220 $\mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, para las isotermas del sistema binario (ZEN/CEX), se trabajó con 1.5 mg de material (BC y BCA) en 5 mL de una solución que contenía ambos contaminantes con concentraciones iniciales de 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32 y 34 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para el material BCM, se empleó 1 mg de adsorbente con concentraciones iniciales de 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 y 120 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.6.7 Isotermas en función del pH

Para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en función del cambio de pH, se ajustó el valor inicial por adición de pequeños volúmenes de HNO_3 y/o NaOH , ambos a 0.1 M. Los experimentos se realizaron en un rango de pH de 2 a 12 a 20, 30 y 40 °C con agitación continua durante 24 h. Posteriormente, cada tubo se centrifugó a 2500 rpm por 3 min y se determinó la concentración por UV-Vis a $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX.

Para las isotermas de ZEN se colocó 1.5 mg de BC y BCA con 5 mL de ZEN con una concentración inicial de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ y para BCM se utilizó 1 mg con 5 mL de ZEN a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Mientras que, para CEX se colocó 1.5 mg de BC y BCA con 5 mL de CEX con una concentración inicial de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ y para BCM se utilizó 1 mg con 5 mL de CEX a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, para el sistema binario (ZEN/CEX), se colocó 1.5 mg de BC y BCA con 5 mL de una solución de ZEN y CEX con una concentración inicial de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ y para BCM se utilizó 1 mg con 5 mL de una solución de ZEN y CEX a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.7 Estudios de fotocatalisis

2.7.1 Cinéticas de fotocatalisis

Las pruebas de fotocatalisis se realizaron utilizando longitudes de onda de irradiación de $\lambda = 254$ nm y $\lambda = 365$ nm. Antes de la exposición a la luz, las muestras se mantuvieron en agitación continua durante 1 h en condiciones de oscuridad, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. Los compuestos remanentes fueron

cuantificados mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C), con un pH ajustado (2-12), y se tomaron alícuotas de 3 mL cada 10 min durante un periodo de 240 min.

Para la cinética de ZEN, se empleó un reactor con 50 mL de una solución de ZEN con una concentración inicial de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ y 15 mg de los materiales BC y BCA. En el caso del material BCM, se utilizaron 10 mg en 50 mL de una solución de ZEN con una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. En cuanto a las cinéticas de CEX, se trabajó con 50 mL de una solución de CEX con una concentración inicial de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y 15 mg de BC y BCA. Para BCM, se utilizaron 10 mg en 50 mL de una solución de CEX con una concentración inicial de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, para el sistema binario (ZEN/CEX), se prepararon 50 mL de una solución que contenía ZEN y CEX a una concentración inicial de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ y se emplearon 15 mg de BC y BCA. En el caso de BCM, se utilizaron 10 mg en 50 mL de una solución de ZEN y CEX con una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.8 Energía de activación

A partir de los resultados de la cinética, se determinaron las constantes de velocidad de reacción a 20, 30 y 40 °C. Con estos datos, se trazó un gráfico de $\ln(k)$ frente a $1/T$ (en Kelvin). Posteriormente, se aplicó la ecuación de Arrhenius en su forma lineal (Ec. 2.4).

$$\ln k = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde k es la constante de velocidad para la reacción a una temperatura dada, Ea es la energía de activación para el proceso, R tiene un valor de $8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$, T es la temperatura en Kelvin y A es el factor de frecuencia para una reacción dada.

2.9 Parámetros termodinámicos

Los procesos de adsorción y fotocátalisis están influenciados por parámetros termodinámicos que aportan información valiosa sobre su viabilidad y naturaleza. En este estudio, se calcularon los parámetros ΔH° , ΔS° y ΔG° para comprender los mecanismos asociados a la eliminación de CEX y ZEN. Estos parámetros fueron estimados utilizando la ecuación 1.16, basada en la constante de equilibrio (k) obtenida del modelo matemático que mejor ajustó los datos experimentales de las isotermas, considerando concentraciones iniciales a temperaturas de 20, 30 y 40 °C. Este enfoque permitió analizar las variaciones en entalpía, entropía y energía libre de Gibbs bajo distintas condiciones experimentales, aportando información clave sobre los mecanismos termodinámicos involucrados en los procesos de adsorción y fotocátalisis.

2.10 Ciclos de regeneración de adsorción y fotocátalisis

La regeneración de los materiales es un paso clave para evaluar su reutilización en procesos de remoción de contaminantes. Para las pruebas de regeneración de BC, BCA y BCM, cada material, tras el proceso de adsorción y fotocátalisis, fue sometido a un proceso de desorción durante 1 hora en un medio ácido (pH=2) utilizando HNO_3 a 0.1 M. Posteriormente, para evaluar la capacidad de re-adsorción, se pusieron en contacto 1 mg de cada material (BC, BCA y BCM) con una solución de ZEN y CEX a 20 °C y pH=7. Este procedimiento se repitió hasta que se alcanzaron los porcentajes mínimos de adsorción. El proceso de fotocátalisis se llevó a cabo en un reactor continuo durante 70 minutos (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio), utilizando cada material y 50 mL de solución que contenía ZEN y CEX, a 20 °C y pH=7. La concentración remanente de los contaminantes se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda=257$ nm para ZEN y $\lambda=250$ nm para CEX.

2.11 Muestreo del Río Lerma

El muestreo del río Lerma se llevó a cabo con el fin de evaluar la calidad del agua y la presencia de contaminantes, como ZEN y CEX. Para garantizar la representatividad y precisión de los resultados, se siguieron procedimientos estandarizados y las condiciones adecuadas de recolección. Las muestras se tomaron conforme a lo estipulado en la norma mexicana NMX-AA-014-1980 (Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología [SEDUE], 1980). Se recolectaron 2 L de agua por cada punto de muestreo, utilizando frascos de polietileno de alta densidad, asegurándose de llenarlos completamente para evitar la presencia de espacios de aire entre la muestra y la tapa. Debido a la posible variación en la concentración de contaminantes (ZEN y CEX) con el tiempo, las muestras fueron almacenadas a 4 ± 2 °C durante su traslado al laboratorio y se analizaron dentro de las primeras 48 h.

2.11 Análisis fisicoquímicos

Los análisis fisicoquímicos del agua residual se realizaron de acuerdo con procedimientos estandarizados por las Normas Mexicanas, con el objetivo de evaluar parámetros clave como el pH, la temperatura, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO), los sólidos suspendidos (SS) y la dureza.

2.12.1 Medición del pH y la temperatura

Para garantizar la precisión de los análisis, se siguieron los procedimientos establecidos en las normativas mexicanas para la medición de parámetros físicos clave en las muestras de agua. En este caso, se recolectaron 500 mL de agua del río Lerma, utilizando un recipiente de muestreo previamente lavado y enjuagado con agua destilada.



La medición del pH se realizó siguiendo los lineamientos de la Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2016 (Secretaría de Economía, 2016), que regula la medición del pH, mientras que para la temperatura se aplicó la NMX-AA-007-SCFI-2000 (Secretaría de Economía, 2000), que establece el procedimiento para la determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y tratadas, incluyendo las condiciones de muestreo. Posteriormente, se procedió a medir el pH utilizando un potenciómetro marca HANNA Instruments®, previamente calibrado con soluciones buffer estándar de pH 4, 7 y 10. La temperatura se determinó con un termopar, y la calibración de ambos equipos se realizó inmediatamente antes del análisis para asegurar la precisión de las mediciones. El pH se midió directamente en la muestra a temperatura ambiente, manteniendo condiciones constantes durante el procedimiento.

2.12.2 Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) es fundamental para evaluar la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Para ello, se empleó un método estandarizado que permite cuantificar este parámetro clave en las muestras de agua.

La DQO se determinó mediante el método de titulación con dicromato de potasio, de acuerdo con lo descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012 (Secretaría de Economía, 2012). Este procedimiento consiste en la oxidación química de la materia orgánica presente en la muestra utilizando dicromato de potasio en un medio ácido. Para ello, se mezclaron 2 mL de la muestra de agua con una solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ a 0.25 N, y se añadieron 3 mL de una mezcla catalítica de sulfato de plata y ácido sulfúrico concentrado (98 %). Este medio ácido favorece la oxidación total de los compuestos orgánicos. La mezcla se calentó a 150 °C durante 2 horas para asegurar la completa oxidación de los compuestos presentes. Tras enfriar, la solución se tituló con una solución de $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$ (FAS) a 0.1 N, usando ferroína como indicador. El cambio de color de verde a rojizo indicó el punto final de la titulación. Finalmente, la DQO se calculó a partir del volumen de $K_2Cr_2O_7$ consumido en la

reacción y el volumen de FAS utilizado en la titulación, expresándose en mg L^{-1} de O_2 según la siguiente ecuación 2.5.

$$\gamma(DQO) = \frac{(V_{FASb} - V_{FASm}) \cdot C_{FAS} \cdot M_o \cdot V_o}{V_m} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde: $\gamma(DQO)$ es la concentración de masa de DQO, expresado en mg L^{-1} , C_{FAS} es la concentración de cantidad de sustancia de FAS utilizada en la medición, expresada en mol L^{-1} , V_{FASm} y V_{FASb} es el volumen de FAS usado en la porción de prueba y el blanco de la prueba, respectivamente, expresado en mL. V_m es el volumen de la porción de prueba, expresado en mL, V_o es el número estequiométrico 0.5 y M_o es la masa molar de un átomo de oxígeno, expresada en mg mol^{-1} .

2.12.3 Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

La medición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) es crucial para evaluar la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos en la descomposición de materia orgánica. Este parámetro proporciona una indicación de la calidad del agua en cuanto a su capacidad de soporte biológico. La DBO se determinó siguiendo el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001 (Secretaría de Economía, 2001), el cual cuantifica la cantidad de oxígeno disuelto consumido por microorganismos durante la degradación de materia orgánica en un período de incubación controlada. Para ello, se tomó una alícuota de la muestra de agua, que se diluyó en agua destilada previamente saturada con oxígeno. Se añadió una solución tampón fosfato y nutrientes para asegurar el crecimiento óptimo de los microorganismos. El oxígeno disuelto de la muestra se midió inmediatamente después de la preparación, utilizando un oxímetro calibrado. Posteriormente, las muestras se colocaron en botellas BOD de 300 mL, las cuales se sellaron para evitar la entrada de

aire, y se incubaron a 20 °C durante 5 días en condiciones oscuras para prevenir la fotosíntesis. Al finalizar el periodo de incubación, se midió nuevamente el oxígeno disuelto en cada muestra. La DBO se calculó como la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto, expresándose en mg L⁻¹ de O₂, utilizando la ecuación 2.6.

$$\frac{mg}{L} DBO_5 = \frac{OD_i - OD_f - FSC}{P} \quad \text{Ec. 2.6}$$

En donde: OD_i y OD_f es el oxígeno inicial y final de la muestra, respectivamente, en mg L⁻¹, FSC es el factor de corrección del inóculo y P es el factor de dilución de la muestra.

2.12.4 Determinación de los sólidos suspendidos sedimentables (SS)

La determinación de los sólidos suspendidos sedimentables es esencial para evaluar la calidad del agua en términos de partículas que pueden depositarse por acción de la gravedad. Este parámetro es particularmente importante en la evaluación de aguas residuales y naturales, ya que refleja la cantidad de sólidos que pueden afectar la claridad y la capacidad de filtración del agua. La medición de los sólidos suspendidos sedimentables se llevó a cabo utilizando conos Imhoff, siguiendo el procedimiento establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-004-SCFI-2013 (Secretaría de Economía, 2013), que detalla los pasos para determinar el volumen de partículas sedimentables en aguas naturales y residuales. Se colocó 1 L de la muestra de agua en cada cono Imhoff, asegurándose de evitar la inclusión de burbujas de aire. Los conos se dejaron reposar en posición vertical, sin movimientos ni perturbaciones, durante 60 min, tiempo suficiente para que las partículas sedimentables se depositaran en la parte inferior del cono. Al finalizar el tiempo de sedimentación, se registró el volumen de sólidos sedimentables acumulados en la punta del cono, expresado en mL L⁻¹. Si el sedimento

era compacto o difícil de distinguir, se agitaron ligeramente las paredes del cono para facilitar la lectura.

2.12.5 Determinación de dureza

La determinación de la dureza total es fundamental para evaluar la concentración de iones que contribuyen a la rigidez del agua, especialmente en sistemas acuáticos y tratamientos de agua potable. Este parámetro está relacionado con la presencia de calcio y magnesio, los cuales pueden afectar diversos procesos y la calidad del agua.

La dureza total, que corresponde a la concentración combinada de iones de calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), se determinó mediante el método de titulación con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), conforme a lo establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001 (Secretaría de Economía, 2001). Se tomó una alícuota de 50 mL de la muestra de agua y se colocó en un vaso de precipitados. Para garantizar una titulación precisa, se ajustó el pH de la muestra a un rango de 10-10.5 añadiendo un buffer NH_3 y NH_4Cl . Posteriormente, se añadió 2-3 gotas de Negro de Eriocromo T, un indicador que cambia de color en presencia de Ca y Mg. La solución adoptó un color rojo vino, indicando la presencia de estos iones. Luego, se tituló la muestra con una solución estándar de EDTA (0.01 M), que actúa como agente quelante, hasta observar el cambio de color de rojo vino a azul. La dureza total se calculó mediante la Ec 2.7.

$$Dureza\ Total = \left(\frac{mL\ de\ EDTA\ consumidos \cdot normalidad\ del\ EDTA \cdot 50,000}{mL\ de\ muestra} \right) \quad Ec.\ 2.7$$

Los resultados se expresaron en mg L^{-1} de CaCO_3 , unidad estándar para medir la dureza.

2.13 Pruebas de adsorción en agua del río Lerma

Para evaluar la eficiencia de adsorción de ZEN y CEX en agua del río Lerma, se realizaron pruebas bajo condiciones controladas, enfocándose en la capacidad de los materiales adsorbentes. La elección de este punto específico del río se basó en sus altas concentraciones de estos contaminantes, lo que lo hace representativo para los estudios de adsorción.

La muestra de agua se recolectó de un punto específico del río Lerma, seleccionado por sus altas concentraciones de ZEN y CEX (892 y $4,072 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), lo que justifica su elección para evaluar la eficiencia de adsorción. Antes de las pruebas, el agua fue centrifugada a $4,000$ rpm durante 5 min para eliminar los sólidos suspendidos y enfocar los análisis exclusivamente en los compuestos disueltos. Las pruebas de adsorción se realizaron considerando estudios de cinética de adsorción bajo diferentes tiempos de contacto: 5 , 10 , 30 min; 1 , 3 , 6 , 9 , 12 , 15 , 18 y 24 h, utilizando BC, BCA y BCM con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de ZEN y CEX presentes en el agua. Para cada intervalo de tiempo, las muestras fueron agitadas continuamente a 25 °C, la temperatura promedio del agua en el río en el momento del muestreo. Por otro lado, se probaron diferentes dosis de material (0.25 g, 0.5 g, 0.75 g y 1 g), que fueron mezcladas con 5 mL de agua del río en matraces Erlenmeyer. Posteriormente, se separaron las fases sólida y líquida mediante centrifugación y se analizaron las concentraciones residuales de contaminantes por medio de UV-Vis a $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX.

2.14 Pruebas de fotocátalisis en agua del río Lerma

Para evaluar la eficiencia de los materiales fotocatalíticos en la degradación de ZEN y CEX en agua del río Lerma, se llevaron a cabo pruebas de cinética de fotocátalisis bajo diferentes condiciones experimentales. Estas pruebas se realizaron a diversas



exposiciones a luz ultravioleta (UV) y distintas cantidades de material, con el objetivo de comprender el efecto de estos factores sobre la eliminación de los contaminantes.

Se evaluaron diferentes tiempos de exposición a luz ultravioleta (UV), que variaron entre 10 y 90 min, para cada material (BC, BCA y BCM). Para evaluar la influencia de la masa, se emplearon diferentes cantidades (0.25 g, 0.5 g, 0.75 g y 1 g), que fueron mezcladas con 50 mL de agua del río en matraces Erlenmeyer. Las cinéticas se llevaron a cabo a luz UV a $\lambda = 365$ nm durante 1 h, agitando continuamente las soluciones a 25 °C, temperatura promedio del agua en el río en el momento del muestreo. Al finalizar las pruebas, las concentraciones residuales de ZEN y CEX en el agua fueron cuantificadas mediante espectrofotometría UV-Vis, utilizando $\lambda = 257$ nm para ZEN y $\lambda = 250$ nm para CEX. Estos análisis permitieron evaluar la eficiencia de los diferentes materiales fotocatalíticos en la degradación de los contaminantes bajo las condiciones experimentales establecidas.

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los resultados de ATG de la semilla de aguacate se presentan en la Fig. 3.1, donde se identifican cuatro etapas de pérdida de masa, la primera, conocida como fase de precalentamiento, donde hay una disminución de 9.45 % de masa en un rango de 0 a 150 °C, el cual puede atribuirse a la pérdida de humedad de la muestra y una pequeña fracción de la materia volátil más ligera (Özsin & Pütün, 2017). La segunda etapa de 150 a 425 °C tiene una pérdida de masa de 64.57 %, debido a la degradación de la materia orgánica en el material (Lin *et al.*, 2016), específicamente a la descomposición de la pectina (240 °C), debido al agrietamiento de los anillos sacáridos presentes en ella (Liu *et al.*, 2015) y a la despolimerización de la celulosa, la cual ocurre a partir de los 350 °C (Yildirim & Shaler, 2017). Asimismo, la tercer y cuarta etapa con una pérdida de 6.73 y 1.45 %, respectivamente en un rango de temperatura de 425-800 °C, es conocida como etapa de degradación lenta, la cual se debe a la naturaleza compleja de la lignina (Pal *et al.*, 2021). Por otro lado, la línea color azul representa la curva de la derivada de pérdida de peso, donde se muestran dos picos representativos cercanos a 200 y 300 °C, los cuales se deben a la descomposición de la hemicelulosa y degradación de la celulosa (Giudicianni *et al.*, 2013), estos dos picos se deben a un comportamiento típico de la biomasa, debido a que representan el contenido de lípidos en la composición química del material (Elnajjar *et al.*, 2021). Mientras que, cerca de 650 °C se encuentra un pico, el cual se atribuye a la descomposición de material inorgánico como los carbonatos metálicos, como carbonato de zinc ($ZnCO_3$) o carbonato de calcio ($CaCO_3$) (Saadi *et al.*, 2019).

La curva de pérdida de masa es similar a lo reportado por Mabalane *et al.*, (2024) en semillas de aguacate. Sin embargo, otras biomásas, tales como los residuos de cacao (Jabar *et al.*, 2022) y las semillas de chicozapote (Mishra *et al.*, 2020) han tenido temperaturas de descomposición térmica similares a lo reportado en esta

investigación, lo cual asume que la semilla de aguacate es un excelente precursor para la obtención de un biocarbón.

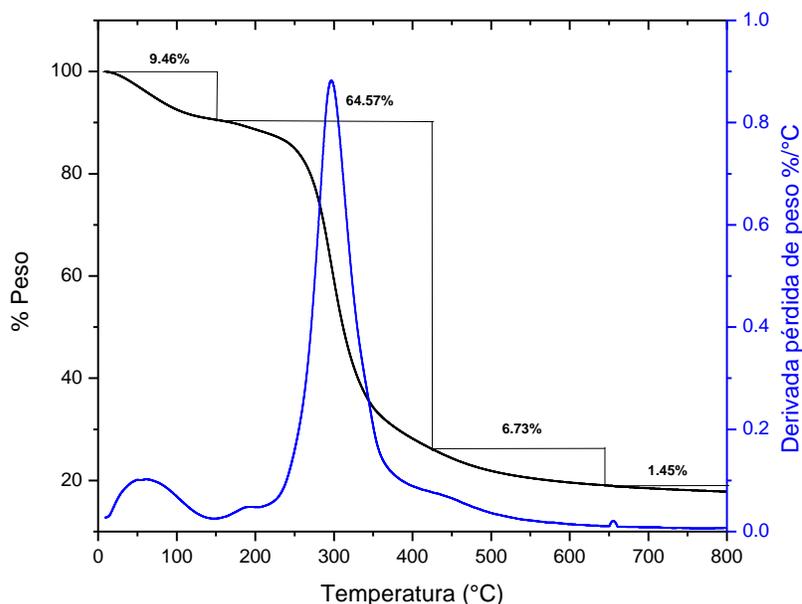


Figura 3.1 Termograma de la semilla de aguacate.

3.2 Técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica

3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La microscopía electrónica de barrido es crucial en el estudio de biocarbones, ya que permite observar en detalle su estructura superficial y morfología. Esta técnica ofrece imágenes (micrografías) de alta resolución que revelan características como la porosidad, la distribución de partículas, y la presencia de impurezas o aditivos. El análisis MEB es fundamental para entender cómo las propiedades físicas del biocarbón, como el tamaño y la forma de sus poros, pueden influir en su rendimiento en aplicaciones como la adsorción y la fotocatalisis.

La micrografía del biocarbón (BC) se presenta en la Fig. 3.2 a), donde se observa una superficie erosionada con cavidades de diversos tamaños, que se superponen formando una estructura de panal. Esta morfología es característica de algunos biocarbones obtenidos a partir de yuca (Hamissou *et al.*, 2023) y paja de caña (Tomin *et al.*, 2024). Después del proceso de adsorción de ZEN a pH 7 y 20 °C (Fig. 3.2 b), se observa una morfología con cavidades de un tamaño promedio de $35 \pm 0.5 \mu\text{m}$ y una superficie erosionada. La Fig. 3.2 c) muestra la micrografía del material carbonoso después del proceso de adsorción de CEX, en la que se observa que persiste la estructura similar a un panal. Finalmente, la Fig. 3.2 d) ilustra la micrografía después de la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX), donde la superficie es comparable a la observada antes de la adsorción, pero con pequeñas partículas adheridas a las paredes de las cavidades.

En la Fig. 3.2e) se muestra el mapeo elemental de BC, donde la dispersión de carbono (C) es homogénea. En el caso del oxígeno (O), se observa una mayor concentración de puntos en la región izquierda, con una distribución más uniforme hacia la derecha, similar a la de nitrógeno (N). Para el calcio (Ca), se presenta una distribución uniforme de partículas. Dado que el precursor, la semilla de aguacate, contiene minerales como Ca, K, Mg, Na, P, Fe, Cu, Zn y Mn (Páramos *et al.*, 2020), es probable que el biocarbón conserve Ca, ya que los carbonatos metálicos no se descomponen completamente a 650 °C, como se evidenció en el análisis ATG. Este mapeo, realizado con MEB y EDS, proporciona una comprensión más profunda de la composición del material y su potencial en aplicaciones como adsorción y fotocatalisis.

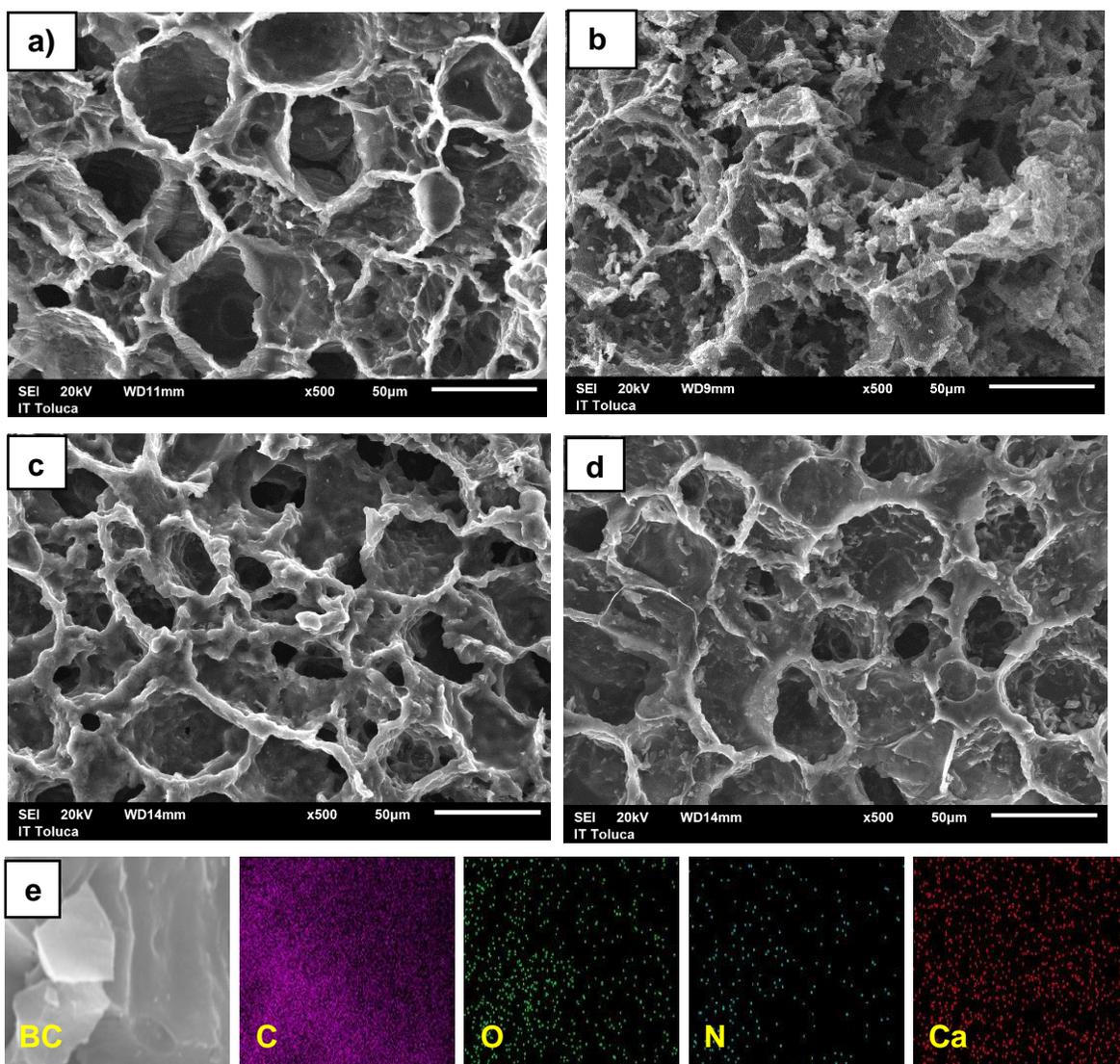


Figura 3.2 Micrografías de a) BC y BC después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario ZEN/CEX e) Mapeo elemental de BC.

La micrografía de BCA se presenta en la Fig. 3.3a), donde se aprecian cavidades hexagonales similares a las observadas en BC, con diámetros que varían entre $25 \pm 0.5 \mu\text{m}$ y $30 \pm 0.5 \mu\text{m}$. Tras la adsorción de ZEN a pH 7 y 20°C (Fig. 3.3b), se observan ligeras deformaciones en las cavidades hexagonales, acompañadas de pequeñas partículas adheridas a las paredes de las cavidades. En la micrografía posterior a la adsorción de CEX (Fig. 3.3c), la morfología es comparable a la de BCA, aunque se observan algunas zonas erosionadas en la superficie y pliegues sobre las cavidades. Finalmente, en la Fig. 3.3d), la micrografía de BCA después de la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX) muestra una superficie rugosa sobre las cavidades, además de material particulado en la superficie.

En la Fig. 3.3e) se presenta el mapeo elemental de BCA, donde los elementos C, N, O y Ca se distribuyen de manera homogénea en el material. Sin embargo, en comparación con el biocarbón original (BC), se observa una disminución en la cantidad de puntos de Ca. Esta reducción en el contenido de Ca después del tratamiento ácido puede atribuirse a la disolución de los compuestos de calcio presentes en BC, ya que durante el proceso, el ácido reacciona con los compuestos de Ca, como carbonatos (CaCO_3) o hidróxidos (Ca(OH)_2) (Liu *et al.*, 2023), transformándolos en formas solubles como Ca^{2+} , lo que explica la disminución del Ca después de los lavados con HNO_3 .

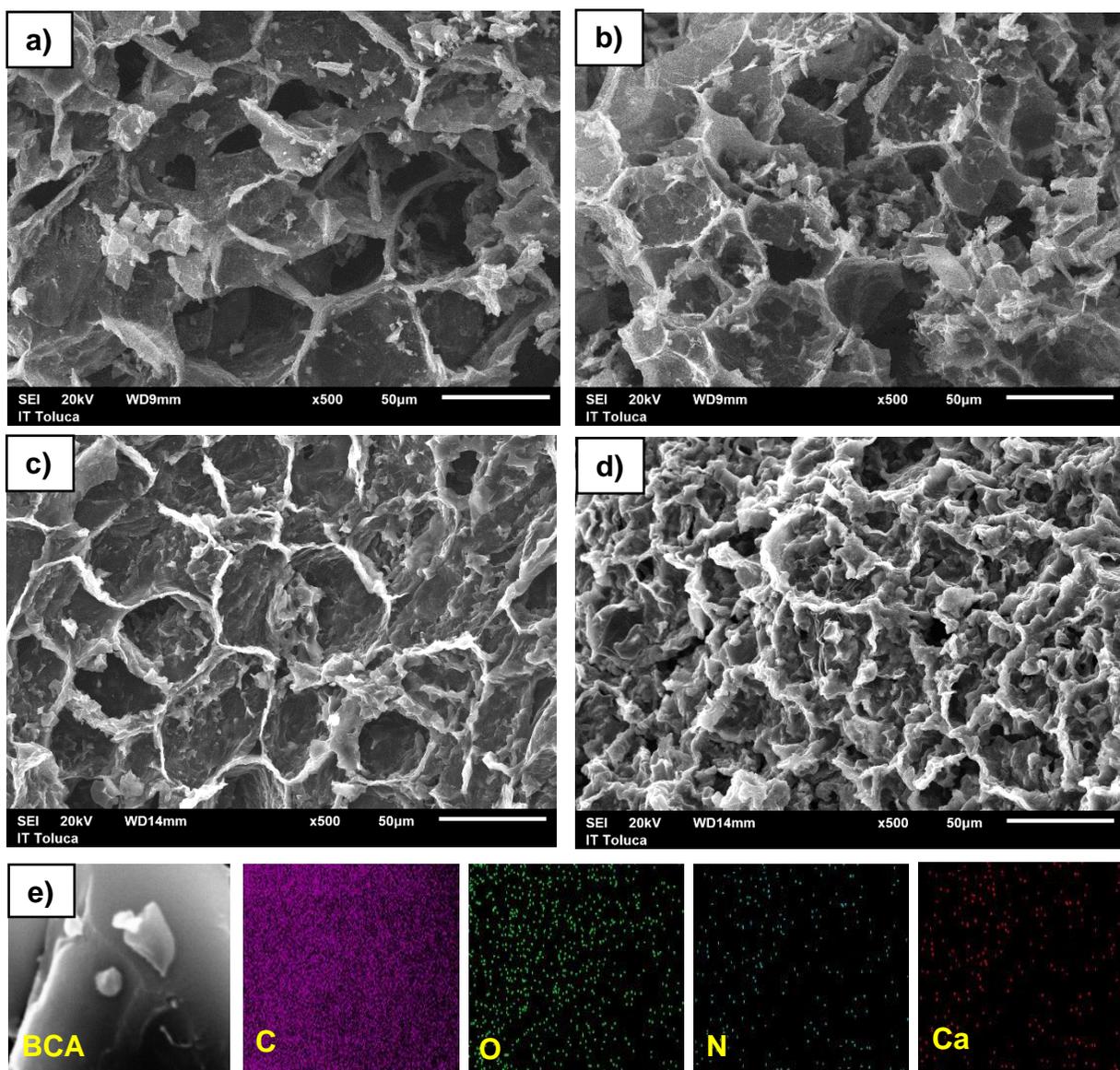


Figura 3.3 Micrografías de a) BCA y BCA después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario ZEN/CEX. e) Mapeo elemental de BCA.

La morfología de BCM se presenta en la Fig. 3.4, donde se observa que el material, tanto antes como después del contacto con ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX), mantiene morfologías similares. Estas se caracterizan por una superficie rugosa e irregular con cavidades amorfas de aproximadamente $35 \pm 0.5 \mu\text{m}$. En la Fig. 3.4a), se identifican partículas aglomeradas de forma esférica, con un tamaño aproximado de $1.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ (Fig. 3.4b), las cuales podrían estar asociadas a la formación de óxidos de titanio, hierro y europio, según los resultados reportados por Fazal *et al.* (2020) en un compuesto TiO_2 /biocarbón y Viglašová *et al.* (2020) en biocarbón modificado con Fe derivado de biomasa de bambú.

En la Fig. 3.4c), se muestra la morfología del BCM después de la adsorción de ZEN, evidenciando una superficie rugosa con cavidades amorfas de aproximadamente $20 \pm 2 \mu\text{m}$. De manera similar, en la Fig. 3.4d), la micrografía del BCM tras el contacto con CEX revela una superficie erosionada con material particulado adherido, aunque las cavidades permanecen intactas. Finalmente, en la Fig. 3.4e), se presenta la micrografía de BCM después de la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX), donde se aprecian cavidades con texturas rugosas y partículas adheridas a la superficie, junto con signos de desgaste en el material, posiblemente como resultado del contacto con los contaminantes.

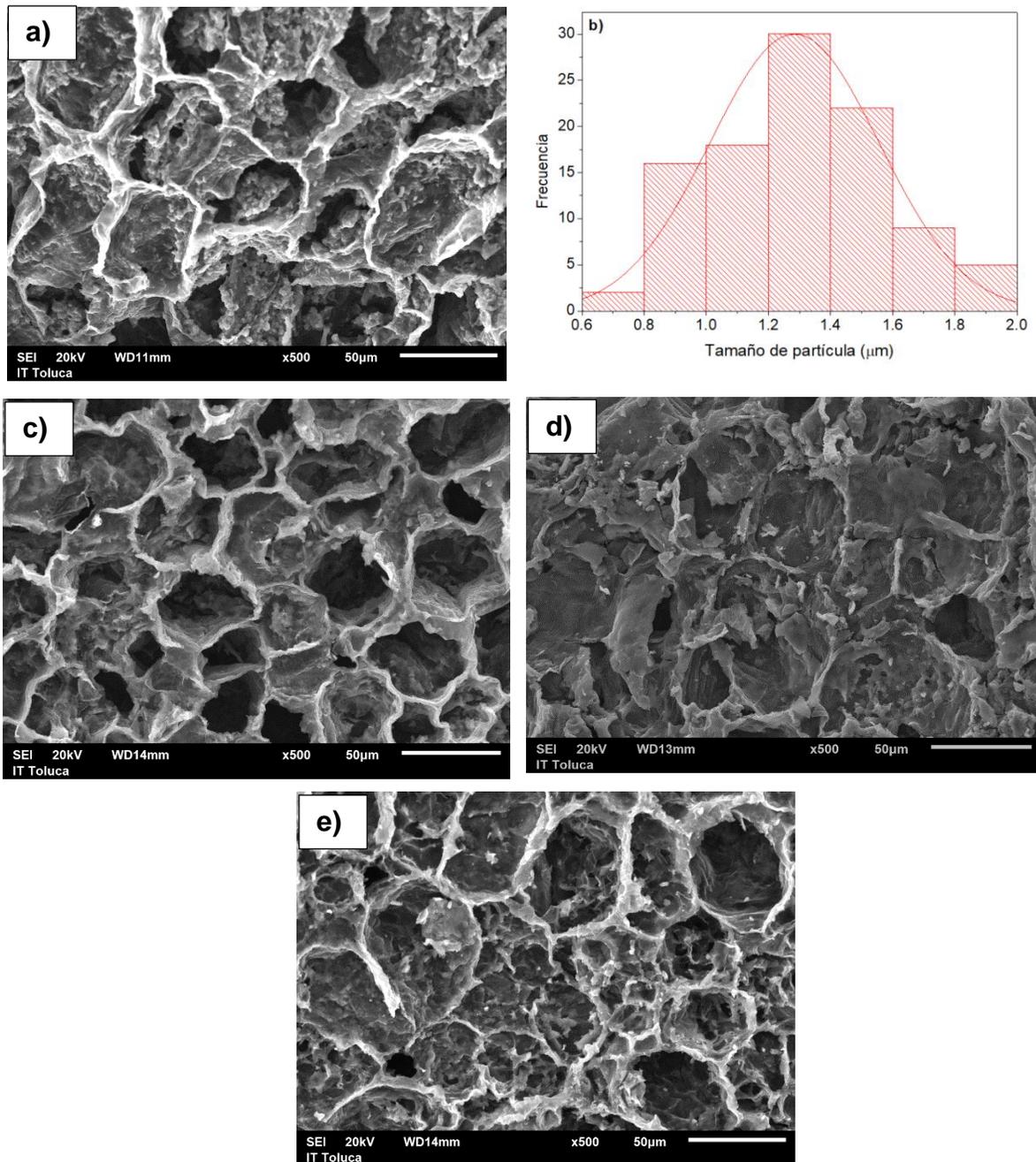


Figura 3.4 Micrografías de a) BCM. b) distribución de tamaño de partícula de BCM y micrografías de BCM después de la adsorción de c) ZEN, d) CEX y e) sistema binario ZEN/CEX.



La Tabla 3.1 presenta el análisis semicuantitativo puntual de BC, BCA y BCM, tanto antes como después de la adsorción de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX). Para BC, se observa un contenido inicial de C de 80.85 ± 5.34 %, con un porcentaje significativo de N y O. Después de la adsorción de ZEN, el contenido de carbono en BC aumenta a 85.44 ± 3.34 %, mientras que el N disminuye, lo que sugiere una interacción efectiva del ZEN con los sitios activos del biocarbón. De manera similar, como resultado de la adsorción de CEX, el porcentaje de C se eleva a 87.98 ± 2.33 %, mientras que el N se reduce, indicando una adsorción continua de material orgánico.

En el caso de BCA, el contenido inicial de C es ligeramente superior al de BC (84.33 ± 4.24 %), lo cual podría atribuirse a la eliminación de impurezas durante el pretratamiento, lo que aumenta la disponibilidad de sitios activos. Después de la adsorción de ZEN, el contenido de C en BCA aumenta a 86.1 ± 5.14 %, mientras que el N disminuye a 9.01 ± 1.32 %, lo que refleja una interacción favorable entre ZEN y BCA. En el caso de CEX, el contenido de C sube aún más a 90.59 ± 4.26 %, con una reducción significativa en N, lo que sugiere una mayor adsorción de CEX en comparación con ZEN.

Por otro lado, BCM presenta un contenido inicial de C más bajo (77.82 ± 4.26 %). Después de la adsorción de ZEN, el C en BCM aumenta a 82.36 ± 3.56 %, mientras que la presencia de Ti, Fe y Eu sugiere la formación de complejos metálicos con los contaminantes. La adsorción de CEX incrementa el C a 83.56 ± 4.48 %, manteniendo proporciones similares de Ti, Fe y Eu, lo que indica una interacción efectiva con estos metales. Finalmente, la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX) aumenta el C a 84.32 ± 3.26 %, y aunque las proporciones de Ti, Fe y Eu permanecen constantes, se observa una ligera disminución en O, lo que podría ser indicativo de la formación de nuevos enlaces entre los compuestos adsorbidos y los metales. En general, los datos sugieren que la modificación con metales y el pretratamiento ácido mejoran la capacidad de adsorción de los biocarbones, siendo BCM el que muestra una mayor adsorción debido a la complejidad de su superficie modificada.



Tabla 3.1 Análisis elemental de BC, BCA Y BCM antes y después de la adsorción

Material	C (%)	O (%)	N (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	Eu (%)
BC	80.85 ± 5.34	3.06 ± 0.67	16.03 ± 1.56	0.06 ± 0.02	-	-	-
BC-ZEN	85.44 ± 3.34	4.8 ± 0.34	9.73 ± 1.34	0.03 ± 0.01	-	-	-
BC-CEX	87.98 ± 2.33	4.95 ± 0.95	7.01 ± 1.12	0.06 ± 0.01	-	-	-
BC-ZEN/CEX	89.24 ± 4.15	5.1 ± 1.56	5.61 ± 1.25	0.04 ± 0.02	-	-	-
BCA	84.33 ± 4.24	3.95 ± 0.94	11.66 ± 1.05	0.02 ± 0.01	-	-	-
BCA-ZEN	86.1 ± 5.14	4.8 ± 0.98	9.01 ± 1.32	0.05 ± 0.02	-	-	-
BCA-CEX	90.59 ± 4.26	4.23 ± 1.05	5.11 ± 1.14	0.04 ± 0.01	-	-	-
BCA-ZEN/CEX	90.89 ± 3.56	4.7 ± 1.02	4.99 ± 1.43	0.02 ± 0.01	-	-	-
BCM	77.82 ± 4.26	19.55 ± 2.14	-	-	0.89 ± 0.02	0.84 ± 0.02	0.90 ± 0.02
BCM-ZEN	82.36± 3.56	16.38 ± 2.45	-	-	0.35 ± 0.02	0.48 ± 0.02	0.43 ± 0.02
BCM-CEX	83.56± 4.48	15.38 ± 2.56	-	-	0.34 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.34 ± 0.02
BCM-ZEN/CEX	84.32± 3.26	14.55 ± 3.41	-	-	0.42 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.37 ± 0.02

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

El análisis FTIR es crucial para los biocarbones antes y después de la adsorción, ya que permite identificar los grupos funcionales en su estructura química. Antes de la adsorción, revela características como los grupos hidroxilos, carboxilos o fenólicos, esenciales en los procesos de adsorción. Después de la adsorción, se observan cambios en la intensidad o aparición de nuevas bandas, lo que ayuda a entender los mecanismos de adsorción y la capacidad del biocarbón para eliminar contaminantes.

Los grupos funcionales de BC antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX) fueron identificados mediante espectroscopia FTIR. Como se observa en la Fig. 3.5 a), la primera banda en BC, tanto antes como después de la adsorción (pH=7 y 20 °C), se encuentra a 3765 cm^{-1} y se atribuye a las vibraciones de valencia (alargamiento) del enlace O-H en hidroxilos, ácidos y fenoles (Hamissou *et al.*, 2023). Enseguida, aparece una banda a 2027 cm^{-1} , característica de los grupos alquilo (C-H) (Kinney *et al.*, 2012). Además, la banda en 1722 cm^{-1} podría corresponder a la vibración C=O (Jabar *et al.*, 2020), asociada a los ácidos carboxílicos presentes en el material (Poo *et al.*, 2018). De manera similar, la banda en 1500 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos (Younis *et al.*, 2023) presentes en el biocarbón. También, la banda en 1030 cm^{-1} corresponde al estiramiento C–O (Piloni *et al.*, 2021), causado por grupos hemicelulósicos como la quinina y la lactona (Manoharan *et al.*, 2022). Por último, a 870 cm^{-1} se presenta la vibración característica de la calcita (CaCO_3) (He *et al.*, 2022), lo que sugiere la presencia de Ca en el biocarbón, similar a lo reportado por Mona *et al.*, (2024) en un biocarbón obtenido de residuos de trigo y por Pérez-Gómez *et al.*, (2022) en un biocarbón obtenido a partir de cáscara de mandarina.

En la Fig. 3.5 b) se presenta un acercamiento de los espectros en el rango de 1250 a 500 cm^{-1} . Después del proceso de adsorción, se observa que la banda correspondiente a C–O se desplaza de 1030 a 1020 cm^{-1} . Este desplazamiento puede atribuirse a la

adsorción de la molécula de CEX en la superficie, donde puede formar enlaces o interacciones intermoleculares, como puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas o enlaces covalentes. Este proceso altera la energía vibracional de los enlaces en la molécula, lo que se refleja en el desplazamiento de las bandas en el espectro FTIR.

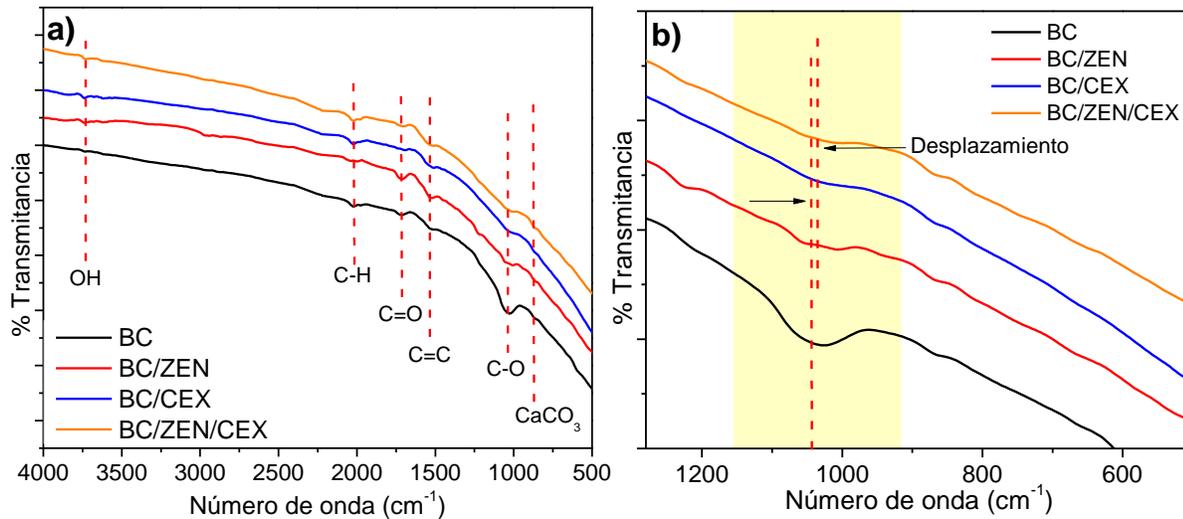


Figura 3.5 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BC y b) acercamiento de los espectros FTIR

Por otra parte, en la Fig. 3.6 a) se presentan las principales bandas de vibración de los grupos funcionales de BCA antes y después de la adsorción (pH=7 y 20 °C) de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX). La banda en 3740 cm⁻¹, observada tanto antes como después de la adsorción, es característica de la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) en ácidos y fenoles (Hamissou *et al.*, 2023). La banda en 2927 cm⁻¹ corresponde a los grupos alquilo (C-H) (Kinney *et al.*, 2012). Además, la banda presente en 1722 cm⁻¹ podría estar relacionada con la vibración de C=O (Jabar *et al.*, 2020) que se debe a los ácidos carboxílicos presentes en el material. De igual forma en 1600 cm⁻¹ se encuentra la vibración de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos (Younis *et al.*, 2023) presentes en BCA. En 1020 cm⁻¹, se observa una banda atribuida

al estiramiento de C–O de los grupos funcionales de ésteres y ácidos carboxílicos (Piloni *et al.*, 2021), característicos de los componentes hemicelulósicos. En 870 cm^{-1} se presenta la vibración característica de la calcita (CaCO_3) (Stoica-Guzun *et al.*, 2012).

Por otro lado, la Fig. 3.6 b) muestra una ampliación de los espectros en un rango de 4000 a 3000 cm^{-1} , donde se observa un cambio significativo en la banda correspondiente al grupo funcional O-H antes y después de la adsorción de ZEN y CEX. La banda inicial, localizada en 3740 cm^{-1} , característica del estiramiento del grupo carbonilo, mostró un desplazamiento hacia 3730 cm^{-1} tras el proceso de adsorción. Este desplazamiento sugiere una interacción entre los contaminantes y los grupos carboxílicos presentes en la superficie del material, posiblemente a través de enlaces de hidrógeno o enlaces covalentes (Murtaza *et al.*, 2022).

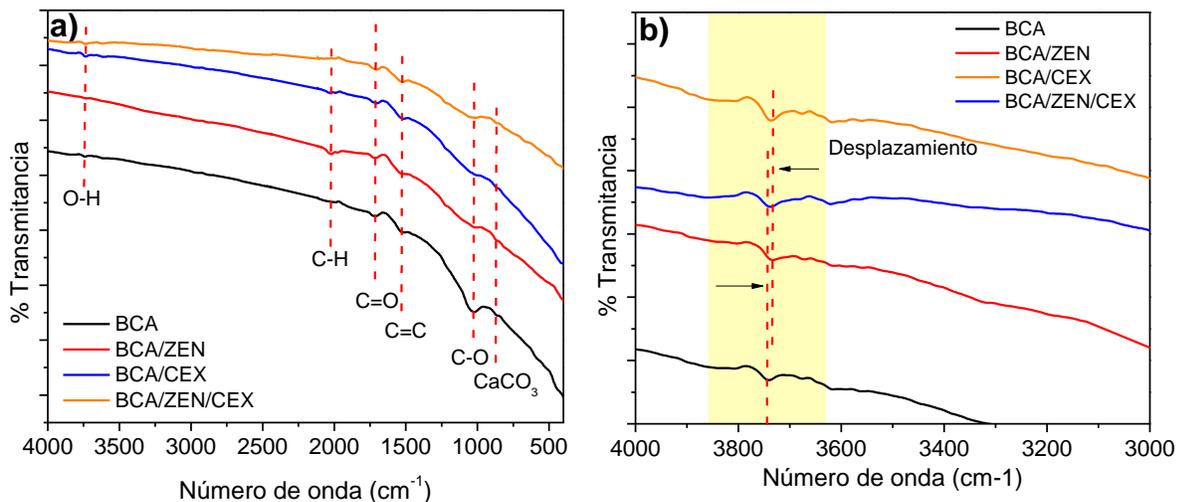


Figura 3.6 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BCA y b) acercamiento de los espectros FTIR

Por otro lado, en la Fig. 3.7 a) se muestran los espectros FTIR de BCM antes y después de la adsorción ($\text{pH}=7$ y $20\text{ }^\circ\text{C}$). La banda en 3500 a 3900 cm^{-1} , observada tanto antes como después de la adsorción, es característica de la vibración de -OH presente en los grupos fenoles (Hamissou *et al.*, 2023), posteriormente $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$ se presenta

una vibración de banda de C=O de los ácidos carboxílicos (Jabar *et al.*, 2020), asimismo, en 1500 cm^{-1} se presenta la vibración de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos (Younis *et al.*, 2023). Por otro lado, en 1037 cm^{-1} se presenta la banda característica de la vibración de C-O de los grupos funcionales de ésteres y ácidos carboxílicos (Piloni *et al.*, 2021) y finalmente en 664 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a los grupos O-Metal en donde el O puede interactuar con Ti, Fe o Eu (Zeng *et al.*, 2023), esto es debido a que, según la literatura, los picos cercanos a 700 cm^{-1} se han atribuido a las bandas de estiramiento Ti-O y al enlace C-O-Ti-O que indican la unión de las partículas de dióxido de titanio al biocarbón (Parvathiraja *et al.*, 2022), al igual que se asocia con vibraciones Fe-O, lo que sugiere que los óxidos de hierro están presentes en el material (Mishra *et al.*, 2023). Por otro lado, en la Fig. 3.7 b), se presenta un acercamiento donde se puede observar que hay un desplazamiento en la vibración de O-Metal, la cual puede atribuirse a que cuando los grupos funcionales de ZEN y CEX (-OH, -COOH o -NH₂) se adhieren a la superficie del adsorbente, estos pueden interactuar con el oxígeno en los enlaces O-Metal (Barquilha & Braga, 2021), lo cual forma enlaces o puentes de hidrógeno que afectan la energía vibracional del enlace oxígeno-metal, desplazando la frecuencia de la banda.

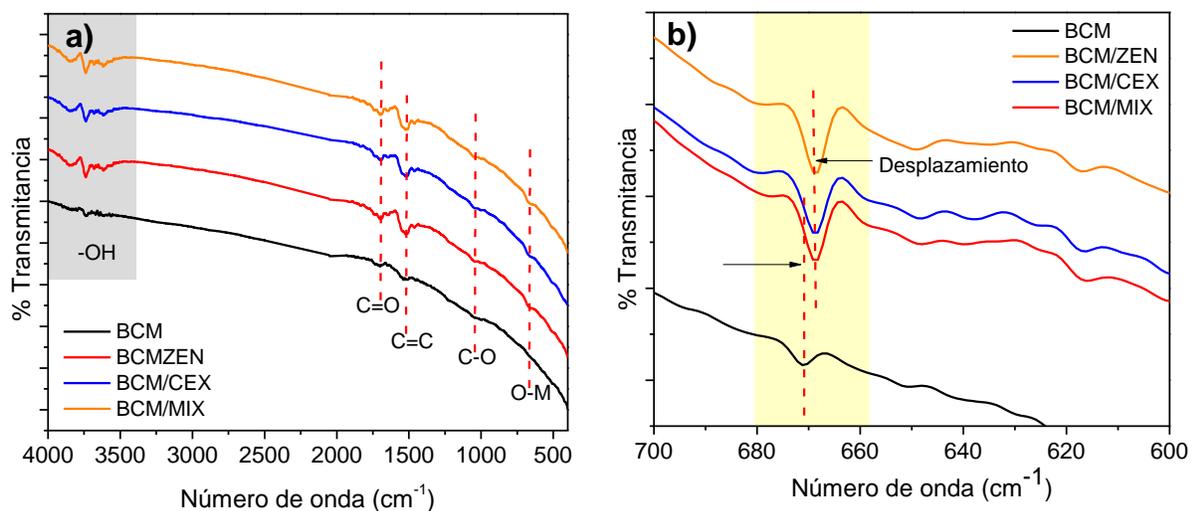


Figura 3.7 a) Espectros FTIR antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y sistema binario (ZEN/CEX) en BCM y b) acercamiento de los espectros FTIR

3.3 Caracterización de la superficie

3.3.1 Área Superficial (BET)

En la Tabla 3.2 se presenta el área específica de los biocarbones. Se observa que el área de BC es mayor que la de BCA, lo que es consistente con lo reportado por Fernando *et al.* (2021), quienes utilizaron HNO_3 para el pretratamiento del biocarbón obtenido de amaranto espinoso (*Lasia spinosa*). En su estudio, obtuvieron un área de $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el biocarbón sin pretratamiento y $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el pretratado. Esto se atribuye a que el HNO_3 reduce la descomposición química de la celulosa y hemicelulosa durante la pirólisis. En este estudio, el área específica obtenida para ambos materiales es mayor en comparación con otros biocarbones reportados en la literatura (Hoinacki *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2022).

Por otro lado, el área de BCM fue de $232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que es superior a algunos biocarbones modificados con óxidos de hierro y lantánidos (Fan *et al.*, 2021a; Yaghini & Faghihian, 2020) y similar a lo reportado por Wang *et al.* (2023) para un biocarbón modificado con óxidos de hierro y lantanos. Este aumento puede atribuirse a la modificación con metales en la superficie, ya que la formación de partículas de óxidos metálicos contribuye a incrementar el área específica.

Asimismo, los materiales presentan características mesoporosas ($>2 \text{ nm}$), según la IUPAC (Córdova *et al.*, 2020). La presencia de mesoporos favorece una mayor difusión de los contaminantes dentro del material, lo que facilita un mayor contacto entre la superficie de los materiales y los contaminantes, optimizando así los procesos de adsorción y fotocatalisis

Tabla 3.2 Área, volumen total y diámetro de poro de BC, BCA y BCM

Biocarbón	A (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	Dp (nm)
BC	55 ± 0.6	0.04 ± 0.02	2 ± 0.6
BCA	14 ± 0.5	0.01 ± 0.01	5 ± 0.3
BCM	232 ± 5	0.15 ± 0.02	2 ± 0.6

3.3.2 Punto Isoeléctrico (PI)

El punto isoeléctrico PI de BC, BCA y BCM, presentado en la Fig. 3.8, se determinó en 7.3, 7.8 y 8.5, respectivamente. El PI es el pH en el cual la superficie del material tiene una carga neta igual a cero, resultado del equilibrio entre la transferencia de iones [H⁺] y [OH⁻]. En estos valores de PI, las cargas del material están equilibradas, situándose en un rango entre 7 y 8, lo cual es característico de algunos biocarbones, como se ha reportado en estudios previos (D'Cruz *et al.*, 2020). Cuando el pH del medio es inferior al PI, la carga superficial del biocarbón es positiva debido a la predominancia de iones [H⁺]. En cambio, cuando el pH es superior al PI, la carga superficial se vuelve negativa debido al exceso de iones [OH⁻]. Este comportamiento es fundamental para aplicaciones de adsorción y fotocátalisis, ya que la carga superficial influye en la interacción del material con diversas especies químicas.

Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por Chen *et al.* (2023) en un compuesto ternario de Fe-Ca-La y por Cheng *et al.* (2023) en un compuesto de Ca-Al-La, lo que valida la confiabilidad de los datos. Además, estos valores de PI son beneficiosos para la adsorción y fotocátalisis de contaminantes como ZEN y CEX, ya que su especiación química varía con el pH del medio, lo que favorece su remoción en diferentes condiciones de pH (Watanabe *et al.*, 2010).

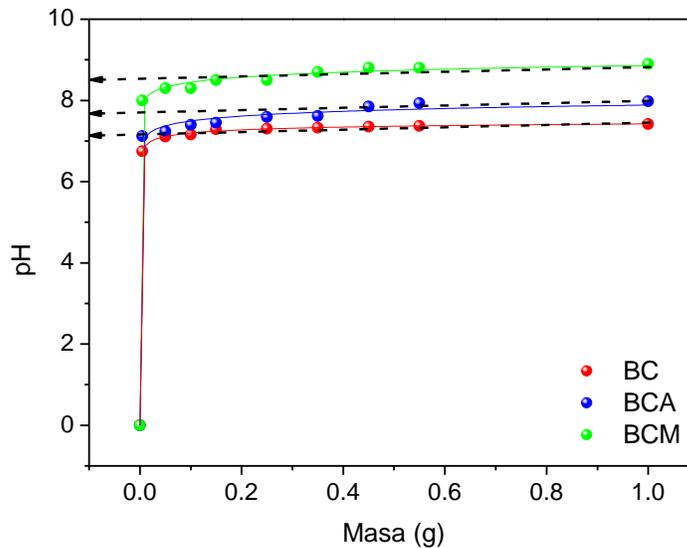


Figura 3.8 Punto isoeléctrico de BC, BCA y BCM

3.3.3 Densidad de sitios de superficie (σ)

En la Fig. 3.9 se presenta el gráfico que muestra la relación entre los moles de OH^- adicionados y los moles neutralizados en BC, BCA, BCM y el blanco de NaClO_4 . A partir de este gráfico, se determinaron los valores C_{A1} y C_{B1} mediante la intersección de la parte lineal de cada recta con el eje de la ordenada (Y). Los valores obtenidos fueron $C_{A1} = 0.00035$ mol para BC, 0.00044 mol para BCA, 0.004 mol para BCM y $C_{B1} = 0.000074$ mol para el blanco.

Estos valores fueron utilizados en la ecuación 2.1 para calcular la densidad de sitios activos en cada material. Los resultados indicaron que BC tiene una densidad de 3 sitios nm^{-2} , BCA presenta 6 sitios nm^{-2} , y BCM alcanza 20 sitios nm^{-2} . Este incremento en la densidad de sitios activos sugiere una mejora significativa en la capacidad de adsorción de los materiales modificados, particularmente en BCM, lo que puede atribuirse a modificaciones en la superficie del biocarbón que aumentan el número de sitios disponibles para la adsorción de iones OH^- .

El blanco de NaClO_4 se utilizó como referencia para corregir posibles efectos externos, asegurando que los cambios observados en los materiales modificados sean resultado de las transformaciones estructurales inducidas por los tratamientos específicos aplicados a BCA y BCM. Estos resultados destacan la efectividad de las modificaciones realizadas en los biocarbones para incrementar su capacidad de adsorción, lo que los hace más eficientes en procesos de remoción de contaminantes en soluciones acuosas.

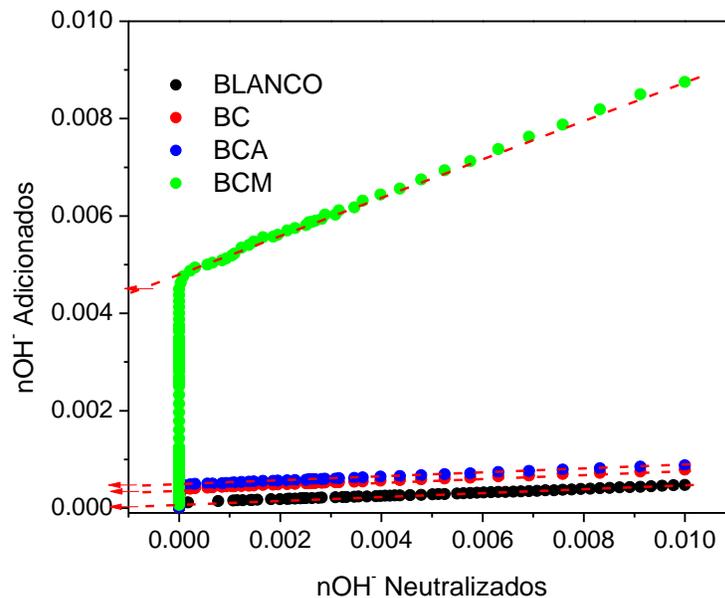


Figura 3.9 Gráfico de la relación de moles agregados y neutralizados $[\text{OH}]^-$ en BC, BCA, BCM y en el blanco

3.3.4 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis XPS se utilizó para investigar la composición química superficial y la estructura electrónica de BC, BCA y BCM antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX). Este análisis permitió proponer los mecanismos de adsorción basados en los cambios observados en los porcentajes atómicos de C1s,



O1s, N1s, Ca2p y elementos traza como Ti, Fe y Eu. En BC (Fig. 3.10 a), se observó un aumento significativo en el porcentaje atómico de C1s con la adsorción de ZEN (Fig. 3.10 b), CEX (Fig. 3.10 c) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.10 d), pasando de 90.61 % a valores que oscilaron entre 92.41 % y 95 %. Esto indica una incorporación de grupos ricos en C en la superficie del material, mientras que el porcentaje de O1s disminuyó, sugiriendo la participación de grupos funcionales oxigenados en las interacciones con los contaminantes.

Para BCA (Fig. 3.10 e), se observaron patrones similares, con un aumento en el porcentaje de C1s y una disminución en O1s con la adsorción, lo que también sugiere la implicación de grupos funcionales de C y O en el proceso de adsorción. El comportamiento de Ca2p se redujo notablemente, especialmente después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.10 f), CEX (Fig. 3.10 g) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.10 h), indicando que los compuestos de Ca en BCA podrían estar involucrados en interacciones químicas con los contaminantes, posiblemente a través de puentes de hidrógeno.

En el caso de BCM (Fig. 3.10 i), además del aumento de C1s, se observó una disminución en O1s y en los elementos traza (Ti, Fe y Eu) después de la adsorción. Esto sugiere que tanto los grupos oxigenados como los óxidos metálicos en BCM participan en interacciones químicas y electrostáticas con los contaminantes. La reducción en los elementos metálicos también implica su posible rol como sitios activos en el proceso de adsorción. En general, el incremento en el contenido de C1s y la disminución de O1s y elementos metálicos tras la adsorción de ZEN (Fig. 3.10 j), CEX (Fig. 3.10 k) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.10 l) resaltan la importancia de los grupos funcionales de C y O, así como de los óxidos metálicos, en el proceso de adsorción. Estos resultados indican que las modificaciones estructurales en BCA y BCM optimizan su capacidad para la adsorción en sistemas multicomponente, lo cual es crucial para aplicaciones de remediación ambiental.

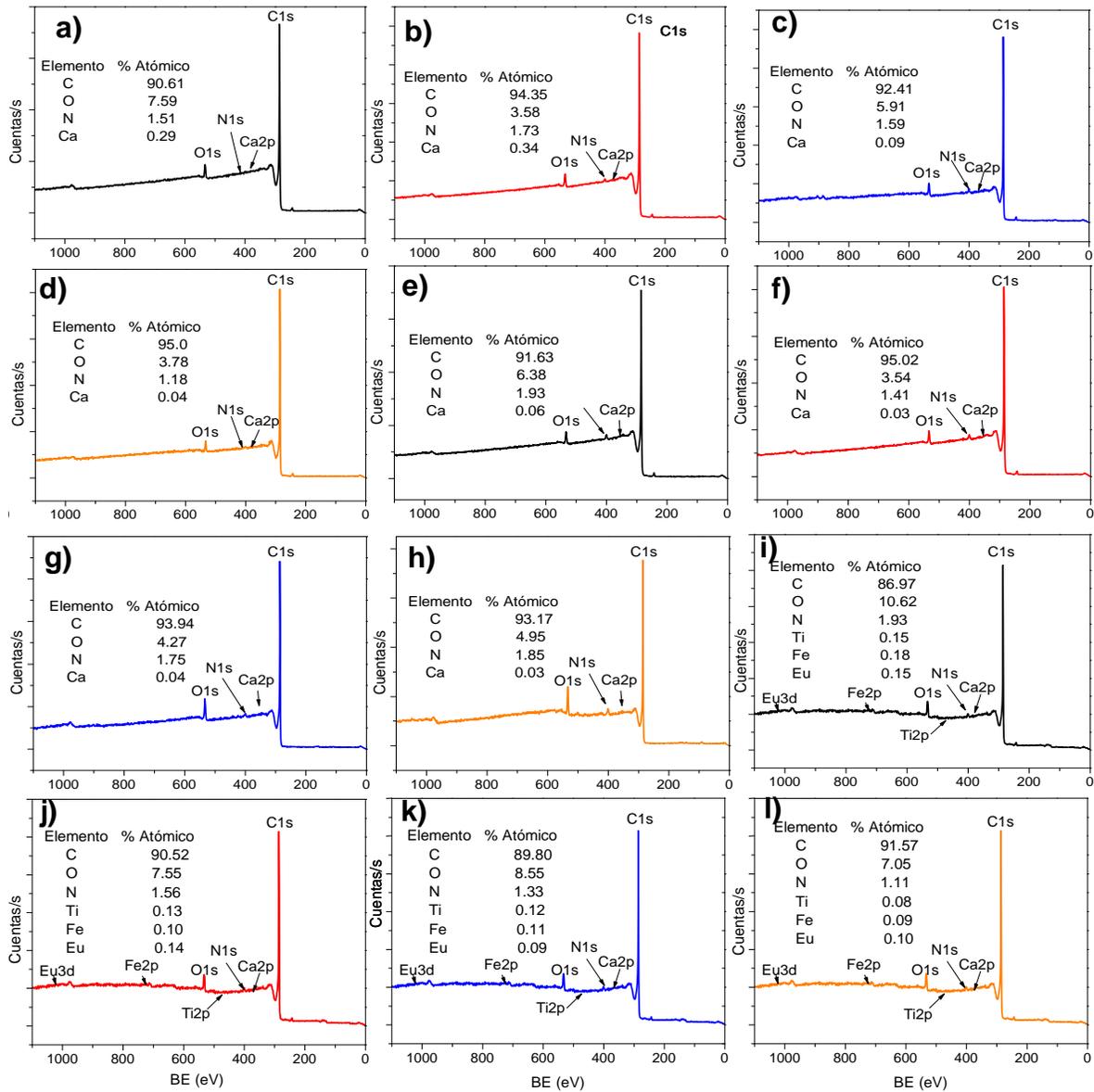


Figura 3.10 Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX

La deconvolución del pico C1s con un FWHM (Anchura a media altura) de 1.1 ± 0.1 eV en los espectros XPS de BC, BCA y BCM, antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y su sistema binario (ZEN/CEX), reveló diversos estados energéticos que reflejan la variedad de grupos funcionales presentes en la superficie de estos materiales.

En las muestras de BC (Fig. 3.11 a), se identificaron cinco estados energéticos ubicados en 284.3 ± 0.3 eV, 284.7 ± 0.3 eV, 285.6 ± 0.3 eV, 286.8 ± 0.3 eV y 288 ± 0.3 eV, correspondientes a los enlaces C-C, C=C, C-N, C-OH y C=O, respectivamente, según la literatura (Yu *et al.*, 2021; Fan *et al.*, 2021; Choi *et al.*, 2019; Peng *et al.*, 2017). Sin embargo, después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.11 b), CEX (Fig. 3.11 c) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.11 d), se observaron cambios significativos en la estructura química superficial, destacando la aparición de un nuevo estado energético a 284 ± 0.3 eV, atribuido a los enlaces C-H (Quan *et al.*, 2022; Iamsaard *et al.*, 2022). Este nuevo estado energético sugiere la formación de interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno entre las moléculas de ZEN y CEX y los grupos funcionales de BC.

En el caso de BCA (Fig. 3.11 e), aunque prevalecen los mismos estados energéticos, los picos correspondientes a C-C y C=C dominan, lo que indica que la superficie del biocarbón activado está compuesta mayormente por estructuras aromáticas y enlaces C-C formados durante el proceso de pirólisis. Después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.14 f), se observó un incremento en los picos de C=O (287.3 eV) y C-N (285.5 eV), mientras que la adsorción de CEX (Fig. 3.11 g) provocó un aumento notable en el estado energético de C-O (286.3 eV). En el sistema binario ZEN/CEX (Fig. 3.11 h), los cambios en los estados energéticos de C=O y C-N sugieren una competencia entre ambos contaminantes por los sitios de adsorción en la superficie del biocarbón (Xue *et al.*, 2024).

Para BCM, antes (Fig. 3.11 i) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.19 j), CEX (Fig. 3.19 k) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.19 l), se identificaron varias bandas correspondientes a diferentes estados de enlace, reflejando la complejidad de la



superficie modificada del material. Los principales grupos detectados incluyen C=C (aromáticos), C-N, C-O y C=O (carboxilos). Los cambios observados en los estados energéticos de C1s indican cómo los grupos funcionales en la superficie de BC, BCA y BCM participan en la adsorción selectiva de ZEN y CEX. Los resultados sugieren que estos materiales poseen una afinidad variable para interactuar con ambos contaminantes, lo que los convierte en candidatos versátiles para la remoción de compuestos orgánicos en medios acuosos.

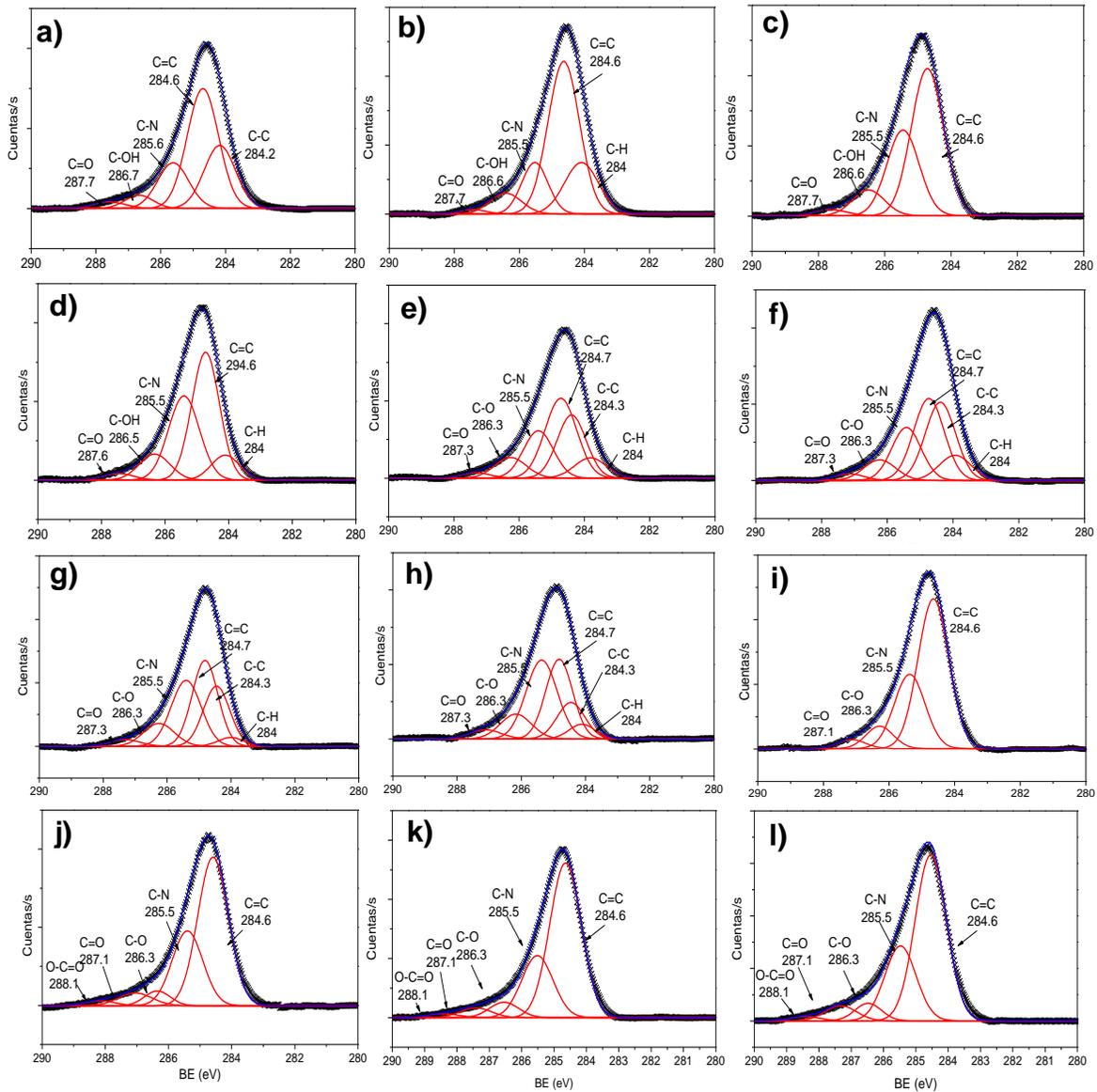


Figura 3.11 Deconvolución de C1 en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX

La Tabla 3.3 presenta un resumen detallado de los estados energéticos de C1s en BC, BCA y BCM, respectivamente, antes y después de la adsorción de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX). Estas tablas destacan los cambios en la composición



superficial de los biocarbones, revelando cómo los grupos funcionales actúan como sitios activos en la adsorción de los contaminantes.

Antes de la adsorción, en BC y BCA, los estados energéticos predominantes fueron C=O y C-OH, indicando una alta densidad de grupos funcionales con oxígeno, típicos en biocarbones preparados a partir de residuos lignocelulósicos. Estos grupos funcionales son conocidos por su capacidad de interactuar con moléculas polares, lo que es ventajoso para la adsorción de compuestos orgánicos. En el caso de BCM, además de estos grupos, se detectaron enlaces C-N, indicando la posible incorporación de nitrógeno en la superficie, lo que aumenta la reactividad del material (Yu *et al.*, 2024).

Tras la adsorción de ZEN, CEX y su sistema binario, se observaron cambios significativos en la composición superficial. En BC y BCA, hubo un incremento en la proporción de los estados C=O y C-OH, sugiriendo que la interacción con ZEN y CEX ocurre principalmente a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas (Marković *et al.*, 2017). Estos resultados son consistentes con estudios previos de Yu *et al.*, (2021) y Fan *et al.*, (2021b) en los que se ha demostrado que los grupos funcionales con oxígeno (C=O y C-OH) en biocarbones mejoran su capacidad de adsorción debido a su afinidad con moléculas polares y la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno (Xian *et al.*, 2024). En BCM, se detectaron nuevos estados energéticos, como O-C=O, atribuibles a interacciones adicionales entre los contaminantes y los grupos funcionales del material, generando una reorganización superficial (Tomczyk *et al.*, 2020).

Estos resultados indican que los grupos C=O y C-OH desempeñan un papel crucial en la adsorción (Suo *et al.*, 2021), mientras que la incorporación de nitrógeno en BCM podría mejorar su eficiencia en la remoción de compuestos polares debido a la formación de enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas. La evidencia sugiere que la modificación de la superficie de los biocarbones enriquece su capacidad de adsorción, optimizando su interacción con una variedad de contaminantes orgánicos

del agua (Zhu *et al.*, 2023). Por lo que, los biocarbonos BC, BCA y BCM muestran una alta afinidad para la adsorción de ZEN y CEX, gracias a la presencia de grupos funcionales clave en su superficie, lo que los convierte en materiales prometedores para la remoción de contaminantes del medio ambiente (He *et al.*, 2022).

Tabla 3.3 Estados energéticos de C1s en BC, BCA y BCM

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BC			BC/ZEN			BC/CEX			BC/ZEN/CEX		
C=O	287.7	1.1	25.5	287.7	1.1	55.3	287.7	1.1	55.5	287.6	1.0	8.9
C-OH	286.7	1.1	48.6	286.6	0.9	15.5	286.6	1.1	32.3	286.5	1.0	44.9
C-N	285.6	1.1	18.3	285.5	1.1	7.5	285.5	1.1	9.7	285.5	1.1	33.2
C=C	284.6	1.0	4.7	284.6	0.9	1.	284.6	1.1	2.3	294.6	1.1	10.2
C-C	284.2	1.1	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-H	-	-	-	284	1.2	20.1	-	-	-	284	1.1	2.5
	BCA			BCA/ZEN			BCA/CEX			BCA/ZEN/CEX		
C=O	287.3	1.0	2.0	287.3	1.1	2.8	287.3	1.0	2.0	287.28	1.4	4.0
C-OH	286.3	1.1	9.0	286.2	1.1	10.2	286.3	1.1	9.0	286.2	1.1	11.1
C-N	285.5	1.0	19.5	285.5	1.0	28.5	285.5	1.0	19.8	285.5	1.1	34.9
C=C	284.7	1.1	35.0	284.8	0.9	31.9	284.7	1.1	35.0	284.8	0.9	30.3
C-C	284.3	1.0	25.3	284.3	0.9	23.0	284.3	1.0	25.3	284.3	1	14.3
C-H	284	1.1	8.8	284	0.9	3.2	284.1	1.1	8.8	284.1	0.9	5.3
	BCM			BCM/ZEN			BCM/CEX			BCM/ZEN/CEX		
O-C=O	288.4	1.0	1.4	288.1	1.1	1.8	288.4	1.1	1.5	288.4	1.0	1.4
C=O	287.3	1.1	5.4	287.1	1.2	5.5	287.4	1.1	4.0	287.3	1.1	5.4
C-O	286.4	0.9	5.4	286.3	0.9	4.8	286.5	1.0	5.8	286.4	0.9	5.4
C-N	285.4	1.1	27.2	285.4	1.1	29.3	285.1	1.1	25.3	285.4	1.1	27.2
C=C	284.5	1.1	60.4	284.5	1.1	58.6	284.6	1.1	63.2	284.5	1.1	60.4

También se analizaron los estados energéticos del O1s en BC antes (Fig. 3.12 a) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.12 b), CEX (Fig. 3.12 c) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.12 d), con un FWHM de 1.4 ± 0.1 eV. La deconvolución de los espectros reveló la presencia de cinco picos principales antes del proceso de adsorción, localizados en 531, 531.8, 532.3, 533.3 y 534.2 eV, que corresponden a los

enlaces O=C, O-Ca, O-C, O-C=O, y -COOH, respectivamente (Suo *et al.*, 2021; Dodevski *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2022).

La superficie del BCA (Fig. 3.12 e) está enriquecida con diversos grupos funcionales de oxígeno, como carbonilos, éteres, carboxilos y carbonatos, que son clave para su reactividad y capacidad de adsorción, similar a lo reportado en BC. Los picos C=O y O-C=O indican la presencia de ésteres e hidroxilos, que aumentan la polaridad superficial y la adsorción de ZEN (Fig. 3.12 f), CEX (Fig. 3.12 g) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.12 h). Los grupos carbonilos y carboxilos, presentes en abundancia, mejoran la adsorción y fotocatalisis (Wu *et al.*, 2020). Además, el pico de CO₃ sugiere la presencia de CaCO₃, posiblemente derivado de impurezas de la biomasa (Xiong *et al.*, 2021; Fang *et al.*, 2018), lo que podría aportar sitios adicionales para la interacción con contaminantes.

Por otro lado, para BCM antes de la adsorción (Fig. 3.12 i), después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.12 j), CEX (Fig. 3.12 k) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.12 l) se identificaron estados energéticos similares, destacando los enlaces O-Metal, O=C, O-C y O-C=O. Los picos asociados a O-Metal reflejan la interacción del oxígeno con elementos metálicos presentes en la superficie del biocarbón, como titanio (Ti), hierro (Fe) y europio (Eu) (Sun *et al.*, 2021). La aparición de estos enlaces O-Metal sugiere que el proceso de modificación del biocarbón enriqueció la superficie con óxidos metálicos (Ti-O, Fe-O y Eu-O), los cuales actúan como sitios activos para la adsorción de contaminantes. Estos óxidos no solo mejoran la afinidad del biocarbón hacia compuestos orgánicos como ZEN y CEX, sino que también potencian la adsorción mediante interacciones químicas, como enlaces de hidrógeno, coordinaciones y fuerzas electrostáticas (Liang *et al.*, 2022).

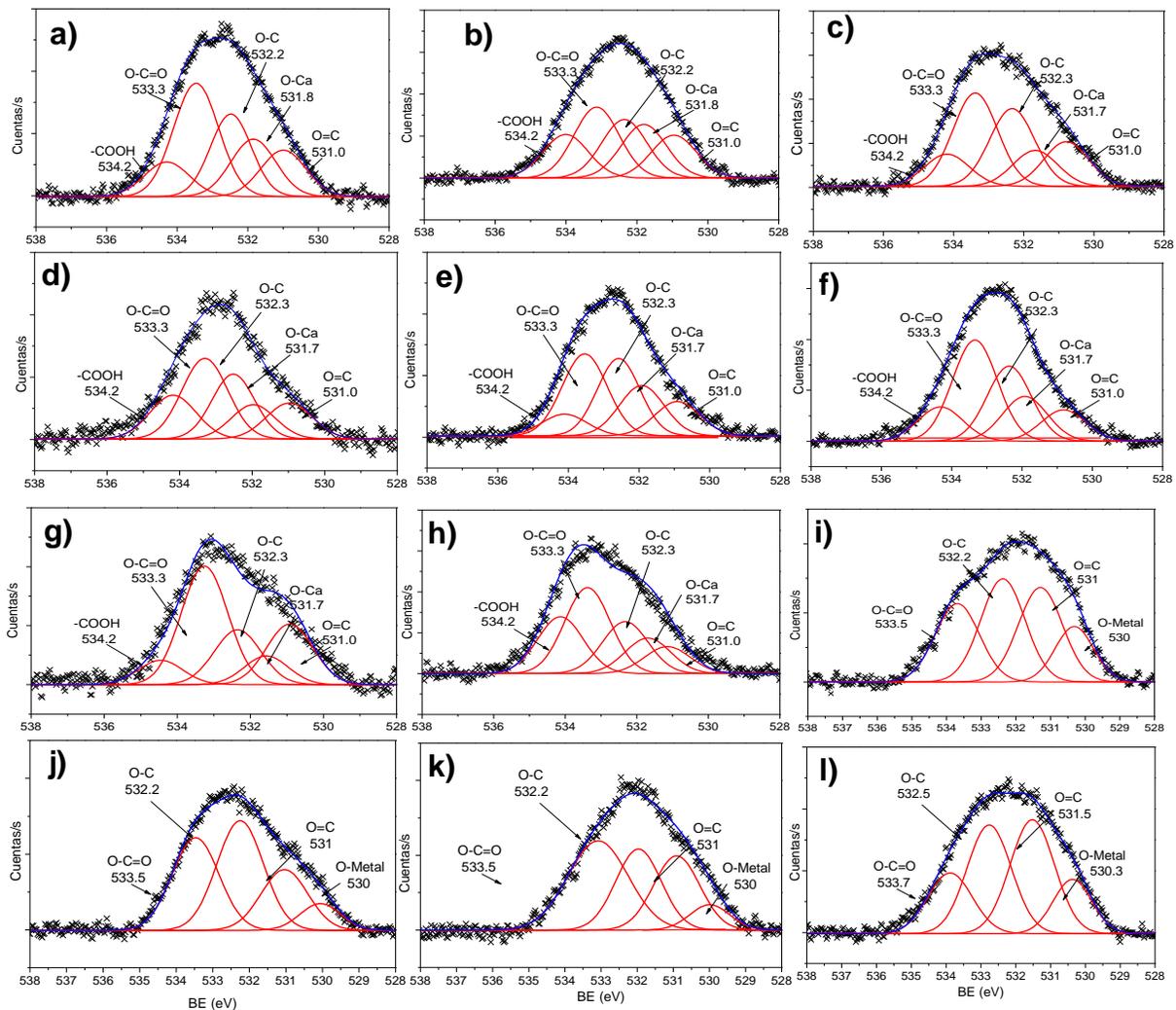


Figura 3.12 Deconvolución de O1s en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX

El análisis del espectro O1s (Tabla 3.4) para los biocarbones BC, BCA y BCM tras la adsorción de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX) revela desplazamientos significativos en los valores de energía de enlace de los estados energéticos asociados a C-O, O-Ca, O=C y O-M. Estos cambios sugieren que los grupos funcionales con oxígeno, como carboxilos (COOH) y éteres (C-O), así como los componentes minerales como CaCO_3 , desempeñan un papel crucial en la adsorción de los



contaminantes (Hu *et al.*, 2024). Los grupos carboxilos y éteres, al poseer pares de electrones no enlazantes, actúan como donadores de electrones (Quan *et al.*, 2022), facilitando la formación de enlaces de hidrógeno y las interacciones electrostáticas con ZEN y CEX.

Además, el CaCO_3 presente en la matriz de BC y BCA podría estar involucrado en la adsorción, actuando como un sitio activo. Este fenómeno indica que, además de los grupos con oxígeno, los componentes minerales en los biocarbones pueden desempeñar un papel sinérgico, mejorando la capacidad de adsorción del material (Pérez-Gómez *et al.*, 2022), así como otros sitios metálicos activos, como O-Ti, O-Fe y O-Eu, contribuyen a la adsorción de acuerdo con lo reportado por Yin *et al.*, (2020), generando un desplazamiento hacia energías de enlace más altas debido a la mayor polarización electrónica. La modificación en las energías de enlace es indicativa de cambios en el entorno químico de estos grupos, lo que puede explicarse por la donación de electrones durante la interacción con ZEN (Bekci *et al.*, 2011).

En conjunto, los resultados sugieren que la adsorción en la superficie de los biocarbones no solo implica interacciones físico-químicas superficiales, sino también cambios en el estado electrónico de los grupos funcionales clave. Este proceso sinérgico entre los grupos funcionales con oxígeno y los componentes minerales mejora la eficiencia de adsorción del biocarbón, facilitando la captura efectiva de contaminantes orgánicos y cationes metálicos (Peng *et al.*, 2017).

Tabla 3.4 Estados energéticos de O1s en BC, BCA y BCM

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BC			BC/ZEN			BC/CEX			BC/ZEN/CEX		
-COOH	534.2	1.5	10.5	534.2	1.5	16.1	354.2	1.5	11.3	534.2	1.5	17.3
O-C=O	533.3	1.5	34.7	533.3	1.5	26.3	533.3	1.5	32.8	533.3	1.4	31.7
O-C	532.2	1.3	22.8	532.2	1.4	21.6	532.3	1.5	27.3	532.3	1.3	23.5
O-Ca	531.8	1.5	17.5	531.8	1.5	19.6	531.7	1.5	12.6	531.7	1.4	13.0
O=C	531.0	1.5	14.2	531.0	1.5	15.9	531	1.5	15.7	531	1.5	14.2
	BCA			BCA/ZEN			BCA/CEX			BCA/ZEN/CEX		
-COOH	534.2	1.5	10.5	534.2	1.5	16.1	354.2	1.5	11.3	534.2	1.5	17.3
O-C=O	533.3	1.5	34.7	533.3	1.5	26.3	533.3	1.5	32.8	533.3	1.4	31.7
O-C	532.2	1.3	22.8	532.2	1.4	21.6	532.3	1.5	27.3	532.3	1.3	23.5
O-Ca	531.8	1.5	17.5	531.8	1.5	19.6	531.7	1.5	12.6	531.7	1.4	13.0
O=C	531	1.5	14.2	531	1.5	15.9	531	1.5	15.7	531.0	1.5	14.2
	BCM			BCM/ZEN			BCM/CEX			BCM/ZEN/CEX		
O-C=O	533.6	1.5	24.1	533.4	1.5	32.3	533.1	1.5	39.9	533.8	1.5	18.4
O-C	532.3	1.5	31.8	532.2	1.5	38.3	531.9	1.5	27.2	532.7	1.4	32.8
O=C	531.2	1.5	29.1	531.1	1.5	21.2	531	1.5	25.3	531.5	1.5	34.5
O-M	530.2	1.3	14.8	530	1.3	8.0	530	1.3	7.4	530.1	1.3	14.2

Además, se realizó la deconvolución del espectro N1s en BC antes (Fig. 3.13 a) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.13 b), CEX (Fig. 3.13 c) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.13 d) con un FWHM de 1.4 ± 0.1 eV. En este análisis, se identificaron dos estados energéticos principales localizados en 398.8 eV (N-C) y 400 eV (N=C) antes y después de la adsorción, que se asocian con el nitrógeno piridínico (Guo *et al.*, 2016) y el nitrógeno pirrólico (Maldonado *et al.*, 2006), respectivamente (Lawrie *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2014).

Estos grupos nitrogenados son características comunes de los biocarbones, particularmente aquellos que han sido sometidos a procesos de activación térmica, y están implicados en la mejora de la capacidad de adsorción debido a su naturaleza polar y su habilidad para interactuar con compuestos orgánicos. Por otro lado, en BCA

(Fig. 3.13 e), se presenta un nuevo estado energético atribuido a NH_2 lo que puede indicar fuertes interacciones entre ZEN (Fig. 3.13 f), CEX (Fig. 3.13 g) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.13 h).

Mientras que, para BCM se identificaron los mismos estados energéticos. La presencia de N-piridínico en el BCM (Fig. 3.13 i) sugiere que el biocarbón modificado tiene sitios activos capaces de adsorber ZEN (Fig. 3.13 j), CEX (Fig. 3.13 k) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.13 l). El estado $\text{N}=\text{C}$ está asociado con el nitrógeno pirrólico, en el cual el nitrógeno está unido a un carbono en una estructura cíclica de tipo pirrólico (Jiao *et al.*, 2021). Los grupos N-pirrólicos en el BCM son potenciales sitios para la adsorción de metales pesados o contaminantes que pueden formar complejos de coordinación con el nitrógeno. Estos hallazgos subrayan la importancia de los grupos nitrogenados en la mejora de la funcionalidad de los biocarbones como adsorbentes, destacando su potencial aplicación en la remoción de contaminantes en el tratamiento de aguas y otros medios ambientales (Liu *et al.*, 2024).

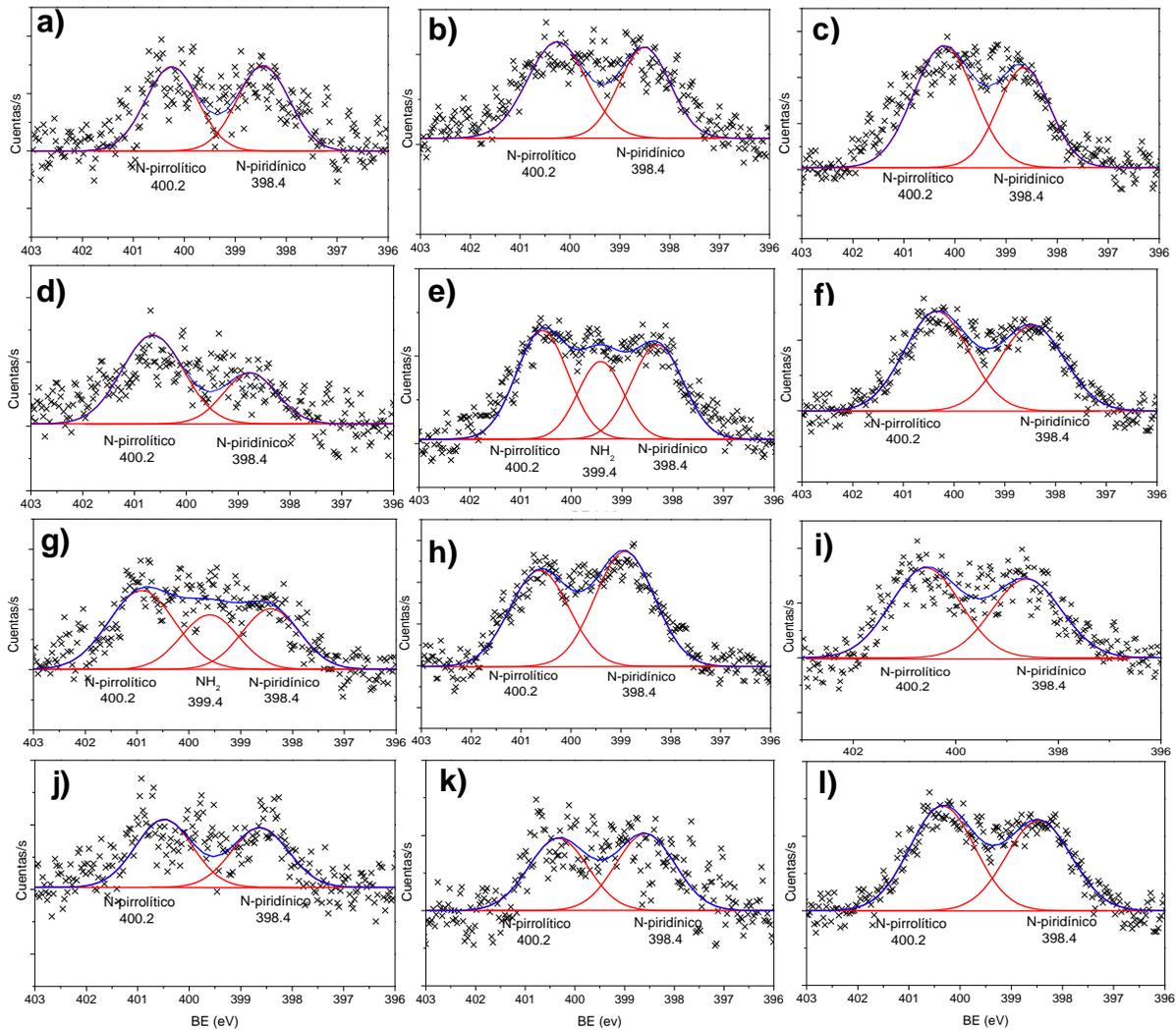


Figura 3.13 Deconvolución de N1s en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX

En el caso de los estados energéticos de N1s (Tabla 3.5), no se observaron cambios significativos en las energías de enlace tras la adsorción de ZEN, lo que sugiere que los grupos nitrogenados presentes en la superficie de BC no participaron de manera activa en la interacción con ZEN. Esto indica que los grupos funcionales nitrogenados

no son los sitios preferenciales para la adsorción de esta molécula en particular (Yoon *et al.*, 2025).

Sin embargo, tras la adsorción de CEX y del sistema binario ZEN/CEX, se detectó un aumento en el área de participación del estado energético correspondiente al nitrógeno pirrólico. Este incremento en el área sugiere que, a diferencia de ZEN, la molécula de CEX y el sistema binario tienen una mayor afinidad por los grupos pirrólicos (N-pirrolíticos) presentes en la superficie del biocarbón (Jin *et al.*, 2025). El N-pirrólico, al tener un par de electrones no enlazantes disponibles, puede actuar como un donador de electrones o establecer interacciones de enlace de hidrógeno (Zhang *et al.*, 2024a) con los grupos funcionales presentes en la cefalexina, facilitando su adsorción. Esto podría explicarse por la estructura molecular de CEX, que presenta varios sitios polares y grupos funcionales (como amidas y carboxilos) que pueden interactuar con los grupos nitrogenados de la superficie del adsorbente. Asimismo, el aumento en la participación de N-pirrolítico en el sistema binario (ZEN/CEX) indica que, en presencia de ambos contaminantes, se produce una competencia por los sitios de adsorción en la superficie del biocarbón, donde CEX parece tener una mayor afinidad por los grupos pirrólicos en comparación con ZEN. Esto resalta la importancia de los grupos nitrogenados en la adsorción selectiva de ciertos contaminantes, lo que podría ser útil para diseñar materiales adsorbentes más eficientes en la remoción simultánea de distintos compuestos en medios acuosos (Zhao *et al.*, 2024).

En conjunto, estos resultados sugieren que, aunque los grupos N-piridínicos y N-pirrolíticos no son relevantes para la adsorción de ZEN, sí desempeñan un papel importante en la adsorción de CEX y mezclas de contaminantes. Por lo tanto, los biocarbones con un mayor contenido de nitrógeno pirrolítico podrían ser especialmente efectivos en la remoción de antibióticos y compuestos con estructuras similares en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 3.5 Estados energéticos de N1s en BC, BCA y BCM

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BC			BC/ZEN			BC/CEX			BC/ZEN/CEX		
N-Pirrol	400.5	1.6	53.3	400.3	1.4	48.4	400.4	1.3	53.2	400.3	1.4	48.4
N-Piridina	398.6	1.6	46.6	398.5	1.5	51.5	398.6	1.3	46.7	398.5	1.5	51.5
	BCA			BCA/ZEN			BCA/CEX			BCA/ZEN/CEX		
N-Pirrol	400.2	1.2	49.6	400.2	1.4	55.3	400.2	1.4	58.7	400.3	1.4	67.0
N-Piridina	398.4	1.2	50.3	398.5	1.2	44.6	398.5	1.2	41.2	398.5	1.2	32.9
NH ₂	399.6	1.4	30.0									
	BCM			BCM/ZEN			BCM/CEX			BCM/ZEN/CEX		
N-Pirrol	400.5	1.6	53.3	400.3	1.4	48.4	400.4	1.3	53.2	400.3	1.4	48.4
N-Piridina	398.6	1.6	46.6	398.5	1.5	51.5	398.6	1.3	46.7	398.5	1.5	51.5

Por otro lado, se analizaron los estados energéticos del Ca2p en la muestra de BC antes del proceso de adsorción (Fig. 3.14 a) y después del proceso de adsorción de ZEN (Fig. 3.12 b), CEX (Fig. 3.12 b) y el sistema binario (Fig. 3.14 d), con un FWHM de 1.8 ± 0.1 eV. La deconvolución del espectro reveló la presencia de dos picos principales correspondientes a las transiciones de Ca2p 3/2 y Ca2p 1/2, lo cual es característico del carbonato de calcio (CaCO₃) y otros compuestos de Ca presentes en el biocarbón (Yang *et al.*, 2024; Xiong *et al.*, 2021).

La identificación de Ca2p en BCA (Fig. 3.14 e) antes y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.14 f), CEX (Fig. 3.14 g) y el sistema binario (Fig. 3.14 h) sugiere que durante el proceso de pirólisis se preservaron minerales inorgánicos provenientes de la biomasa original, particularmente en forma de CO₃ (Hoinacki *et al.*, 2022). Estos compuestos pueden influir en las propiedades de adsorción del biocarbón, ya que los carbonatos de calcio no solo mejoran la estabilidad estructural del material, sino que también pueden proporcionar sitios activos adicionales para la adsorción de contaminantes a través de interacciones electrostáticas.

El análisis previo al proceso de adsorción establece una línea base para comparar cómo los estados de Ca2p pueden cambiar tras la interacción con contaminantes como ZEN y CEX, permitiendo evaluar la posible participación de los minerales de calcio en la adsorción. Esto proporciona información adicional sobre los mecanismos de adsorción y cómo la composición inorgánica del biocarbón contribuye a su eficacia como adsorbente en aplicaciones ambientales (Krasucka *et al.*, 2021).

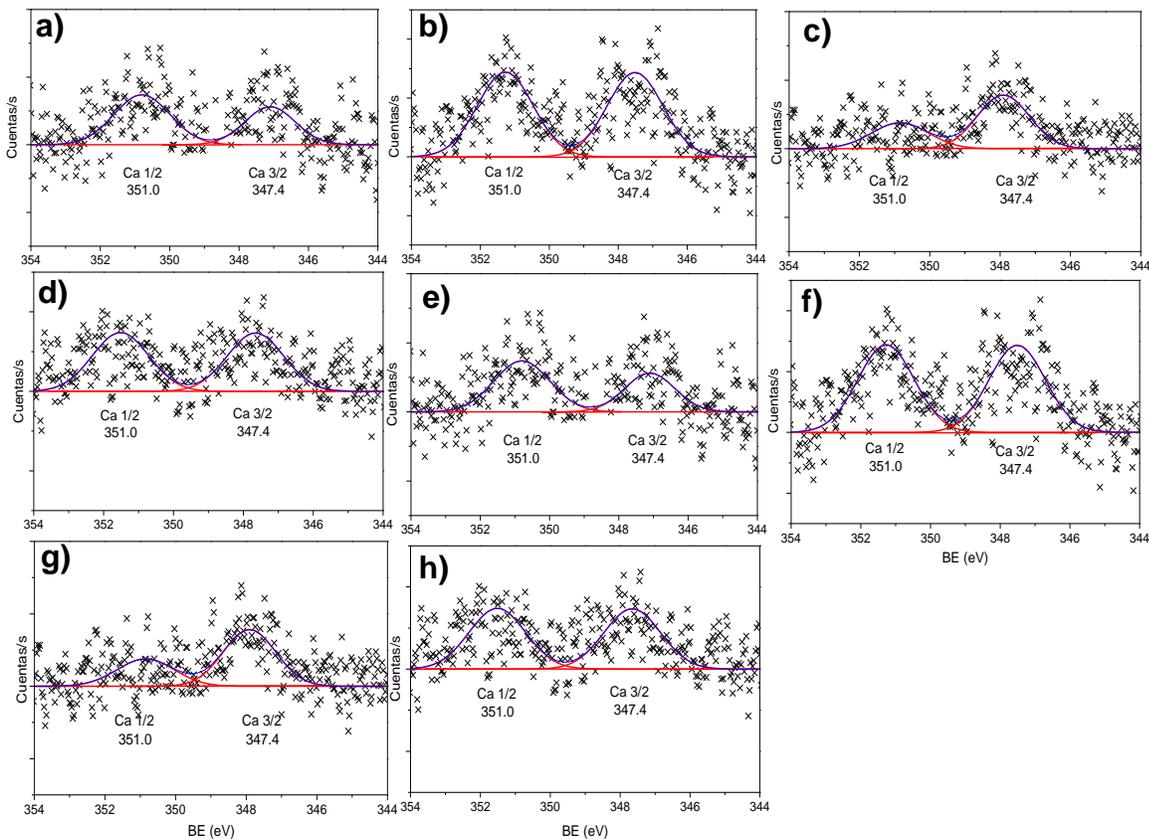


Figura 3.14 Deconvolución de Ca2p en Survey de a) BC, b) BC/ZEN, c) BC/CEX, d) BC/ZEN/CEX, e) BCA, f) BCA/ZEN, g) BCA/CEX, h) BC/ZEN/CEX, i) BCM, j) BCM/ZEN, k) BCM/CEX, l) BC/ZEN/CEX

Sin embargo, en la Tabla 3.6 se muestra que después de la adsorción, se observó un cambio significativo en el área de participación del estado energético correspondiente

a Ca2p 1/2, el cual mostró una disminución en su área relativa. Esta reducción en el área sugiere que el carbonato de calcio en la superficie del biocarbón estuvo involucrado en la interacción con los contaminantes, posiblemente a través de procesos de interacciones electrostáticas con grupos funcionales de las moléculas adsorbidas (He *et al.*, 2022; Fang *et al.*, 2018).

La disminución en el área de participación del Ca2p 1/2 indica que parte del CaCO₃ podría haber reaccionado o interactuado con los contaminantes, lo que resultó en un cambio en su entorno químico. Esto sugiere que el calcio en la forma de carbonatos no solo actúa como un soporte estructural, sino que también puede participar activamente en la adsorción al establecer interacciones con especies orgánicas presentes en la solución, particularmente con compuestos ácidos o que contienen grupos funcionales que pueden unirse al calcio (Zhu *et al.*, 2023). Estos cambios en los estados energéticos son indicativos de que los minerales inorgánicos, como el CaCO₃ presente en los biocarbonos, desempeñan un papel importante en la mejora de la capacidad de adsorción de contaminantes (Pei *et al.*, 2023). Además, la disminución observada en el área de Ca2p 1/2 tras la adsorción sugiere una posible interacción, lo que refuerza la efectividad del biocarbón como un adsorbente multifuncional en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 3.6 Estados energéticos de Ca2p en BC y BCA

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BC			BC/ZEN			BC/CEX			BC/ZEN/CEX		
Ca 1/2	350.7	1.9	59.5	351.0	1.9	50.1	350.8	1.9	34.5	351.5	1.9	50.1
Ca 3/2	347.1	1.7	40.4	347.3	1.9	48.8	347.4	1.7	65.4	347.3	1.9	49.8
	BCA			BCA/ZEN			BCA/CEX			BCA/ZEN/CEX		
Ca 1/2	351	1.9	59.5	351.1	1.9	50.12	351	1.9	34.5	351.1	1.9	50.1
Ca 3/2	347.4	1.7	40.4	347.51	1.9	48.87	347.4	1.74	65.4	347.6	1.9	49.8

En el análisis XPS del Ti2p realizado en BCM, antes (Fig. 3.15 a) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.15 b), CEX (Fig. 3.15 c) y el sistema binario (ZEN/CEX) (Fig. 3.15 d), se observaron picos característicos correspondientes a los estados de oxidación Ti^{4+} y Ti^{3+} , localizados en 464 eV, 460 eV y 458 eV, respectivamente. Estos picos están asociados con la formación de TiO_2 (óxido de titanio) en la superficie del biocarbón modificado (BCM) (Kramar *et al.*, 2024). La coexistencia de estos dos estados de oxidación del titanio indica que la modificación del BCM ha promovido la formación de una fase de óxido, lo cual tiene implicaciones significativas en la mejora de sus propiedades de adsorción y actividad fotocatalítica (Feng *et al.*, 2023).

La presencia simultánea de Ti^{4+} y Ti^{3+} en el espectro XPS confirma que el biocarbón modificado ha sido funcionalizado exitosamente con TiO_2 , lo que mejora sus características como material adsorbente y fotocatalítico. El Ti^{4+} proporciona estabilidad estructural y actúa como un sitio activo para la interacción con contaminantes, mientras que el Ti^{3+} desempeña un papel clave en los procesos redox, favoreciendo tanto la adsorción como la degradación fotocatalítica de contaminantes (Wang *et al.*, 2024). Estos hallazgos destacan el potencial del BCM como un material versátil y eficiente para aplicaciones ambientales, especialmente en la remoción de contaminantes mediante procesos combinados de adsorción y fotocatalisis.

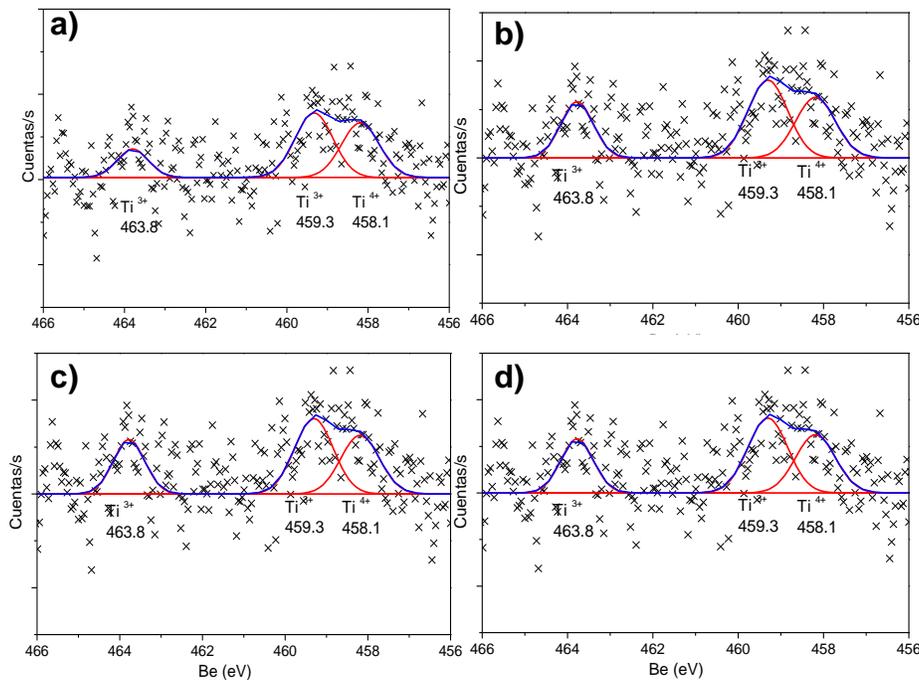


Figura 3.15 Deconvolución de Ti2p en a) BCM, b) BCM/ZEN, c) BCM/CEX y d) BCM/ZEN/CEX

Los cambios en los estados energéticos de Ti^{2+} y Ti^{3+} observados en el XPS tras la adsorción de ZEN y CEX (Tabla 3.7) pueden atribuirse a procesos de transferencia de carga, interacciones químicas y alteraciones en el entorno químico. Estos fenómenos son comunes en sistemas que contienen óxidos de titanio (TiO_2) o especies reducidas de titanio (Ti^{2+} , Ti^{3+}) en la superficie (Castilla-Caballero *et al.*, 2023). Los grupos funcionales oxigenados de ZEN ($C=O$, $O-C=O$) y las posibles especies metálicas de CEX pueden interactuar directamente con los sitios superficiales de Ti^{2+} y Ti^{3+} , debido a la alta afinidad de los cationes de titanio por el oxígeno, resultado de su carácter electrofílico. Estas interacciones provocan una redistribución de la densidad electrónica local alrededor de los átomos de Ti, lo que se traduce en un desplazamiento en la energía de enlace observada en los espectros XPS (Mazierski *et al.*, 2018).

Tabla 3.7 Energía de estados de Ti2p en BC antes y después de la adsorción

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BC			BC/ZEN			BC/CEX			BC/ZEN/CEX		
Ti ³⁺	459.3	1.1	45.3	459.2	1.1	38.2	459.2	0.9	47.2	459.2	0.9	47.2
Ti ³⁺	463.7	0.9	16.3	463.8	1.1	18.3	463.6	0.9	18.3	463.6	0.9	18.3
Ti ⁴⁺	458.1	1.1	38.3	458.3	1.1	42.3	458	1.1	34.2	458	1.1	34.2

El análisis XPS de Fe2p en BCM, presentado en la Fig. 3.16, muestra la presencia de dos picos principales antes (Fig. 3.16 a) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.16 b), CEX (Fig. 3.16 c) y el sistema binario (Fig. 3.16 d). Estos picos, ubicados en 709 eV y 710.3 eV, corresponden a los estados de oxidación Fe²⁺ y Fe³⁺, respectivamente (Liang *et al.*, 2022). Su presencia sugiere la formación de óxidos de hierro o complejos férricos en la superficie del biocarbón modificado (BCM) (Rivera *et al.*, 2020).

La coexistencia de Fe²⁺ y Fe³⁺ en la superficie del BCM evidencia una modificación estructural que favorece la formación de óxidos de hierro, mejorando su capacidad para adsorber y descomponer contaminantes (Lu *et al.*, 2023). El Fe²⁺ actúa como un agente redox, facilitando la degradación de contaminantes mediante transferencia de electrones, mientras que el Fe³⁺ contribuye mediante interacciones electrostáticas con contaminantes cargados o mediante la formación de complejos con especies orgánicas (Wu *et al.*, 2021b).

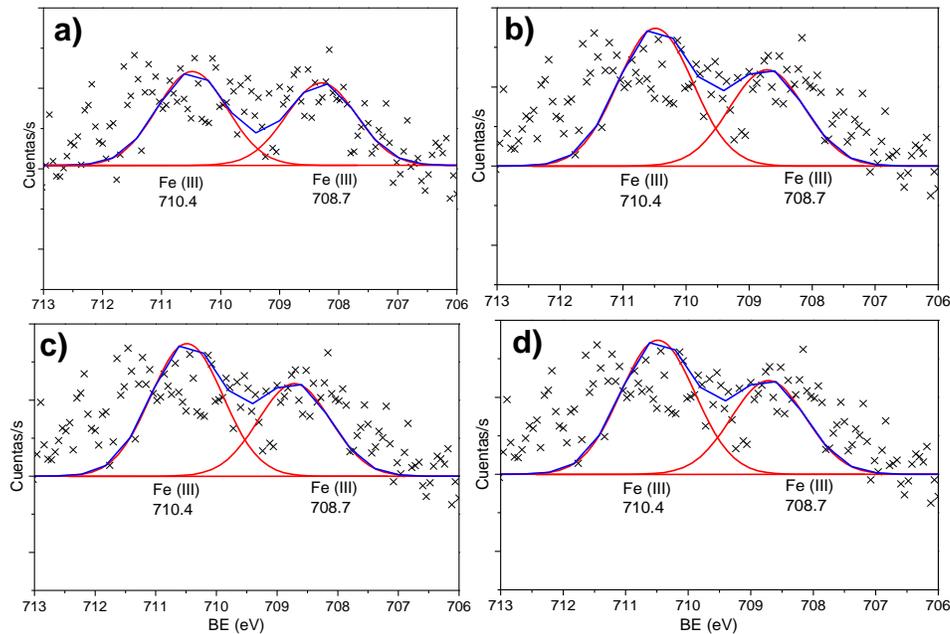


Figura 3.16 Deconvolución de Fe2p en a) BCA antes y después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario

Los cambios observados en los estados energéticos del Fe (Tabla 3.8) en el análisis XPS después de la adsorción de ZEN y CEX se explican por interacciones químicas, transferencia de carga y alteraciones en el entorno químico. Los grupos funcionales presentes en ZEN, como grupos carbonilos, carboxilos o hidroxilos, y las especies metálicas de CEX pueden interactuar directamente con los sitios de Fe^{3+} . Esto incluye: la coordinación de los grupos oxigenados ($\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$) con Fe^{3+} , formando enlaces tipo $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ que alteran el estado electrónico del hierro (Bounab *et al.*, 2021).

Además, la adsorción puede generar cambios en la estructura local alrededor del Fe^{3+} . Cuando los grupos funcionales de ZEN o las especies metálicas de CEX ocupan vacantes de oxígeno, se modifica el entorno de coordinación del Fe^{3+} , afectando sus propiedades electrónicas y químicas (Wang *et al.*, 2021).

Tabla 3.8 Energía de estados de Fe2p en BC antes y después de la adsorción

Energía de estados	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
	BCM			BCM/ZEN			BCM/CEX			BCM/ZEN/CEX		
Fe (III)	710.4	1.4	58.8 7	710.4	1.4	46.7	710.2	1.4	62.3	710.5	1.4	56.2
Fe (III)	708.7	1.4	41.1 2	708.2	1.4	53.2	708.3	1.4	40.0	708.3	1.4	43.1

En el análisis XPS de la región Eu3d del biocarbón modificado (BCM), se examinaron las muestras antes (Fig. 3.17a) y después de la adsorción de ZEN (Fig. 3.17b), CEX (Fig. 3.17c) y del sistema binario ZEN/CEX (Fig. 3.17d). Se identificaron dos picos principales en 1134.8 eV y 1126.2 eV, correspondientes a los estados de oxidación Eu^{3+} (3d 5/2) y Eu^{2+} (3d 5/2), respectivamente. Además, se observaron picos satélite a 1164.1 eV (Eu^{3+} 3d 5/2) y 1155.5 eV (Eu^{2+} 3d 3/2), confirmando la coexistencia de ambos estados de oxidación del europio (Brunckova *et al.*, 2021).

La presencia simultánea de Eu^{2+} y Eu^{3+} en el BCM indica que la superficie del material contiene estados de oxidación mixtos, lo que le otorga propiedades redox significativas y aumenta su capacidad para interactuar con diversos contaminantes (Barsisa *et al.*, 2022). El estado Eu^{3+} proporciona estabilidad estructural y promueve la adsorción de contaminantes, mientras que el Eu^{2+} puede actuar como un agente redox, facilitando reacciones de transferencia de electrones que potencian la degradación de contaminantes orgánicos (Zhang *et al.*, 2003).

Asimismo, la coexistencia de estos estados de oxidación refuerza la funcionalidad del BCM en aplicaciones ambientales, como la adsorción y la fotocatalisis. El europio, conocido por su interacción con la luz y su capacidad para promover reacciones redox, mejora el desempeño del material en la remoción de contaminantes. Estos hallazgos destacan la efectividad y versatilidad del BCM modificado en procesos avanzados de tratamiento y remediación ambiental.

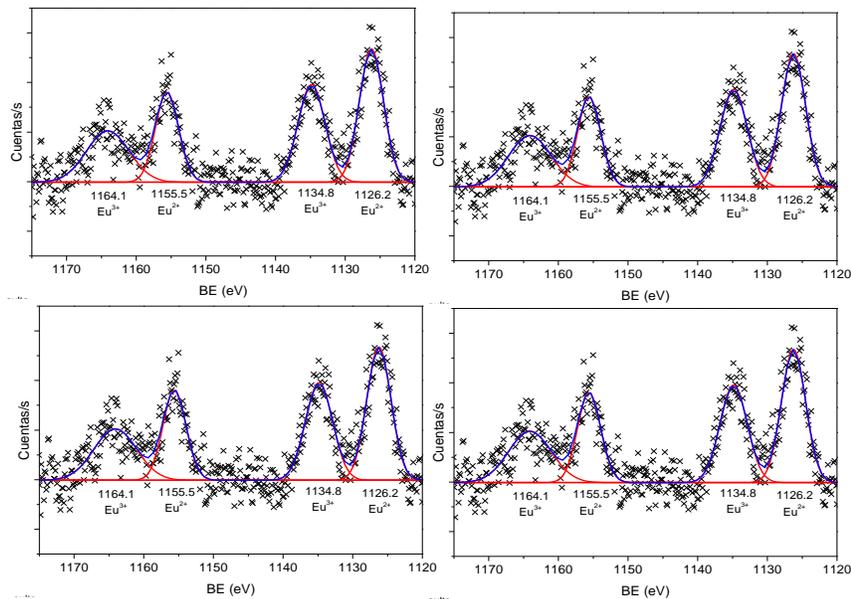


Figura 3.17 Deconvolución de Eu3d en a) BCM antes y después de la adsorción de b) ZEN, c) CEX y d) sistema binario

Los cambios en los estados energéticos de Eu^{3+} y Eu^{2+} observados (Tabla 3.9) después de la adsorción de ZEN y CEX pueden explicarse principalmente por transferencia de carga, interacciones químicas y modificaciones en el estado de oxidación del europio. El europio es un elemento con dos estados de oxidación estables: Eu^{3+} (estado oxidado) y Eu^{2+} (estado reducido), de acuerdo con lo reportado por Fu *et al.*, (2025), los cuales tienen comportamientos distintos de acuerdo con los resultados obtenidos con el XPS. Eu^{3+} y Eu^{2+} pueden interactuar con los grupos funcionales presentes en ZEN (como $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, OH) y con las especies metálicas o complejos de CEX. $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$. El europio, debido a su carácter electrofílico, puede coordinarse fuertemente con los átomos de oxígeno de ZEN, esto fortalece la interacción $\text{Eu}-\text{O}$ y desplaza la energía de enlace hacia valores más altos debido a la polarización electrónica (Hwang *et al.*, 2023). Por otro lado, si CEX introduce especies metálicas, estas pueden competir con Eu^{3+} por los grupos funcionales, modificando el entorno químico del europio.

Tabla 3.9 Energía de estados de Eu3d en BC antes y después de la adsorción

Energía de estados	BCM			BCM/ZEN			BCM/CEX			BCM/ZEN/CEX		
	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área	BE (eV)	FW HM	Área
Eu ³⁺	1164.0	3.8	21.5	1164.0	4.2	21.5	1164.0	3.8	21.5	1164.0	4.2	21.5
Eu ²⁺	1155.5	3.8	20.5	1155.5	3.9	20.5	1155.5	3.8	20.5	1155.5	3.9	20.5
Eu ³⁺	1134.8	4.5	26.0	1134.8	4.8	26.0	1134.8	4.5	26.0	1134.8	4.8	26.0
Eu ²⁺	1126.2	4.1	31.7	1126.2	4.0	31.7	1126.2	4.1	31.7	1126.2	4.0	31.7

3.3.5 Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La actividad fotocatalítica depende de las características de fotoabsorción de los fotocatalizadores, que a su vez están relacionadas principalmente con la estructura de las bandas de energía. La Fig. 3.18 a) muestra las propiedades de absorción de luz de los materiales, (BC, BCA y BCM) donde se puede observar que BCM muestra ligeramente mayor absorción en el rango del espectro UV-Vis, de 360 nm, en comparación con BC y BCA de 320 nm, la ampliación del rango de absorción de BCM favorece al aprovechamiento de la luz, demostrando que el acondicionamiento con Ti, Fe y Eu contribuyen a la mejora de las propiedades fotoeléctricas del compuesto. La capacidad de absorción de luz de BCM aumenta hacia la luz visible tras la introducción de Ti, Fe y Eu.

Según la función de Kubelka-Munk, los valores de separación de bandas (E_g) de las muestras BC, BCA y BCM son de aproximadamente 1.6 (Fig. 3.18 b), 1.8 (Fig. 3.18 c) y 2.1 eV (Fig. 3.18 d), respectivamente, estos resultados de E_g son superiores a los reportados en la literatura por Lazarotto *et al.*, (2020) para un biocarbón/TiO₂ y Ajibade & Nnadozie, (2022) en un biocarbón/Ti/Fe. Un valor de banda prohibida de 1.6 y 1.8 eV en el caso de BC y BCA sugiere que el biocarbón absorbe en una región visible del espectro, lo que puede ser benéfico en aplicaciones donde la luz visible es la fuente de energía, como en la fotocatalisis de contaminantes. Esta banda prohibida de valor



relativamente bajo puede asociarse con la estructura carbonosa del biocarbón, caracterizada por la presencia de defectos y un alto contenido de carbono grafitizado, lo que favorece la movilidad de electrones (Lukong *et al.*, 2024).

La modificación con Ti, Fe y Eu aumenta la banda prohibida a 2.1 eV, lo cual es común en materiales modificados que tienden a aumentar el orden estructural o cambiar los niveles energéticos disponibles para la excitación electrónica (Sun *et al.*, 2021). El incremento en la banda prohibida sugiere una posible modificación en la estructura de bandas, lo cual podría ser atribuido a la formación de enlaces Ti-O, Fe-O, o Eu-O en la superficie del biocarbón. Este aumento en E_g indica que el biocarbón modificado requiere una mayor energía de excitación, por lo que es más selectivo a longitudes de onda de menor energía, lo cual podría favorecer la absorción de luz UV (Guo *et al.*, 2022a). La modificación del biocarbón con Ti, Fe y Eu altera significativamente sus propiedades electrónicas y fotocatalíticas, lo que se refleja en el aumento de la banda prohibida. Estos cambios sugieren que el Ti, Fe y Eu no solo afectan la absorción de luz, sino que también podrían mejorar la eficiencia en aplicaciones de fotocatálisis, aumentando la selectividad del material hacia ciertas longitudes de onda proporcionando mayor control sobre la separación de cargas.

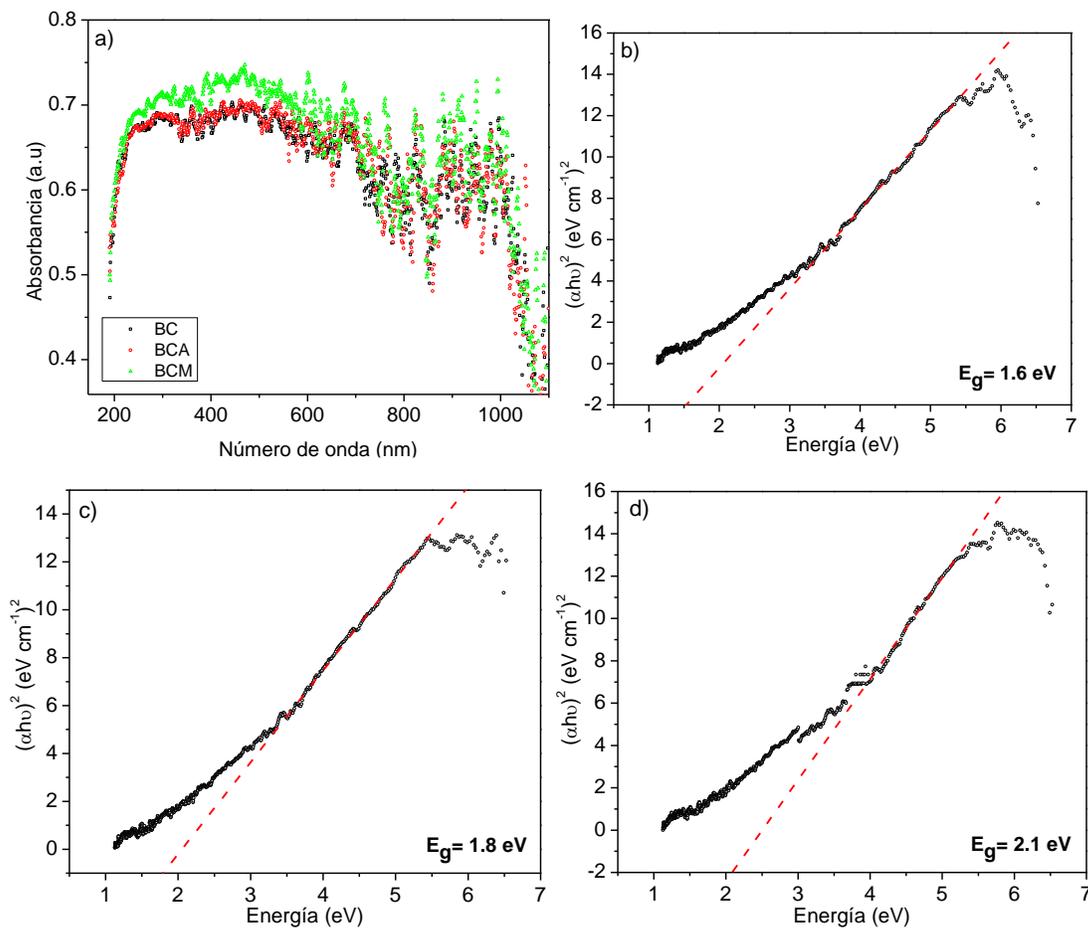


Figura 3.18 a) Espectros de DRS UV-Vis de BC, BCA y BCM, gráfico de representación de Kobelka-Menk para b) BC, c) BCA y d) BCM

3.4 Estudios de adsorción

3.4.1 Cinéticas de adsorción de ZEN

En las Fig. 3.19 se presenta el comportamiento cinético y de ZEN, CEX y el sistema binario (ZEN/CEX) en BC, BCA y BCM a temperaturas de 20, 30 y 40 °C y pH=7. Desde los primeros min de contacto, se observa un aumento rápido en la capacidad de adsorción para los tres materiales, lo cual corresponde a la ocupación inicial de los sitios activos disponibles. Sin embargo, existen diferencias notables en la cinética y la capacidad de adsorción entre los biocarbones.

En la Fig. 3.19 a) se observa que BC alcanza el equilibrio de saturación en aproximadamente 1 h debido a la disponibilidad limitada de sitios activos y una menor afinidad por ZEN. Además, la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo cual sugiere que el proceso es exotérmico (Gao *et al.*, 2020), ya que mayores temperaturas favorecen la desorción. Mientras que para BCA (Fig. 3.19 b), el pre-tratamiento con HNO_3 mejora la eficiencia de adsorción en comparación con BC, lo que se atribuye a la eliminación de impurezas lo que facilita una mayor accesibilidad a los sitios activos (Wang *et al.*, 2023). No obstante, el equilibrio también se alcanza a 1 h, indicando que la cinética del proceso no cambia significativamente. Al igual que en BC, la capacidad disminuye con el incremento de la temperatura, confirmando nuevamente la naturaleza exotérmica del proceso. Finalmente, en la Fig. 3.19 c) se observa que la modificación con Ti, Fe y Eu incrementa notablemente el número de sitios activos (BCM), lo que permite alcanzar el equilibrio de saturación en solo 30 min. Además, la capacidad de adsorción de BCM es considerablemente superior en comparación con BC y BCA, incluso a concentraciones elevadas ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), debido a la mayor afinidad y accesibilidad de los sitios activos en el material modificado. Sin embargo, también se observa una disminución en la capacidad de adsorción con el aumento de temperatura, lo cual reafirma el comportamiento exotérmico del proceso (Ban *et al.*, 2022).

En general, los resultados muestran el comportamiento típico de un proceso de adsorción, donde la capacidad máxima se alcanza una vez que los sitios activos están completamente ocupados (Mishra *et al.*, 2023). Además, la disminución de la capacidad con el aumento de temperatura coincide con estudios previos que reportan que una mayor temperatura favorece la solubilidad y movilidad de contaminantes orgánicos, reduciendo la afinidad del adsorbato con la superficie del adsorbente (Alabbad, 2023).

Por lo que BCM demuestra ser el material más eficiente, tanto en términos de cinética como de capacidad de adsorción, gracias a la incorporación de Ti, Fe y Eu, que mejoran la cantidad y accesibilidad de los sitios activos. Esto posiciona a BCM como

un material prometedor para aplicaciones en remediación ambiental, especialmente para la adsorción de micotoxinas como la zearalenona (ZEN).

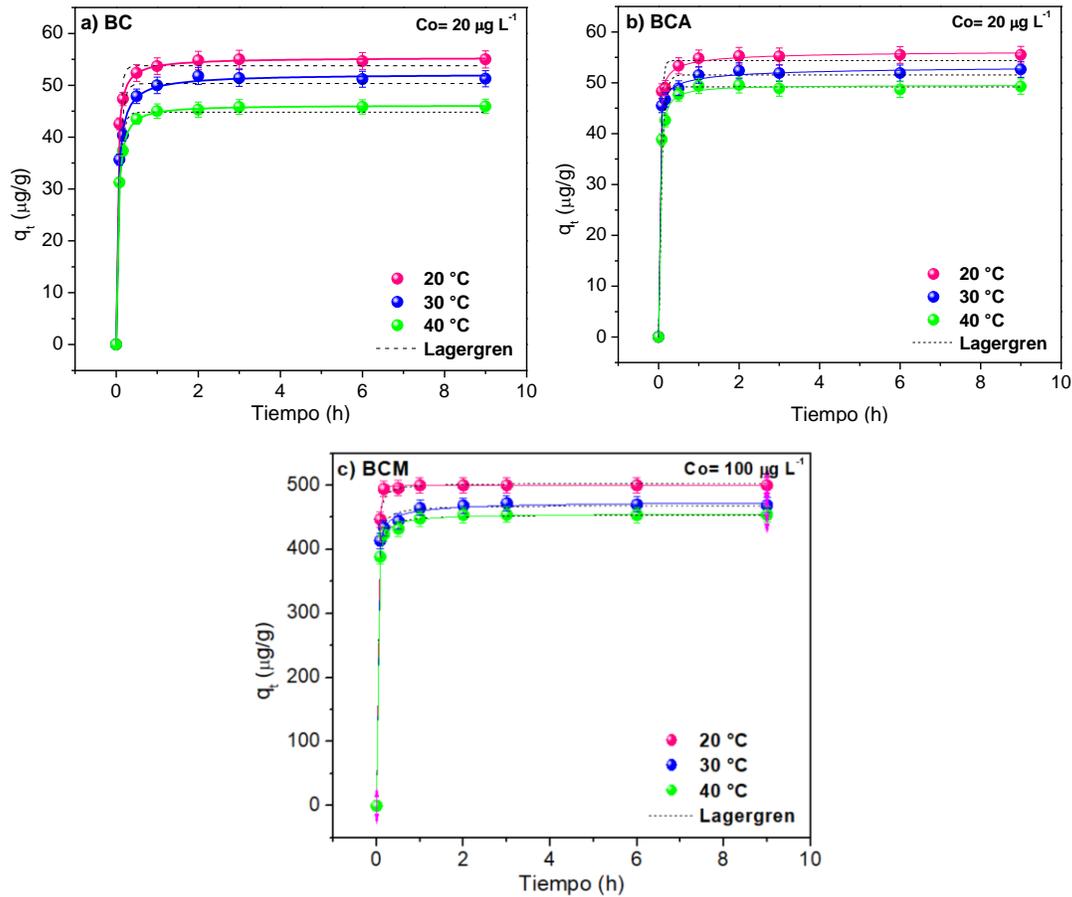


Figura 3.19 Cinéticas de adsorción de ZEN a 20, 30 y 40 °C con a) BC, b) BCA y c) BCM

Los datos experimentales obtenidos en los ensayos de cinética de adsorción fueron analizados mediante la aplicación de varios modelos cinéticos: el modelo de Lagergren (pseudo primer orden), el modelo de Ho y McKay (pseudo segundo orden), el modelo de Elovich y el modelo de difusión intrapartícula.

La Tabla 3.10 presenta los parámetros obtenidos en el ajuste de cada uno de estos modelos, destacando que el modelo de Lagergren (Ec. 1.6) mostró el mejor ajuste para los datos experimentales de los biocarbones BC, BCA y BCM con coeficientes de correlación (R^2) cercanos a 1. Esto sugiere que el proceso de adsorción en estos materiales es predominantemente físico (fisisorción), caracterizado por interacciones superficiales débiles (Zhang *et al.*, 2024a). En cuanto a los valores de capacidad de adsorción en equilibrio (q_t), se observa que disminuyen conforme aumenta la temperatura, lo que indica que el proceso de adsorción es exotérmico.

Para BC, q_t varió entre $53 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ y $46 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que para BCA se obtuvo una capacidad ligeramente mayor, entre $55 \pm 0.3 \text{mg g}^{-1}$ y $52 \pm 0.3 \text{mg g}^{-1}$. Por su parte, BCM mostró una capacidad de adsorción significativamente superior, alcanzando valores de 495, 459 y $454 \pm 0.3 \text{mg g}^{-1}$ a las distintas temperaturas evaluadas (20, 30 y 40 °C), lo que se atribuye a la mayor cantidad de sitios activos y a las interacciones de Van der Waals que actúan entre el adsorbato y los sitios del adsorbente (Abdelwahab *et al.*, 2015). Asimismo, los valores de las constantes de velocidad (k) disminuyen conforme la temperatura se incrementa, lo que confirma que el equilibrio de adsorción se alcanza más rápidamente a 20 °C, evidenciando una mayor eficiencia de adsorción a bajas temperaturas.

La literatura reporta que valores de $k > 1$, como los obtenidos en este estudio, indican una alta capacidad de adsorción, característica de materiales de naturaleza orgánica (Kokate *et al.*, 2022). Además, la constante β , que está relacionada con la cobertura superficial y la energía de activación en procesos de quimisorción, presentó valores de entre 0.37 y $0.82 \text{g } \mu\text{g}^{-1}$, siendo los valores más bajos observados en BC, lo que sugiere que la modificación y el pretratamiento en BCA y BCM aumentan la cobertura superficial. Esto se vincula con una mayor velocidad de adsorción, ya que al disminuir β y aumentar α se promueve una cinética de adsorción más rápida, de acuerdo con lo reportado por Chien & Clayton (1980).



Tabla 3.10 Parámetros cinéticos de BC, BCA y BCM con ZEN

Material		BC			BCA			BCM		
T (°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40
PPO	K_L (min^{-1})	12.64	11.98	10.76	23.19	22.25	22.22	1228.5	1148.8	1110.3
	q_e ($\mu g g^{-1}$)	53.21	50.81	45.71	54.91	52.33	52.34	494.7	459.4	443.6
	R^2	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99
PSO	K ($g \mu g^{-1} min^{-1}$)	5.33E +45	1.89E +45	6.33E +44	3.01E +43	1.32E +42	- 2.76E+ 44	0.23	0.17	0.15
	q_e ($\mu g g^{-1}$)	52.35	48.46	43.95	54.16	51.54	51.56	502.1	469.2	454.3
	R^2	0.862	0.827	0.875	0.97	0.961	0.961	0.98	0.97	0.97
Elovich	A ($\mu g g^{-1} min^{-1}$)	5.28E +09	8.98E +08	5.95E +07	7.74E +18	2.91E +16	2.84E+ 16	4.10E +03	2.70E +02	1.50E +02
	B ($g \mu g^{-1}$)	0.51	0.39	0.37	0.82	0.74	0.74	0.15	0.11	0.11
	R^2	0.961	0.95	0.953	0.971	0.972	0.969	0.98	0.98	0.98
Difusión	K ($\mu g g^{-1} min^{-1/2}$)	1.6	1.57	1.26	1.31	1.31	1.3	11.2	10.6	10.4
	C	42.72	39.22	33.17	45.43	43	40.01	420.9	386.8	373.1
	R^2	0.095	0.111	0.075	0.037	0.051	0.05	0.01	0.02	0.03

3.4.2 Cinéticas de adsorción de CEX

La Fig. 3.20 muestra el comportamiento cinético de la adsorción de cefalexina (CEX) a temperaturas de 20, 30 y 40 °C. Se observa que el proceso de adsorción es rápido en los primeros 5 min y alcanza el equilibrio en aproximadamente 1 h. Este comportamiento es comparable con la adsorción de otros fármacos como la venlafaxina, trazodona y fluoxetina sobre biocarbón derivado de eucalipto, tal como lo reportan Puga *et al.* (2022), lo cual sugiere que los materiales a base de biocarbón tienen una alta afinidad inicial por estos compuestos orgánicos.

El rápido incremento en la adsorción durante los primeros min puede explicarse por la alta velocidad de adsorción de CEX en BC (Fig. 3.20 a), ya que los sitios activos son fácilmente accesibles en las etapas iniciales, favoreciendo la captación del fármaco. Esto es consistente con lo encontrado por Lu & Zhao (2024), quienes observaron un comportamiento similar en la adsorción de ciprofloxacina usando biocarbón derivado de residuos de pino. Sin embargo, se observa un aumento significativo en la capacidad de adsorción de BCA (Fig. 3.20 b), lo cual puede ser atribuido al pre-tratamiento ácido en el material (Chu *et al.*, 2018).

Dado que BCM (Fig. 3.20 c) mostró una capacidad de adsorción superior en comparación con BC y BCA se ajustó la concentración inicial de CEX a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ y la masa inicial del adsorbente a 1 mg para realizar pruebas adicionales. Sin embargo, incluso con este ajuste, la capacidad de adsorción de CEX en BCM se estabilizó después del tiempo de equilibrio. Esto puede atribuirse a una disminución gradual de los sitios activos disponibles en BCM conforme avanza la adsorción, así como a la reducción de la concentración de CEX en solución, lo cual provoca una desaceleración en la tasa de adsorción hasta alcanzar el equilibrio (Li *et al.*, 2023b).

También se observa que la adsorción de CEX disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que indica que el proceso es exotérmico, y que a temperaturas más bajas se favorece la retención de CEX en los biocarbones. Además, cuando las moléculas de CEX penetran en los poros interiores de los biocarbones, existe una

tendencia al bloqueo de estos poros debido a la acumulación de moléculas adsorbidas. Esto reduce la disponibilidad de poros accesibles, limitando gradualmente el ingreso de más moléculas de CEX en la estructura del material y, en última instancia, afecta la capacidad de adsorción total (Sutherland, 2024). Estos hallazgos resaltan el potencial de los biocarbones modificados como BCM en la remoción de fármacos contaminantes, subrayando su eficiencia en aplicaciones de remediación ambiental.

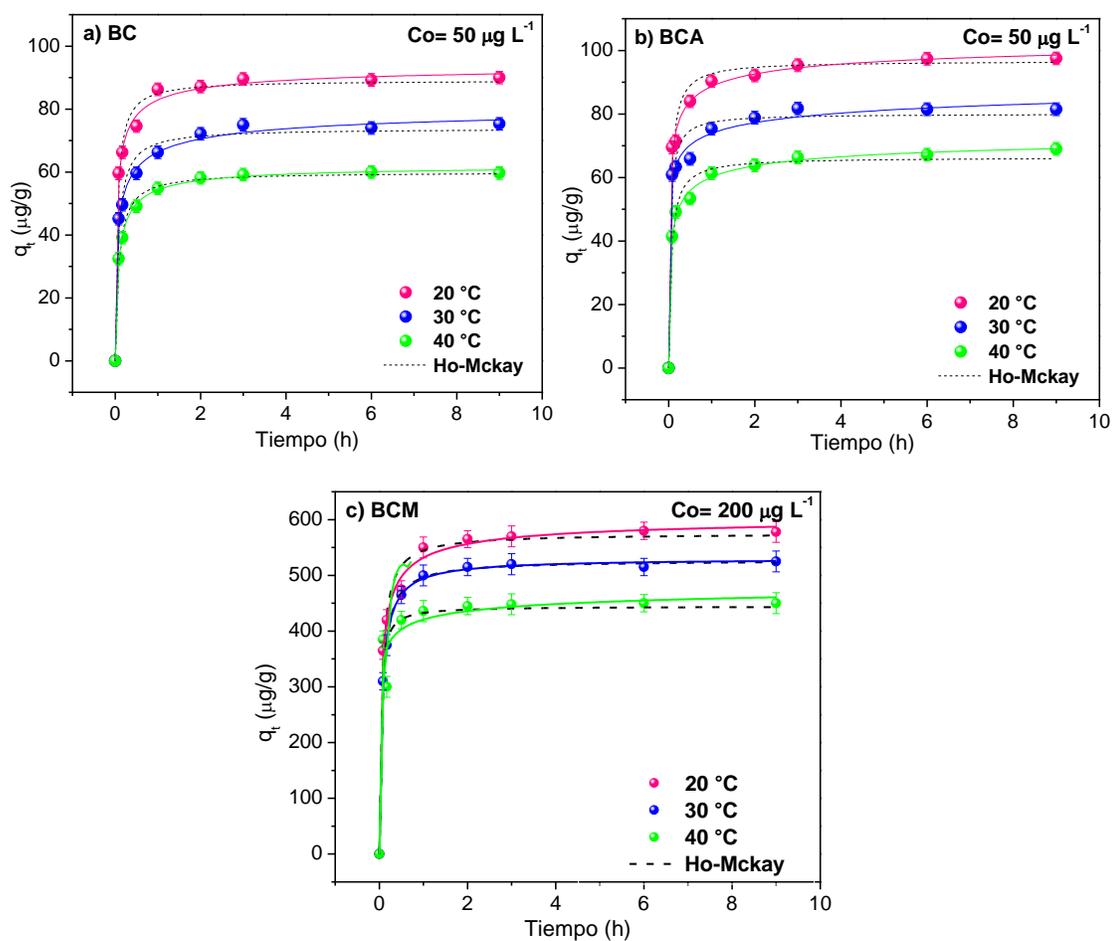


Figura 3.20 Cinéticas de adsorción de CEX a 20, 30 y 40 °C con a) BC, b) BCA y c) BCM

Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de cefalexina (CEX) en BC, BCA y BCM a diferentes temperaturas se ajustaron a varios modelos cinéticos: Lagergren (pseudo primer orden), Ho & McKay (pseudo segundo orden), Elovich y difusión de intrapartícula.

La Tabla 3.11 resume estos resultados, mostrando que las capacidades máximas de adsorción oscilaron entre 83 y $60 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BC, entre 91 y $61 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BCA, y de 575 a $444 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BCM. De acuerdo con los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos, el modelo de Ho & McKay orden fue el que mejor describió el proceso de adsorción de CEX en los tres tipos de biocarbón, con R^2 próximos a la unidad, indicando que la adsorción de CEX se lleva a cabo a través de un proceso químico (quimisorción) donde las interacciones específicas entre el adsorbato y el adsorbente desempeñan un papel fundamental (Zhang *et al.*, 2020). Estos resultados coinciden con lo reportado por Rashtbari *et al.*, (2018) que reporta una capacidad de adsorción similar de CEX al emplear biocarbones derivados de cáscara de granada y con lo reportado por Shirani *et al.*, (2020) utilizando un biocarbón obtenido a partir de porifolio verde, destacando el potencial de los biocarbones para la adsorción de antibióticos.

El modelo de pseudo-segundo orden sugiere que la adsorción de CEX ocurre en dos etapas: una fase inicial rápida, donde las moléculas se adsorben intensamente en la superficie del material debido a la alta disponibilidad de sitios activos y la interacción con grupos funcionales; y una segunda etapa más lenta, donde la difusión dentro de los poros del biocarbón limita la velocidad de adsorción por restricciones estéricas y posibles bloqueos de poros (Doğan *et al.*, 2007). Este comportamiento es común en la adsorción de otros antibióticos sobre biocarbones, como lo han demostrado estudios recientes en la adsorción de ciprofloxacino, tetraciclina y amoxicilina (Mohammed *et al.*, 2020). En estos casos, se observa que el biocarbón modificado tiende a tener mayor capacidad de adsorción debido a su superficie específica y a la presencia de grupos funcionales que aumentan la afinidad por los antibióticos.

Tabla 3.11 Parámetros cinéticos de adsorción para BC, BCA y BCM con CEX

Material		BC			BCA			BCM		
T (°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40
PPO	$K_L (min^{-1})$	1.62E +13	5.38E +09	8.98E +08	1.65E +15	2.10E +10	1.13E +09	1597. 19	1453. 27	267.6 2
	$q_e (\mu g g^{-1})$	83.32	68.33	54.81	91.47	76.84	61.72	512.8	465.6 2	416.7 5
	R^2	0.83	0.74	0.7	0.83	0.85	0.77	0.8	0.78	0.87
PSO	$K (g \mu g^{-1} min^{-1})$	0.2	0.18	0.17	0.22	0.19	0.18	0.03	0.05	0.08
	$q_e (\mu g g^{-1})$	83.32	74.92	60.8	91.48	76.84	61.73	575	527	444.4 8
	R^2	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98
Elovich	$A (\mu g g^{-1} min^{-1})$	4.83E +07	5.03E +05	1.62E +05	2.15E +08	5.15E +07	1.17E +06	5.90E +04	4.14E +04	3.98E +04
	$B (g \mu g^{-1})$	0.2	0.18	0.16	0.22	0.21	0.17	0.09	0.08	0.06
	R^2	0.966	0.973	0.963	0.985	0.988	0.979	0.98	0.98	0.97
Difusión	$K (\mu g g^{-1} min^{-1/2})$	2.82	2.57	2.43	3.41	2.82	2.51	19.26	20.7	20.98
	C	67.05	52.94	42.08	72.55	61.13	48.19	851.1	811.8	790.4
	R^2	0.129	0.221	0.235	0.185	0.171	0.208	0.01	0.01	0.02

3.4.3 Cinéticas de adsorción del sistema binario ZEN-CEX

El estudio cinético de la adsorción permite evaluar tanto la eficiencia como los mecanismos subyacentes en el proceso de adsorción, ya que se espera que los adsorbentes muestren una rápida velocidad de reacción y una alta capacidad de retención. En este estudio, los patrones de adsorción en un sistema binario de zearalenona (ZEN) y cefalexina (CEX) revelaron que el tiempo de contacto es un factor crítico, como lo demuestran los perfiles cinéticos similares para ambos adsorbatos. La Figura 3.21 presenta el comportamiento cinético en el sistema binario (ZEN/CEX) utilizando biocarbón sin modificar (BC), biocarbón pretratado (BCA) y biocarbón modificado (BCM) a temperaturas de 20, 30 y 40 °C.

En el caso de ZEN (Fig. 3.21 a-c-e), se observa una adsorción favorable en los primeros minutos de contacto, alcanzando el equilibrio en aproximadamente 30 min. Las capacidades de adsorción obtenidas a 20 °C fueron de 65, 80 y 245 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BC, BCA y BCM, respectivamente, mientras que a 40 °C disminuyeron a 48, 62 y 220 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este comportamiento sugiere que el proceso es exotérmico, lo cual es consistente con estudios previos como el realizado por Ninwiwek *et al.*, (2019). Por otro lado, para CEX (Fig. 3.21 b-d-f), el equilibrio se alcanzó a las 2 h, con capacidades máximas de adsorción de 80, 88 y 253 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BC, BCA y BCM, respectivamente, a 20 °C. La variación en la velocidad y capacidad de adsorción entre ZEN y CEX refleja la influencia de la competencia por los sitios de adsorción en el sistema binario.

El comportamiento cinético de adsorción en el sistema binario puede dividirse en tres etapas distintas: (1) una fase inicial rápida de adsorción durante los primeros 30 min, en la que una cantidad significativa de ZEN y CEX es adsorbida debido a la alta disponibilidad de sitios activos; (2) una fase de desaceleración en la que la tasa de adsorción disminuye a medida que los sitios superficiales accesibles se ocupan; y (3) una etapa final de equilibrio, que se alcanza aproximadamente en 30 min para ZEN y en 1 h para CEX, en concordancia con otros estudios que analizan la adsorción de contaminantes orgánicos en sistemas binarios (Liang *et al.*, 2012).



Analizar la adsorción en sistemas binarios es crucial para entender la eficiencia y selectividad de los adsorbentes en condiciones más realistas, donde múltiples contaminantes pueden competir por los mismos sitios activos (Mehdi *et al.*, 2024). La adsorción en sistemas binarios permite evaluar la selectividad del biocarbón frente a diferentes contaminantes y su eficiencia en la remoción de moléculas con distintas afinidades, proporcionando información útil para el diseño de sistemas de tratamiento de aguas contaminadas que contienen mezclas de contaminantes. Además, estos estudios permiten ajustar las condiciones de operación para maximizar la adsorción de cada contaminante en sistemas complejos (Boukhelkhal *et al.*, 2019).

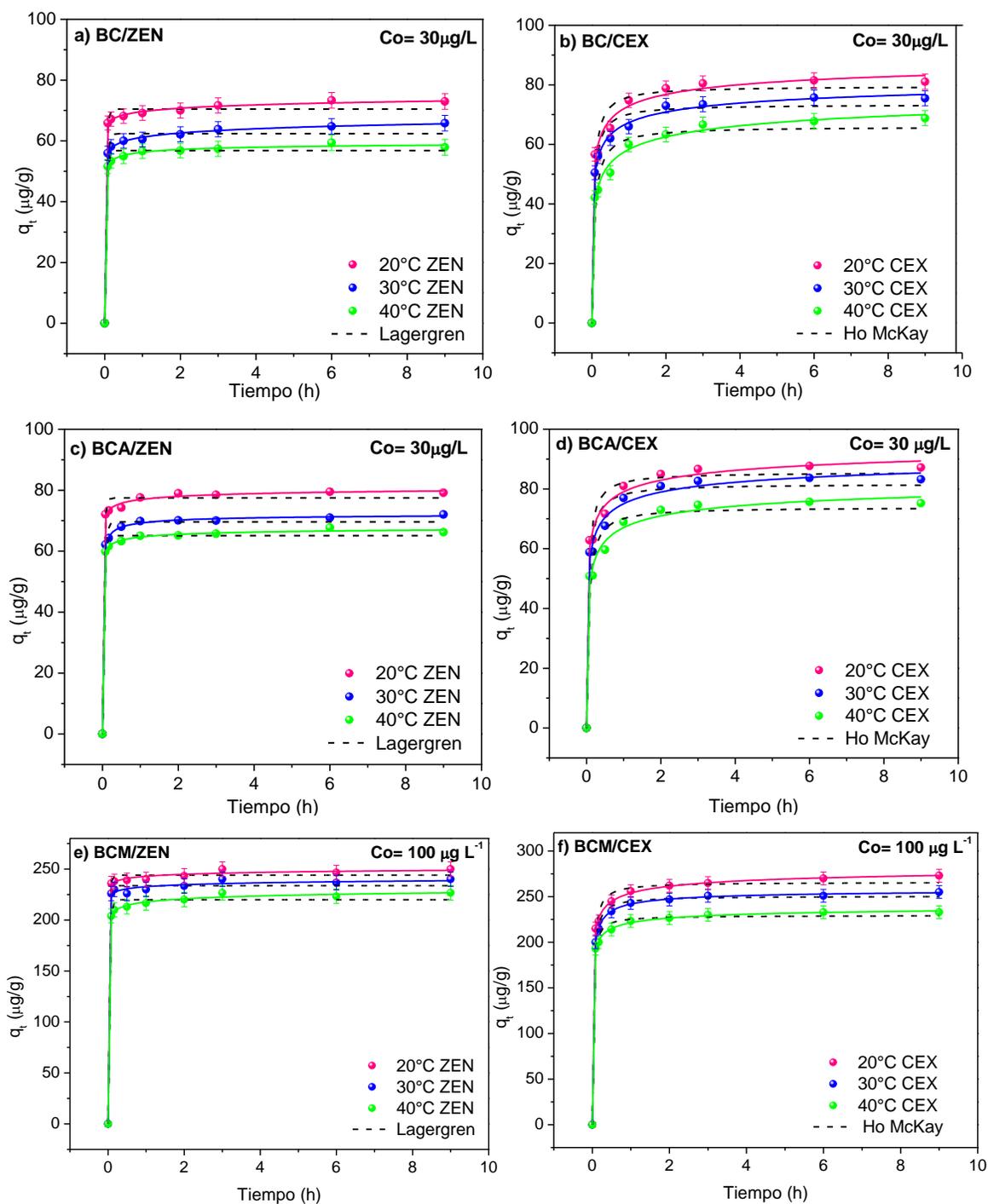


Figura 3.21 Cinéticas de adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM

La Tabla 3.12 presenta los parámetros de los ajustes de los modelos cinéticos, donde el modelo cinético de Lagergren (Ec. 1.4) es el que tiene mejor ajuste a los datos experimentales para la adsorción de ZEN en BC, BCA y BCM, debido a que los coeficientes de correlación (R^2) son cercanos a 1 y que el proceso que predomina en ambos materiales es la fisisorción.

Por otro lado, los valores de q_t hallados para ambos materiales decrecen conforme aumenta la temperatura, para BC oscilan entre $71 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ y $58 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que para BCA son ligeramente mayores en comparación con BC y se encuentran entre $78 \pm 0.3 \text{mg g}^{-1}$ y $66 \pm 0.3 \text{mg g}^{-1}$, asimismo, para BCM se encuentran entre 242 ± 0.3 y $217 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$. Por otro lado, para la adsorción de CEX con los materiales, el mejor ajuste fue para el modelo de pseudo segundo orden, que asume una quimisorción y presenta valores de q_t de 80 a $67 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BC, de 86 a $74 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BCA y de 265 a $229 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ para BCM.

De igual forma, como se puede observar, los valores de las constantes de velocidad (k) disminuyen gradualmente conforme aumenta la temperatura, esto confirma que el equilibrio de adsorción se alcanza más rápido a 20°C . Los valores calculados de k para la adsorción de ZEN fueron mayores en comparación con los de CEX, lo cual asume una disminución de la tasa de adsorción con el tiempo, lo que sugiere una relación directa entre el proceso de adsorción y el número de sitios desocupados disponibles para la adsorción (Wang *et al.*, 2017).

Estos resultados concuerdan con estudios previos sobre la adsorción de sulfametoxazol y lincomicina en un biocarbón (Minaei *et al.*, 2024). En los sistemas binarios, el valor de k para ambos contaminantes (ZEN y CEX) demuestran un aumento significativo, lo que indica una tasa de adsorción más rápida en comparación con el sistema de un solo componente. Esto sugiere que la presencia de CEX en los sistemas binarios mejora el proceso de adsorción de ZEN, lo que significa una mayor afinidad e interacción entre ZEN y los materiales en el sistema multicomponente.

Tabla 3.12 Parámetros cinéticos de adsorción para BC, BCA y BCM en sistema binario.

Material		BC			BCA			BCM		
T (°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40
ZEN										
PPO	$K_L (min^{-1})$	28.28	22.99	21.62	28.3	26.27	23.44	707.8	678.3	638.8
	$q_e (\mu g g^{-1})$	71.93	64.05	58.06	78.63	70.86	66.37	242.87	232.75	217.54
	R^2	0.99	0.98							
PSO	$K (g \mu g^{-1} min^{-1})$	1.27	1.19	1.06	5.26	4.26	3.88	0.99	1.97	0.52
	$q_e (\mu g g^{-1})$	72.65	63.16	57.36	77.96	69.9	65.65	245.57	235.24	222.44
	R^2	0.98	0.97	0.98	0.98	0.96	0.97	0.98	0.98	0.97
Elovich	$A (\mu g g^{-1} min^{-1})$	4.80E+18	6.70E+16	3.40E+13	2.90E+21	6.10E+18	9.50E+16	5.90E+04	4.14E+04	3.98E+04
	$B(g \mu g^{-1})$	0.61	0.5	0.67	0.64	0.55	0.5	0.09	0.08	0.06
	R^2	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
Difusión	$K (\mu g g^{-1} min^{-1/2})$	1.91	1.84	1.56	1.94	1.85	1.71	82.04	78.71	74.26
	C	59.14	51.86	47.48	65.16	58.04	54.64	851.1	811.8	790.4
	R^2	0.06	0.09	0.07	0.04	0.06	0.06	0.02	0	0.02
CEX										
PPO	$K_L (min^{-1})$	11.62	11.57	8.97	9.76	2.6	1.9	752.1	709.9	653.6
	$q_e (\mu g g^{-1})$	78.59	72.37	65.35	81.37	77.37	69.37	251.1	237	219.1
	R^2	0.92	0.92	0.9	0.83	0.82	0.85	0.95	0.96	0.95
PSO	$K (g \mu g^{-1} min^{-1})$	0.28	0.25	19	0.25	0.24	0.22	0.15	0.16	0.23
	$q_e (\mu g g^{-1})$	80.7	74.47	67.64	86.78	82.84	74.98	265.8	250.6	229.3
	R^2	0.99								
Elovich	$A (\mu g g^{-1} min^{-1})$	9.60E+06	3.20E+06	3.30E+05	3.20E+07	1.40E+07	2.73E+06	9.60E+06	3.20E+06	3.20E+07
	$B(g \mu g^{-1})$	0.2	0.2	0.19	0.2	0.2	0.2	0.67	0.34	0.22
	R^2	0.97	0.98	0.97	0.98	0.97	0.97	0.96	0.96	0.95
Difusión	$K (\mu g g^{-1} min^{-1/2})$	2.83	2.79	2.72	2.94	2.87	2.72	1.56	1.94	1.85
	C	59.54	54.21	47.4	64.84	61.4	54.52	851.1	811.8	790.4
	R^2	0.17	0.21	0.24	0.13	0.17	0.19	0.07	0.04	0.06

3.4.4 Isotermas de adsorción de ZEN

La Figura 3.22 proporciona evidencia visual y cuantitativa de la capacidad de los materiales para adsorber ZEN de manera eficiente y constante a diferentes concentraciones. Además, destaca la influencia negativa de temperaturas por encima de los 25 °C en la capacidad de adsorción, lo que debe ser considerado cuidadosamente en aplicaciones prácticas de tratamiento de aguas contaminadas con micotoxinas como ZEN.

En la Fig. 3.22 a) se observa un patrón lineal consistente entre la concentración de ZEN y la cantidad adsorbida en BC. Este patrón lineal sugiere que hay sitios de adsorción accesibles y disponibles en la superficie de ambos materiales a lo largo de todo el rango de concentraciones estudiado (Marković *et al.*, 2017). Esta característica es crucial, ya que indica que los materiales pueden adsorber ZEN de manera efectiva y predecible incluso a concentraciones variables, lo cual es fundamental para aplicaciones prácticas en tratamiento de aguas contaminadas. La linealidad observada puede alinearse con los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, donde la adsorción ocurre en sitios específicos de la superficie del adsorbente (Langmuir, 1918) o en superficies heterogéneas (Freundlich, 1906).

En el caso de BCA (Fig. 3.22 b), se observa un comportamiento similar a BC, donde un aumento en la temperatura provoca una disminución en la capacidad de adsorción en equilibrio. Esto ocurre porque a temperaturas más altas, la energía cinética de las moléculas de ZEN aumenta, dificultando su adsorción en los sitios activos y favoreciendo la desorción de la superficie del adsorbente, lo cual reduce la capacidad de adsorción (Ho & McKay, 1999). Este fenómeno es común en procesos de adsorción y resalta la importancia de considerar la temperatura en el diseño de sistemas de tratamiento eficientes para la remoción de contaminantes como ZEN.

Por otro lado, se observa para BCM (Fig. 3.22 c) que se pierde la linealidad de las isotermas, esto se atribuye a que se utilizaron concentraciones mayores a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de acuerdo con Marković *et al.*, (2017) a medida que la concentración del adsorbato

aumenta, los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente comienzan a saturarse. Esto provoca que la adsorción adicional se reduzca progresivamente, desviándose de una relación lineal. La capacidad de los materiales para mantener una adsorción efectiva a lo largo de un rango de concentraciones y su respuesta a variaciones de temperatura tiene implicaciones prácticas significativas. En el tratamiento de aguas residuales, es crucial entender cómo las condiciones ambientales, como la temperatura, pueden afectar la eficiencia del adsorbente.

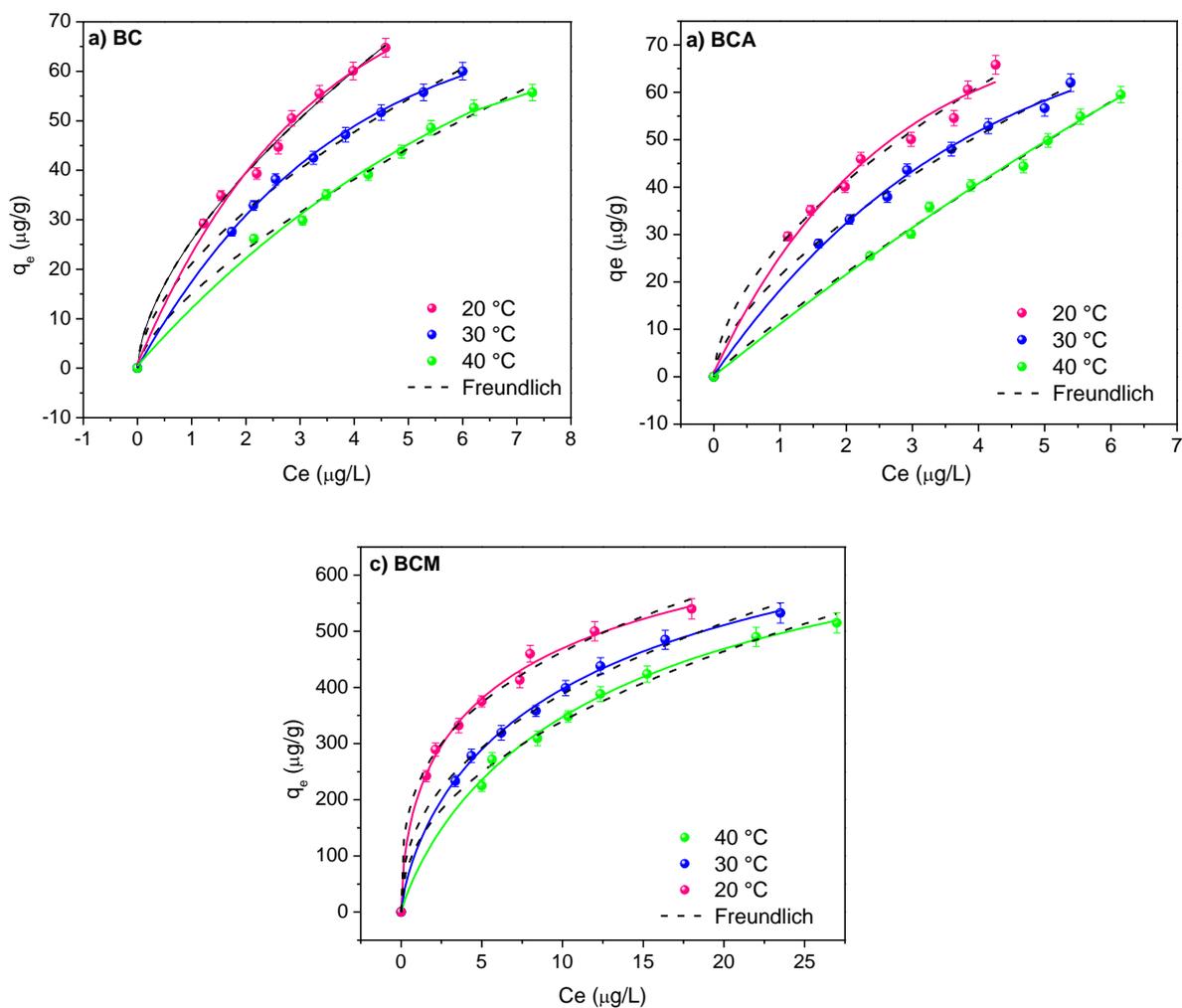


Figura 3.22 Isothermas de adsorción de ZEN en a) BC, b) BCA y c) BCM a 20, 30 y 40 °C

La Tabla 3.13 presenta los resultados de los ajustes matemáticos de las isothermas de adsorción, donde se observa que el modelo de Freundlich ofrece el mejor ajuste para los materiales BC, BCA y BCM, con coeficientes de correlación cercanos a 1. Esto sugiere que el proceso de adsorción ocurre en una superficie heterogénea y que los sitios de unión más fuertes (C=O, C-O, O-Ca, O-Fe, O-Ti, O-Eu) son ocupados primero, mientras que la fuerza de unión disminuye a medida que estos sitios se saturan (Xue *et al.*, 2013). Estos resultados confirman que el proceso de partición se lleva a cabo entre las regiones hidrofóbicas del biocarbón y la ZEN, que también es hidrofóbica. Además, el ajuste al modelo de Freundlich puede analizarse en función del valor de n : cuando $n < 1$, la adsorción es débil; si n está entre 1 y 2, la adsorción es moderada; y si n se encuentra entre 2 y 10, la adsorción es fuerte (González-Hourcade *et al.*, 2022). En los resultados obtenidos para BC, BCA y BCM, el valor de n es menor a 1, lo que indica que la adsorción es predominantemente dominada por un proceso de fisorción de baja intensidad.

Mientras que el modelo de Langmuir se puede discutir de acuerdo con el valor adimensional $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$. Cuando $R_L > 1$ presenta una adsorción desfavorable, $R_L = 1$ es lineal y $R_L < 1$ es favorable y $R_L = 0$ presenta una adsorción irreversible (Onder *et al.*, 2020). En esta investigación los valores de R_L son menores a 1, esto demuestra que la molécula de ZEN tiene afinidad por ambos materiales. Sin embargo, también puede ocurrir el proceso de quimisorción, debido a la similitud de los coeficientes de correlación entre la isoterma de Freundlich y la isoterma de Temkin. Donde el modelo de Temkin describe que el calor del sistema en el proceso de adsorción disminuye linealmente en todas las moléculas de las capas, como resultado del aumento de la cobertura de la superficie, de tal modo que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, es por ello que se relacionan los resultados obtenidos de ΔH° en los parámetros termodinámicos (Babalar *et al.*, 2024).

Tabla 3.13 Parámetros de las isotermas de adsorción para BC, BCA y BCM en ZEN.

		BC			BCA			BCM		
T (°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Langmuir	$q_m (\mu\text{g g}^{-1})$	47.36	44.45	41.35	47.71	45.28	42.53	599.27	680.11	715.79
	$K_L (L \mu^{-1})$	-1.8 E+45	2.77 E+45	1.58 E+45	6.19 E+45	-5.26 E+44	-4.34 E+45	3.80 E-01	1.40 E-01	9.00 E-02
	R_L	-2.77E-47	1.8E-47	3.16E-47	8.07E-48	-9.5E-47	-1.15E-47	0.01	0.03	0.05
	R^2	0.595	0.615	0.606	0.599	0.601	0.563	0.97	0.98	0.97
Freundlich	$k_{LF} (L \mu\text{g}^{-1})$	25.8	21.15	15.03	27.78	21.37	11.97	224.67	152.01	120.8
	n	0.61	0.59	0.68	0.57	0.63	0.88	0.31	0.4	0.44
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99
Langmuir/ Freundlich	q_{MLF}	8782.7	8022.09	7045.21	9228.56	8146.25	6037.73	25438	20664	19056
	$k_{LF} (L \mu\text{g}^{-1})$	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.09	0.08	0.07
	MLF	0.3	0.29	0.33	0.28	0.31	0.44	0.15	0.2	0.22
	R^2	0.987	0.996	0.987	0.983	0.993	0.991	0.98	0.98	0.98
Temkin	$q_m (\mu\text{g g}^{-1})$	90.13	95.19	92.87	96.3	89.52	69.03	19.79	15.62	14.39
	$K_T (\mu\text{g L}^{-1})$	2.24	1.68	1.12	2.69	1.67	0.82	4.51	1.29	0.78
	R^2	0.993	0.996	0.992	0.988	0.994	0.993	0.98	0.98	0.98

3.4.5 Isotermas de adsorción de CEX

Para evaluar el impacto de la concentración inicial de CEX en la eficiencia de adsorción, se ajustaron los datos experimentales a modelos de isotermas que permiten cuantificar la capacidad y el desempeño de los materiales adsorbentes. Las isotermas obtenidas en BC (Fig. 3.23 a) muestran que el comportamiento de la adsorción de CEX se ajusta a una tendencia descendente en la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura, alcanzando valores de 93.83, 77.16 y 63.33 $\mu\text{g g}^{-1}$ para BC. Mientras que para BCA (Fig. 3.23 b) se tienen valores de 101.83, 87.16 y 71.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ con un comportamiento similar a BC.

Por otro lado, para BCM (Fig. 3.23 c) se observa que la capacidad de adsorción aumenta con la concentración inicial de CEX hasta alcanzar un equilibrio en cada temperatura evaluada. A medida que la concentración de CEX se incrementa, los sitios activos disponibles en la superficie del BCM comienzan a saturarse, lo que provoca la estabilización de la adsorción. Se presentan capacidades máximas de adsorción de 600, 540 y 475 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 20, 30 y 40 °C, respectivamente.

La disminución de la capacidad de adsorción con la temperatura sugiere que el proceso es exotérmico, lo cual también ha sido reportado en estudios previos (Nazari *et al.*, 2016). Además, los valores de la capacidad de adsorción (q_t) en este estudio son notablemente superiores a los reportados para biocarbones derivados de residuos agrícolas como cáscaras de plátano y cacahuate (Kyzas & Deliyanni, 2015; Torres-Pérez *et al.*, 2012), lo cual enfatiza la eficiencia de los biocarbones modificados con metales y el Eu en la adsorción de contaminantes complejos como CEX. El análisis de las isotermas de adsorción de CEX permitió observar una buena concordancia con los modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Temkin.

La tendencia hacia la linealidad en las isotermas, especialmente en BC y BCA, sugiere que el número de sitios activos disponibles es constante, lo cual es característico del modelo de Langmuir, que describe una adsorción en monocapa en superficies homogéneas (Marković *et al.*, 2017). Por su parte, el biocarbón modificado (BCM)



mostró una capacidad de adsorción significativamente mayor, lo que puede atribuirse a la presencia de Ti, Fe y Eu que actúan como centros activos adicionales y favorecen las interacciones de adsorción.

Al comparar estos resultados con estudios previos sobre la adsorción de fármacos, se destaca la influencia de la modificación metálica. Rashtbari *et al.* (2018) observaron que la modificación de biocarbones con metales incrementa la cantidad de sitios de adsorción activos, como también se evidenció en el caso de BCM en este estudio, donde la capacidad máxima de adsorción fue mucho mayor que en los biocarbones no modificados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Al-Ghouti & Da'ana (2019) para la adsorción de amoxicilina en biocarbones enriquecidos, donde se encontró que el aumento de la heterogeneidad superficial favorece el ajuste a modelos de isoterma como Langmuir-Freundlich, que representan mejor la interacción en sistemas heterogéneos. Además, estudios como el de Torres-Pérez *et al.* (2012) sugieren que la disminución de la capacidad de adsorción a mayores temperaturas podría estar vinculada con la menor estabilidad de las fuerzas de adsorción a nivel molecular. Esto es consistente con el comportamiento exotérmico observado en la adsorción de CEX, donde las moléculas del adsorbato tienen una menor afinidad hacia el adsorbente a temperaturas elevadas debido a la energía térmica adicional que favorece su desorción (Gao *et al.*, 2020).

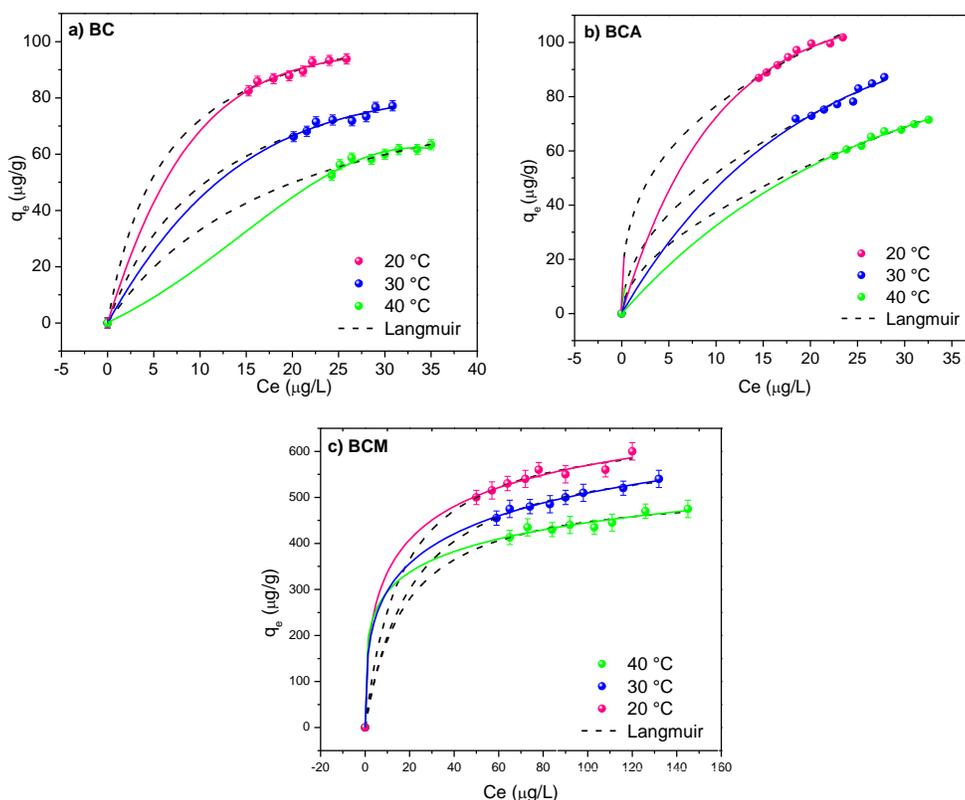


Figura 3.23 Isothermas de adsorción de CEX en a) BC, b) BCA y c) BCM a 20, 30 y 40 °C

Los resultados obtenidos del ajuste de los modelos matemáticos de adsorción (Tabla 3.14) indican que el modelo de Langmuir proporciona el mejor ajuste para describir el proceso de adsorción de CEX sobre los materiales BC, BCA y BCM, lo cual sugiere que predomina un proceso de quimisorción en una monocapa (Moreroa-Monyelo *et al.*, 2022). El modelo de Langmuir asume una superficie de adsorción homogénea, donde cada sitio activo es equivalente y sin interacción entre las moléculas adsorbidas, lo que favorece la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie del adsorbente (Zhou *et al.*, 2019). Esta tendencia hacia la adsorción en monocapa es consistente con los valores observados de β , mayores a 1, que confirman el predominio del modelo de Langmuir (Yadav & Singh, 2017).

Asimismo, los valores de la constante adimensional $R_L=1/(1+KLC_0)$ sugieren que la adsorción es favorable, dado que $R_L<1$ en todos los casos. Los valores de $R_L<1$ indican una afinidad favorable de las moléculas de CEX por la superficie de los materiales, mientras que un $R_L=1$ indicaría una relación lineal y un $R_L>1$ señalaría una adsorción desfavorable. Esto implica que los biocarbones, especialmente BCM, presentan una buena afinidad hacia el contaminante bajo las condiciones de estudio, lo que sugiere una eficacia significativa para su uso en tratamientos de adsorción en condiciones reales (Wernke *et al.*, 2020).

La capacidad de adsorción máxima observada para BCM en este estudio es comparable con la reportada en la literatura para adsorbentes aplicados en la eliminación de levofloxacin y otros fármacos en soluciones acuosas (Liu *et al.*, 2019). En dichos estudios, los biocarbones enriquecidos con metales demostraron también una capacidad de adsorción mejorada, debido a la creación de nuevos sitios activos que aumentan la eficacia del material. Estos resultados concuerdan con los de Mpelane *et al.* (2022), donde el uso de biocarbones enriquecidos con metales como Fe y Zn aumentó significativamente la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos. En comparación con otros adsorbentes, BCM presenta una mayor capacidad de adsorción, lo cual se traduce en una mayor eficiencia para la remoción de CEX en comparación con biocarbones menos modificados o sin enriquecimiento metálico o con presencia de tierras raras (Ali Noman *et al.*, 2021).

Tabla 3.14 Parámetros de isotermas de adsorción para BC, BCA y BCM en CEX

		BC			BCA			BCM		
T (°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Langmuir	$q_m (\mu\text{g g}^{-1})$	89.06	72.11	59.1	94.9	79.7	65.2	892.7	883.4	878.8
	$K_L (L \mu\text{g}^{-1})$	-1.38 E+44	-3.37 E+45	-4.68 E+44	9.93 E+43	8.77 E+43	5.66 E+44	-1.82 E+45	-4.56 E+44	-1.72 E+44
	R_L	-3.21E-47	-1.35E-48	-9.74E-48	4.58E-47	5.18E-47	8.03E-48	-2.5E-48	-9.97E-48	-2.64E-47
	R^2	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98
Freundlich	$k_{LF} (L \mu\text{g}^{-1})$	43.59	25.24	14.77	36.5	16.42	10.45	447.37	385.18	265.3
	n	0.23	0.32	0.41	0.32	0.49	0.55	0.37	0.39	0.53
	R^2	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.95	0.97	0.97
Langmuir/ Freundlich	q_{MLF}	100000	8500	7000	8700	7000	5800	32601.7	28833.7	22543.3
	$k_{LF} (L \mu\text{g}^{-1})$	0.06	0.05	0.04	0.06	0.04	0.01	0.11	0.11	0.1
	MLF	0.11	0.16	0.2	0.28	0.24	0.27	0.18	0.19	0.26
	R^2	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.98
Temkin	$q_m (\mu\text{g g}^{-1})$	114.9	104.1	99.8	77.1	63.5	67.3	7.17	6.24	5.41
	$K_T (\mu\text{g L}^{-1})$	3.33	0.86	0.38	1.1	0.33	0.22	2.25	1.7	0.77
	R^2	0.98	0.97	0.96	0.97	0.95	0.95	0.93	0.92	0.95

3.4.6 Isotermas de adsorción del sistema binario ZEN-CEX

Se ajustaron los datos experimentales de adsorción de CEX y ZEN en equilibrio a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Temkin. En la Fig. 3.24 se observa el comportamiento de las isotermas de adsorción del sistema binario ZEN/CEX utilizando BC y BCA, donde el comportamiento de ZEN (Fig. 3.24 a-c-e) se aproxima a una relación lineal, lo que sugiere que la cantidad de sitios de adsorción disponibles en estos materiales es constante, acorde con el modelo de Langmuir (Marković *et al.*, 2017). Esto sugiere una adsorción en monocapa sin interacción entre las moléculas adsorbidas, característica de adsorbentes con una superficie relativamente homogénea, caso contrario a las isotermas de adsorción de CEX (Fig. 3.24 b-d-f), esto debido a que los materiales adsorbentes suelen tener sitios activos de diferentes energías de adsorción. Inicialmente, las moléculas ocupan los sitios de mayor energía (más favorables), lo que produce un comportamiento lineal. Sin embargo, al aumentar la cobertura, se ocupan sitios de menor energía, lo que reduce la eficiencia de adsorción y rompe la linealidad (Naghypour *et al.*, 2019).

El efecto de la temperatura en la adsorción de ZEN y CEX muestra que un incremento en la temperatura disminuye la capacidad de adsorción en equilibrio, lo que sugiere un proceso exotérmico, ya que la adsorción decrece al aumentar la temperatura, posiblemente debido a la menor energía de activación para la desorción a temperaturas elevadas (Gao *et al.*, 2020). Este comportamiento es común en sistemas de adsorción de fármacos y otros contaminantes orgánicos, como reportado en estudios de Cela-Dablanca *et al.* (2024), donde la adsorción de amoxicilina y ciprofloxacina sobre biocarbones disminuyó con el aumento de la temperatura, reafirmando la naturaleza exotérmica del proceso.

En cuanto a las concentraciones, las capacidades máximas de adsorción de ZEN y CEX se lograron a bajas concentraciones (65, 60 y 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ZEN en BC, BC y BCM, respectivamente y 67, 62 y 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ para CEX). Esto puede atribuirse a que, a bajas concentraciones, hay una mayor disponibilidad de sitios de adsorción activos en relación con las moléculas presentes, lo cual facilita la adsorción (Dhiman &



Sharma, 2019). Sin embargo, al aumentar la concentración de los contaminantes, la competencia entre ZEN y CEX por los sitios activos también se incrementa, resultando en una menor capacidad de adsorción neta por unidad de masa de adsorbente. Este fenómeno es comparable con los resultados de Mehdi *et al.* (2024), quienes estudiaron la adsorción en sistemas binarios de tintes como el amarillo 2 y rodamina B en biocarbones, observando que a altas concentraciones (500 mg L^{-1}) los sitios de adsorción se saturan más rápidamente debido a la competencia, lo cual reduce la eficiencia de adsorción de ambos componentes.

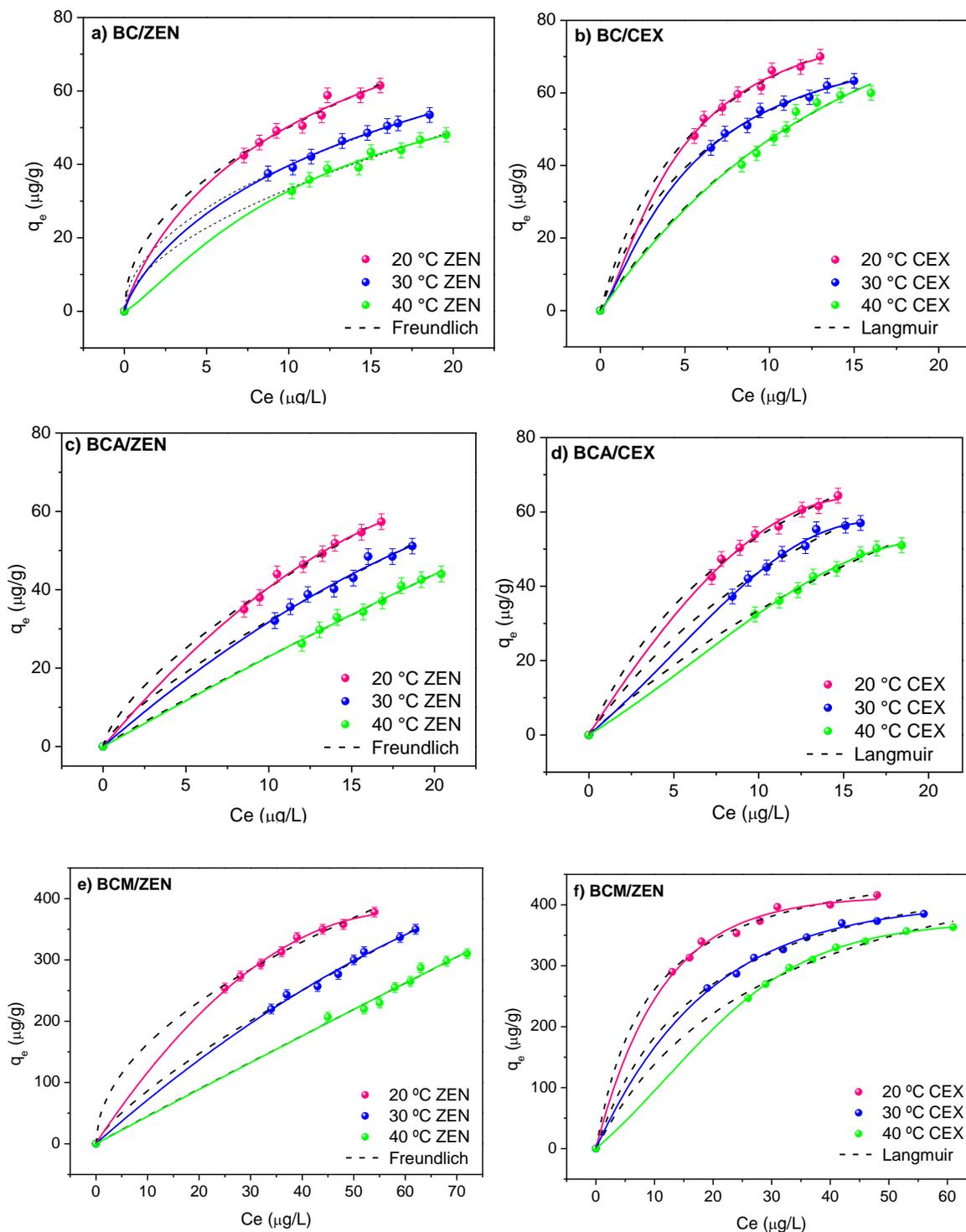


Figura 3.24 Isothermas de adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C a) BC/ZEN, b) BC/CEX, c) BCA/ZEN, d) BC/CEX, e) BCM/ZEN y f) BCM/CEX

La Tabla 3.15 muestra los resultados de los ajustes matemáticos de las isothermas de adsorción, donde se observa que el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta para todos los materiales en la adsorción de ZEN teniendo coeficientes de correlación cercanos a 1, indicando que el proceso de adsorción se da en superficies heterogéneas. Mientras que el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a la adsorción de CEX en ambos materiales, lo cual asume que ocurre el proceso de quimisorción. Además, que, el ajuste del modelo de adsorción de Freundlich puede discutirse según el valor de n . Donde $n < 1$ presenta una adsorción débil, n entre 1 y 2 adsorción moderada y n entre 2 y 10 buena adsorción, como se observa en los resultados obtenidos tanto para BC como para BCA, $n < 1$, lo que indica que la fisorción es débil (Aram *et al.*, 2020). Mientras que el modelo de Langmuir se puede discutir de acuerdo con el valor adimensional $R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$. Cuando $R_L > 1$ presenta una adsorción desfavorable, $R_L = 1$ es lineal y $R_L < 1$ es favorable y $R_L = 0$ presenta una adsorción irreversible (Nairi *et al.*, 2017). En esta investigación los valores de R_L son < 1 , esto demuestra que la molécula de ZEN y CEX tienen afinidad por los materiales. Sin embargo, también puede ocurrir el proceso de quimisorción, debido a la similitud de los coeficientes de correlación entre la isoterma de Freundlich y la isoterma de Temkin. Donde el modelo de Temkin describe que el calor del sistema en el proceso de adsorción disminuye linealmente en todas las moléculas de las capas, como resultado del aumento de la cobertura de la superficie, de tal modo que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión (Jagadeesh & Sundaram, 2023), es por ello que, se relacionan los resultados obtenidos de ΔH° en los parámetros termodinámicos. Se han obtenido resultados similares para el polvo de cáscara de cacahuete en la adsorción de clorhidrato de ciprofloxacina y ofloxacino (Dhiman, 2022). Los valores constantes de k de la isoterma de adsorción para ambos contaminantes se han encontrado diferentes, lo cual puede atribuirse a la diferencia en las formas iónicas estructurales existentes con diferentes valores de pK_{a1} y pK_{a2} .

Tabla 3.15 Parámetros de isothermas de adsorción para BC, BCA y BCM en el sistema binario (ZEN/CEX)

Materiales		BC/ZEN			BCA/ZEN			BCM/ZEN			BC/CEX			BCA/CEX			BCM/CEX		
T°		20 °C	30 °C	40 °C															
Langmuir	K_L ($L \mu g^{-1}$)	7.91	-1.01	-2.13	1.39	2.13	2.36	5.46	4.67	3.45	0.08	0.04	0.02	0.08	0.04	0.02	0.08	0.04	0.02
	Q_m	52.55	46.1	41.01	47.04	42.22	36.01	320.1	300.3	289.4	100	113.1	115.5	116.1	133	158.8	389	356	328
	R^2	0.97	0.96	0.97	0.79	0.8	0.77	0.79	0.8	0.77	0.99								
Freundlich	$K_F (\mu g g^{-1}) (L \mu g^{-1})^{1/n}$	16.84	12.63	9.27	8.24	5.55	2.66	8.24	5.55	2.66	15.72	10.13	6.25	15.72	10.13	6.25	15.72	10.13	6.25
	n	0.47	0.49	0.55	0.69	0.76	0.93	0.56	0.45	0.33	0.52	0.63	0.73	0.52	0.63	0.73	0.52	0.63	0.73
	R^2	0.99	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97								
Langmuir/ Freundlich	q_{MLF}	6702	6218	5514	5094	4457	3229	9868	8747	7467	4567	3467	3290	6616	5564	4678	6616	5564	4678
	k_{LF} ($L \mu g^{-1}$)	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03
	MLF	0.23	0.24	0.27	0.34	0.38	0.46	0.34	0.38	0.46	0.26	0.31	0.36	0.26	0.31	0.36	0.26	0.31	0.36
	R^2	0.97	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
Temkin	$B (kJ mol^{-1})$	98.9	108.6	107.4	75.4	76.6	73.2	75.4	76.6	73.2	51,24	48.23	42.48	60.36	56.89	52.65	60.36	56.89	52.65
	$A (L \mu g^{-1})$	0.77	0.58	0.42	0.35	0.26	0.18	0.35	0.26	0.18	0.23	0.2	0.19	0.23	0.2	0.19	0.23	0.2	0.19
	R^2	0.98	0.98	0.98	0.97	0.98	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97

3.4.7 Efecto del pH en la adsorción de ZEN

El pH de la solución es un factor clave en los procesos de adsorción, ya que afecta tanto la carga superficial de los materiales adsorbentes como el grado de ionización del contaminante. Estos cambios influyen directamente en la interacción adsorbente-adsorbato y, por tanto, en la eficiencia de remoción del contaminante. En la Fig. 3.25, se presenta el efecto del pH en la remoción de ZEN utilizando BC, BCA y BCM. Se observa que el porcentaje de remoción de ZEN aumenta con el incremento del pH, y que a temperaturas > 20 °C, el porcentaje de remoción también incrementa, alcanzando un máximo de 83 % para BC (Fig. 3.25 a), 90 % para BCA (Fig. 3.25 b) y 82 % para BCM (Fig. 3.25 c) a una concentración inicial de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para BC y BCA, y de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para BCM. Este comportamiento puede atribuirse al valor de pKa_1 de ZEN, que es 7.62, lo que sugiere que el estado de ionización del contaminante cambia a medida que el pH de la solución se aproxima a este valor (Daković *et al.*, 2007).

La carga superficial de los adsorbentes también juega un papel esencial en este proceso. Los puntos isoeléctricos (PI) de los materiales se encuentran en 7 ± 0.3 para BC, 7.3 ± 0.3 para BCA y 8.5 ± 0.3 para BCM, lo que implica que a valores de pH superiores al IP, las superficies de los materiales adquieren una carga neta negativa, mientras que a valores de pH menores al IP, presentan carga positiva. Esta variación permite que el material interactúe con ZEN en diferentes formas de ionización, proporcionando una adsorción selectiva según el pH. A valores de pH superiores al pKa_1 , el ZEN se encuentra mayoritariamente en forma aniónica (Daković *et al.*, 2007), lo cual favorece las interacciones electrostáticas con la superficie negativa del adsorbente. En la Fig. 3.25 d) se observa el diagrama de especies químicas de ZEN a diferentes pH, donde se muestra que a pH de 3.5, ZEN permanece en su forma neutra (Wang *et al.*, 2018), lo cual implica una baja polaridad que reduce las interacciones electrostáticas, pero permite interacciones de Van der Waals con la superficie del adsorbente. A un pH cercano a 6.5, ZEN comienza a presentar una distribución de especies químicas en las que predomina el anión fenolato (Fang *et al.*, 2020). En estas condiciones alcalinas, la afinidad del ZEN por los adsorbentes aumenta, lo cual se

traduce en un mayor porcentaje de remoción, debido a las interacciones electrostáticas entre el ZEN aniónico y las superficies cargadas negativamente de los materiales (Zhang *et al.*, 2022). Por tanto, el pH no solo determina la carga de la superficie del adsorbente, sino que también afecta la estabilidad y la forma de ionización de ZEN, facilitando la adsorción en condiciones alcalinas donde el contaminante se encuentra en su forma aniónica (Bekci *et al.*, 2011).

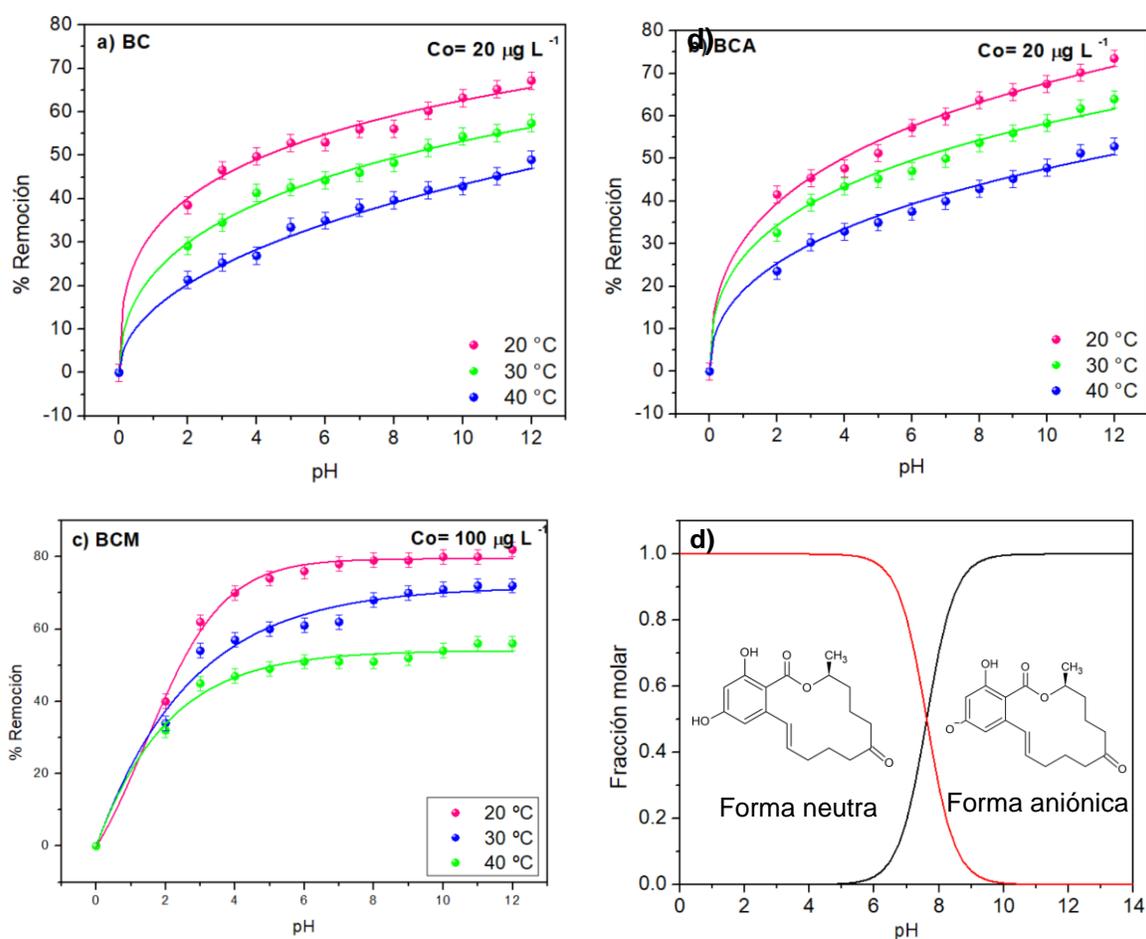


Figura 3.25 Efecto del pH en la adsorción de ZEN con a) BC, b) BCA, c) BCM y d) diagrama de distribución de especies químicas de ZEN

3.4.8 Efecto del pH en la adsorción de CEX

En la Fig. 3.26 se observa que el porcentaje de remoción de CEX aumenta progresivamente con el incremento del pH, alcanzando un máximo alrededor de pH 8. Este comportamiento puede explicarse a partir de la naturaleza química de la cefalexina (CEX) y su interacción con las superficies de los materiales adsorbentes. En la Fig. 3.26 a) se observa que los porcentajes de adsorción van de 10 % a pH 2, posteriormente sube a 60 % a pH 7 y después disminuye gradualmente a 15 % a pH 12. Por otro lado, en BCA (Fig. 3.26 b), se tienen porcentajes mínimos de 15 % a pH 2 e incrementa a 62 % a pH 7. Finalmente, en BCM (Fig. 3.26 c) se muestran porcentajes máximos de 55 % (pH=7) y mínimos de 8.5 % (pH=2).

En la Fig. 3.26 d) se presentan las especies iónicas de CEX. A pH <3.1, la molécula se presenta en forma catiónica debido a la protonación del grupo amino, mientras que en el rango de $3.1 < \text{pH} < 6.8$ se encuentra en su forma dipolar, y a pH >6.8 adquiere una carga aniónica (Naghypour *et al.*, 2019). Este comportamiento afecta la adsorción, pues a pH bajos (<2), la carga positiva predominante en la superficie de CEX (por la presencia de $-\text{NH}_3^+$ genera una repulsión electrostática con la superficie cargada positivamente de los materiales adsorbentes, disminuyendo la adsorción (Rashtbari *et al.*, 2018). Por otro lado, a pH entre 4 y 6, donde CEX está en forma dipolar, se observa una alta eficiencia de adsorción, posiblemente relacionada con un mecanismo de quimisorción, como sugiere el ajuste a modelos cinéticos en estudios previos (Mohseni-Bandpi *et al.*, 2016; Al-Gheethi *et al.*, 2021). Esta interacción más específica puede deberse a la atracción entre los grupos polares de CEX y los sitios activos en la superficie de los materiales. Considerando el punto isoeléctrico (PI) de los materiales, que es de 7.3 para BC y BCA, y 8.5 para BCM, se puede deducir que a pH superiores al PI, la carga superficial de los adsorbentes se vuelve negativa, lo que genera una mayor afinidad con la CEX en su forma catiónica y dipolar en soluciones ligeramente ácidas y neutras.

El comportamiento observado en este estudio coincide con lo reportado en investigaciones sobre la adsorción de otros antibióticos en materiales carbonosos. Por ejemplo, Ghadim *et al.* (2013) observaron que la adsorción de tetraciclina en un biocarbón mejoraba significativamente en el rango de pH neutro a ligeramente alcalino debido a la estabilidad de la forma aniónica del fármaco y su afinidad por las superficies cargadas positivamente de los biocarbones. Adicionalmente, Zhang *et al.* (2021) reportaron una tendencia similar en la adsorción de amoxicilina en biocarbón modificado, donde el aumento del pH hasta 8 favorecía la interacción entre el contaminante y el adsorbente por la presencia de cargas opuestas.

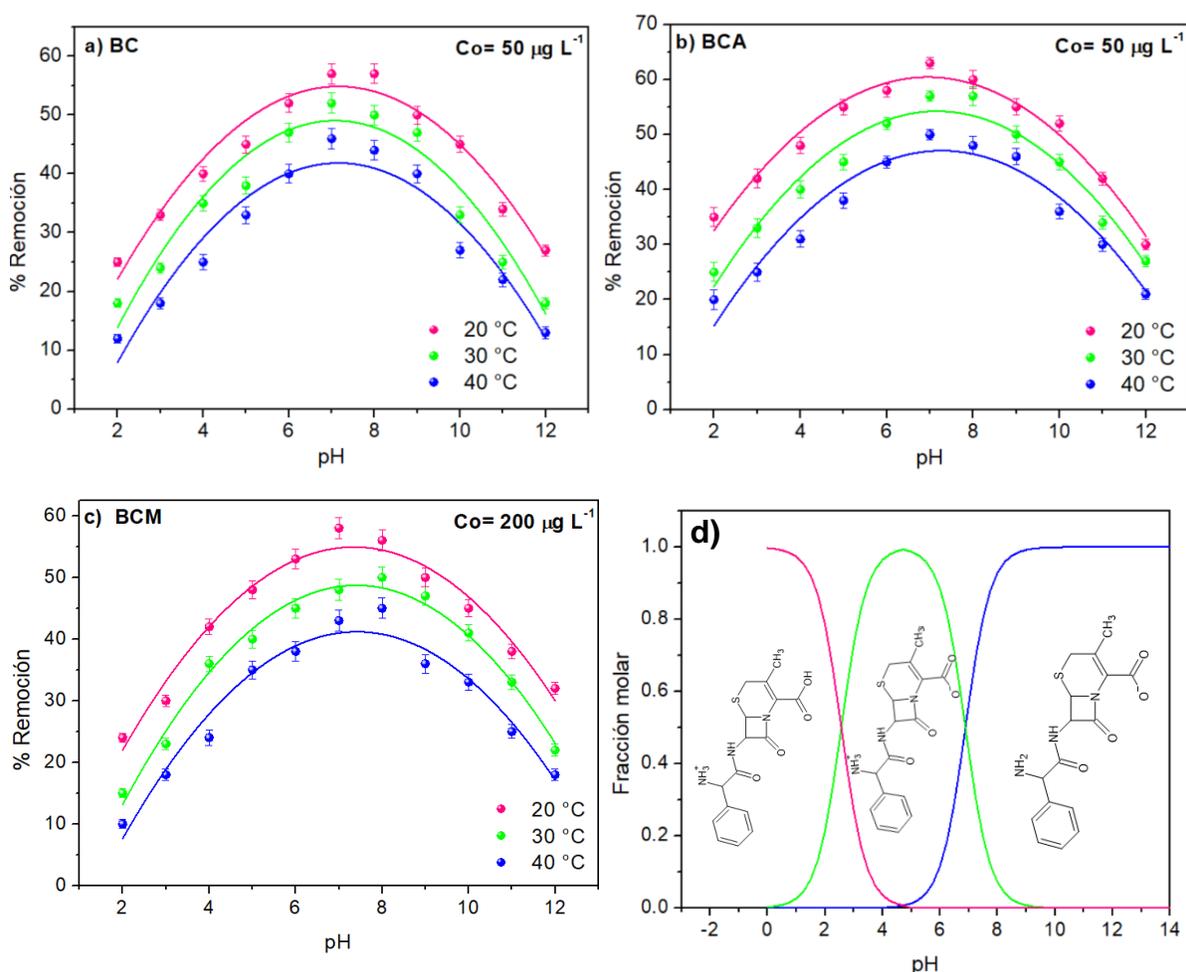


Figura 3.26 Efecto del pH en la adsorción de CEX con a) BC, b) BA, c) BCM y d) diagrama de distribución de especies de CEX

3.4.9 Efecto del pH en la adsorción del sistema binario (ZEN/CEX)

El comportamiento de adsorción en el sistema binario sigue tendencias similares a las observadas para los compuestos individuales, pero se presentan diferencias significativas debido a las interacciones competitivas entre ambos contaminantes en la superficie de los biocarbones. Se observa que el comportamiento de adsorción del efecto del pH en el sistema binario es similar a sus formas individuales. Hasta el momento no se ha reportado en la literatura la adsorción de dos compuestos de fármacos y micotoxinas, sin embargo, se muestra algún cambio significativo en el proceso de adsorción.

En la Fig. 3.27 a) se observa que el porcentaje máximo de adsorción de ZEN con BC fue a pH= 12 y vario entre 89, 68 y 60 %, a 20, 3 y 40 °C, respectivamente, mientras que para CEX fue de 55, 50 y 47 % a pH= 7 (Fig. 3.27 b). Por otro lado, en el caso de BCA, la adsorción máxima de ZEN (Fig. 3.27 c) fue a pH= 12 y fue de 83, 80 68 % a 20, 3 y 40 °C, respectivamente, mientras que para CEX fue de 68, 62 y 52 % (Fig. 3.27 d). Finalmente utilizando BCM, la adsorción máxima de ZEN (Fig. 3.27 e) fue de 68, 57 y 42 % a pH= 7, mientras para CEX fue de 82, 78 y 73 % (Fig. 3.27 f). Asimismo, en todos los casos se observa que el efecto de la temperatura muestra que la capacidad de adsorción de los materiales se ve desfavorecida conforme incrementa la misma.

Ahora bien, tomando en cuenta la distribución de especies químicas de ZEN (Fig. 3.27 d) a pH de 3.5 se encuentra en forma neutra (Wang *et al.*, 2018) lo que quiere decir que prevalece su baja polaridad con cargas tanto positivas como negativas, mientras que el anión fenolato está presente en solución a pH=6.5 (Fang *et al.*, 2020) y a pH=9.0 en forma aniónica (Daković *et al.*, 2007), lo que incrementa la eficiencia de adsorción de ZEN, debido a las interacciones que ocurren entre la superficie de los adsorbentes y el contaminante.

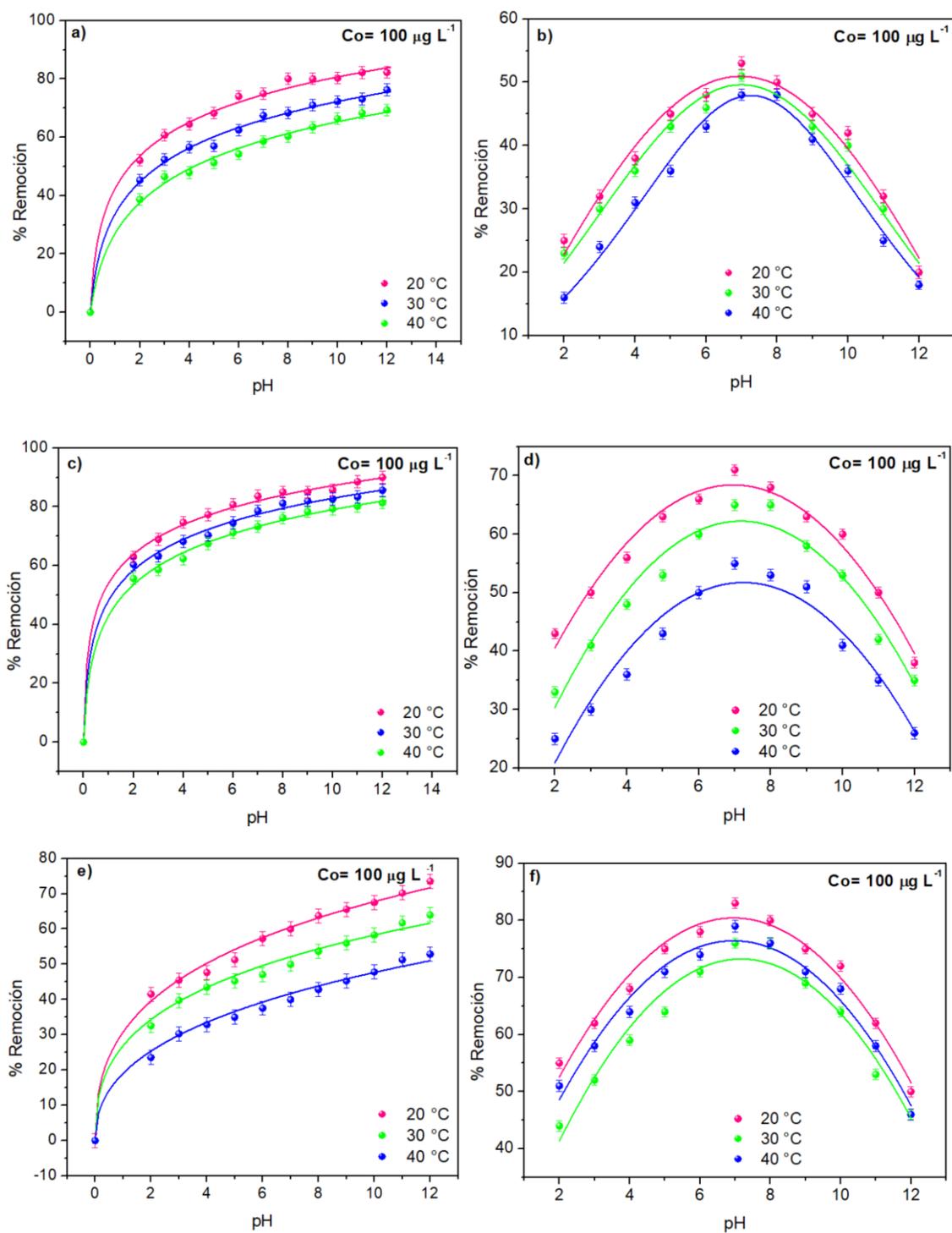


Figura 3.27 Efecto del pH en la adsorción del sistema binario a 20, 30 y 40 °C con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM

3.5 Estudios de fotocatalisis

3.5.1 Cinéticas de fotocatalisis de ZEN

Es importante mencionar que para el proceso de fotocatalisis; antes de irradiar con luz UV se realizó el proceso de adsorción durante 1 h, esto con el fin de llegar al equilibrio de adsorción/desorción de los biocarbones y evaluar únicamente el proceso de fotocatalisis. En la Fig. 3.28 se muestra el comportamiento cinético y el porcentaje de fotocatalisis de ZEN con BC, BCA y BCM a $\lambda = 254$ y 365 nm, donde se puede observar que la fotocatalisis se ve desfavorecida conforme incrementa la temperatura (> 20 °C). Sin embargo, se observa que en BC se tiene un porcentaje de degradación de 80, 88 y 90 %, esto a 20, 30 y 40 °C con $\lambda = 254$ nm (Fig. 3.28 a), mientras que con $\lambda = 365$ nm fue de 97, 05 y 83 % (Fig. 3.28 b), en ambos casos se llega al equilibrio en 70 min.

Por otro lado, en la Fig. 3.28 c) se presentan las cinéticas de BCA, donde se presenta que el porcentaje de degradación de 97, 95 y 90 %, esto a 20, 30 y 40 °C con $\lambda = 254$ nm, mientras que con $\lambda = 365$ nm fue de 99, 97 y 95 %, logrando el equilibrio en 60 min. (Fig. 3.28 d). Sin embargo, en el caso de BCM, a $C_0 = 200 \mu\text{g L}^{-1}$, se degrada el 50, 70 y 68 % para 20, 30 y 40 °C con $\lambda = 254$ nm (Fig. 3.28 e), mientras que para $\lambda = 365$ nm fue de 78, 82 y 87 % (Fig. 3.28 f), llegando al equilibrio en 120 min. Asimismo, se puede observar que, en todos los casos, el porcentaje de fotocatalisis de ZEN se vio desfavorecido conforme incrementó la temperatura de contacto. Sin embargo, el proceso tiene mayor rapidez para BCM, lo cual puede deberse a la presencia de un mayor número de OH en el material (Acedo-Mendoza *et al.*, 2020). Asimismo, se observa que con el aumento de la temperatura de reacción se incrementó la velocidad de fotocatalisis de ZEN, esto puede deberse al aumento de la frecuencia de colisión entre las moléculas de ZEN o sus productos intermedios de degradación con la superficie de los biocarbones donde los radicales OH \cdot son producidos (Rezaei *et al.*, 2020).

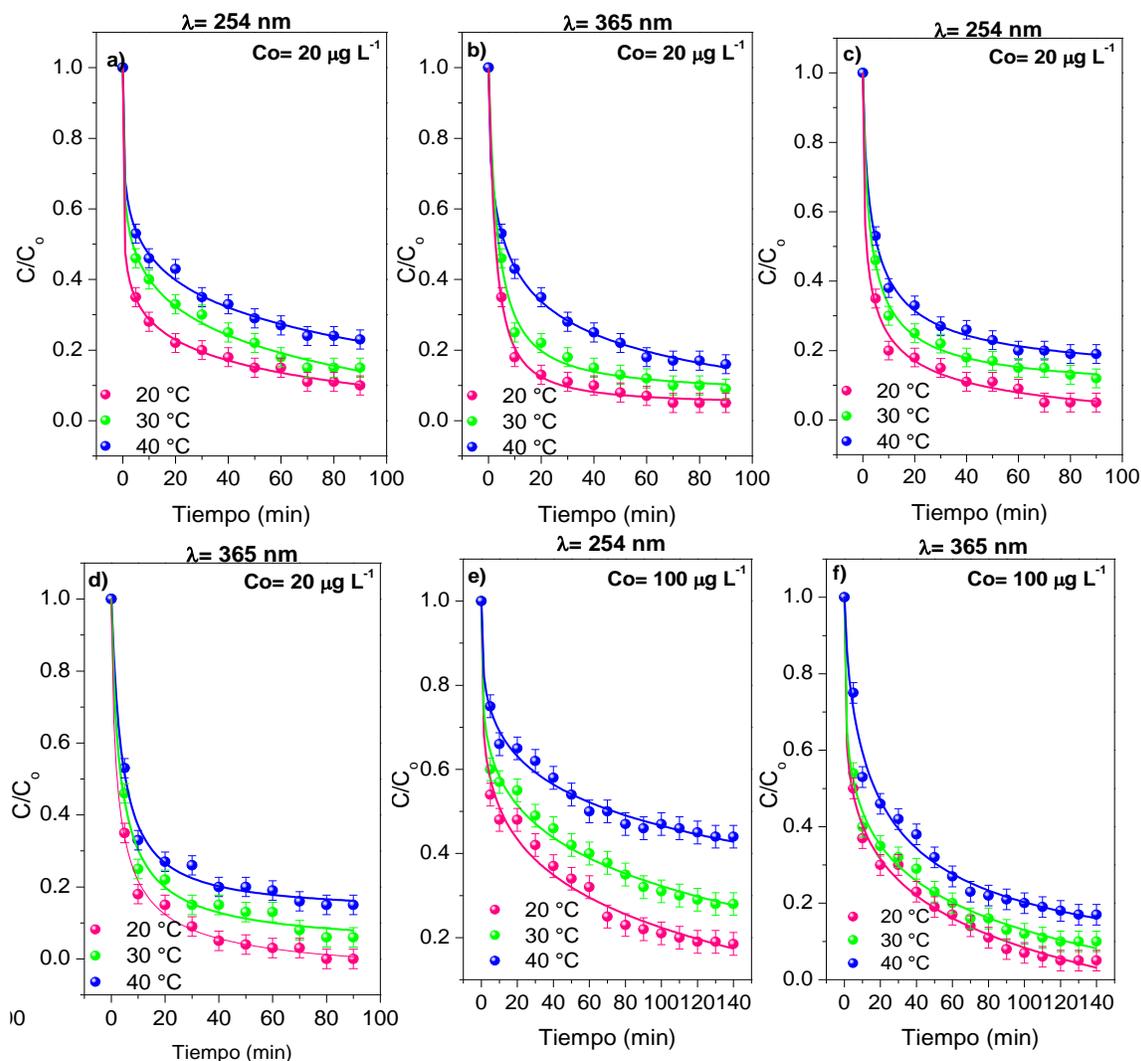


Figura 3.28 Cinéticas de fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm .

El ajuste de las cinéticas de fotocatalisis de ZEN mediante el modelo de primer orden mostró que la velocidad de degradación depende de la longitud de onda y la naturaleza del material adsorbente. Los valores de la constante de velocidad (k) aumentaron al disminuir la temperatura, evidenciando que la fotocatalisis es más eficiente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto se debe a que el aumento de temperatura favorece la recombinación de pares electrón-hueco, lo cual limita la generación de especies reactivas (como los radicales

hidroxilos $\bullet\text{OH}$) necesarias para la degradación del contaminante, reduciendo la eficiencia del proceso (Hamdi *et al.*, 2021).

Para BC (Fig. 3.29 a) a una longitud de onda de $\lambda=254$ los valores de k se incrementaron de 9.1×10^{-3} a 1.2×10^{-2} , mientras que para $\lambda=365$ nm (Fig. 3.29 b) variaron entre 1.2×10^{-2} a $1.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Este incremento sugiere que el proceso es más eficiente a mayor longitud de onda, lo cual se explica por la mayor energía fotónica disponible a 365 nm, que facilita la ruptura de enlaces en las moléculas de ZEN. En el caso de BCA (Fig. 3.29 c) los valores de k aumentaron de 8.8×10^{-3} a $1.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 254 nm y de 9.9×10^{-3} a $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 365 nm (Fig. 3.29 d). Por último, BCM (Fig. 3.29 e) mostró un aumento de k de 7.3×10^{-3} a 1.0×10^{-2} a 254 nm y de 1.8×10^{-2} a $1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 365 nm (Fig. 3.29 f). Los valores de k indican la eficiencia del proceso fotocatalítico, donde valores más altos reflejan una mayor capacidad para degradar ZEN en menos tiempo. En este estudio, el biocarbón modificado (BCM) mostró los mayores valores de k , especialmente a 365 nm, debido a la optimización de sus sitios activos y su alta capacidad de activación a esta longitud de onda.

Además, el comportamiento cinético observado en este estudio es consistente con reportes sobre la fotocatalisis de aflatoxina B1, donde también se observa una velocidad de reacción mayor al inicio, hasta que se alcanza un equilibrio (Chen *et al.*, 2024). Esto destaca la aplicabilidad de los biocarbones modificados como potenciales fotocatalizadores en la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes en matrices acuosas.

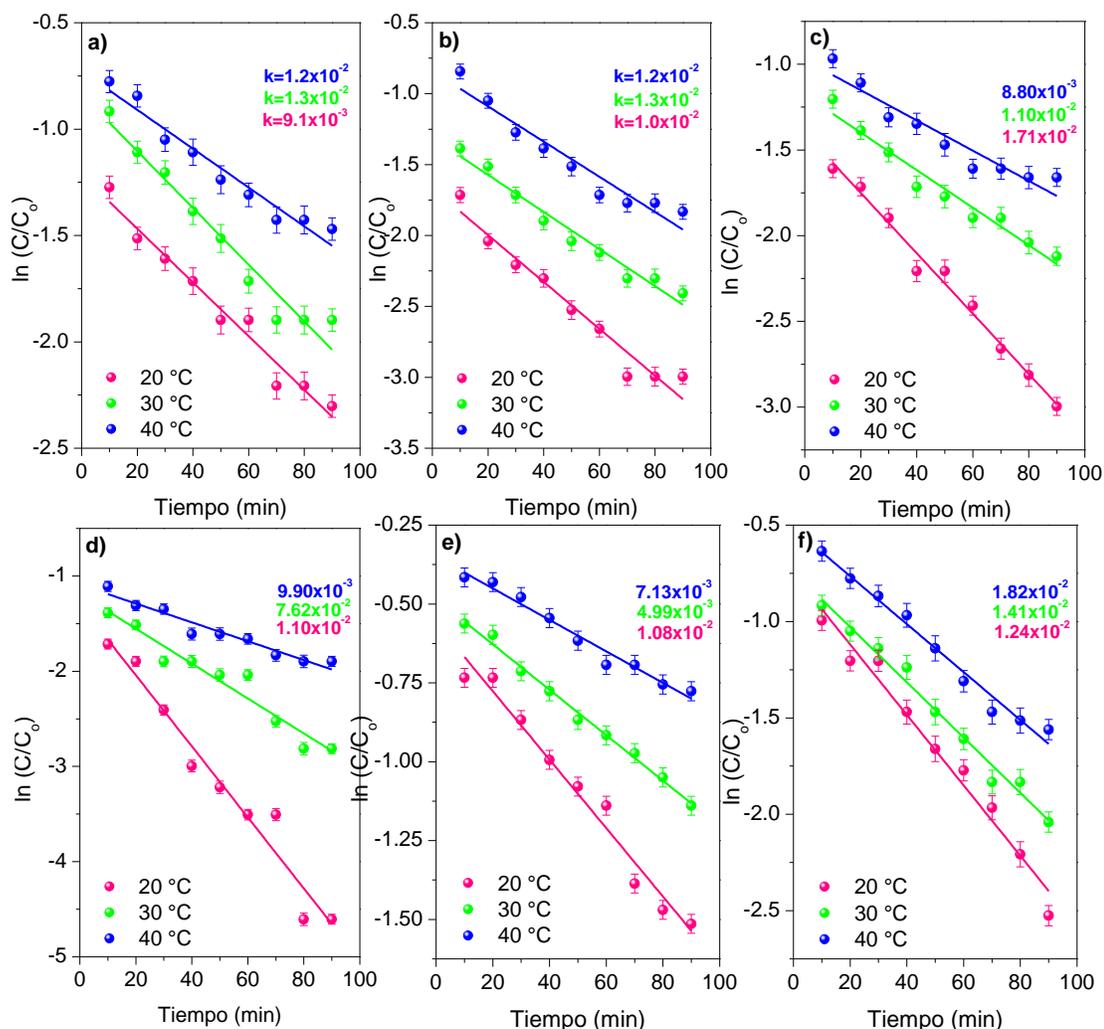


Figura 3.29 Ajuste de cinéticas de fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm

3.5.2 Cinéticas de fotocatalisis de CEX

Es importante mencionar que para el proceso de fotocatalisis; antes de irradiar con luz UV se realizó el proceso de adsorción durante 1 h, esto con el fin de llegar al equilibrio de adsorción/desorción de los materiales. En la Fig. 3.30 se muestra el comportamiento cinético y el porcentaje de fotocatalisis de CEX con BC, BCA y BCM a $\lambda = 254$ y 365 nm, donde se puede observar que la fotocatalisis se ve desfavorecida

conforme incrementa la temperatura ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, se observa que en BC se tiene un porcentaje de degradación de 92, 90 y 85 %, esto a 20, 30 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con $\lambda = 254\text{ nm}$ (Fig. 3.30 a), mientras que con $\lambda = 365\text{ nm}$ fue de 98, 90 y 88 % (Fig. 3.30 b), en ambos casos se llega al equilibrio en 110 min, menor tiempo a lo reportado en la literatura en la fotocatalisis de ampicilina, y cloxacilina (Elmolla & Chaudhuri, 2010). Por otro lado, en la Fig. 3.30 c) se presentan las cinéticas de BCA, donde se presenta que el porcentaje de degradación de 99, 88 y 80 %, esto a 20, 30 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con $\lambda = 254\text{ nm}$, mientras que con $\lambda = 365\text{ nm}$ fue de 98, 95 y 93 %, logrando el equilibrio en 100 min (Fig. 3.30 d). Sin embargo, en el caso de BCM, a $C_0 = 200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, se degrada el 97, 90 y 60 % para 20, 30 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con $\lambda = 254\text{ nm}$ (Fig. 3.30 e), mientras que para $\lambda = 365\text{ nm}$ fue de 98, 95 y 92 % (Fig. 3.30 f), llegando al equilibrio en 120 min similar a lo reportado por Torki & Faghihian (2017) en la fotocatalisis de cefalexina utilizando un material dopado con Fe.

Cabe mencionar que la presencia de radicales libres presentes en la superficie de los biocarbones formados durante la pirólisis contribuyen a la fotocatalisis de los contaminantes orgánicos, de acuerdo con Peiris *et al.*, 2020, sin embargo, este material tiene la presencia de Ti, Fe y Eu y de acuerdo con la literatura, el conjunto de estos materiales ha demostrado alcanzar un rango de fotorrespuesta más amplio y una mayor eficiencia de separación de cargas (Mottola *et al.*, 2023), además de que estos materiales poseen características favorables, incluyendo vacíos mesoporosos, gran área superficial, brecha h^+/e^- adecuada con una respuesta fotocatalítica a la luz visible, alta estabilidad química y acuosa con baja toxicidad (Rojas-Guerrero *et al.*, 2023). Además, se puede observar que la eficiencia de fotocatalisis disminuye conforme incrementa la temperatura, esto puede atribuirse a que, las moléculas en la solución acuosa tienen mayor energía cinética, lo que lleva a un aumento en la tasa de colisiones no reactivas y en los procesos de disipación de energía. Esto significa que la energía absorbida de la luz se pierde más fácilmente como calor en lugar de aprovecharse en la degradación de los contaminantes, lo que reduce la eficiencia de la fotocatalisis (Chen *et al.*, 2021).

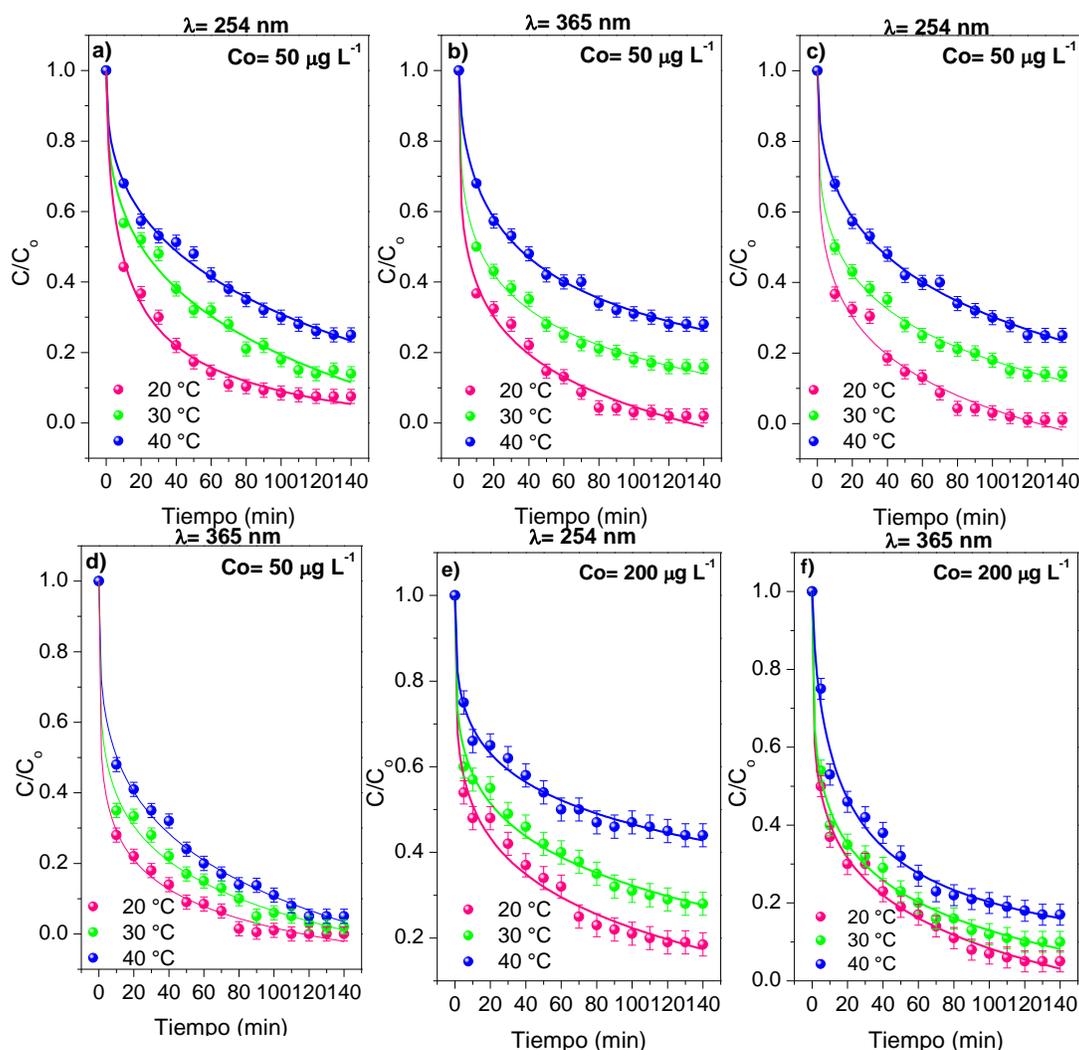


Figura 3.30 Cinéticas de fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm

El ajuste de las cinéticas de fotocatalisis de CEX sigue un modelo cinético de primer orden. Se observó que los valores de la constante de velocidad de degradación (k) aumentan conforme disminuye la temperatura de contacto, sugiriendo que, a menores temperaturas, el proceso de fotocatalisis es más eficiente. Esto puede explicarse en función de la solubilidad de los contaminantes: a temperaturas superiores a 20 °C, los contaminantes orgánicos presentan mayor solubilidad en el agua, lo que reduce la

disponibilidad de los contaminantes en la superficie del fotocatalizador, y disminuye la eficiencia del proceso.

Para el fotocatalizador BC (Fig. 3.31 a), los valores de k variaron 7.7×10^{-3} a $2.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $\lambda = 254$, y de 8.8×10^{-3} a $2.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a $\lambda = 365 \text{ nm}$ (Fig. 3.31 b). Para BCA (Fig. 3.31 c), k incrementó 3.4×10^{-3} a 2.0×10^{-2} a $\lambda = 254 \text{ nm}$ y para 365 nm (Fig. 3.31 d) fue de 2.6×10^{-3} a $2.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. En BCM (Fig. 3.31 e), k aumentó de 11.2×10^{-2} a 3.1×10^{-2} a $\lambda = 254 \text{ nm}$ y de 7.2×10^{-3} a 1.4×10^{-2} para $\lambda = 365 \text{ nm}$ (Fig. 3.31 f). Estos valores de k son consistentes con estudios previos, como el de Song *et al.* (2024) sobre la fotocatálisis del sulfametoxazol con $g\text{-C}_3\text{N}_4$, donde el valor de k fue de $2.04 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y aumentó a $2.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Además, otros valores de k reportados para cloxacilina, amoxicilina y ampicilina en un sistema UV/ZnO (Elmolla & Chaudhuri, 2010) son aproximadamente diez veces menores que los observados en este estudio, lo que refuerza la eficiencia de los materiales aquí empleados.

Estos valores de k reflejan la rápida cinética de degradación en sistemas bien optimizados y destacan la importancia de la temperatura en la fotocatálisis, ya que afecta la estabilidad y el rendimiento del fotocatalizador. En general, estudios recientes subrayan que, en procesos fotocatalíticos, una temperatura controlada asegura la separación eficiente de cargas en el fotocatalizador y reduce la recombinación de electrones-huecos, factores críticos para mejorar la degradación de contaminantes orgánicos (Farag *et al.*, 2017).

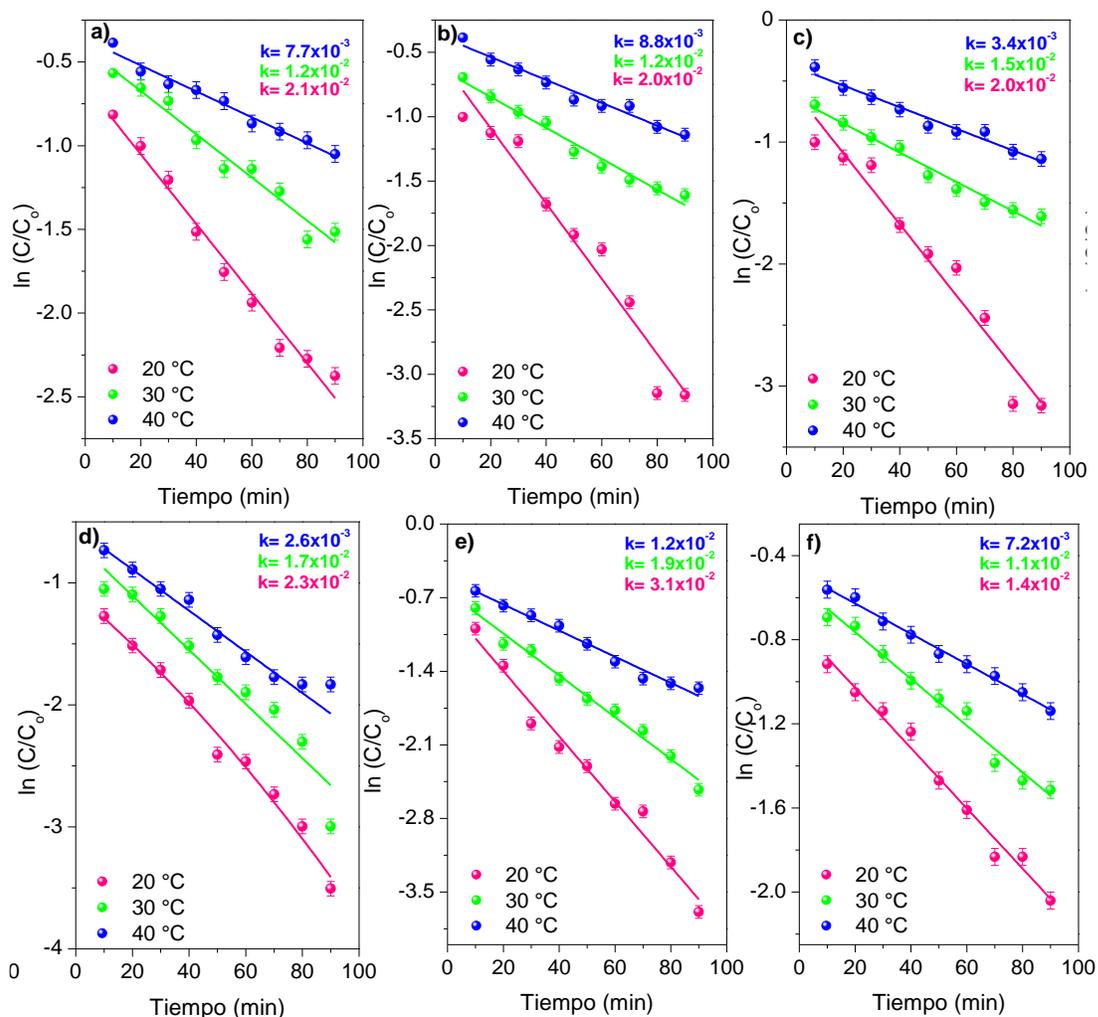


Figura 3.31 Ajuste de cinéticas de fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm

3.5.3 Cinéticas de fotocatalisis del sistema binario (ZEN/CEX)

La Fig. 3.32 muestra el comportamiento cinético de fotocatalisis del sistema binario ZEN-CEX utilizando BC, BCA y BCM a $\lambda = 254$ y 365 nm. Se observa que la eficiencia de degradación varía tanto con el tipo de biocarbón utilizado como con la temperatura. Para BC, la fotocatalisis del sistema ZEN-CEX alcanzó porcentajes máximos de 80 % para ZEN (Fig. 3.32 a) y 83 % para CEX (Fig. 3.32 b) a 20 °C bajo irradiación a $\lambda = 254$

nm, con un tiempo de equilibrio de aproximadamente 120 min. A $\lambda=365$ nm, la eficiencia fue mayor, alcanzando el 85 % para ZEN (Fig. 3.32 c) y 90 % para CEX (Fig. 3.32 d), con un tiempo de equilibrio similar. Esto sugiere que la mayor energía de los fotones a $\lambda=254$ nm facilita el proceso de fotocatalisis, aunque a expensas de una menor eficiencia con el aumento de la temperatura.

La menor eficiencia a mayores temperaturas podría deberse a un aumento en la tasa de colisiones no reactivas, lo que implica una disipación de la energía absorbida como calor en lugar de su aprovechamiento en la fotocatalisis de los contaminantes. En el caso de BCA los resultados fueron notablemente mejores. La degradación alcanzó 92 % para ZEN (Fig. 3.32 e) y el 98 % para CEX (Fig. 3.32 f) a 20 °C a $\lambda=254$ nm y, 98% (Fig. 3.32 g) y 99% (Fig. 3.32 h) a $\lambda=365$ nm, respectivamente, con un tiempo de equilibrio de 120 min a $\lambda=254$ nm y 110 min a $\lambda=365$ nm. La mayor eficiencia observada en BCA se atribuye a la mayor cantidad de sitios ácidos en su superficie, que facilita la generación de radicales libres $\text{OH}\cdot$ bajo irradiación UV, favoreciendo la degradación de ambos contaminantes.

Por otro lado, el biocarbón modificado con Ti, Fe y Eu (BCM) mostró un comportamiento diferente. A $\lambda=254$ nm, la fotocatalisis del sistema binario alcanzó valores de 93 % para ZEN (Fig. 3.32 i) y 98 % para CEX (Fig. 3.32 j), esto a una $C_0=150 \mu\text{g L}^{-1}$ a $\lambda=254$ nm, mientras que a $\lambda=365$ nm, la eficiencia aumentó a 99 % para ZEN (Fig. 3.32 k) y el 100 % para CEX (Fig. 3.32 l), alcanzando el equilibrio en 120 min. A pesar de que BCM presenta una mejor eficiencia de fotocatalisis en comparación con BC y BCA, es notable que el tiempo de equilibrio se prolonga, lo que sugiere que la modificación con Ti, Fe y Eu amplía el rango de fotorrespuesta y mejora la separación de cargas electrón/hueco, aunque la eficiencia disminuye a mayores temperaturas. Esto coincide con lo reportado en la literatura, donde materiales modificados con metales presentan una mayor estabilidad y un rango de respuesta espectral más amplio en sistemas de degradación simultánea de contaminantes orgánicos (Kong *et al.*, 2024; Murtaza *et al.*, 2022).



Haciendo un comparativo entre los resultados obtenidos para el sistema binario ZEN-CEX, el biocarbón BCM resultó ser el más eficiente en términos de fotocátalisis, especialmente bajo irradiación a $\lambda=365$ nm, logrando una degradación rápida. La disminución de la eficiencia con el aumento de la temperatura se atribuye a una mayor energía cinética de las moléculas en solución, lo que incrementa las colisiones no reactivas y reduce el aprovechamiento de la energía fotónica en la degradación de los contaminantes.

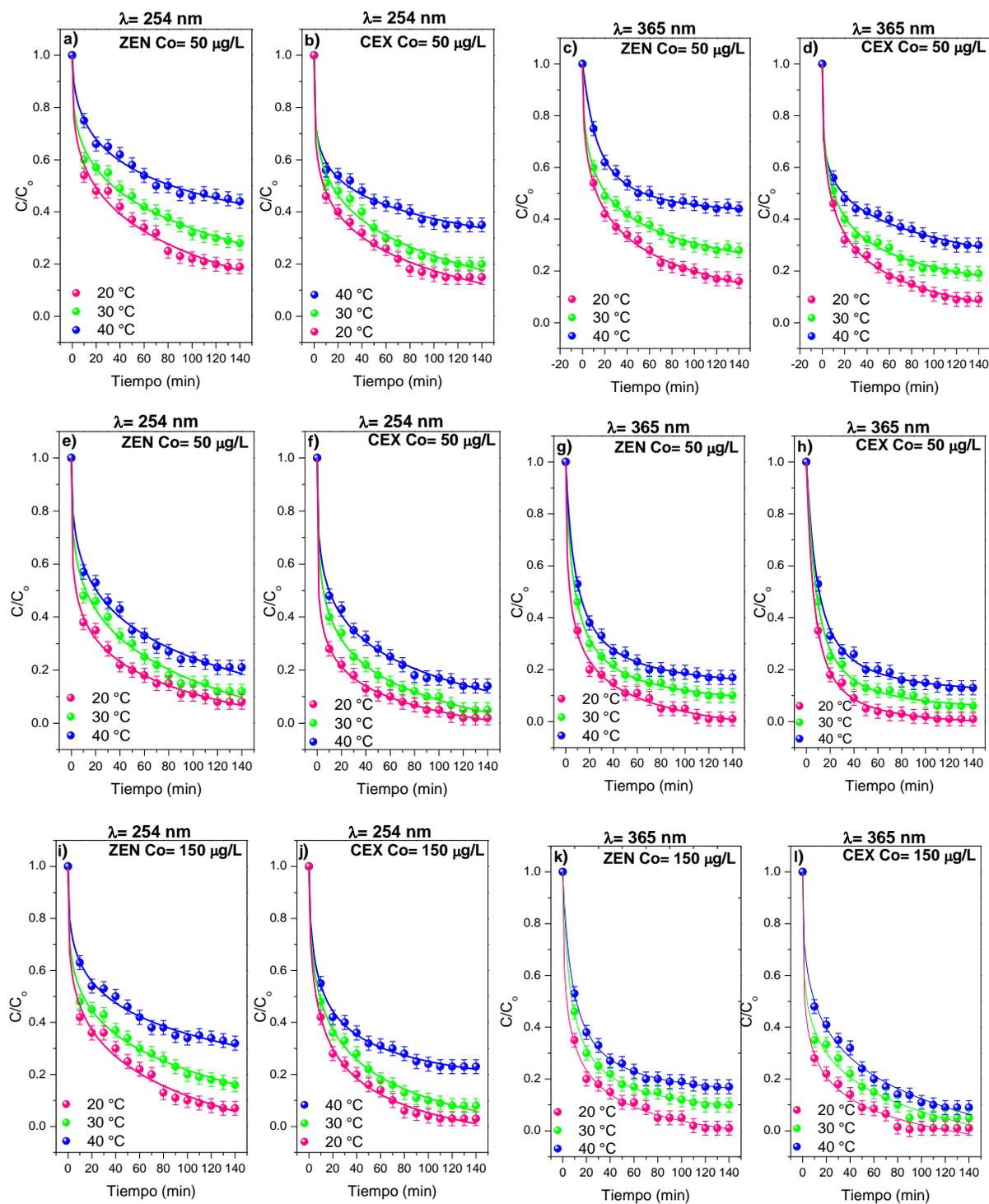


Figura 3.32 Cinéticas de fotocatalisis del sistema binario (ZEN/CEX) con a-d) BC, e-h) BCA y i-l) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm

3.5.4 Efecto del pH en la fotocátalisis de ZEN

Evaluar el efecto del pH en la fotocátalisis de ZEN es crucial porque el pH afecta tanto la carga superficial de los biocarbones como la forma química de ZEN en solución. Esto determina cómo interactúan las especies químicas del contaminante con la superficie del material. Por ejemplo, a pH ácidos, los biocarbones tienen carga positiva, lo que reduce la interacción de especies aniónicas de ZEN, mientras que, a pH alcalinos, la carga negativa de la superficie favorece estas interacciones y promueve la generación de radicales $\text{OH}\cdot$, incrementando la eficiencia de fotocátalisis.

La Fig. 3.33 a) muestra que la fotocátalisis de ZEN alcanza el 99% con BC a $\lambda = 254$ nm, mientras que a $\lambda = 365$ nm (Fig. 3.33 b) fue de 100 %. Por otro lado, para BCA (Fig. 3.33 c-d) en ambas longitudes de onda, el porcentaje fue de 100 %. Mientras que para BCM con una $C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, los porcentajes fueron de 80 % a $\lambda = 254$ nm (Fig. 3.33 e), mientras que a $\lambda = 365$ nm (Fig. 3.33 f) fue de 85 %. Este comportamiento se puede explicar por la elevada generación de radicales $\text{OH}\cdot$ a pH alcalinos ($\text{pH} > 7$), que interactúan eficientemente con las especies reactivas de oxígeno presentes en el anillo aromático de ZEN, promoviendo su degradación. El punto isoeléctrico (PI) de los biocarbones juega un papel clave en la interacción con ZEN. Esto debido a que a pH superiores al PI, la carga superficial de los biocarbones es negativa, lo que favorece la atracción de especies contaminantes cargadas positivamente. Por el contrario, a pH inferiores al PI, la carga superficial es positiva, mejorando la interacción con especies aniónicas. Además, considerando la distribución de especies de ZEN en función del pH, a pH 3.5 ZEN se encuentra en su forma neutra, lo que sugiere que prevalece su baja polaridad (Wang *et al.*, 2018). A pH 6.5, ZEN se presenta como anión fenolato (Fang *et al.*, 2020) y en su forma completamente aniónica a pH 9.0 (Daković *et al.*, 2007).

Por lo tanto, la eficiencia de fotocátalisis aumenta a pH elevados debido a las interacciones electrostáticas entre la superficie cargada negativamente de los biocarbones y las especies aniónicas de ZEN. Esta mejora se ve amplificada en materiales modificados (como BCA y BCM), que pueden proporcionar una mayor

densidad de grupos funcionales activos y sitios catalíticos que facilitan la generación de radicales libres bajo irradiación UV, promoviendo una degradación más rápida y eficiente. En resumen, la optimización del pH es crucial para maximizar la eficiencia de fotocatalisis, ya que no solo influye en la generación de radicales OH• sino también en la interacción electrostática entre los biocarbones y las especies contaminantes, permitiendo un control más efectivo de la degradación en función de las condiciones de reacción.

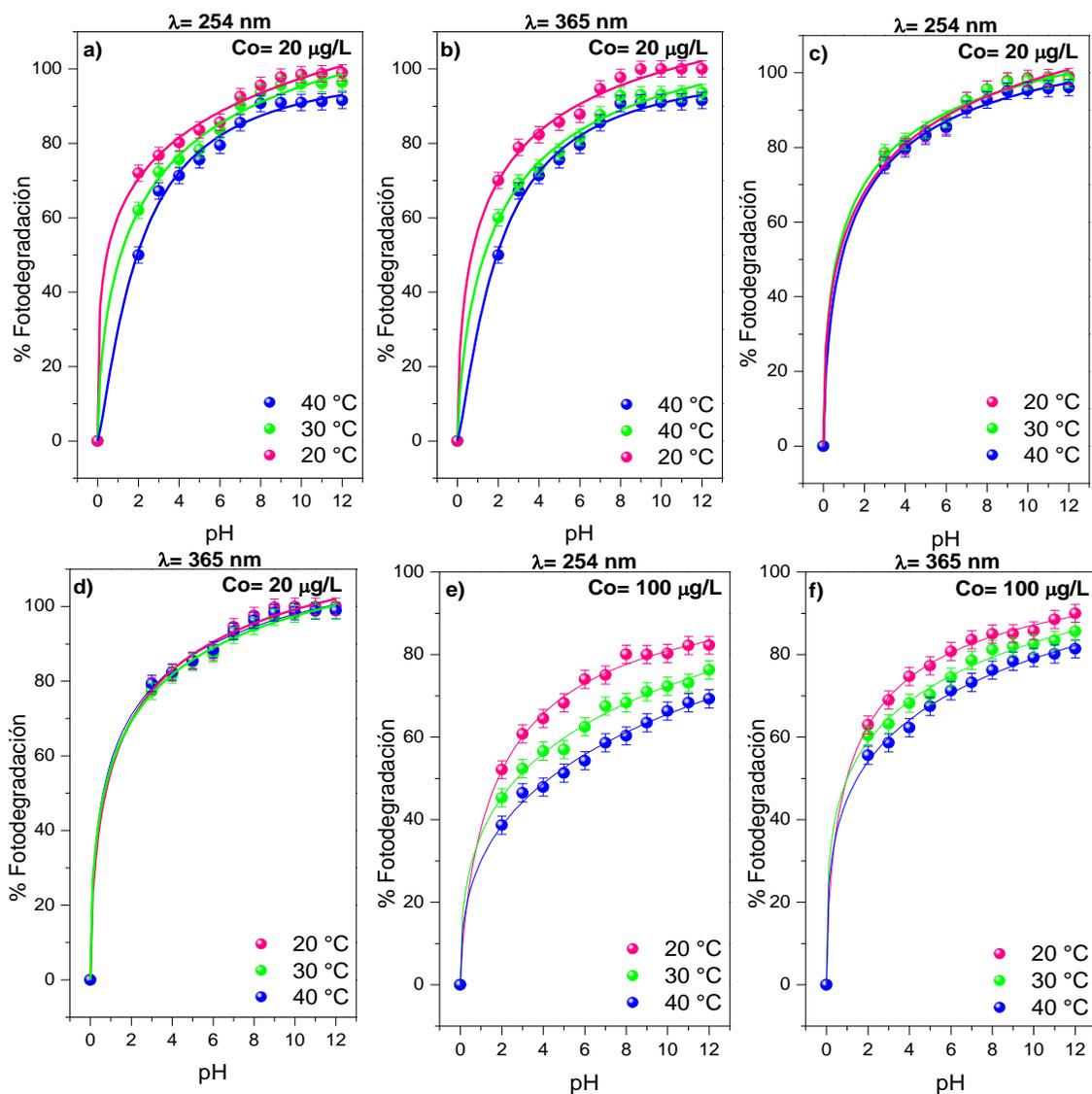


Figura 3.33 Efecto del pH en la fotocatalisis de ZEN con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.

3.5.4 Efecto del pH en la fotocatalisis de CEX

El pH en la fotocatalisis de CEX es clave, ya que afecta la forma del contaminante, la carga del biocarbón y la generación de radicales $\bullet\text{OH}$. A pH bajos, predomina la oxidación por huecos (h^+), mientras que a pH neutros o alcalinos, los radicales $\bullet\text{OH}$. Optimizarlo mejora la degradación de CEX en aguas contaminadas (Acedo-Mendoza *et al.*, 2020).

La Fig. 3.34 a) muestra que la fotocatalisis de CEX alcanza porcentajes máximos de fotocatalisis a pH= 7 del 45% con BC a $\lambda = 254$ nm, mientras que a $\lambda = 365$ nm (Fig. 3.34 b) fue de 60 %. Por otro lado, para BCA (Fig.3.34 c) fue de 62 % a $\lambda = 254$ nm, mientras que a $\lambda = 365$ nm (Fig. 3.34 d) fue de 65 %. Mientras que para BCM con una $\text{Co} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$, los porcentajes fueron de 65 % a $\lambda = 254$ nm (Fig. 3.34 e), mientras que a $\lambda = 365$ nm (Fig. 3.34 f) fue de 82 %, se observa que la fotocatalisis de CEX se acelera al incrementar el pH inicial de la solución de 2 a 7, disminuyendo gradualmente a pH más altos. Este comportamiento está relacionado con la especiación química de CEX y su interacción con la superficie del biocarbón.

A pH bajos (< 7), la carga positiva en la superficie de los biocarbones favorece la atracción de especies dipolares y aniónicas de CEX, promoviendo su degradación. Por el contrario, a pH superiores al punto isoeléctrico, la carga superficial negativa del biocarbón provoca repulsión con la forma aniónica de CEX, lo que reduce su fotocatalisis. Esta tendencia es similar a la observada en la degradación de antibióticos como amoxicilina y ampicilina por catalizadores como ZnO bajo irradiación UV (Elmolla y Chaudhuri, 2010), donde las fuerzas de atracción/repulsión determinan la eficiencia de degradación.

El pH también afecta la generación de especies reactivas: a pH bajos, los huecos positivos (h^+) predominan como agentes oxidantes, mientras que a pH neutros o alcalinos, los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) se vuelven los principales responsables de la oxidación (El Mragui *et al.*, 2019). En medios alcalinos, la mayor concentración de

iones OH^- facilita la formación de radicales $\cdot\text{OH}$, pero en exceso, esto puede llevar a una disipación ineficiente de energía, reduciendo la eficiencia fotocatalítica.

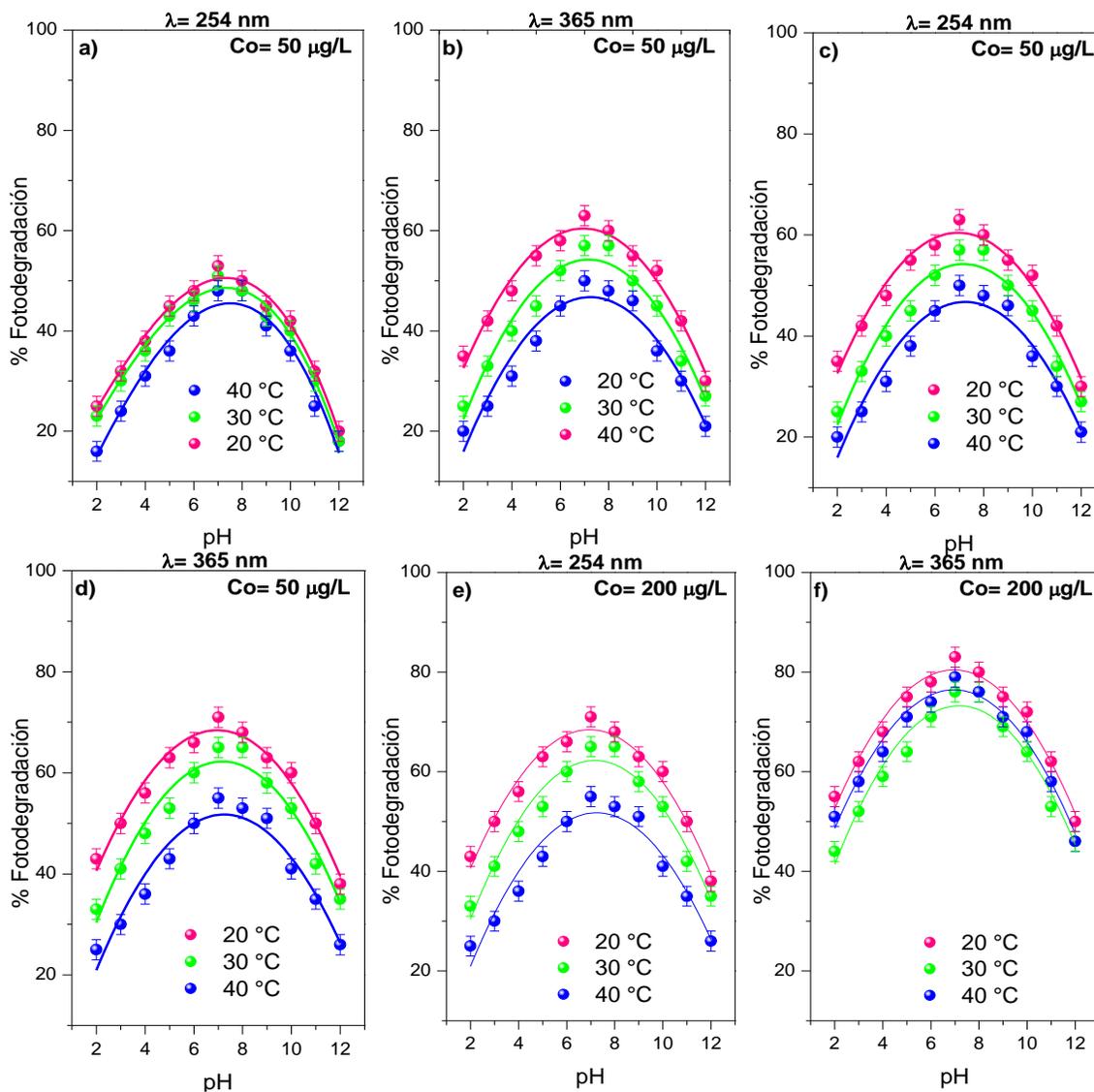


Figura 3.34 Efecto del pH en la fotocatalisis de CEX con a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM, utilizando $\lambda = 254$ y 365 nm.

3.6 Mecanismos de adsorción

3.6.1 Mecanismo de adsorción de ZEN

A partir de los resultados de XPS, FTIR y los modelos matemáticos de cinéticas e isothermas, se propuso el mecanismo de adsorción y fotocatalisis de ZEN a 20°C y pH 7, donde la especie predominante es el anión fenolato. Como se menciona en el apartado 3.5.7, la fisisorción es el proceso dominante en la adsorción de ZEN en ambos materiales, aunque la quimisorción también puede estar presente debido a la similitud en los ajustes matemáticos, por lo que ambos procesos se consideran en el mecanismo propuesto (Gong *et al.*, 2024).

En la Fig. 3.35a se muestra la estructura química propuesta de BCM, mientras que en la Fig. 3.35b se presenta la molécula de ZEN en su forma aniónica. A partir de esto, en la Fig. 3.35c se ilustran los mecanismos de adsorción propuestos, destacando los principales grupos funcionales involucrados en la interacción con el material.

Inicialmente, en ambos materiales ocurre una interacción electrostática entre el enlace O-Ca presente en los materiales y el O⁻ del fenolato de ZEN, lo que favorece la adsorción (Sun *et al.*, 2020). Esto se confirma con el desplazamiento de los estados energéticos de O-Ca tras la adsorción, como se observó en los análisis de XPS, lo que indica que estos grupos funcionales donaron electrones al interactuar con ZEN.

Además, el O⁻ del fenolato de ZEN interactúa con el grupo -NH₂ de BCA, lo que, según la literatura, genera una fuerte interacción con la molécula de ZEN (Peterson *et al.*, 2012). Esto se corrobora con la desaparición del estado energético correspondiente en XPS tras la adsorción. En ambos materiales también se presentan puentes de hidrógeno entre el O⁻ de ZEN y los grupos OH en la superficie de los materiales. En BCA, además, puede ocurrir una



interacción entre el grupo N-H y la amina presente en el material, lo que se evidencia por la ausencia de NH_2 tras la adsorción en XPS. Estas interacciones son características de especies orgánicas en biocarbones (Barquilha & Braga, 2021).

Por otro lado, se identifican interacciones hidrofóbicas C-C (Spasojević *et al.*, 2021), donde el grupo metilo de ZEN interactúa con los grupos metilo de BC y BCA. También pueden coexistir enlaces covalentes C-O, lo cual es consistente con los resultados de los estudios de adsorción y con el análisis de XPS, que indica que este grupo funcional donó electrones en la interacción con ZEN.

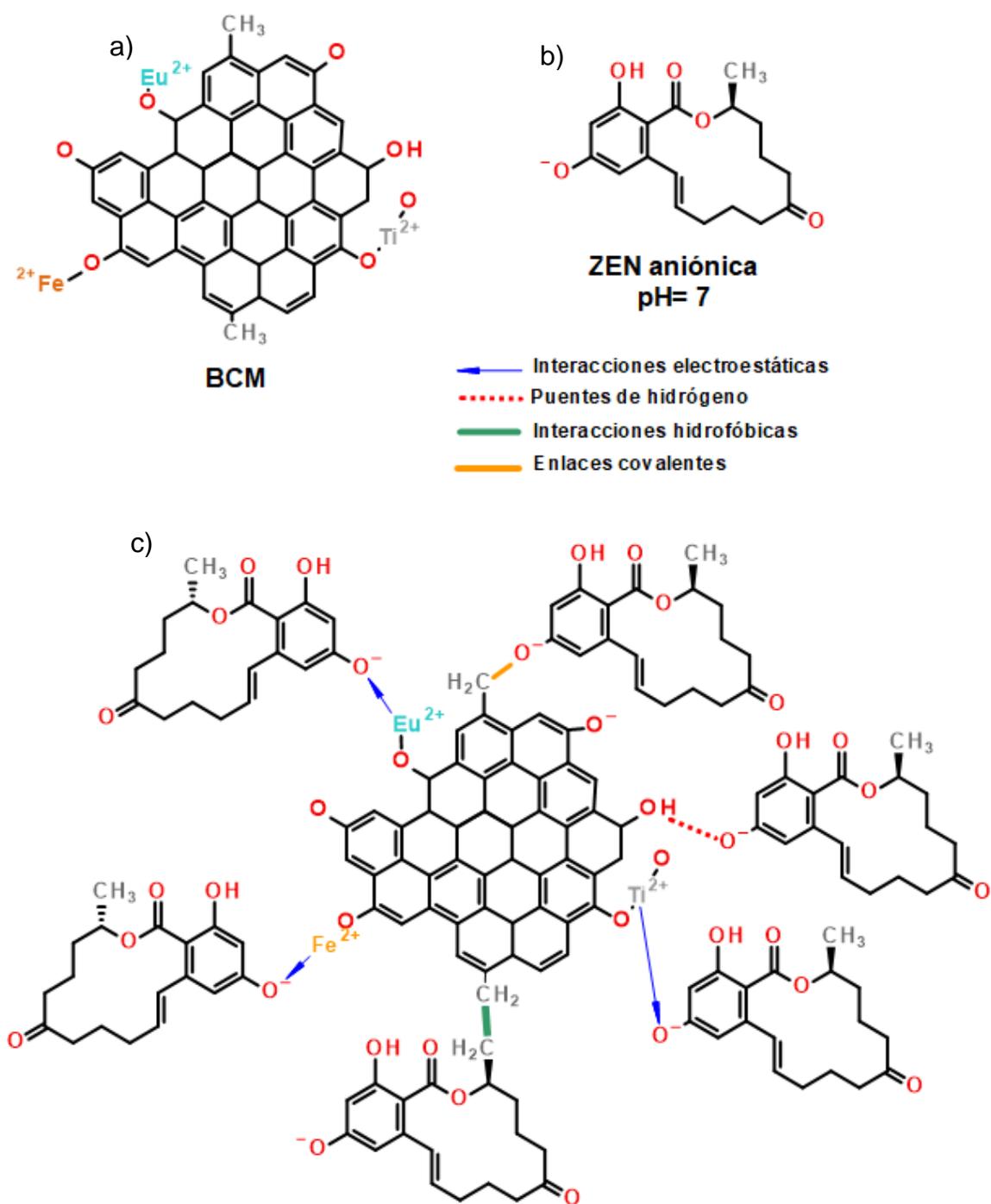


Figura 3.35 Mecanismo de adsorción de ZEN (*Propuesta*)

3.6.2 Mecanismo de adsorción de CEX

En la Fig. 3.36 a) se presenta la estructura propuesta de BCM, en la que se puede observar que en BCM, la estructura está modificada con iones Ti, Fe y Eu en el momento de la síntesis del material, mientras que en la Fig. 3.36 b) se muestra la estructura de CEX en su forma dipolar por lo anterior se propusieron los mecanismos implicados en la adsorción de CEX que se presentan en la Figura 3.36 c). En primera instancia se presentan atracciones electroestáticas, esto debido a que $\text{pH} = 7$ CEX se encuentra en su forma dipolar, es decir que se encuentra cargada positiva y negativamente, y los estados de titanio, hierro y europio predominantes pueden ser Ti^{3+} , Eu^{3+} y Fe^{3+} , de acuerdo con la literatura, los cuales tienen mayor afinidad con el O^- presente en la molécula de CEX (Mehdi *et al.*, 2024), asimismo, se tiene que el grupo OH^- interactúa con el grupo amino (NH_3^+) presente en la estructura del CEX (Cao *et al.*, 2021). Asimismo, también se puede observar que el OH^- de la superficie del material podría actuar como donante de H^+ y formar enlaces de hidrógeno con el átomo de oxígeno presente en la molécula de CEX (Wang *et al.*, 2017), de igual forma la amina presente en CEX podría donar H^+ y formar enlaces de hidrógeno con los OH^- presentes en la superficie del material, lo cual se le conoce como puentes de hidrógeno (Ndoun *et al.*, 2021) Además, cabe destacar que, el número de anillos aromáticos en los antibióticos también es un factor importante que afecta la capacidad de adsorción, esto debido a la estructura molecular del anillo hexagonal, es decir que entre más anillos aromáticos tiene un antibiótico, más rápida es la velocidad de adsorción en los materiales a base de carbono (Peng *et al.*, 2016). Debido a lo anterior, también se presenta la interacción π - π generada entre el anillo aromático de CEX y la fracción aromática de BCM (Acelas *et al.*, 2021). Por otro lado, se encuentran las interacciones hidrofóbicas C-C (Krasucka *et al.*, 2021), en donde interactúa el grupo metil presente en la molécula de CEX con el metil de BCM, así como los enlaces covalentes C-O, que se da entre la interacción del metil de CEX entre un grupo OH presente en la superficie del material.

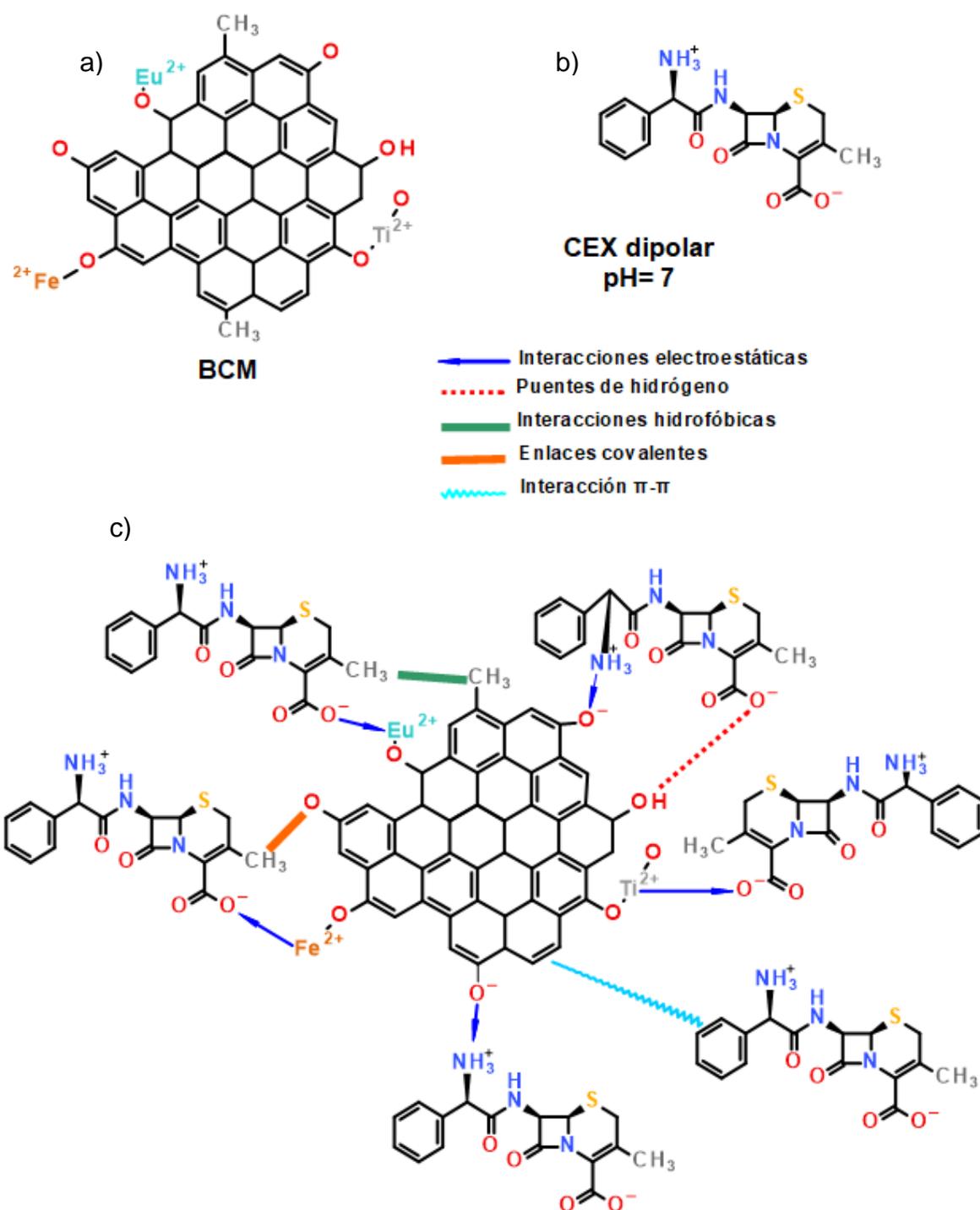


Figura 3.36 Mecanismo de adsorción de CEX (*Propuesta*)

3.7 Mecanismos de fotocatalisis

3.7.1 Mecanismo de fotocatalisis de ZEN

Por otro lado, en la Fig. 3.37 se presenta el mecanismo propuesto para la fotocatalisis de ZEN. Se considera que los radicales libres en la superficie de los biocarbones, generados durante la pirólisis, contribuyen a la fotocatalisis de contaminantes orgánicos (Peiris *et al.*, 2020), junto con la presencia del grupo funcional C=O (Wu *et al.*, 2020). Este proceso puede atribuirse al efecto sinérgico del Ti, Fe y Eu con el biocarbón. BCM se activa bajo irradiación UV, generando pares electrón-hueco (e^-/h^+) en su banda de conducción (CB) y banda de valencia (VB), respectivamente (Mazierski *et al.*, 2018). Los biocarbones absorben la energía de la luz UV, lo que provoca la excitación de electrones (e^-), que actúan como agentes reductores, y la generación de huecos (h^+), que funcionan como agentes oxidantes. Los electrones de la VB del biocarbón se fotoexcitan y migran a la CB, mientras que los huecos (h^+) pueden recombinarse con los electrones generados debido a su potencial de banda similar (Ahmad *et al.*, 2023).

Los electrones excitados (e^-) reducen el O_2 , formando radicales superóxido (O_2^-), mientras que los huecos (h^+) oxidan el H_2O , generando radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Estos radicales libres ($\cdot OH$ y O_2^-) son los principales responsables de la degradación de la materia orgánica en el medio acuoso. En el caso de ZEN, según Li *et al.* (2022), la fotocatalisis provoca la apertura del anillo lactona resorcíclico, formando aldehídos en ambos extremos del doble enlace y generando productos no tóxicos del alquilresorcinol (Takahashi-Ando *et al.*, 2002).

Sin embargo, en este estudio aún no se han identificado los productos exactos de la fotocatalisis ni su toxicidad. Además, cabe destacar que BCM posee una estructura mesoporosa con múltiples grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que favorece el proceso de fotocatalisis. A continuación, se presenta la reacción general de la fotocatalisis de ZEN:

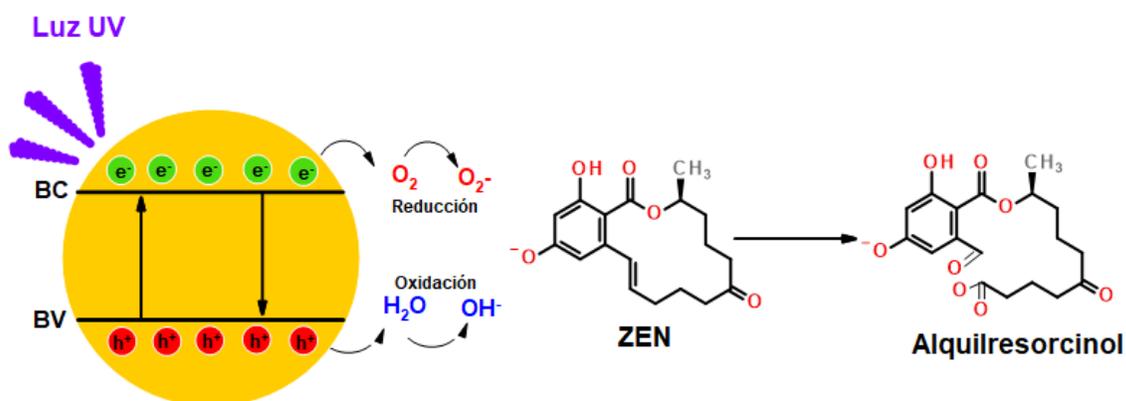


Figura 3.37 Mecanismo de fotocatalisis de ZEN con BCM (*Propuesta*)

3.7.2 Mecanismo de fotocatalisis de CEX

En la Fig. 3.38 se presenta el mecanismo de fotocatalisis de CEX con BCM. La formación de partículas de TiO_x , FeO_x y EuO_x está determinada por las funciones de energía, lo que implica que los electrones excitados se transfieren del material con menor función de energía hacia aquellos con mayor función de energía (Parvathiraja *et al.*, 2022). La irradiación con luz promueve la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+) (Govindaraju *et al.*, 2022).

Además, el biocarbón redujo la energía de banda prohibida, como se muestra en el apartado 3.4.5, y suprimió la recombinación electrónica, permitiendo que los electrones excitados pasaran de la banda de valencia a la de conducción. Los huecos libres en la banda de conducción se acoplaron con los electrones excitados, favoreciendo el proceso fotocatalítico (Erim *et al.*, 2022). La reducción de la recombinación electrónica promovió la generación de radicales superóxido (O_2^-) y radicales hidroxilo ($\cdot OH$), los cuales contribuyen a la degradación de CEX en moléculas más pequeñas, como se ha reportado en otras investigaciones (Ghosh *et al.*, 2023).

Según la literatura, la fotocatalisis de CEX comienza con la apertura del anillo β -lactámico mediante procesos de hidroxilación y desmetilación, en los cuales el grupo metilo es sustituido por un grupo hidroxilo (Li *et al.*, 2022). Este mecanismo es similar al descrito por Hinojosa Guerra *et al.* (201X) en la degradación de amoxicilina y cefalosporinas. Además, es posible que tanto CEX como sus productos de transformación sean posteriormente oxidados en moléculas aún más pequeñas por el ataque de radicales libres.

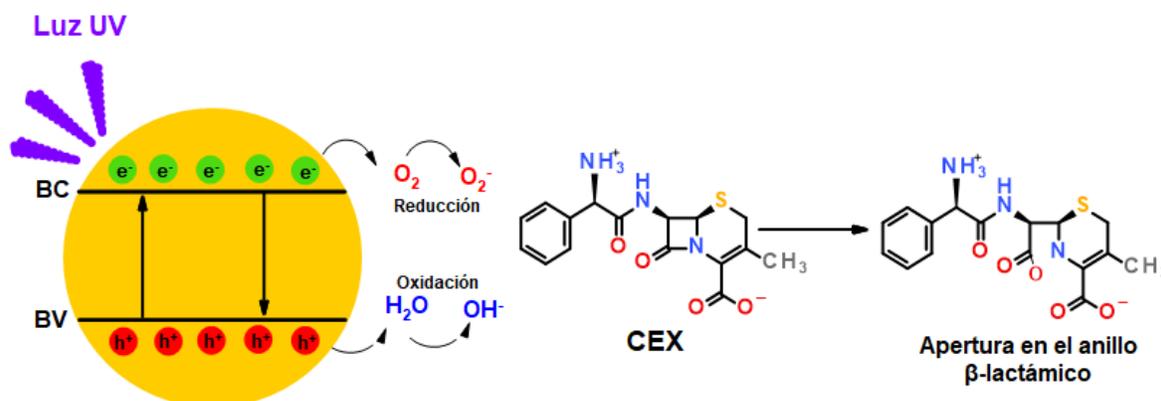


Figura 3.38 Mecanismo de fotocatalisis de CEX con BCM (*Propuesta*)

3.8 Ciclos de regeneración

3.8.1 Ciclos de regeneración en la adsorción de ZEN

La regeneración eficiente de adsorbentes permite su reutilización sin una pérdida significativa de eficiencia, reduciendo costos y desechos, y promoviendo un tratamiento de aguas más sostenible. La Fig. 3.39 muestra que la reutilización de biocarbones para la remoción de ZEN conlleva una disminución progresiva de su eficiencia con cada ciclo de adsorción-desorción. Para la desorción, se empleó una solución a pH 2, donde ZEN permanece en forma neutra, reduciendo su adsorción.



En el caso del biocarbón (BC) (Fig. 3.39a), la eficiencia de remoción cae del 77 % inicial al 17 % tras 12 ciclos a 20 °C. Para el biocarbón activado (BCA) (Fig. 3.39b), la eficiencia disminuye de 82 % a 20 % en las mismas condiciones. Por su parte, el biocarbón modificado con Ti, Fe y Eu (BCM) (Fig. 3.39c) experimenta una reducción aún más rápida, limitando su uso a 10 ciclos, probablemente debido al desgaste de los sitios activos y la posible pérdida de sus modificadores (Ti, Fe, Eu), esenciales para su actividad fotocatalítica.

Además, el aumento de la temperatura acelera la pérdida de capacidad de reutilización en todos los materiales, lo que indica que la adsorción-desorción es más eficiente a bajas temperaturas, posiblemente por la menor degradación de los sitios activos. Esto es clave para evaluar la viabilidad económica y sostenibilidad del uso de biocarbones en tratamientos a gran escala, ya que su estabilidad en ciclos repetidos determinará su aplicabilidad en sistemas ambientales.

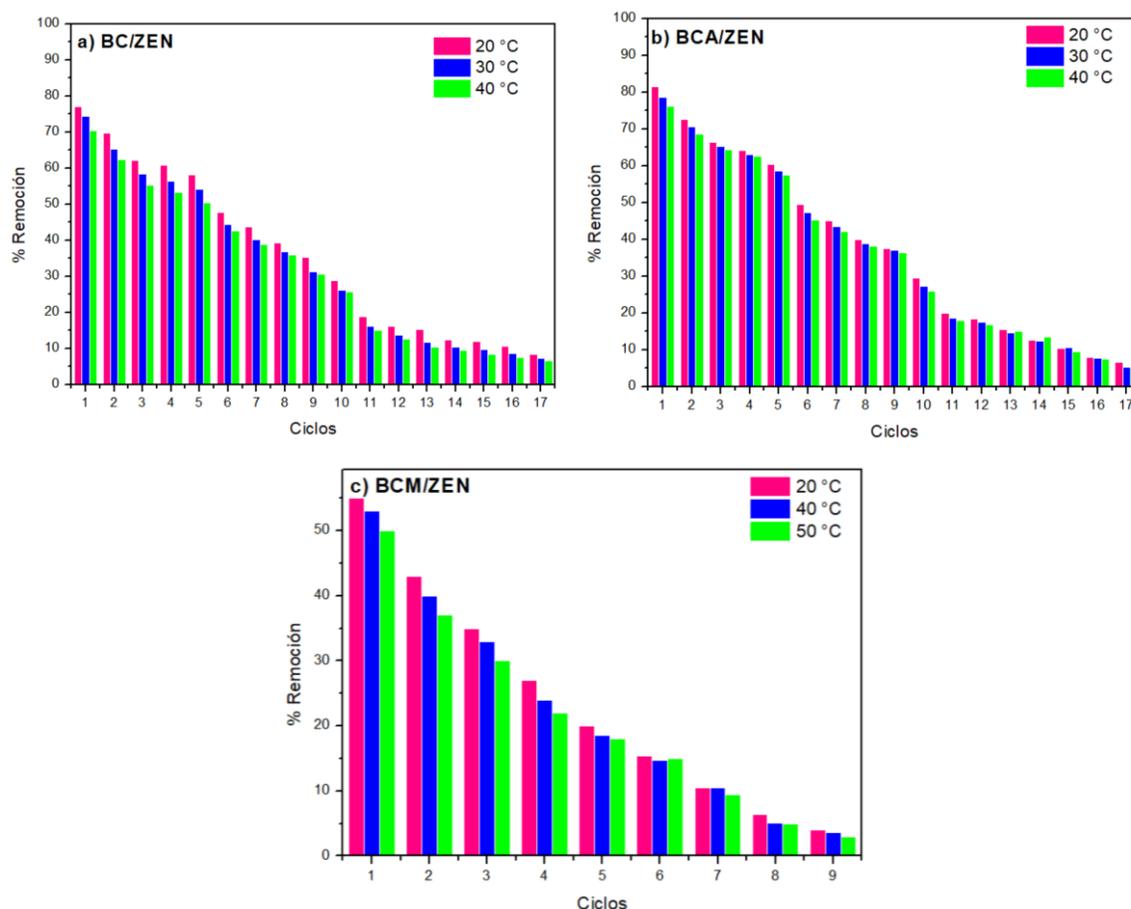


Figura 3.39 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la adsorción de ZEN

3.8.2 Ciclos de regeneración en la adsorción de CEX

La Fig. 3.40 muestra la estabilidad y reutilización de los biocarbones BC, BCA y BCM en la remoción de cefalexina (CEX) a través de múltiples ciclos de adsorción-desorción. Los resultados revelan una disminución progresiva en la eficiencia de remoción con cada ciclo. En el caso de BC (Fig. 3.40a), la eficiencia inicial del 77 % se reduce al 17 % tras 12 ciclos a 20 °C, con una disminución más pronunciada a temperaturas más altas (13 % a 30 °C y 12 % a 40 °C). BCA (Fig. 3.40b) sigue una

tendencia similar, comenzando con una eficiencia ligeramente mayor (82 % a 20 °C) y descendiendo al 20 % tras el ciclo 12.

Por su parte, BCM (Fig. 3.40c) muestra una estabilidad menor, con una caída más rápida en su eficiencia, limitando su reutilización a 10 ciclos antes de reducirse de 60 % a 17 % a 20 °C. Esta disminución acelerada podría deberse a la desactivación de sus componentes activos (Ti, Fe y Eu), esenciales para la remoción de CEX, lo que podría estar relacionado con el descenso del pH en el medio.

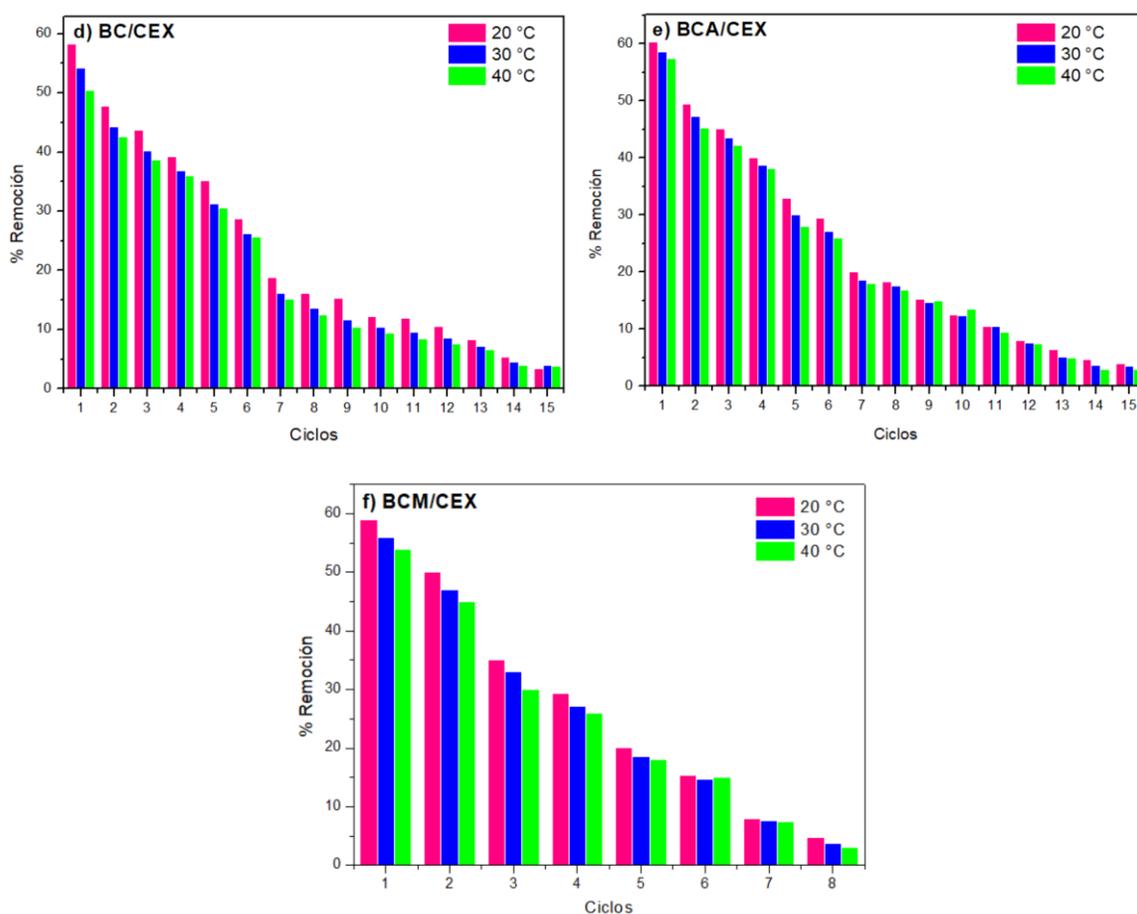


Figura 3.40 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la adsorción de CEX

3.8.3 Ciclos de regeneración en la fotocatalisis de ZEN

En la evaluación de la fotocatalisis de zearalenona (ZEN) con biocarbones (BC, BCA y BCM), se realizaron pruebas de regeneración para determinar su eficiencia a lo largo de varios ciclos. En el caso de BC (Fig. 3.41a), se registraron 17 ciclos, con una eficiencia inicial del 78 % que se redujo drásticamente al 3 % en el ciclo final. BCA (Fig. 3.41b) mostró una mayor capacidad de regeneración, alcanzando 20 ciclos con una eficiencia inicial del 90 % y finalizando en 2 %. Por su parte, BCM (Fig. 3.41c) solo mantuvo su actividad por 10 ciclos, pasando de un 79 % inicial a un 2 % al final, todo a 20 °C.

La reducción en la eficiencia de los materiales podría atribuirse a la pérdida gradual de su capacidad adsorbente y fotocatalítica debido al desgaste superficial y la posible saturación de los sitios activos. El biocarbón sin modificar (BC) mostró menor durabilidad en comparación con BCA, cuyo tratamiento ácido favorece una estructura más estable y una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de ZEN.

En el caso de BCM, la modificación con Ti, Fe y Eu resultó en una disminución acelerada de la eficiencia después del décimo ciclo, probablemente debido a la desactivación de los compuestos metálicos y el deterioro de la estructura, lo que limita su reutilización. Estos hallazgos destacan la necesidad de optimizar las condiciones de regeneración para prolongar la vida útil de los materiales y mejorar su viabilidad económica en el tratamiento de aguas.

Si bien los biocarbones tratados presentan un mejor rendimiento inicial, su estabilidad a largo plazo sigue siendo un desafío, especialmente en materiales modificados con metales, los cuales pueden perder sus propiedades catalíticas con el tiempo.

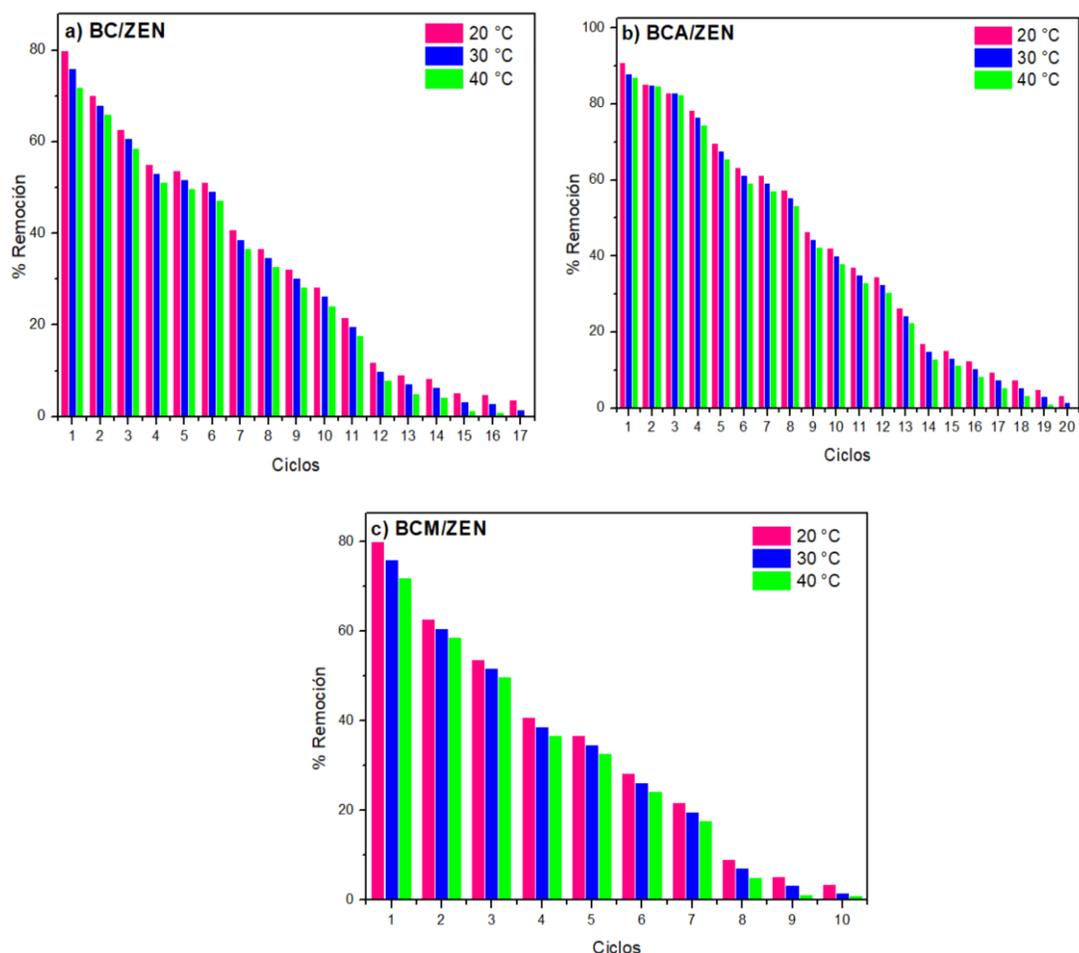


Figura 3.41 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la fotocatalisis de CEX

3.8.4 Ciclos de regeneración en la fotocatalisis de CEX

La fotocatalisis de cefalexina (CEX) con biocarbones (BC, BCA y BCM) fue evaluada mediante ciclos de regeneración para analizar su estabilidad y reutilización. En el caso de BC (Fig. 3.42a), la eficiencia de remoción disminuyó del 80 % inicial al 4 % tras 14 ciclos. BCA (Fig. 3.42b) mostró una mayor durabilidad, comenzando con una eficiencia del 83 % y reduciéndose al 5 % después de 14 ciclos, lo que se atribuye a su tratamiento ácido, que mejora su estabilidad estructural.

Por su parte, BCM (Fig. 3.42c), modificado con Ti, Fe y Eu, alcanzó solo 10 ciclos antes de que su eficiencia cayera del 83 % al 2 %, posiblemente debido a la desactivación acelerada de los dopantes y el desgaste de los sitios activos. Estos resultados sugieren que, aunque los biocarbones modificados ofrecen un rendimiento inicial superior, su estabilidad a largo plazo sigue siendo un desafío debido a la pérdida de actividad catalítica.

Las pruebas de regeneración son fundamentales para evaluar la viabilidad económica y ambiental del uso prolongado de estos materiales en el tratamiento de aguas. Analizar su desempeño a lo largo de múltiples ciclos permite optimizar su aplicación, extender su vida útil y reducir costos en procesos de descontaminación.

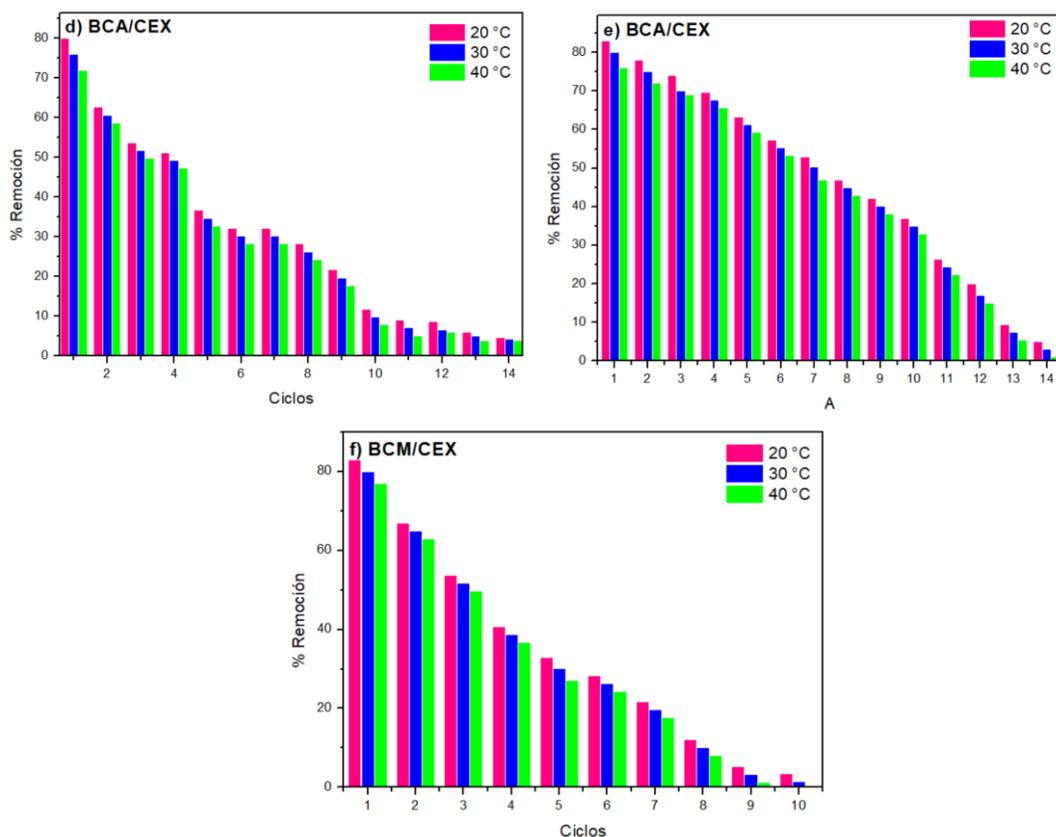


Figura 3.42 Ciclos de regeneración de a) BC, b) BCA y c) BCM en la fotocatalisis de CEX

3.9 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos son fundamentales en la adsorción, ya que permiten evaluar la espontaneidad del proceso (ΔG°), la energía de adsorción (ΔH°) y el grado de desorden en la interfaz sólido-líquido (ΔS°). Estos valores determinan si la adsorción es favorable, exotérmica o endotérmica, y si ocurre por interacción física o química. Además, la energía de activación (E_a) indica la barrera energética del proceso, proporcionando información sobre su velocidad y mecanismo. Estos parámetros son esenciales para optimizar el uso de adsorbentes como el biocarbón en el tratamiento de contaminantes en aguas residuales.

La Tabla 3.16 presenta los valores de ΔG° , ΔH° , ΔS° y E_a en función de la temperatura (20, 30 y 40 °C) para los biocarbones BC, BCA y BCM, evaluados con los contaminantes ZEN y CEX. Para ZEN, los valores de E_a son extremadamente bajos en BC ($8.75E-05 \text{ kJ mol}^{-1}$) y BCA ($6.26E-05 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que sugiere una adsorción predominantemente física debido a la baja barrera energética. En contraste, BCM presenta un E_a más alto (1.26 kJ mol^{-1}), aunque aún en un rango característico de fisisorción (Cantu *et al.*, 2014). Para CEX, los valores de E_a son considerablemente mayores ($48\text{--}55 \text{ kJ mol}^{-1}$) en los tres biocarbones, lo que indica un mecanismo de adsorción química predominante (Byrappa *et al.*, 2006).

Los valores negativos de ΔG° en todos los casos confirman que el proceso de adsorción es espontáneo a las temperaturas evaluadas (Seki & Yurdakoç, 2006). Para ZEN, ΔG° se vuelve menos negativo con el aumento de temperatura, lo que sugiere una ligera reducción en la espontaneidad del proceso. En el caso de CEX, aunque también se observa esta tendencia, los valores son más negativos en comparación con ZEN, indicando una mayor afinidad del biocarbón hacia este contaminante.

El valor negativo de ΔH° en todos los casos confirma que la adsorción es un proceso exotérmico, es decir, libera energía (Chaires, 1985). CEX presenta valores de ΔH° más negativos en comparación con ZEN, especialmente en BC ($-41.19 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que refuerza su mayor capacidad de adsorción y afinidad con el material. En contraste, la

adsorción de ZEN es menos exotérmica, lo que concuerda con sus menores valores de E_a .

Finalmente, los valores negativos de ΔS° en todos los casos indican una mayor organización en la interfaz sólido-líquido durante la adsorción (Gupta *et al.*, 2015), lo que implica que las moléculas del contaminante quedan atrapadas en la superficie del adsorbente. En particular, los valores más negativos para CEX ($-0.11 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ en BC) sugieren una mayor restricción en la movilidad molecular durante la adsorción en comparación con ZEN, reflejando un proceso más estructurado y de mayor afinidad con el biocarbón.

Tabla 3.16 Parámetros termodinámicos de adsorción

Biocarbón	Contaminante	Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos				
			E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	
BC	ZEN	20	8.75E-05	-8.01	-20.55	-0.04	
		30		-7.5			
		40		-7.14			
	CEX	20	4.80E+01	-9.11	-41.19	-0.11	
		30		-8.02			
		40		-6.92			
BCA	ZEN	20	6.26E-05	-8.23	-31.98	-0.08	
		30		-7.42			
		40		-6.61			
	CEX	20	52	-7.98	-35.51	-0.09	
		30		-7.04			
		40		-6.11			
BCM	ZEN	20	1.26	-13.16	-23.73	-0.03	
		30		-12.79			
		40		-12.43			
	CEX	20	55	-14.98	-19.83	-0.01	
		30		-14.82			
		40		-14.65			

En los procesos de fotocátalisis, los parámetros termodinámicos y la energía de activación (E_a) son cruciales para evaluar la eficiencia y viabilidad del sistema. La energía libre de Gibbs (ΔG°) indica la espontaneidad del proceso, mientras que la entalpía (ΔH°) y la entropía (ΔS°) determinan si la reacción es exotérmica y el grado de desorden del sistema. Por otro lado, la E_a revela la barrera energética que debe superarse, donde valores bajos favorecen una reacción más rápida y eficiente, facilitando la generación de especies reactivas como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos parámetros permiten optimizar el diseño de fotocatalizadores y predecir la eficacia del proceso en aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales.

La Tabla 3.17 muestra los parámetros termodinámicos y la energía de activación (E_a) para tres biocarbones (BC, BCA y BCM) en la fotocátalisis de ZEN y CEX. Para ZEN, BCM presenta la mayor E_a ($35.03 \text{ kJ mol}^{-1}$), seguido de BC ($18.84 \text{ kJ mol}^{-1}$) y BCA (9.97 kJ mol^{-1}), lo que indica que BCM requiere más energía, reduciendo su eficiencia a bajas temperaturas. Para CEX, BCM también tiene la mayor E_a ($29.46 \text{ kJ mol}^{-1}$), mientras que BCA presenta la menor (8.25 kJ mol^{-1}), sugiriendo que BCA es más eficiente al necesitar menor aporte energético (Ohtani, 2014).

Los valores positivos de ΔG° indican que el proceso fotocatalítico requiere energía externa (por ejemplo, luz UV o visible) para ocurrir (Rezaei *et al.*, 2020). Para ZEN, ΔG° disminuye con la temperatura en todos los biocarbones, lo que sugiere que el proceso se vuelve más favorable a mayor temperatura. BCM presenta los valores más altos de ΔG° ($6.7\text{--}6.05 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que indica una menor espontaneidad en comparación con BCA ($3.95\text{--}3.54 \text{ kJ mol}^{-1}$). Para CEX, los valores de ΔG° son ligeramente superiores, pero también muestran una tendencia decreciente con el aumento de temperatura, lo que confirma una mejora en la viabilidad del proceso térmicamente.

La entalpía positiva indica que el proceso de fotocátalisis es endotérmico, requiriendo un aporte de energía externo (Hmoudah *et al.*, 2025). Para ZEN, BC (18.8 kJ mol^{-1}) y

BCA (9.97 kJ mol^{-1}) muestran valores de entalpía más altos, lo que corrobora la dependencia energética del sistema. BCM, aunque presenta una menor ΔH° (7.85 kJ mol^{-1}), coincide con su alta E_a , lo que sugiere una mayor barrera energética inicial para iniciar el proceso.

Los valores de ΔS° negativos indican una mayor organización del sistema durante la reacción, típico de procesos de adsorción y fotodegradación controlados en la superficie del catalizador. Los valores más negativos se observan en BC ($-0.04 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y BCM ($-0.03 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), lo que indica una restricción significativa en la libertad molecular del contaminante durante el proceso (Peñas-Garzón *et al.*, 2023).

Tabla 3.17 Parámetros termodinámicos de fotocatalisis

Biocarbón	Contaminante	Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos			
			E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
BC	ZEN	20	18.84	5.33	18.8	-0.04
		30		4.87		
		40		4.41		
	CEX	20	12.56	6.25		
		30		5.85		
		40		5.35		
BCA	ZEN	20	9.97	3.95	9.97	-0.02
		30		3.74		
		40		3.54		
	CEX	20	8.25	4.85		
		30		4.26		
		40		3.98		
BCM	ZEN	20	35.03	6.7	7.85	-0.03
		30		6.12		
		40		6.05		
	CEX	20	29.46	5.26		
		30		5.12		
		40		5.01		



3.10 Muestreo de agua real (Río Lerma)

El muestreo de aguas residuales en el río Lerma (Fig. 3.43) se llevó a cabo en seis puntos estratégicos seleccionados por su cercanía a fuentes de contaminación, como zonas industriales y residenciales. Estos puntos incluyeron la presa Antonio Alzate, la Carretera Toluca-Temoaya, el Puente Antiguo del Río Lerma, la Carretera Toluca-México, Tultepec y San Mateo Atenco.

Este estudio fue clave para identificar las áreas con mayor contaminación por zearalenona (ZEN) y cefalexina (CEX), permitiendo analizar su distribución y concentración a lo largo del río. Los resultados obtenidos sirvieron como base para evaluar la eficacia de los biocarbones (BC, BCA y BCM) en la remoción de estos contaminantes, enfocándose en el punto de muestreo con las concentraciones más altas de la micotoxina y el fármaco.

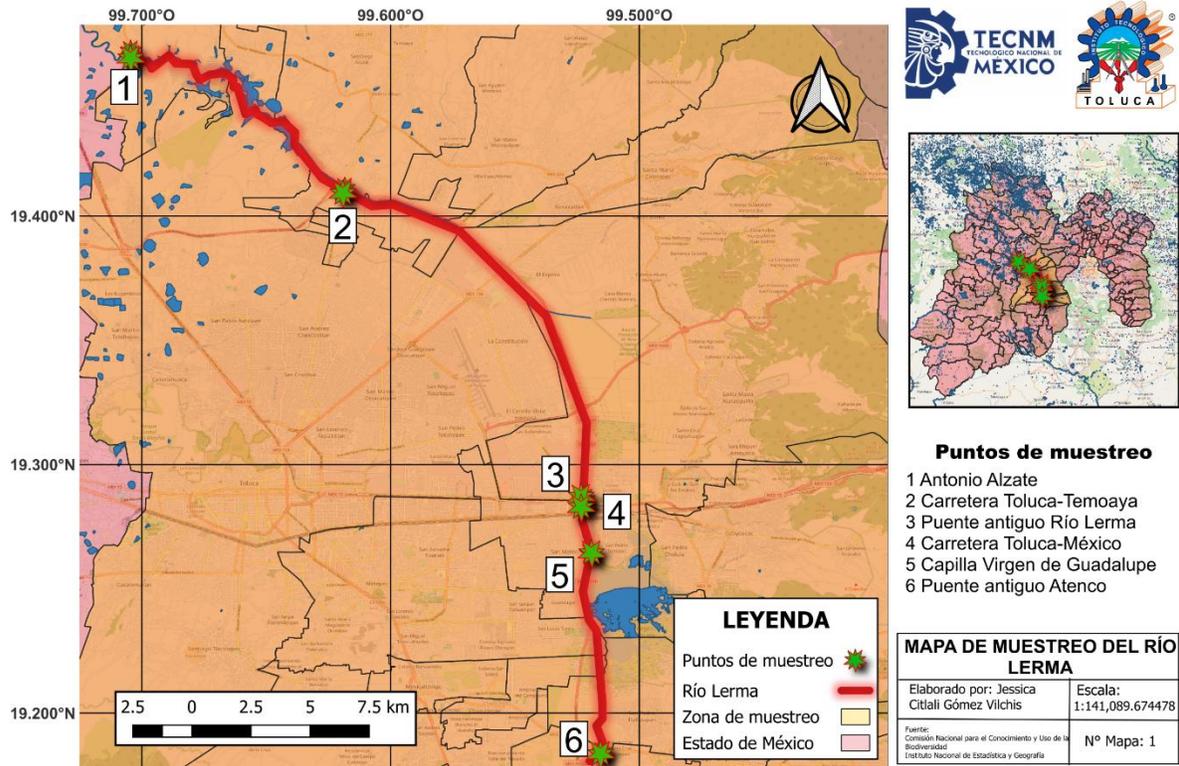


Figura 3.43 Mapa de las zonas de muestreo del Río Lerma

3.11 Análisis de agua real (Río Lerma)

El análisis fisicoquímico del agua residual en el río Lerma permite evaluar su calidad y la presencia de contaminantes emergentes. Los resultados obtenidos en los puntos de muestreo proporcionan información clave para comprender la influencia de las descargas residuales en este ecosistema acuático. En la Tabla 3.18 se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados en los puntos de muestreo del río Lerma. El pH de las muestras varió entre 7.2 y 8.3, indicando un rango cercano a la neutralidad o ligeramente alcalino, similar a lo reportado por López-Hernández *et al.* (2007) en estudios previos. Este rango es común en cuerpos de agua que reciben descargas residuales (Casiano Flores *et al.*, 2017) y puede influir en la solubilidad y especiación de contaminantes como ZEN y CEX. La temperatura se mantuvo entre 20.3 °C y 24.6 °C, afectando la biodegradación y la actividad microbiana en el agua. Además, se observaron variaciones en los sólidos suspendidos, con valores bajos en los puntos 1 y 2 (0.7 y 1 mL L⁻¹) y un pico en el punto 3 (2.5 mL L⁻¹), lo que sugiere una mayor carga de material particulado en esta sección del río (Sandoval Villasana *et al.*, 2009).

La demanda química de oxígeno (DQO) osciló entre 216 y 267 mg L⁻¹, reflejando una carga considerable de compuestos orgánicos. Los puntos 1 y 4 presentaron los valores más altos, indicando una mayor contaminación orgánica, en concordancia con estudios de la CONAGUA (2018) en la Región Hidrológica Lerma-Santiago-Pacífico. La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) varió entre 75.4 y 97.4 mg L⁻¹, con valores más elevados en los puntos 4 y 5, lo que sugiere una mayor presencia de materia biodegradable (Vega *et al.*, 2024). La dureza del agua fluctuó entre 110 y 200 mg L⁻¹ de CaCO₃, con las concentraciones más altas en los puntos 1 y 2, posiblemente debido a descargas industriales.

En cuanto a la contaminación por ZEN y CEX, el punto 2 presentó la mayor concentración de ZEN (892.2 µg L⁻¹), mientras que el punto 3 registró la más baja (399.0 µg L⁻¹), lo que sugiere una fuente de contaminación cercana al punto 2,

posiblemente relacionada con actividades agrícolas o efluentes industriales (Wang *et al.*, 2024). Las concentraciones de CEX fueron elevadas en todos los puntos, alcanzando un máximo en el punto 2 ($4,072.8 \mu\text{g L}^{-1}$), lo que indica una descarga continua de residuos farmacéuticos, probablemente provenientes de hospitales o industrias farmacéuticas.

Estos resultados reflejan la influencia de las descargas residuales agrícolas e industriales en la calidad del agua del río Lerma. La presencia de contaminantes emergentes como ZEN y CEX es preocupante, ya que su persistencia en el agua puede afectar tanto los ecosistemas acuáticos como la salud humana (Tapia-Arreola *et al.*, 2022). La ausencia de flujo favorece su acumulación, prolongando la exposición de los organismos a estos compuestos. Por ello, es fundamental implementar tecnologías de remediación para reducir su concentración. La información obtenida en este estudio es crucial para diseñar estrategias de tratamiento y mitigación que aseguren un suministro de agua más limpio y seguro para las comunidades locales y las actividades agrícolas en la cuenca del río Lerma.

Tabla 3.18 Análisis fisicoquímicos del agua residual del Río Lerma

Punto		1	2	3	4	5	6
pH		7 ± 0.2	8 ± 0.3	8 ± 0.2	8 ± 0.3	7 ± 0.3	7 ± 0.2
T	(°C)	22 ± 0.3	22 ± 0.2	22 ± 0.2	20 ± 0.2	23 ± 0.3	24 ± 0.3
SS	(mL L^{-1})	0.7 ± 0.2	1 ± 0.2	2.5 ± 0.2	N/A	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.2
DQO	(mg L^{-1})	267 ± 3	221 ± 3	243 ± 3	252 ± 3	216 ± 3	234 ± 3
DBO	(mg L^{-1})	82 ± 0.3	75 ± 0.3	91 ± 0.3	92 ± 0.3	97 ± 0.3	96 ± 0.3
Dureza (mg L^{-1} CaCO ₃)		200 ± 2	190 ± 2	170 ± 2	110 ± 2	130 ± 2	160 ± 2
ZEN	($\mu\text{g L}^{-1}$)	727 ± 0.3	892 ± 0.3	399 ± 0.3	575 ± 0.3	478 ± 0.3	505 ± 0.3
CEX	($\mu\text{g L}^{-1}$)	$3,609 \pm 10$	$4,072 \pm 10$	$2,501 \pm 10$	$2,960 \pm 10$	$2,639 \pm 10$	$2,294 \pm 10$

3.12 Pruebas de adsorción en agua real (Río Lerma)

En este estudio, se analizó la eficiencia de los materiales BC, BCA y BCM en la remoción de ZEN y CEX en agua residual del río Lerma, considerando variaciones en el tiempo de contacto y la cantidad de adsorbente empleado. Se seleccionó el punto 2 para las pruebas de adsorción debido a sus elevadas concentraciones de ZEN ($892 \mu\text{g L}^{-1}$) y CEX ($4,072 \mu\text{g L}^{-1}$), lo que lo convierte en un sitio representativo para evaluar la eficacia de los adsorbentes frente a contaminantes específicos. Además, sus valores de DQO (221 mg L^{-1}) y DBO (75 mg L^{-1}) reflejan una alta carga orgánica, lo que puede afectar los procesos de adsorción. La presencia de sólidos suspendidos superiores a 2 mL L^{-1} también podría interferir en la eficiencia de remoción.

Los resultados obtenidos para la adsorción en función del tiempo de contacto (Fig. 3.44) revelan tendencias típicas de sistemas de adsorción, con un intervalo de tiempo entre 5 min y 24 h. En el caso de BC (Fig. 3.44a), la remoción de ZEN fue del 35 % y la de CEX del 28 %, lo que indica una capacidad de adsorción limitada en comparación con los materiales modificados. Esta menor eficiencia puede atribuirse a la baja cantidad de sitios activos en la superficie del BC y a la presencia de contaminantes adicionales en el agua residual (Liu & Yue, 2024). Por su parte, BCA (Fig. 3.44c) mostró una mejora en la adsorción, con remociones del 40 % para ZEN y del 32 % para CEX. Las diferencias en la eficiencia de adsorción entre ambos contaminantes pueden deberse a sus propiedades fisicoquímicas, como tamaño molecular, polaridad y solubilidad en agua (Xue *et al.*, 2024). BCM (Fig. 3.44e) presentó el mejor desempeño, alcanzando una remoción del 53 % para ZEN y del 38 % para CEX, lo que sugiere que la incorporación de materiales adicionales incrementó la cantidad de sitios activos y la interacción con los contaminantes (Lou *et al.*, 2024). Este aumento en la eficiencia de adsorción concuerda con la teoría de que la modificación estructural y superficial del biocarbón mejora la retención de contaminantes, como lo reportaron Zhao *et al.* (2024).

Los ensayos en función de la masa del adsorbente (0.25, 0.5, 0.75 y 1 g) mostraron que la remoción de contaminantes aumentó con la cantidad de adsorbente utilizado.



En BC, la remoción de ZEN se incrementó de 8 % a 33 % (Fig. 3.44b), en BCA de 9 % a 33 % (Fig. 3.44d) y en BCM de 22 % a 50 % (Fig. 3.44f). Para CEX, se observó un aumento de 5 % a 27 % en BC, de 7 % a 30 % en BCA y de 16 % a 38 % en BCM. Este comportamiento se debe a la mayor disponibilidad de sitios activos conforme se incrementa la masa del adsorbente. Sin embargo, el efecto es más pronunciado en los materiales modificados, lo que confirma que la densidad de sitios activos es mayor en BCA y BCM en comparación con BC.

En términos generales, los resultados demuestran que BCA y BCM superan al BC en la remoción de ZEN y CEX. La adsorción de ZEN fue mayor que la de CEX en todos los materiales, lo que podría atribuirse a diferencias en la estructura molecular y las interacciones con los sitios activos. Dado que ZEN es una molécula menos polar y más compleja que CEX, su adsorción podría ser más eficiente en los materiales modificados. En particular, BCM mostró una mejora significativa en la adsorción de ZEN, lo que sugiere que la modificación con materiales adicionales optimiza tanto la cantidad de sitios activos como la interacción con los contaminantes.

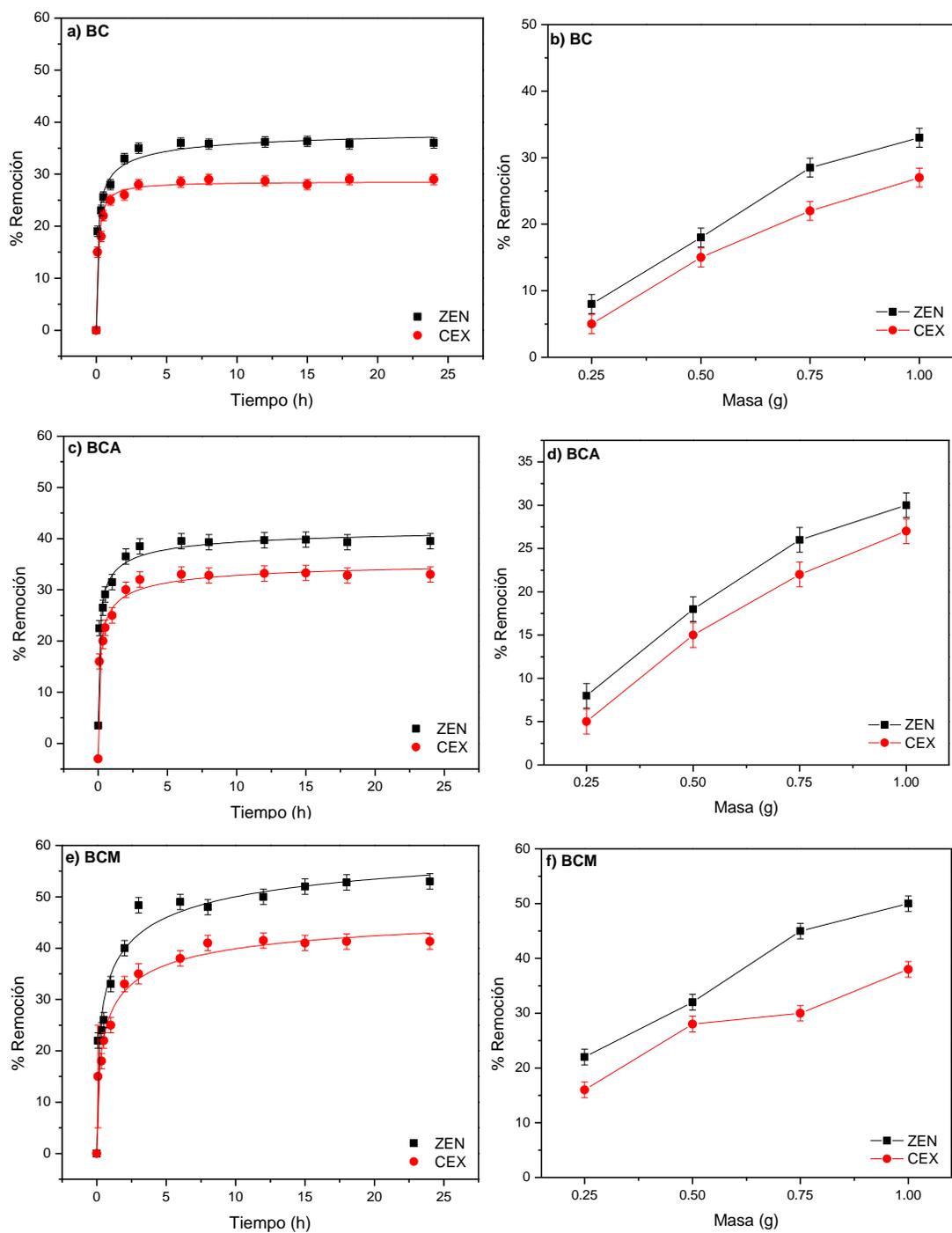


Figura 3.44 Porcentaje de remoción en la adsorción de ZEN y CEX en función del tiempo y de la masa de a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM

3.13 Pruebas de fotocatalisis en agua real (Río Lerma)

La fotocatalisis es un proceso eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, cuya eficiencia depende de la composición y propiedades del material fotocatalítico. En la Fig. 3.45 se presentan los experimentos en los que el tiempo de irradiación varió entre 10 y 90 min, permitiendo analizar la cinética de fotocatalisis en los distintos materiales. En el caso de BC (Fig. 3.45a), se alcanzaron porcentajes de remoción del 50 % para ZEN y del 45 % para CEX después de 90 min de exposición (50 min de equilibrio). Estos resultados indican que, aunque BC exhibe cierta actividad fotocatalítica, su eficiencia es limitada debido a la baja presencia de grupos funcionales activos y su reducida capacidad para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) (Abdul-Raheem *et al.*, 2024). La eficiencia fotocatalítica mejoró significativamente con BCA (Fig. 3.45c), alcanzando una remoción del 54 % para ZEN y del 50 % para CEX en los mismos tiempos de irradiación. Este aumento en la eficiencia puede atribuirse a la incorporación de grupos funcionales adicionales durante la modificación del material, lo que favorece la absorción de luz UV y la generación de ROS (Dai *et al.*, 2024). En particular, la presencia de grupos carboxilos y fenoles en BCA incrementa la reactividad superficial, mejorando la interacción con los contaminantes y su posterior degradación bajo irradiación UV (Wang *et al.*, 2023).

Por otro lado, BCM (Fig. 3.45e) mostró el mejor desempeño fotocatalítico, logrando una remoción del 65 % para CEX y del 58 % para ZEN en el mismo intervalo de tiempo. Esta mayor eficiencia puede atribuirse a la incorporación de metales como Ti, Fe y Eu, los cuales favorecen la generación de ROS bajo luz UV (Thuan *et al.*, 2023). La elevada capacidad fotocatalítica observada en BCM sugiere que la presencia de estos metales no solo optimiza la absorción de luz UV, sino que también mejora la transferencia de electrones, acelerando la

degradación de los contaminantes (Alhajeri *et al.*, 2024). Las pruebas con distintas cantidades de fotocatalizador (0.25, 0.5, 0.75 y 1 g), presentadas en la Fig. 3.45b-d-f, revelaron una tendencia clara de mejora en la eficiencia de fotocátalisis con el incremento de la masa del material. Sin embargo, este efecto se estabiliza a partir de 0.75 g, lo que indica un punto de saturación en el que un mayor aumento en la cantidad de fotocatalizador no genera una mejora significativa (Hassan *et al.*, 2024).

En el caso de BC, el aumento en la cantidad de adsorbente condujo a una mejora moderada en la fotocátalisis, aunque menos pronunciada que en los materiales modificados. Esto se debe a la menor cantidad de sitios activos y a la limitada capacidad de BC para absorber luz UV de manera eficiente (Subramaniam *et al.*, 2023). En contraste, BCA y BCM presentaron un aumento más significativo en los porcentajes de remoción con el incremento de la masa, alcanzando valores de 54 % para ZEN y 50 % para CEX en BCA, y de 58 % y 65 %, respectivamente, en BCM con 1 g de material. Estos resultados respaldan la hipótesis de que la modificación del biocarbón incrementa la densidad de sitios activos y optimiza la generación de ROS, lo que mejora la eficiencia fotocatalítica (Soni *et al.*, 2024).

También se observó que la fotocátalisis de ZEN fue ligeramente más eficiente que la de CEX en todos los materiales evaluados. Esto podría estar relacionado con diferencias en la estructura química de ambos compuestos. ZEN, al ser una molécula más compleja y menos polar (Daković *et al.*, 2007), podría presentar mayor afinidad por la superficie de los materiales modificados, favoreciendo su adsorción previa y, en consecuencia, su fotocátalisis. Además, su estructura podría hacerlo más susceptible a la ruptura de enlaces mediante la acción de ROS generados en la superficie del fotocatalizador.



Por otro lado, CEX, un antibiótico de uso común, presenta una estructura más hidrofílica y polar (Wang *et al.*, 2018), lo que podría dificultar su adsorción inicial en la superficie de los fotocatalizadores, especialmente en BC sin modificar. Sin embargo, los materiales modificados (BCA y BCM) mostraron una mejora significativa en la fotocatálisis de CEX, lo que sugiere que la modificación superficial y el aumento en la generación de ROS fueron factores clave en su descomposición.

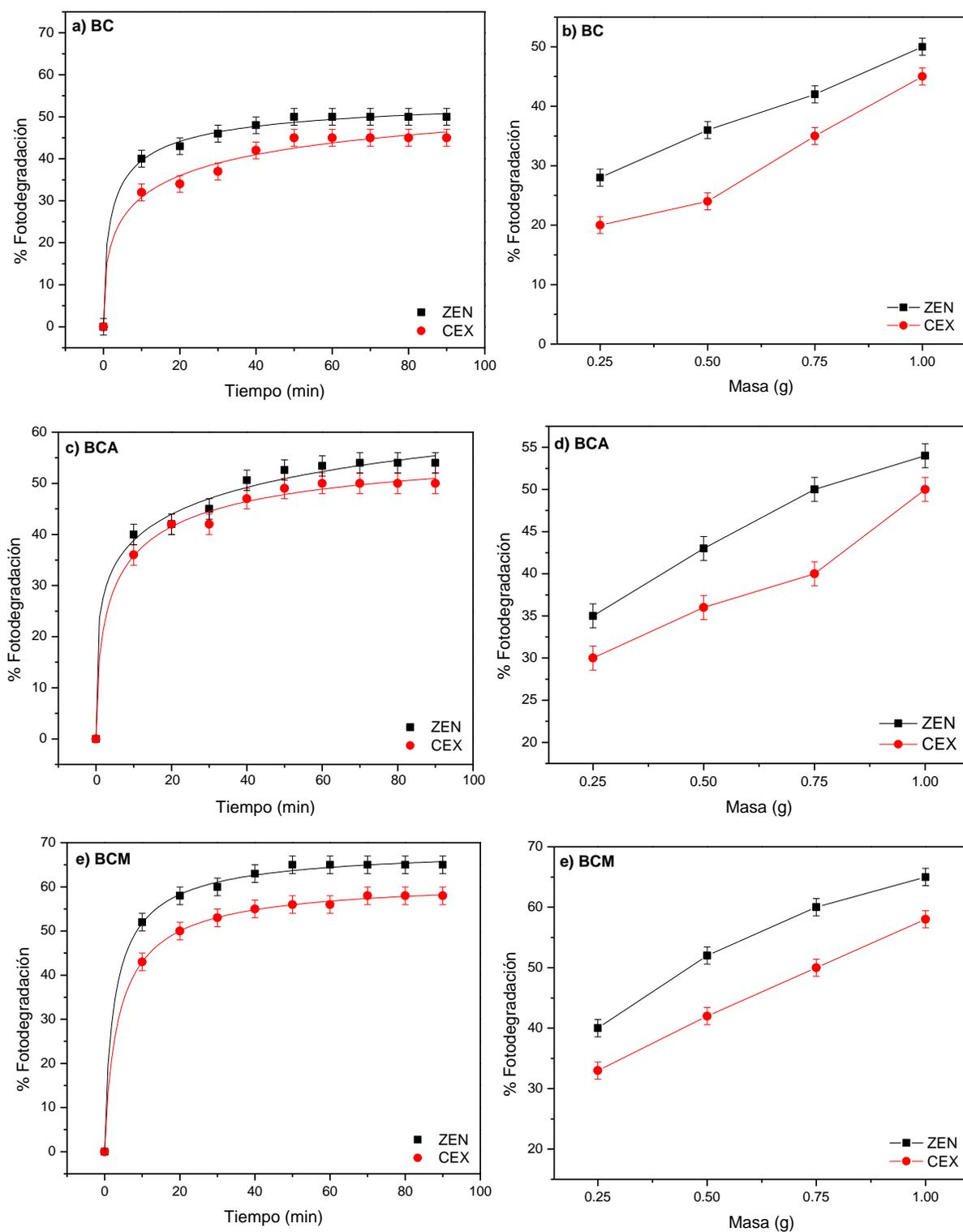


Figura 3.45 Porcentaje de fotocatalisis de ZEN y CEX en función del tiempo y de la masa de a-b) BC, c-d) BCA y e-f) BCM

Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación confirman que los materiales BC, BCA y BCM poseen un gran potencial para aplicaciones en adsorción y fotocatalisis, lo que los hace ideales para el tratamiento de aguas residuales, la descontaminación atmosférica y procesos industriales sostenibles. La modificación estructural de los materiales mejora su área superficial y la cantidad de sitios activos, optimizando sus propiedades fotocatalíticas y aumentando su eficiencia en la remediación ambiental. El presente estudio contribuye al desarrollo de materiales avanzados para la descontaminación ambiental, abriendo nuevas oportunidades para innovaciones tecnológicas en el tratamiento de efluentes. Además, ofrece perspectivas de aplicación en industrias como la farmacéutica, textil y alimentaria, donde la reducción de la contaminación y el desarrollo sostenible son cada vez más prioritarios.

En este estudio, se llevó a cabo un análisis detallado de las propiedades y el comportamiento de los materiales BC, BCA y BCM mediante diversas técnicas de caracterización, incluyendo microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), medición de la superficie específica (BET) y determinación del punto isoeléctrico (PI). Estos análisis permitieron una comprensión profunda de la estructura, la superficie y las propiedades químicas de los materiales, lo que permitió evaluar su potencial para aplicaciones industriales y ambientales, especialmente en procesos de adsorción y fotocatalisis.

Los resultados obtenidos mediante MEB revelaron que los materiales BC, BCA y BCM presentan una estructura porosa, lo que se traduce en una alta área superficial, un factor clave para mejorar su desempeño en la adsorción de contaminantes. La caracterización mediante XPS y FTIR permitió identificar la presencia de grupos funcionales como hidroxilos y carboxilos en la superficie de los materiales, los cuales desempeñan un papel crucial en la interacción química con contaminantes y otros compuestos. Estos grupos funcionales actúan como sitios activos de adsorción,



mejorando la capacidad de los materiales para retener y eliminar impurezas en soluciones acuosas o gaseosas.

El análisis BET mostró que la superficie específica de los materiales aumentó con las modificaciones de BC a BCA y BCM, lo que sugiere una mayor capacidad de adsorción para diferentes moléculas. Además, la incorporación de nuevos grupos funcionales y la modificación de la carga superficial mejoraron significativamente la eficiencia de adsorción de ZEN y CEX, haciendo que estos materiales sean especialmente prometedores para la purificación del agua, el tratamiento de efluentes industriales y la eliminación de contaminantes atmosféricos.

En cuanto al comportamiento fotocatalítico, se observó que la degradación de compuestos orgánicos bajo irradiación UV depende de la estructura superficial del material, la presencia de centros activos y la generación de especies reactivas de oxígeno. Los materiales modificados, BCA y BCM, mostraron una eficiencia superior en la fotocatálisis de ZEN y CEX debido a su mayor área superficial y una mayor cantidad de sitios activos generados por las modificaciones estructurales. No solo presentaron una capacidad mejorada de adsorción, sino que también promovieron una mayor producción de especies reactivas de oxígeno bajo irradiación UV, facilitando la descomposición de contaminantes y su mineralización en productos menos tóxicos.

La evaluación del punto isoeléctrico (PI) permitió comprender mejor el comportamiento de los materiales en soluciones acuosas y su interacción con compuestos cargados. La variabilidad del PI entre BC, BCA y BCM indica que estos materiales pueden adaptarse a diferentes condiciones ambientales, lo que amplía su aplicabilidad en procesos de adsorción y fotocatálisis en distintos rangos de pH.

En conclusión, los resultados obtenidos en esta investigación confirman que los materiales BC, BCA y BCM poseen un gran potencial para aplicaciones en adsorción y fotocatálisis, lo que los hace ideales para el tratamiento de aguas residuales, la descontaminación atmosférica y procesos industriales sostenibles. La modificación estructural de los materiales mejora su área superficial y la cantidad de sitios activos,



optimizando sus propiedades fotocatalíticas y aumentando su eficiencia en la remediación ambiental.

El presente estudio contribuye al desarrollo de materiales avanzados para la descontaminación ambiental, abriendo nuevas oportunidades para innovaciones tecnológicas en el tratamiento de efluentes. Además, ofrece perspectivas de aplicación en industrias como la farmacéutica, textil y alimentaria, donde la reducción de la contaminación y el desarrollo sostenible son cada vez más prioritarios.

Referencias

- Abdelwahab, O., Fouad, Y. O., Amin, N. K., & Mandor, H. (2015). Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(2), 351–358. <https://doi.org/10.1002/ep.11991>
- Abdul-Raheem, M. N., Ahmad, M. A., Yusop, M. F. M., Hassan, O. H., Baidurah, S., Olajide, O. A., Adnan, R., Sagadevan, S., & Kaus, N. H. M. (2024). Sustainable photodegradation of pharmaceuticals: KOH-impregnated palm oil mill effluent sludge biochar-BiOBr nanocomposite for wastewater treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 1007, 176431. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176431>
- Acedo-Mendoza, A. G., Infantes-Molina, A., Vargas-Hernández, D., Chávez-Sánchez, C. A., Rodríguez-Castellón, E., & Tánori-Córdova, J. C. (2020). Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119, 105257. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105257>
- Acelas, N., Lopera, S. M., Porras, J., & Torres-Palma, R. A. (2021). Evaluating the Removal of the Antibiotic Cephalexin from Aqueous Solutions Using an Adsorbent Obtained from Palm Oil Fiber. *Molecules*, 26(11), 3340. <https://doi.org/10.3390/molecules26113340>
- Agarwal, A. K., & Kamat, P. V. (2013). Photocatalysis: Fundamental and Applications. *Springer Science & Business Media*.
- Ahmad, N., Bano, D., Jabeen, S., Ahmad, N., Iqbal, A., Waris, Anwer, A. H., & Jeong, C. (2023). Insight into the adsorption thermodynamics, kinetics, and photocatalytic studies of polyaniline/SnS₂ nanocomposite for dye removal.

- Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 100321.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100321>
- Ahmaruzzaman, Md. (2021). Biochar based nanocomposites for photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from water and wastewater. *Materials Research Bulletin*, 140, 111262.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111262>
- Ajibade, P. A., & Nnadozie, E. C. (2022). Ketoprofen and benzophenone adsorption on manganese ferrite biochar magnetic nanocomposite from aqueous solution. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4, 140–147.
<https://doi.org/10.1016/j.eneco.2022.03.001>
- Alabbad, E. A. (2023). Effect of Direct yellow 50 removal from an aqueous solution using nano bentonite; adsorption isotherm, kinetic analysis and also thermodynamic behavior. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104517.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104517>
- Alafnan, S., Awotunde, A., Glatz, G., Adjei, S., Alrumaih, I., & Gowida, A. (2021). Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109172.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109172>
- Al-Gheethi, A., Noman, E., Saphira Radin Mohamed, R. M., Talip, B., Vo, D.-V. N., & Algaifi, H. A. (2021). Cephalexin removal by a novel Cu–Zn bionanocomposite biosynthesized in secondary metabolic products of *Aspergillus arenarioides* EAN603 with pumpkin peels medium: Optimization, kinetic and artificial neural network models. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126500.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126500>
- 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.



- Alhajeri, N. S., Tawfik, A., Nasr, M., & Osman, A. I. (2024). Artificial intelligence-enabled optimization of Fe/Zn@biochar photocatalyst for 2,6-dichlorophenol removal from petrochemical wastewater: A techno-economic perspective. *Chemosphere*, 352, 141476. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141476>
- Ali Noman, E., Al-Gheethi, A., Saphira Radin Mohamed, R. M., Talip, B. A., Hossain, Md. S., Ali Hamood Altowayti, W., & Ismail, N. (2021). Sustainable approaches for removal of cephalexin antibiotic from non-clinical environments: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126040. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126040>
- Ali, I., T. Imanova, G., Alamri, A., Hasan, S. Z., & Basheer, A. A. (2023). Preparation of polyhydroquinone graphene oxide nanocomposite for cephalexin removal from water by adsorption: Simulation, kinetics, and thermodynamic studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 157, 111414. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111414>
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. *Cleaner Materials*, 3, 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>
- Anca-Couce, A., Tsekos, C., Retschitzegger, S., Zimbardi, F., Funke, A., Banks, S., Kraia, T., Marques, P., Scharler, R., de Jong, W., & Kienzl, N. (2020). Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin. *Fuel*, 276, 118002. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118002>
- Anh, N. T., Can, L. D., Nhan, N. T., Schmalz, B., & Luu, T. le. (2023). Influences of key factors on river water quality in urban and rural areas: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100424>

- Ani, I. J., Akpan, U. G., Olutoye, M. A., Hameed, B. H., & Egbosiuba, T. C. (2024). Adsorption–photocatalysis synergy of reusable mesoporous TiO₂–ZnO for photocatalytic degradation of doxycycline antibiotic. *Heliyon*, *10*(9), e30531. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30531>
- Aram, M., Farhadian, M., Solaimany Nazar, A. R., Tangestaninejad, S., Eskandari, P., & Jeon, B.-H. (2020). Metronidazole and Cephalexin degradation by using of Urea/TiO₂/ZnFe₂O₄/Clinoptilolite catalyst under visible-light irradiation and ozone injection. *Journal of Molecular Liquids*, *304*, 112764. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112764>
- Babalar, M., Siddiqua, S., & Sakr, M. A. (2024). A novel polymer coated magnetic activated biochar-zeolite composite for adsorption of polystyrene microplastics: Synthesis, characterization, adsorption and regeneration performance. *Separation and Purification Technology*, *331*, 125582. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125582>
- Bagotia, N. (2025). Regeneration strategies for exhausted adsorbents used in water treatment - A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, *69*, 106560. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106560>
- Bailey, A., Hadley, A., Walker, A., & James, D. G. (1970). Cephalexin—a new oral antibiotic. *Postgraduate Medical Journal*, *46*(533), 157–158. <https://doi.org/10.1136/pgmj.46.533.157>
- Ban, S.-E., Lee, E.-J., Lim, D.-J., Kim, I.-S., & Lee, J.-W. (2022). Evaluation of sulfuric acid-pretreated biomass-derived biochar characteristics and its diazinon adsorption mechanism. *Bioresource Technology*, *348*, 126828. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126828>
- Barquilha, C. E. R., & Braga, M. C. B. (2021). Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms.



- Bioresource Technology Reports*, 15, 100728.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Barsisa, G., Belay, A., Beyene, G., Seboka, C., & Gudishe, K. (2022). Synthesis Europium (Eu³⁺) Doped Zinc Oxide Nanoparticles via the Co-Precipitation Method for Photocatalytic Applications. *Nano Biomedicine and Engineering*, 14(1), 58–70. <https://doi.org/10.5101/nbe.v14i1.p58-70>
- Baskar, A. v., Bolan, N., Hoang, S. A., Sooriyakumar, P., Kumar, M., Singh, L., Jasemizad, T., Padhye, L. P., Singh, G., Vinu, A., Sarkar, B., Kirkham, M. B., Rinklebe, J., Wang, S., Wang, H., Balasubramanian, R., & Siddique, K. H. M. (2022). Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of The Total Environment*, 822, 153555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
- Bekci, Z. M., Antep, M. K., Merdivan, M., & Yurdakoç, K. (2011). Zearalenone Removal in Synthetic Media and Aqueous Part of Canned Corn by Montmorillonite K10 and Pillared Montmorillonite K10. *Journal of Food Protection*, 74(6), 954–959.
<https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-10-317>
- Belhassen, H., Jiménez-Díaz, I., Arrebola, J. P., Ghali, R., Ghorbel, H., Olea, N., & Hedili, A. (2015). Zearalenone and its metabolites in urine and breast cancer risk: A case-control study in Tunisia. *Chemosphere*, 128, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.055>
- Berwian, G. F., Rempel, A., Garda-Bufferon, J., & Colla, L. M. (2024). Use of residual barley to bioethanol production: Valorization, mycotoxins decontamination and feed production.



- Bioresource Technology Reports*, 26, 101878.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2024.101878>
- Best, J., & Darby, S. E. (2020). The Pace of Human-Induced Change in Large Rivers: Stresses, Resilience, and Vulnerability to Extreme Events. *One Earth*, 2(6), 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2020.05.021>
- Bhavanam, A., & Sastry, R. (2015). Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. *Bioresource Technology*, 178, 126-131.
- Böger, B., Surek, M., Vilhena, R. de O., Fachi, M. M., Junkert, A. M., Santos, J. M., Domingos, E. L., Cobre, A. de F., Momade, D. R., & Pontarolo, R. (2021). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>
- Boukhelkhal, A., Benkortbi, O., & Hamadache, M. (2019). Use of an anionic surfactant for the sorption of a binary mixture of antibiotics from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 40(25), 3328–3336. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1472301>
- Bounab, N., Duclaux, L., Reinert, L., Oumedjbeur, A., Boukhalfa, C., Penhoud, P., & Muller, F. (2021). Improvement of zero valent iron nanoparticles by ultrasound-assisted synthesis, study of Cr (VI) removal and application for the treatment of metal surface processing wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104773. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104773>
- Brito, E. M. S., de la Cruz Barrón, M., Caretta, C. A., Goñi-Urriza, M., Andrade, L. H., Cuevas-Rodríguez, G., Malm, O., Torres, J. P. M., Simon, M., & Guyoneaud, R. (2015). Impact of hydrocarbons, PCBs and heavy metals on bacterial communities in Lerma River, Salamanca, Mexico: Investigation of hydrocarbon degradation potential. *Science of The Total Environment*, 521–522, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.098>



- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Brunckova, H., Mudra, E., Rocha, L., Nassar, E., Nascimento, W., Kolev, H., Kovalcikova, A., Molcanova, Z., Podobova, M., & Medvecký, L. (2021). Preparation and characterization of isostructural lanthanide Eu/Gd/Tb metal-organic framework thin films for luminescent applications. *Applied Surface Science*, 542, 148731. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148731>
- Budagova, G., Kemal Buyukunal, S., & Muratoglu, K. (2025). Determination of mycotoxins in breakfast cereals by LC-MS/MS. *Food Control*, 168, 110971. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110971>
- Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. M. L., Dinesh, R., & Yoshimura, M. (2006). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of Materials Science*, 29(5), 433–438. <https://doi.org/10.1007/BF02914073>
- 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.
- Całus-Makowska, K., Grosser, A., Grobelak, A., Białek, H., & Siedlecka, E. (2024). Kinetic study of the simultaneous removal of ibuprofen, carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac from water using biochar and activated carbon adsorption, and TiO₂ photocatalysis. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100817. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100817>

- Cang, T., Wu, C., Chen, C., Liu, C., Song, W., Yu, Y., & Wang, Y. (2023). Impacts of co-exposure to zearalenone and trifloxystrobin on the enzymatic activity and gene expression in zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 256, 114860. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114860>
- Cantu, Y., Remes, A., Reyna, A., Martinez, D., Villarreal, J., Ramos, H., Trevino, S., Tamez, C., Martinez, A., Eubanks, T., & Parsons, J. G. (2014). Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn_3O_4 nanomaterial. *Chemical Engineering Journal*, 254, 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110>
- Cao, Y., Xie, X., Tong, X., Feng, D., Lv, J., Chen, Y., & Song, Q. (2021). The activation mechanism of Fe(II) ion-modified cassiterite surface to promote salicylhydroxamic acid adsorption. *Minerals Engineering*, 160, 106707. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106707>
- Casiano Flores, C., Özerol, G., & Bressers, H. (2017). “Governance restricts”: A contextual assessment of the wastewater treatment policy in the Guadalupe River Basin, Mexico. *Utilities Policy*, 47, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2017.06.006>
- Castilla-Caballero, D., Hernandez-Ramirez, A., Vazquez-Rodriguez, S., Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., Barraza-Burgos, J., Roa-Espinosa, A., Medina-Guerrero, A., & Gunasekaran, S. (2023). Effect of pyrolysis, impregnation, and calcination conditions on the physicochemical properties of TiO_2 /Biochar composites intended for photocatalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110274. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110274>
- Chapman, D. (2021). *Water Quality Assessments*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003062103>

- Chen, J., Huang, L., Wang, Q., Zeng, H., Xu, J., & Chen, Z. (2022). Antibiotics in aquaculture ponds from Guilin, South of China: Occurrence, distribution, and health risk assessment. *Environmental Research*, 204, 112084. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112084>
- Chen, N., Zhao, T., Li, Z., Yue, X., Li, G., Zhang, J., Chen, X., Li, H., Liu, J., Xie, F., Tang, Z., Song, Y., Chen, R., Gan, J., & Li, Y. (2023). Synthesis of ternary Fe-Ca-La oxide composite as highly effective adsorbents to remove phosphate from aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*, 32, 103326. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103326>
- Chen, S., Cao, Y., & Feng, J. (2014). Polydopamine As an Efficient and Robust Platform to Functionalize Carbon Fiber for High-Performance Polymer Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(1), 349–356. <https://doi.org/10.1021/am404394g>
- Chen, S., Wang, H., Mo, Z., Li, S., Yang, J., Li, M., Zhang, H., Wei, L., & Yang, X. (2024). Highly efficient g-C₃N₅/Bi₂MoO₆ heterojunction for aflatoxin B1 photocatalytic degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, 170, 113156. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113156>
- Chen, X., Chu, B., Gu, Q., Liu, H., Li, C., Li, W., Lu, J., & Wu, D. (2021). Facile fabrication of protonated g-C₃N₄/oxygen-doped g-C₃N₄ homojunction with enhanced visible photocatalytic degradation performance of deoxynivalenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106380>
- Chen, Y., Shi, J., Du, Q., Zhang, H., & Cui, Y. (2019). Antibiotic removal by agricultural waste biochars with different forms of iron oxide. *RSC Advances*, 9(25), 14143–14153. <https://doi.org/10.1039/C9RA01271K>
- Cheng, F., Wang, Y., Fan, Y., Huang, D., Pan, J., & Li, W. (2023). Optimized Ca-Al-La modified biochar with rapid and efficient phosphate removal performance and



- excellent pH stability. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8), 104880.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104880>
- Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265–268.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>
- Choi, S. W., Tang, J., Pol, V. G., & Lee, K. B. (2019). Pollen-derived porous carbon by KOH activation: Effect of physicochemical structure on CO₂ adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, 146–155.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.005>
- Chu, G., Zhao, J., Huang, Y., Zhou, D., Liu, Y., Wu, M., Peng, H., Zhao, Q., Pan, B., & Steinberg, C. E. W. (2018). Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution*, 240, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>
- CMDRS, C. R. (18 de 12 de 2019). *Situación de las exportaciones de aguacate de Jalisco y Michoacán*. Obtenido de <https://www.cmdrs.gob.mx/sites/default/files/cmdrs/sesion/2019/12/20/2644/materiales/aguacate-10-ordinaria-2019.pdf>
- Codex Alimentarius. (2024, December 4). *General standard for contaminants and toxins in food and feed*. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/shroxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf
- Comisión Nacional del Agua. (2024, July 1). *Resultados de la Red Nacional de Medición de Calidad del Agua (RENAMECA)*. <https://www.gob.mx/conagua/es/articulos/resultados-de-la-red-nacional-de-medicion-de-calidad-del-agua-renameca>

- CONAGUA. (2018). *Diagnóstico de calidad del agua de la Región Hidrológica Lerma Santiago Pacífico*. https://Files.Conagua.Gob.Mx/Ica20/Noticias/4-Diagnostico_lerma_santiago_pacifico_2012-2018.Pdf.
- Córdova, B. M., Santa Cruz, J. P., Ocampo M., T. v., Huamani-Palomino, R. G., & Baena-Moncada, A. M. (2020). Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method. *New Journal of Chemistry*, *44*(20), 8303–8316. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00916D>
- Coronado-Apodaca, K. G., Rodríguez-De Luna, S. E., Araújo, R. G., Oyervides-Muñoz, M. A., González-Meza, G. M., Parra-Arroyo, L., Sosa-Hernandez, J. E., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldivar, R. (2023). Occurrence, transport, and detection techniques of emerging pollutants in groundwater. *MethodsX*, *10*, 102160. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102160>
- Coto, B., Martos, C., Peña, J. L., Rodríguez, R., & Pastor, G. (2012). Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, *324*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020>
- Cui, G., Lü, F., Zhang, H., Shao, L., & He, P. (2020). Critical insight into the fate of antibiotic resistance genes during biological treatment of typical biowastes. *Bioresour. Technol.*, *317*, 123974. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123974>
- D’Cruz, B., Madkour, M., Amin, M. O., & Al-Hetlani, E. (2020). Efficient and recoverable magnetic AC-Fe₃O₄ nanocomposite for rapid removal of promazine from wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, *240*, 122109. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122109>
- Dai, Y.-D., Lin, J.-H., Hung, C.-H., & Yuan, C. (2024). Enhanced removal of sulfamethoxazole via adsorption and photodegradation using biochar-modified

- iodine-doped TiO₂ photocatalysts under simulated sunlight. *Process Safety and Environmental Protection*, 190, 804–816.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.07.107>
- Daković, A., Matijašević, S., Rottinghaus, G. E., Dondur, V., Pietrass, T., & Clewett, C. F. M. (2007). Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(1), 8–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.033>
- Dhiman, N. (2022). Analysis of non competitive and competitive adsorption behaviour of ciprofloxacin hydrochloride and ofloxacin hydrochloride from aqueous solution using oryza sativa husk ash (single and binary adsorption of antibiotics). *Cleaner Materials*, 5, 100108. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100108>
- Dhiman, N., & Sharma, N. (2019). Batch adsorption studies on the removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using ZnO nanoparticles and groundnut (*Arachis hypogaea*) shell powder: a comparison. *Indian Chemical Engineer*, 61(1), 67–76. <https://doi.org/10.1080/00194506.2018.1424044>
- Diego-Díaz, B., Duran, A., Álvarez-García, M. R., & Fernández-Rodríguez, J. (2019). New trends in physicochemical characterization of solid lignocellulosic waste in anaerobic digestion. *Fuel*, 245, 240–246.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.051>
- Ding, S., Lin, C., Xiao, Q., Feng, F., Wang, J., Zhang, X., Yang, S., Li, L., & Li, F. (2024). Effective degradation of zearalenone by dye-decolorizing peroxidases from *Pleurotus ostreatus* and its metabolic pathway and toxicity analysis. *Science of The Total Environment*, 908, 168500.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168500>
- Dodevski, V., Janković, B., Stojmenović, M., Krstić, S., Popović, J., Pagnacco, M. C., Popović, M., & Pašalić, S. (2017). Plane tree seed biomass used for preparation of activated carbons (AC) derived from pyrolysis. Modeling the activation

- process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.003>
- DOF (Diario Oficial de la Federación). (2024, December 4). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación*. https://www.dof.gob.mx/Nota_detalle.php?Codigo=5673265&fecha=05/12/2022#gsc.Tab=0.
- Doğan, M., Özdemir, Y., & Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701–713. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023>
- 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.
- Dreher, M. L., & Davenport, A. J. (2013). Hass Avocado Composition and Potential Health Effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(7). <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.556759>
- ECDC (European Centre for Disease Prevention and Control). (2024, November 18). *Antimicrobial consumption in the EU/EEA (ESAC-Net) - Annual Epidemiological Report for 2023*. <https://www.resistenciaantibioticos.es/es/noticias/espana-mantiene-el-uso-total-de-antibioticos-en-salud-humana-por-debajo-de-datos-previos>.
- EFSA (European Food Safety Authority). (2024, December 4). *Scientific Opinion on the risks for public health related to the presence of zearalenone in food*. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2197>.



- Eheneden, I., Wang, R., & Zhao, J. (2023). Antibiotic removal by microalgae-bacteria consortium: Metabolic pathways and microbial responses. *Science of The Total Environment*, 891, 164489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164489>
- el Mragui, A., Daou, I., & Zegaoui, O. (2019). Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials. *Catalysis Today*, 321–322, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.016>
- Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, 252(1), 46–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
- Elnajjar, E., Syam, M. M., & Al-Omari, S. (2021). Experimental investigations of bio-syngas production using microwave pyrolysis of UAE'S palm date seed pits. *Fuel*, 303, 121348. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121348>
- EPA (United States Environmental Protection Agency). (2018). *Clean Water Act (CWA)*, 33 U.S.C. 1251 et seq.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). (2021). *Safe Drinking Water Act (SDWA)*, 42 U.S.C. § 300f et seq.
- Erim, B., Ciğeroğlu, Z., Şahin, S., & Vasseghian, Y. (2022). Photocatalytic degradation of cefixime in aqueous solutions using functionalized SWCNT/ZnO/Fe₃O₄ under UV-A irradiation. *Chemosphere*, 291, 132929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132929>
- Espinoza, Miriam Gómez; Pérez, Pedro Ávila; Miranda, Ma. Guadalupe Macedo. Impacto del uso de agua del rio Lerma para riego agrícola. *Enfoque Rural*, [S.I.], v.2, n.2, p. 25-28, oct. 2024. Disponible en:

- <https://enfoquerural.uaemex.mx/article/view/24920>>. Fecha de acceso: 15 ene. 2025
- Fadley, C. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178, 2-32.
- Faisal, Z., Fliszár-Nyúl, E., Dellafiora, L., Galaverna, G., Dall'Asta, C., Lemli, B., Kunsági-Máté, S., Szente, L., & Poór, M. (2020). Interaction of zearalenone-14-sulfate with cyclodextrins and the removal of the modified mycotoxin from aqueous solution by beta-cyclodextrin bead polymer. *Journal of Molecular Liquids*, 310, 113236. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113236>
- Fan, X., Qian, Z., Liu, J., Geng, N., Hou, J., & Li, D. (2021a). Investigation on the adsorption of antibiotics from water by metal loaded sewage sludge biochar. *Water Science and Technology*, 83(3), 739–750. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.578>
- Fan, Y., Huang, L., Wu, L., Zhang, C., Zhu, S., Xiao, X., Li, M., & Zou, X. (2021b). Adsorption of sulfonamides on biochars derived from waste residues and its mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124291>
- Fang, D., Huang, L., Fang, Z., Zhang, Q., Shen, Q., Li, Y., Xu, X., & Ji, F. (2018). Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 354, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.001>
- Fang, S., Xiao, Y., & Wang, H. (2020). Adsorption Behaviour and Kinetics of Zearalenone on Hydroxyl-Fe-Al-Intercalated Montmorillonite. *Journal of Nanotechnology*, 2020, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2020/7680738>



- Farag, H. K., Aboelenin, R. M. M., & Fathy, N. A. (2017). Photodegradation of methyl orange dye by ZnO loaded onto carbon xerogels composites. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 12(1), 4–12. <https://doi.org/10.1002/apj.2048>
- Faust, S., & Aly, O. (1987). *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth-Heinemann.
- Fazal, T., Razzaq, A., Javed, F., Hafeez, A., Rashid, N., Amjad, U. S., Ur Rehman, M. S., Faisal, A., & Rehman, F. (2020). Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 121623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623>
- Feng, X., Li, X., Su, B., & Ma, J. (2023). Two-step construction of WO₃@TiO₂/CS-biochar S-scheme heterojunction and its synergic adsorption/photocatalytic removal performance for organic dye and antibiotic. *Diamond and Related Materials*, 131, 109560. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109560>
- Fernando, J. C., Peiris, C., Navarathna, C. M., Gunatilake, S. R., Welikala, U., Wanasinghe, S. T., Madduri, S. B., Jayasinghe, S., Mlsna, T. E., Hassan, E. B., & Ferez, F. (2021). Nitric acid surface pre-modification of novel Lasia spinosa biochar for enhanced methylene blue remediation. *Groundwater for Sustainable Development*, 14, 100603. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100603>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379-1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57U(1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>

- Fu, C., Xu, B., Chen, H., Zhao, X., Li, G., Zheng, Y., Qiu, W., Zheng, C., Duan, L., & Wang, W. (2022). Occurrence and distribution of antibiotics in groundwater, surface water, and sediment in Xiong'an New Area, China, and their relationship with antibiotic resistance genes. *Science of The Total Environment*, 807, 151011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151011>
- Fu, X., Dusu, W., Shi, Y., & Zhao, S. (2025). Fabrication of the mesoporous TiO₂ modified Eu-CN system for the adsorption of tetracycline antibiotics. *Journal of Molecular Structure*, 1321, 140077. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140077>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38
- Gao, Y., He, D., Wu, L., Wang, Z., Yao, Y., Huang, Z.-H., Yang, 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127411>
- Ghosh, S., Kar, S., Pal, T., & Ghosh, S. (2023). Sunlight-driven photocatalytic degradation of Norfloxacin antibiotic in wastewater by ZnSe microsphere functionalized RGO composite. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 4, 100038. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100038>
- Giffoni, L. J. J., Brito, É. H. S., Cordeiro, R. A., Brilhante, R. S. N., Sidrim, J. J. C., Bertini, L. M., Morais, S. M. de, & Rocha, M. F. G. (2009). Chemical composition, toxicity and larvicidal and antifungal activities of *Persea americana* (avocado) seed extracts. *Revista Da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, 42(2). <https://doi.org/10.1590/S0037-86822009000200003>

- Gilcreas, F. W. (1966). Standard methods for the examination of water and waste water. *American Journal of Public Health and the Nations Health*, 56(3), 387–388. <https://doi.org/10.2105/AJPH.56.3.387>
- Giudicianni, P., Cardone, G., & Ragucci, R. (2013). Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., (2003). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (3rd ed.). *Springer*.
- Gong, W., Qi, C., Huang, L., Tian, Z., Huang, Z., Tao, C., Lin, H., Guo, L., & Yu, Z. (2024). Adsorption of phosphorus in wastewater by lanthanum-modified magnetic sewage sludge biochar. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100603. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100603>
- González Díaz, M. del C., Ordaz Hernández, A., Espinosa Rodríguez, L. M., & Franco Plata, R. (2024). Vulnerabilidad global en el Curso Alto del río Lerma por peligro sísmico. Estado de México, México. *Cuadernos Geográficos*, 63(2), 24–50. <https://doi.org/10.30827/cuadgeo.v63i2.28448>
- González-Hourcade, M., Simões dos Reis, G., Grimm, A., Dinh, V. M., Lima, E. C., Larsson, S. H., & Gentili, F. G. (2022). Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media. *Journal of Cleaner Production*, 348, 131280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131280>
- Govindaraju, S., Arumugasamy, S. K., Chellasamy, G., & Yun, K. (2022). Zn-MOF decorated bio activated carbon for photocatalytic degradation, oxygen evolution and reduction catalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126720. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126720>



- Gracia-Lor, E., Zuccato, E., Hernández, F., & Castiglioni, S. (2020). Wastewater-based epidemiology for tracking human exposure to mycotoxins. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121108>
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.). Academic Press.
- Guo, D., Feng, D., Zhang, Y., Zhang, Z., Wu, J., Zhao, Y., & Sun, S. (2022a). Synergistic mechanism of biochar-nano TiO₂ adsorption-photocatalytic oxidation of toluene. *Fuel Processing Technology*, 229, 107200. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107200>
- Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., & Nakamura, J. (2016). Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 351(6271), 361–365. <https://doi.org/10.1126/science.aad0832>
- Guo, Y., Xu, L., Shen, F., Hu, J., Huang, M., He, J., Zhang, Y., Deng, S., Li, Q., & Tian, D. (2022b). Insights into lignocellulosic waste fractionation for lignin nanospheres fabrication using acidic/alkaline deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 286, 131798. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131798>
- Gupta, N., Pillai, A. K., & Parmar, P. (2015). Spectrophotometric determination of trace carbaryl in water and grain samples by inhibition of the rhodamine-B oxidation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 471–476. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.031>
- Habrowska-Górczyńska, D. E., Kowalska, K., Urbanek, K. A., Domińska, K., Koziel, M. J., & Piastowska-Ciesielska, A. W. (2023). Effect of the mycotoxin deoxynivalenol in combinational therapy with TRAIL on prostate cancer cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 461, 116390. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2023.116390>



- Hamdi, D., Mansouri, L., Srivastava, V., Sillanpaa, M., & Bousselmi, L. (2021). Enhancement of Eu and Ce doped TiO₂ thin films photoactivity: Application on Amido Black photodegradation. *Inorganic Chemistry Communications*, 133, 108912. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108912>
- Hamissou, I. G. M., Appiah, K. E. K., Sylvie, K. A. T., Ousmaila, S. M., Casimir, B. Y., & Benjamin, Y. kouassi. (2023). Valorization of cassava peelings into biochar: Physical and chemical characterizations of biochar prepared for agricultural purposes. *Scientific African*, 20, e01737. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01737>
- Hassan, A. K., Al-Kindi, G. Y., & Ghanim, D. (2020). Green synthesis of bentonite-supported iron nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Kinetics of decolorization of reactive blue 238 dye. *Water Science and Engineering*, 13(4), 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2020.12.001>
- Hassan, N. S., Jalil, A. A., Izzuddin, N. M., Bahari, M. B., Hatta, A. H., Kasmani, R. M., & Norazahar, N. (2024). Recent advances in lignocellulosic biomass-derived biochar-based photocatalyst for wastewater remediation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 163, 105670. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105670>
- He, Y., Jia, X., Zhou, S., Chen, J., Zhang, S., Li, X., Huang, Y., Wågberg, T., & Hu, G. (2022). Separatable MoS₂ loaded biochar/CaCO₃/Alginate gel beads for selective and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 303, 122212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122212>
- Herrmann, J.M. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Applications. *Springer-Verlag*, pp. 179-194.
- Hinojosa Guerra, M. M., Oller Alberola, I., Malato Rodriguez, S., Agüera López, A., Acevedo Merino, A., & Quiroga Alonso, J. M. (2019). Oxidation mechanisms of

- amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. *Water Research*, 156, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.055>
- Hmoudah, M., Paparo, R., Chianese, C., El-Qanni, A., Salmi, T., Tesser, R., Russo, V., & di Serio, M. (2025). Ibuprofen photodegradation promoted by ZnO and TiO₂-P25 nanoparticles: A comprehensive kinetic, reaction mechanisms, and thermodynamic investigation. *Journal of Water Process Engineering*, 69, 106598. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106598>
- Ho, Y., & Ofomaja, A. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solution onto palm kernel fiber. *Journal of Haadous Materials*, 129, 681-689.
- Hoinacki da Silva, C. K., Polidoro, A. S., Cabrera Ruschel, P. M., Thue, P. S., Jacques, R. A., Lima, É. C., Bussamara, R., & Fernandes, A. N. (2022). Laccase covalently immobilized on avocado seed biochar: A high-performance biocatalyst for acetaminophen sorption and biotransformation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107731. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107731>
- Hu, Y., Liu, Y., Fu, W., & Yang, H. (2024). Efficiency and mechanism of enhanced norfloxacin removal using amorphous TiO₂-modified biochar. *Environmental Pollution*, 351, 124027. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124027>
- Hu, Z., Ge, M., & Guo, C. (2021). Efficient removal of levofloxacin from different water matrices via simultaneous adsorption and photocatalysis using a magnetic Ag₃PO₄/rGO/CoFe₂O₄ catalyst. *Chemosphere*, 268, 128834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128834>
- Hwang, S. Y., Jang, H. J., Kim, Y. J., Maeng, J. Y., Rhee, C. K., & Sohn, Y. (2023). Eu(III)–BaTiO₃ nanoparticles and BaTiO₃/TiO₂/Ti sheets; photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 153, 107134. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107134>

- Iamsaard, K., Weng, C.-H., Yen, L.-T., Tzeng, J.-H., Poonpakdee, C., & Lin, Y.-T. (2022). Adsorption of metal on pineapple leaf biochar: Key affecting factors, mechanism identification, and regeneration evaluation. *Bioresource Technology*, *344*, 126131. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126131>
- Jabar, J. M., Adebayo, M. A., Owokotomo, I. A., Odusote, Y. A., & Yilmaz, M. (2022). Synthesis of high surface area mesoporous ZnCl₂-activated cocoa (*Theobroma cacao* L) leaves biochar derived via pyrolysis for crystal violet dye removal. *Heliyon*, *8*(10), e10873. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10873>
- Jabar, J. M., Odusote, Y. A., Alabi, K. A., & Ahmed, I. B. (2020). Kinetics and mechanisms of congo-red dye removal from aqueous solution using activated *Moringa oleifera* seed coat as adsorbent. *Applied Water Science*, *10*(6), 136. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01221-3>
- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2023). Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *9*, 100226. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100226>
- Jang, D., Kim, Y., Lee, J., Shin, H., & Kang, M. (2024). Dual-functional Cu-Fe Co-Doped TiO₂ photocatalyst for efficient hydrogen production and phenol degradation. *Surfaces and Interfaces*, *55*, 105394. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105394>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, *129–130*, 46–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Jiao, G.-J., Ma, J., Zhang, Y., Jin, D., Li, Y., Hu, C., Guo, Y., Wang, Z., Zhou, J., & Sun, R. (2021). Nitrogen-doped lignin-derived biochar with enriched loading of CeO₂ nanoparticles for highly efficient and rapid phosphate capture. *International*

- Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1484–1494.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.109>
- Jin, Y., Zhou, Z., Chen, S., Tian, C., & Chen, G. (2025). Waste napkin biochar with high-performance designed for antibiotic rapidly removal. *Environmental Technology & Innovation*, 37, 103921. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103921>
- Kaci, H., Dombi, Á., Gömbös, P., Szabó, A., Bakos, É., Özvegy-Laczka, C., & Poór, M. (2024). Interaction of mycotoxins zearalenone, α -zearalenol, and β -zearalenol with cytochrome P450 (CYP1A2, 2C9, 2C19, 2D6, and 3A4) enzymes and organic anion transporting polypeptides (OATP1A2, OATP1B1, OATP1B3, and OATP2B1). *Toxicology in Vitro*, 96, 105789. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2024.105789>
- Kanakaraju, D., Rusydah bt Mohamad Shahdad, N., Lim, Y.-C., & Pace, A. (2019). Concurrent removal of Cr(III), Cu(II), and Pb(II) ions from water by multifunctional TiO₂/Alg/FeNPs beads. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 14, 100176. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100176>
- Khalidi-Idrissi, A., Madinzi, A., Anouzla, A., Pala, A., Mouhir, L., Kadmi, Y., & Souabi, S. (2023). Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11719–11740. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04867-z>
- Kim, H. J., Han, J. W., Yu, J. H., Jun, B.-M., & Chon, K. (2025). Adsorption of charged synthetic organic dyes by pine nut husk biochars modified with hydroxyapatite: Adsorption mechanisms and reusability. *Desalination and Water Treatment*, 321, 100970. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100970>
- Kim, J. E., Bhatia, S. K., Song, H. J., Yoo, E., Jeon, H. J., Yoon, J.-Y., Yang, Y., Gurav, R., Yang, Y.-H., Kim, H. J., & Choi, Y.-K. (2020). Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by maple leaf-derived biochar. *Bioresource*

- Technology*, 306, 123092.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123092>
- Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34–43.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.033>
- Knicker, H. (2010). “Black nitrogen” – an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. *Organic Geochemistry*, 41(9).
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.04.007>
- Knutsen, H., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L. (Ron), Nebbia, C. S., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Vollmer, G., Oswald, I. P. (2017). Risks for animal health related to the presence of zearalenone and its modified forms in feed. *EFSA Journal*, 15(7). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4851>
- Kokate, S., Parasuraman, K., & Prakash, H. (2022). Adsorptive removal of lead ion from water using banana stem scutcher generated in fiber extraction process. *Results in Engineering*, 14, 100439.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100439>
- Koko, D. T., Alfred, M. O., Bolujoko, N. B., Olorunnisola, D., Otitoju, O. B., Alabi, P., Ogunlaja, O. O., Okonofua, F., Omonkhua, A. A., Msagati, T. A. M., Omorogie, M. O., Ogunlaja, A., Olukanni, O. D., & Unuabonah, E. I. (2024). Prevalence and health risk evaluations of mycotoxins in drinking water sources in Nigeria. *RSC Advances*, 14(46), 34435–34447.
<https://doi.org/10.1039/D4RA04866K>
- Kong, F., Liu, J., Xiang, Z., Fan, W., Liu, J., Wang, J., Wang, Y., Wang, L., & Xi, B. (2024). Degradation of Water Pollutants by Biochar Combined with Advanced



- Oxidation: A Systematic Review. *Water*, 16(6), 875.
<https://doi.org/10.3390/w16060875>
- Kramar, A., Bibik, Y., Dyachenko, A., Chernyayeva, O., Vorobets, V., Kolbasov, G., Smirnova, N., Gaidai, S., Ischenko, O., Eremenko, A., & Linnik, O. (2024). Advanced design of sol-gel derived multilayered cerium titanate films: structural, surface, photoelectrochemical and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 324, 129679.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129679>
- Krasucka, P., Pan, B., Sik Ok, Y., Mohan, D., Sarkar, B., & Oleszczuk, P. (2021). Engineered biochar – A sustainable solution for the removal of antibiotics from water. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126926.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126926>
- Kyzas, G. Z., & Deliyanni, E. A. (2015). Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. *Chemical Engineering Research and Design*, 97, 135–144.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.08.020>
- Lagergren, S. (1898) About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-Temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., & Grøndahl, L. (2007). Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8(8), 2533–2541.
<https://doi.org/10.1021/bm070014y>



- Lazarotto, J. S., de Lima Brombilla, V., Silvestri, S., & Foletto, E. L. (2020). Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO₂ support for effective degradation of diclofenac in water. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(12). <https://doi.org/10.1002/aoc.6001>
- Li, J., Shimko, K. M., He, C., Patterson, B., Bade, R., Shiels, R., Mueller, J. F., Thomas, K. v., & O'Brien, J. W. (2023a). Direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry as a sensitive and high-throughput method for the quantitative surveillance of antimicrobials in wastewater. *Science of The Total Environment*, 900, 165825. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165825>
- Li, L., Xiaoxue, S., Yuchong, Z., Jin, W., Zilong, L., Yuxi, G., Shuai, C., Youjun, J., & Jinying, C. (2022). Application in photocatalytic degradation of zearalenone based on graphitic carbon nitride. *Luminescence*, 37(2), 190–198. <https://doi.org/10.1002/bio.4160>
- Li, X., & Cheng, H. (2023b). Mn-modified biochars for efficient adsorption and degradation of cephalexin: Insight into the enhanced redox reactivity. *Water Research*, 243, 120368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120368>
- Li, X., Cen, K., Wang, L., Jia, D., Zhu, X., & Chen, D. (2024). Co-pyrolysis of cellulose and lignin: Effects of pyrolysis temperature, residence time, and lignin percentage on the properties of biochar using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 219, 119071. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119071>
- Liang, H., Zhu, C., Ji, S., Kannan, P., & Chen, F. (2022). Magnetic Fe₂O₃/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water. *Biochar*, 4(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s42773-021-00130-1>
- Liang, J., Fieg, G., Shi, Q., & Sun, Y. (2012). Single and binary adsorption of proteins on ion-exchange adsorbent: The effectiveness of isothermal models. *Journal of*



- Separation Science*, 35(17), 2162–2173.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201200101>
- Lin, A.-Y., Cheng, K.-T., Chen, S.-C., & Tsui, H.-W. (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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.011>
- Lin, Y., Liao, Y., Yu, Z., Fang, S., Lin, Y., Fan, Y., Peng, X., & Ma, X. (2016). Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis. *Energy Conversion and Management*, 118, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.004>
- Liu, H., Yu, L., Chen, W., & Li, Y. (2012). The Progress of Nanocrystals Doped with Rare Earth Ions. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2012/235879>
- Liu, M., Feng, J., Yang, X., Yu, B., Zhuang, J., Xu, H., Xiang, Q., Ma, R., & Jiao, Z. (2024). Recent advances in the degradation efficacy and mechanisms of mycotoxins in food by atmospheric cold plasma. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 270, 115944. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.115944>
- Liu, N., Haugen, M., Benali, B., Landa-Marbán, D., & Fernø, M. A. (2023). Pore-scale spatiotemporal dynamics of microbial-induced calcium carbonate growth and distribution in porous media. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 125, 103885. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103885>
- Liu, S., Xu, W., Liu, Y., Tan, X., Zeng, G., Li, X., Liang, J., Zhou, Z., Yan, Z., & Cai, X. (2017). Facile synthesis of Cu (II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. *Science of The Total Environment*, 592, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.087>



- Liu, W.-J., Jiang, H., & Yu, H.-Q. (2015). Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, 115(22), 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- Liu, X., & Yue, Y. (2024). Phosphate adsorption from phosphorus-polluted wastewater by peanut hull-derived biochar functionalized with eggshell-based calcium chloride: preparation, adsorption performance and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100880. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100880>
- Liu, X., Guo, X., Liu, Y., Lu, S., Xi, B., Zhang, J., Wang, Z., & Bi, B. (2019). A review on removing antibiotics and antibiotic resistance genes from wastewater by constructed wetlands: Performance and microbial response. *Environmental Pollution*, 254, 112996. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112996>
- Lo, E. K. K., Wang, X., Lee, P.-K., Wong, H.-C., Lee, J. C.-Y., Gómez-Gallego, C., Zhao, D., El-Nezami, H., & Li, J. (2023). Mechanistic insights into zearalenone-accelerated colorectal cancer in mice using integrative multi-omics approaches. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 21, 1785–1796. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2023.02.048>
- López-Hernández, M., Ramos-Espinosa, M. G., Carranza-Fraser, J. (2007). Análisis multimétrico para evaluar contaminación en el río Lerma y lago de Chapala, México. *Hidrobiológica*, 17(1), 0188–8897.
- Lou, L., Li, W., Yao, H., Luo, H., Liu, G., & Fang, J. (2024). Corn stover waste preparation cerium-modified biochar for phosphate removal from pig farm wastewater: Adsorption performance and mechanism. *Biochemical Engineering Journal*, 212, 109530. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2024.109530>
- Lu, J., Lu, Q., Di, L., Zhou, Y., & Zhou, Y. (2023). Iron-based biochar as efficient persulfate activation catalyst for emerging pollutants removal: A review. *Chinese Chemical Letters*, 108357. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.108357>

- Lu, X., & Zhao, J. (2024). Adsorption of ciprofloxacin on co-pyrolyzed biochar from fish scale and pine needle. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 52(1), 100350. <https://doi.org/10.1016/j.cjac.2023.100350>
- Lukong, V. T., Chukwuati, C. N., Enebe, G., Onisuru, O. R., Ukoba, K., & Jen, T.-C. (2024). The development and application of Cu@TiO₂@SAPO-34 as better photocatalyst towards degradation of various pollutants. *Environmental Technology & Innovation*, 35, 103700. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103700>
- Luo, P., Mu, Y., Wang, S., Zhu, W., Mishra, B. K., Huo, A., Zhou, M., Lyu, J., Hu, M., Duan, W., He, B., & Nover, D. (2022). Exploring sustainable solutions for the water environment in Chinese and Southeast Asian cities. *Ambio*, 51(5), 1199–1218. <https://doi.org/10.1007/s13280-021-01654-3>
- Luo, Y., Zheng, A., Li, J., Han, Y., Xue, M., Zhang, L., Yin, Z., Xie, C., Chen, Z., Ji, L., Hong, Z., & Xie, X. (2023). Integrated adsorption and photodegradation of tetracycline by bismuth oxycarbonate/biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141228>
- Luykx, D. M. A. M., Peters, R. J. B., van Ruth, S. M., & 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(18), 8231–8247. <https://doi.org/10.1021/jf8013926>
- Ma, G., Xi, Z., Chen, Y., Xu, W., Sun, C., Zhuang, W., Zhang, T., Li, D., Pan, Y., Li, Y.-Y., & Kong, Z. (2024). Biofiltration for low-carbon rural wastewater treatment: A review of advancements and opportunities towards carbon neutrality. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(6), 114373. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114373>
- Mabalane, K., Thabede, P., & Shooto, N. (2024). Removal of ibuprofen and paracetamol from water using a blend activated carbon from paper waste and

- avocado seeds. *Green Analytical Chemistry*, 10, 100135. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100135>
- Mackowiak, M., Leifels, M., Hamza, I. A., Jurzik, L., & Wingender, J. (2018). Distribution of *Escherichia coli*, coliphages and enteric viruses in water, epilithic biofilms and sediments of an urban river in Germany. *Science of The Total Environment*, 626, 650–659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.114>
- Mahdi, J. S. (2020). *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients* (1st ed., Vol. 4).
- Maia, A. S., Ribeiro, A. R., Amorim, C. L., Barreiro, J. C., Cass, Q. B., Castro, P. M. L., & Tiritan, M. E. (2014). Degradation of fluoroquinolone antibiotics and identification of metabolites/transformation products by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1333, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.069>
- Maldonado, S., Morin, S., & Stevenson, K. J. (2006). Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon*, 44(8), 1429–1437. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.027>
- Manikandan, N. A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.084>
- Manoharan, T., Ganeshalingam, S., & Nadarajah, K. (2022). Mechanisms of emerging contaminants removal by novel neem chip biochar. *Environmental Advances*, 7, 100158. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100158>
- Marković, M., Daković, A., Rottinghaus, G. E., Kragović, M., Petković, A., Krajišnik, D., Milić, J., Mercurio, M., & de Gennaro, B. (2017). Adsorption of the mycotoxin

- zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 151, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.033>
- Masoudian, N., Rajabi, M., & Ghaedi, M. (2019). Titanium oxide nanoparticles loaded onto activated carbon prepared from bio-waste watermelon rind for the efficient ultrasonic-assisted adsorption of congo red and phenol red dyes from wastewaters. *Polyhedron*, 173, 114105. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114105>
- Massé, D., Saady, N., & Gilbert, Y. (2014). Potential of Biological Processes to Eliminate Antibiotics in Livestock Manure: An Overview. *Animals*, 4(2), 146–163. <https://doi.org/10.3390/ani4020146>
- Mazierski, P., Mikolajczyk, A., Bajorowicz, B., Malankowska, A., Zaleska-Medynska, A., & Nadolna, J. (2018). The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 301–317. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.019>
- Mehdi, S. U., Balamirtham, H., & Aravamudan, K. (2024). Optimal Adsorption of a Binary Dye Mixture of Basic Yellow 2 and Rhodamine B using Mixture-Process Variable Design, Ridge Analysis and Multi-Objective Optimization. *Environmental Advances*, 15, 100490. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2024.100490>
- Mgelwa, A. S., Hu, Y.-L., & Ngaba, M. J. Y. (2020). Patterns of nitrogen concentrations and their controls in two southern China urban river ecosystems. *Global Ecology and Conservation*, 23, e01112. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e01112>
- Mishra, A., Verma, V., Khan, A., Kumar, D., Khan, T. S., Amoli, V., & Sinha, A. K. (2023). Waste ilmenite sludge-derived low-cost mesoporous Fe-doped TiO₂: A versatile photocatalyst for enhanced visible light photocatalysis without a



- cocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110319. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110319>
- Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2020). Pyrolysis of Manilkara zapota seeds over ZSM-5 to produce high-quality bio-oil and chemicals. *Fuel*, 280, 118594. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118594>
- Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Sagdeo, A., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2018). Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 86, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.025>
- Mo, Y., Xu, J., Liu, C., Wu, J., & Chen, D. (2024). Assessment and prediction of Water Quality Index (WQI) by seasonal key water parameters in a coastal city: application of machine learning models. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(11), 1008. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13209-6>
- Mohseni-Bandpi, A., Al-Musawi, T. J., Ghahramani, E., Zarrabi, M., Mohebi, S., & Vahed, S. A. (2016). Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.092>
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H., & Vakili, M. (2020). Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere*, 253, 126646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>
- Mona, S., Saini, N., Sujata, Kumar, S., Sharma, A., Yadav, A., Yadav, N., & Deepak, B. (2024). Characterization and utilization of algal and wheat husk biochar as biofertilizers for sustainable soil amelioration. *Bioresource Technology Reports*, 27, 101893. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2024.101893>

- Monteiro, M. D. S., dos Santos, M. V. Q., Almeida, W. dos S. de, Santos, J. F., Martins, T., Wisniewski, A., & Sussuchi, E. M. (2025). Cattle manure biochar-based electrode applied in electrocatalytic low-carbon hydrogen evolution reactions. *Materials Chemistry and Physics*, 333, 130351. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130351>
- Moreroa-Monyelo, M., Falayi, T., Ntuli, F., & Magwa, N. (2022). Studies towards the adsorption of sulphate ions from acid mine drainage by modified attapulgite clays. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42, 241–254. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.011>
- Mottola, S., Mancuso, A., Sacco, O., de Marco, I., & Vaiano, V. (2023). Photocatalytic performance assessment of Fe-N co-doped TiO₂/β-cyclodextrin hybrid systems prepared by supercritical antisolvent micronization for organic dyes removal. *The Journal of Supercritical Fluids*, 201, 106005. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106005>
- Mpelane, S., Mketi, N., Bingwa, N., & Nomngongo, P. N. (2022). Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles for adsorptive removal of levofloxacin from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism. *Alexandria Engineering Journal*, 61(11), 8457–8468. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.02.014>
- Mukasyan, A. (2017). DTA/TGA-Based Methods. En *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (págs. 93-95).
- Mukimin, A., Vistanty, H., & Zen, N. (2020). Hybrid advanced oxidation process (HAOP) as highly efficient and powerful treatment for complete demineralization of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 241, 116728. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116728>
- Murray, C. J. L., Ikuta, K. S., Sharara, F., Swetschinski, L., Robles Aguilar, G., Gray, A., Han, C., Bisignano, C., Rao, P., Wool, E., Johnson, S. C., Browne, A. J.,

- Chipeta, M. G., Fell, F., Hackett, S., Haines-Woodhouse, G., Kashef Hamadani, B. H., Kumaran, E. A. P., McManigal, B., Naghavi, M. (2022). Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis. *The Lancet*, 399(10325), 629–655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
- Murtaza, G., Ahmed, Z., Dai, D.-Q., Iqbal, R., Bawazeer, S., Usman, M., Rizwan, M., Iqbal, J., Akram, M. I., Althubiani, A. S., Tariq, A., & Ali, I. (2022). A review of mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1035865>
- Naghypour, D., Amouei, A., Estaji, M., Taghavi, K., & Allahabadi, A. (2019). Cephalexin adsorption from aqueous solutions by biochar prepared from plantain wood: equilibrium and kinetics studies. *Desalination and water treatment*, 143, 374–381. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23563>
- Naidu, R., Biswas, B., Willett, I. R., Cribb, J., Kumar Singh, B., Paul Nathanail, C., Coulon, F., Semple, K. T., Jones, K. C., Barclay, A., & Aitken, R. J. (2021). Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. *Environment International*, 156, 106616. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106616>
- Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., & Fuchs, H. (2015). Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1143–1151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.027>
- 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.021>

- Nakarmi, K. J., Daneshvar, E., Eshaq, G., Puro, L., Maiti, A., Nidheesh, P. V., Wang, H., & Bhatnagar, A. (2022). Synthesis of biochar from iron-free and iron-containing microalgal biomass for the removal of pharmaceuticals from water. *Environmental Research*, 214, 114041. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114041>
- Nasuhoglu, D., Rodayan, A., Berk, D., & Yargeau, V. (2012). Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.016>
- Natarajan, R., Banerjee, K., Kumar, P. S., Somanna, T., Tannani, D., Arvind, V., Raj, R. I., Vo, D.-V. N., Saikia, K., & Vaidyanathan, V. K. (2021). Performance study on adsorptive removal of acetaminophen from wastewater using silica microspheres: Kinetic and isotherm studies. *Chemosphere*, 272, 129896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129896>
- Nazari, G., Abolghasemi, H., & Esmaili, M. (2016). Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.006>
- Ndoun, M. C., Elliott, H. A., Preisendanz, H. E., Williams, C. F., Knopf, A., & Watson, J. E. (2021). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse. *Biochar*, 3(1), 89–104. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00070-2>
- Ninwiwek, N., Hongsawat, P., Punyapalakul, P., & Prarat, P. (2019). Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580, 123716. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123716>

- Nnadozie, E. C., & Ajibade, P. A. (2020). Data for experimental and calculated values of the adsorption of Pb(II) and Cr(VI) on APTES functionalized magnetite biochar using Langmuir, Freundlich and Temkin equations. *Data in Brief*, 32, 106292. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106292>
- Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(5), 1788–1797. <https://doi.org/10.1039/C3CP53653J>
- Onder, A., Ilgin, P., Ozay, H., & Ozay, O. (2020). Removal of dye from aqueous medium with pH-sensitive poly[(2-(acryloyloxy)ethyl)trimethylammonium chloride-co-1-vinyl-2-pyrrolidone] cationic hydrogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104436>
- Organización Mundial de la Salud. (2017, April 24). *Guidelines for drinking-water quality 4th edition, incorporating the 1st addendum*. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- Özsin, G., & Pütün, A. E. (2017). Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. *Waste Management*, 64, 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.020>
- Pal, D. B., Srivastava, N., Pal, S. L., Kumar, M., Syed, A., Elgorban, A. M., Singh, R., & Gupta, V. K. (2021). Lignocellulosic composition based thermal kinetic study of *Mangifera indica* Lam, *Artocarpus Heterophyllus* Lam and *Syzygium Jambolana* seeds. *Bioresource Technology*, 341, 125891. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125891>
- Páramos, P. R. S., Granjo, J. F. O., Corazza, M. L., & Matos, H. A. (2020). Extraction of high value products from avocado waste biomass. *The Journal of Supercritical Fluids*, 165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104988>

- Parvathiraja, C., Katheria, S., Siddiqui, M. R., Wabaidur, S. M., Islam, M. A., & Lai, W.-C. (2022). Activated Carbon-Loaded Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Photocatalytic and Antibacterial Investigations. *Catalysts*, 12(8), 834. <https://doi.org/10.3390/catal12080834>
- Pei, T., Shi, F., Liu, C., Lu, Y., Lin, X., Hou, D., Yang, S., Li, J., Zheng, Z., & Zheng, Y. (2023). Bamboo-derived nitrogen-doping magnetic porous hydrochar coactivated by K_2FeO_4 and $CaCO_3$ for phenol removal: Governing factors and mechanisms. *Environmental Pollution*, 331, 121871. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121871>
- Peiris, C., Nawalage, S., Wewalwela, J. J., Gunatilake, S. R., & Vithanage, M. (2020). Biochar based sorptive remediation of steroidal estrogen contaminated aqueous systems: A critical review. *Environmental Research*, 191, 110183. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110183>
- Peng, B., Chen, L., Que, C., Yang, K., Deng, F., Deng, X., Shi, G., Xu, G., & Wu, M. (2016). Adsorption of Antibiotics on Graphene and Biochar in Aqueous Solutions Induced by π - π Interactions. *Scientific Reports*, 6(1), 31920. <https://doi.org/10.1038/srep31920>
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., & Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution*, 229, 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.004>
- Peñas-Garzón, M., Moreno-Medina, I., Bedía, J., & Belver, C. (2023). Síntesis y evaluación de fotocatalizadores TiO_2 /carbón activo: un enfoque multidisciplinar y cooperativo para estudiantes de ingeniería química. *Educación Química*, 34(1), 128–155. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2023.1.82972>
- Pérez Castresana, G., Tamariz Flores, V., López Reyes, L., Hernández Aldana, F., Castelán Vega, R., Morán Perales, J., García Suastegui, W., Díaz Fonseca, A.,

- & Handal Silva, A. (2018). Atoyac River Pollution in the Metropolitan Area of Puebla, México. *Water*, 10(3), 267. <https://doi.org/10.3390/w10030267>
- Pérez-Gómez, E. O., García-Rosales, G., Longoria-Gándara, L. C., & Gómez-Vilchis, J. C. (2022). Obtention of biochar-Ca nanoparticles using Citrus tangerina: A morphological, surface and study remotion of Aflatoxin AFB1. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127339>
- Peterson, J. W., Petrasky, L. J., Seymour, M. D., Burkhart, R. S., & Schuiling, A. B. (2012). Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. *Chemosphere*, 87(8), 911–917. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.044>
- Piloni, R. V., Fontes Coelho, L., Sass, D. C., Lanteri, M., Zaghete Bertochi, M. A., Laura Moyano, E., & Contiero, J. (2021). Biochars from Spirulina as an alternative material in the purification of lactic acid from a fermentation broth. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100084. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100084>
- Poo, K.-M., Son, E.-B., Chang, J.-S., Ren, X., Choi, Y.-J., & Chae, K.-J. (2018). Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 206, 364–372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.056>
- PRAN (Plan Nacional de Resistencia a los Antibióticos). (2024, August 2). *España mantiene el uso total de antibióticos en salud humana por debajo de datos previos a la pandemia*. <https://Www.Resistenciaantibioticos.Es/Es/Noticias/Espana-Mantiene-El-Uso-Total-de-Antibioticos-En-Salud-Humana-Por-Debajo-de-Datos-Previos>.



- Puga, A., Moreira, M. M., Pazos, M., Figueiredo, S. A., Sanromán, M. Á., Delerue-Matos, C., & Rosales, E. (2022). Continuous adsorption studies of pharmaceuticals in multicomponent mixtures by agroforestry biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106977. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106977>
- Quan, G., Sui, F., Wang, M., Cui, L., Wang, H., Xiang, W., Li, G., & Yan, J. (2022). Mechanochemical modification of biochar-attapulgite nanocomposites for cadmium removal: Performance and mechanisms. *Biochemical Engineering Journal*, 179, 108332. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108332>
- Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M., & Mahvi, A. H. (2016). Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.059>
- Ralebitso-Senior, T., & Orr, C. (2016). *Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology*. Elsevier.
- Ramanayaka, S., Sarkar, B., Cooray, A. T., Ok, Y. S., & Vithanage, M. (2020). Halloysite nanoclay supported adsorptive removal of oxytetracycline antibiotic from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121301>
- Ranjbari, A., Demeestere, K., Walgraeve, C., Kim, K.-H., & Heynderickx, P. M. (2024). Novel kinetic modeling of photocatalytic degradation of ethanol and acetaldehyde in air by commercial and reduced ZnO: Effect of oxygen vacancies and humidity. *Chemosphere*, 358, 142118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142118>
- Rashid Ahmed, H., Kayani, K. F., Mary Ealias, A., & George, G. (2024). Biochar as an eco-friendly adsorbent for ibuprofen removal via adsorption: A review. *Inorganic*



- Chemistry Communications*, 170, 113397.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113397>
- Rashtbari, Y., Hazrati, S., Afshin, S., Fazlzadeh, M., & Vosoughi, M. (2018). Data on cephalixin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in Brief*, 20, 1434–1439.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.08.204>
- Rehani, D., Saxena, M., Balal, M., Barman, S. R., Dhakate, S. R., & Sharma, S. N. (2022). Role of Eu and Fe in TiO₂ for magneto-opto-electronic applications. *Applied Physics A*, 128(8), 737. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05830-4>
- Ren, J., Zhang, Y., Wang, H., Huang, X., Jin, X., Zhang, K., Li, R., Yang, K., Yue, Y., Deng, L., & Che, D. (2024). Adsorption of dibenzofuran by modified biochar derived from microwave gasification: Impact factors and adsorption mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 183, 106831.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106831>
- Rezaei, M., & Nezamzadeh-Ejhieha, A. (2020). The ZnO-NiO nano-composite: A brief characterization, kinetic and thermodynamic study and study the Arrhenius model on the sulfasalazine photodegradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46), 24749–24764. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.258>
- Rivera, F. L., Recio, F. J., Palomares, F. J., Sánchez-Marcos, J., Menéndez, N., Mazarío, E., & Herrasti, P. (2020). Fenton-like degradation enhancement of methylene blue dye with magnetic heating induction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 879, 114773.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114773>
- Rizo-Decelis, L. D., & Andreo, B. (2016). Water Quality Assessment of the Santiago River and Attenuation Capacity of Pollutants Downstream Guadalajara City, Mexico. *River Research and Applications*, 32(7), 1505–1516.
<https://doi.org/10.1002/rra.2988>

- Rojas-Guerrero, C. A., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., Cedillo-González, E. I., Longoria Rodríguez, F. E., & Hinojosa-Reyes, L. (2023). Solar photocatalytic degradation of polyethylene terephthalate nanoplastics: Evaluation of the applicability of the TiO₂/MIL-100(Fe) composite material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110415. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110415>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (2nd ed.). Academic Press.
- Rozanov, L. N. (2021). Kinetic equations of non-localized physical adsorption in vacuum for Freundlich adsorption isotherm. *Vacuum*, 189, 110267. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110267>
- Rubio-Franchini, I., López-Hernández, M., Ramos-Espinosa, M. G., & Rico-Martínez, R. (2016). Bioaccumulation of Metals Arsenic, Cadmium, and Lead in Zooplankton and Fishes from the Tula River Watershed, Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(1), 5. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2702-1>
- Saadi, W., Rodríguez-Sánchez, S., Ruiz, B., Souissi-Najar, S., Ouederni, A., & Fuente, E. (2019). Pyrolysis technologies for pomegranate (*Punica granatum* L.) peel wastes. Prospects in the bioenergy sector. *Renewable Energy*, 136, 373–382. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.017>
- Sadik, J. A., Righetti, L., Fentahun, N., Brouwer, I. D., Tessema, M., Abera, M., & van der Fels-Klerx, H. J. (2025). Storage management practices and mycotoxin contamination of sorghum (*Sorghum bicolor*) in northwest Ethiopia. *Journal of Stored Products Research*, 111, 102535. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2024.102535>
- Sahu, K., Bisht, A., Pandey, A., Dutta, A., Khan, S. A., Singhal, R., Som, T., & Mohapatra, S. (2020). RF magnetron sputtered Ag-Cu₂O-CuO nanocomposite

- thin films with highly enhanced photocatalytic and catalytic performance. *Applied Surface Science*, 517, 146169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146169>
- Sajjadi, B., Zubatiuk, T., Leszczynska, D., Leszczynski, J., & Chen, W. Y. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(7), 777–815. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>
- Sanad, M. H., Farag, A. B., Bassem, S. A., & Marzook, F. A. (2022). Radioiodination of zearalenone and determination of *Lactobacillus plantarum* effect of on zearalenone organ distribution: In silico study and preclinical evaluation. *Toxicology Reports*, 9, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.02.003>
- Sandoval Villasana, A. M. (2009). Evaluación fisicoquímica, microbiológica y toxicológica de la degradación ambiental del río atoyac, México. *Interciencia*, 34(12), 880–887.
- Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE). (1980). NMX-AA-014-1980: Calidad del agua - Muestreo de ríos, lagos y cuerpos receptores de aguas residuales. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Economía. (2000). NMX-AA-007-SCFI-2000: Análisis de agua - Determinación de la temperatura - Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Economía. (2001). NMX-AA-028-SCFI-2001: Análisis de agua - Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO5) y residuales tratadas - Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Economía. (2001). NMX-AA-072-SCFI-2001: Análisis de agua - Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.



- Secretaría de Economía. (2012). NMX-AA-030/1-SCFI-2012: Análisis de agua - Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba - Parte 1 - Método de reflujó abierto. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Economía. (2013). NMX-AA-004-SCFI-2013: Análisis de agua - Medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Economía. (2016). NMX-AA-008-SCFI-2016: Análisis de agua - Medición de pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Salud. (2021, November 22). *Resistencia antimicrobiana, una amenaza para la salud pública*. <https://www.gob.mx/salud/prensa/518-resistencia-antimicrobiana-una-amenaza-para-la-salud-publica?idiom=es>.
- Seki, Y., & Yurdakoç, K. (2006). Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite. *Adsorption*, 12(1), 89–100. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0141-4>
- SEMARNAP (Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca) (1994). *NORMA Oficial Mexicana NOM-073-ECOL-1994. Que establece el método de prueba para determinar la toxicidad aguda en organismos acuáticos*. Diario Oficial de la Federación.
- Shang, Y., Li, X., Yang, Y., Wang, N., Zhuang, X., & Zhou, Z. (2020). Optimized photocatalytic regeneration of adsorption-photocatalysis bifunctional composite saturated with Methyl Orange. *Journal of Environmental Sciences*, 94, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.044>
- Sharma, V., Vinoth Kumar, R., Pakshirajan, K., & Pugazhenthí, G. (2017). Integrated adsorption-membrane filtration process for antibiotic removal from aqueous

- solution. *Powder Technology*, 321, 259–269.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.040>
- Shirani, Z., Song, H., & Bhatnagar, A. (2020). Efficient removal of diclofenac and cephalexin from aqueous solution using *Anthriscus sylvestris*-derived activated biochar. *Science of The Total Environment*, 745, 140789.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140789>
- Shruti, V. C., Jonathan, M. P., Rodriguez-Espinosa, P. F., & Rodríguez-González, F. (2019). Microplastics in freshwater sediments of Atoyac River basin, Puebla City, Mexico. *Science of The Total Environment*, 654, 154–163.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.054>
- SIAP, 2024. Análisis Estadístico de la Producción [WWW Document]. Serv. Inf. Agroaliment. y Pesq. URL <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/> (accessed 15.11.24).
- Sirajudheen, P., Karthikeyan, P., Vigneshwaran, S., Nikitha, M., Hassan, C. A. A., & Meenakshi, S. (2020). Ce (III) networked chitosan/ β -cyclodextrin beads for the selective removal of toxic dye molecules: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 1, 100018.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100018>
- Skoog, D. A., & Holler, F. J. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Cengage Learning.
- Song, Y., Li, Z., Li, S., Yang, C., Huang, L., Zhang, X., Wang, Q., & Zhang, H. (2024). Enhancing the photocatalytic efficiency of sulfamethoxazole by regulating the band gap structure of g-C₃N₄ through phosphorus element doping. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104936.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104936>
- Soni, V., Sonu, Sudhaik, A., Singh, P., Thakur, S., Ahamad, T., Nguyen, V.-H., Thi, L.-A. P., Quang, H. H. P., Chaudhary, V., & Raizada, P. (2024). Visible-light-driven photodegradation of methylene blue and doxycycline hydrochloride by waste-



- based S-scheme heterojunction photocatalyst Bi₅O₇I/PCN/tea waste biochar. *Chemosphere*, 347, 140694. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140694>
- Sørensen, M., & Møller, B. L. (2021). Metabolic Engineering of Photosynthetic Cells – in Collaboration with Nature. In *Metabolic Engineering* (pp. 803–857). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527823468.ch21>
- Spasojević, M., Daković, A., Rottinghaus, G. E., Obradović, M., Krajišnik, D., Marković, M., & Krstić, J. (2021). Influence of surface coverage of kaolin with surfactant ions on adsorption of ochratoxin A and zearalenone. *Applied Clay Science*, 205, 106040. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106040>
- Sposito, G. (2008). *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press.
- Stoica-Guzun, A., Stroescu, M., Jinga, S., Jipa, I., Dobre, T., & Dobre, L. (2012). Ultrasound influence upon calcium carbonate precipitation on bacterial cellulose membranes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 909–915. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.12.002>
- Su, X., Wang, X., Ge, Z., Bao, Z., Lin, L., Chen, Y., Dai, W., Sun, Y., Yuan, H., Yang, W., Meng, J., Wang, H., & Pillai, S. C. (2024). KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 486, 150387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150387>
- Subramaniam, M. N., Wu, Z., Goh, P. S., & Zhou, S. (2023). The state-of-the-art development of biochar based photocatalyst for removal of various organic pollutants in wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 429, 139487. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139487>

- Sun, X., He, W., Yang, T., Ji, H., Liu, W., Lei, J., Liu, Y., & Cai, Z. (2021). Ternary $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{CQDs}$ nanocomposites for enhanced photocatalytic mineralization of aqueous cephalexin: Degradation mechanism and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128679. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128679>
- Sun, Z., Lian, C., Li, C., & Zheng, S. (2020). Investigations on organo-montmorillonites modified by binary nonionic/zwitterionic surfactant mixtures for simultaneous adsorption of aflatoxin B1 and zearalenone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 565, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.013>
- Suo, F., You, X., Yin, S., Wu, H., Zhang, C., Yu, X., Sun, R., & Li, Y. (2021). Preparation and characterization of biochar derived from co-pyrolysis of *Enteromorpha prolifera* and corn straw and its potential as a soil amendment. *Science of The Total Environment*, 798, 149167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149167>
- Sutherland, C. (2024). Adsorption of cephalexin: A decade of progress in adsorbent development and mechanistic insights. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100357. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100357>
- Suwannaruang, T., Kidkhunthod, P., Butburee, T., Shivaraju, H. P., Shahmoradi, B., & Wantala, K. (2021). Facile synthesis of cooperative mesoporous-assembled $\text{CexSr}_{1-x}\text{FexTi}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite catalysts for enhancement beta-lactam antibiotic photodegradation under visible light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 23, 101013. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101013>
- Takahashi-Ando, N., Kimura, m., Kakeya, h., Osada, H., & Yamaguchi, I. (2002). A novel lactonohydrolase responsible for the detoxification of zearalenone: enzyme purification and gene cloning. *Biochemical Journal*, 365(1), 1–6. <https://doi.org/10.1042/bj20020450>



- Tapia-Arreola, A. K., Ruiz-Garcia, D. A., Rodulfo, H., Sharma, A., & de Donato, M. (2022). High Frequency of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Lerma River Basin, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(21), 13988. <https://doi.org/10.3390/ijerph192113988>
- Tcheka, C., Conradie, M. M., Assinale, V. A., & Conradie, J. (2024). Mesoporous biochar derived from Egyptian doum palm (*Hyphaene thebaica*) shells as low-cost and biodegradable adsorbent for the removal of methyl orange dye: Characterization, kinetic and adsorption mechanism. *Chemical Physics Impact*, 8, 100446. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100446>
- Thakur, B., Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, Mu., Iqbal, J., & Stadler, F. J. (2020). Designing of bentonite based nanocomposite hydrogel for the adsorptive removal and controlled release of ampicillin. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114166>
- Thomas, W. J. (1998). *Adsorption Technology & Desing*. Butterworth-Heinemann.
- Thuan, D. van, Chu, T. T. H., Thanh, H. D. T., Le, M. V., Ngo, H. L., Le, C. L., & Thi, H. P. (2023). Adsorption and photodegradation of micropollutant in wastewater by photocatalyst TiO₂/rice husk biochar. *Environmental Research*, 236, 116789. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116789>
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Tomin, O., Vahala, R., & Yazdani, M. R. (2024). Synthesis and efficiency comparison of reed straw-based biochar as a mesoporous adsorbent for ionic dyes removal. *Heliyon*, 10(2), e24722. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24722>



- Torki, F., & Faghihian, H. (2017). Sunlight-assisted decomposition of cephalexin by novel synthesized NiS-PPY-Fe₃O₄ nanophotocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.003>
- Torres-Pérez, J., Gérente, C., & Andrès, Y. (2012). Sustainable Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 524–529. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60214-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60214-0)
- Tunger, O., Karakaya, Y., Cetin, C. B., Dinc, G., & Borand, H. (2009). Rational antibiotic use. *The Journal of Infection in Developing Countries*, 3(02). <https://doi.org/10.3855/jidc.54>
- UNAM (DGCS-896). (2023, November 23). *Por mal uso de antibióticos aumenta resistencia de microbios*. https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2023_896.html
- USDA. (2024, December 8). *Avocado Annual*. https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadReportByFileName?FileName=Avocado%20Annual_Mexico%20City_Mexico_MX2024-0018.pdf
- Vallejo Pérez, M. R., Téliz Ortiz, D., de La Torre Almaraz, R., López Martínez, J. O., & Nieto Ángel, D. (2017). Avocado sunblotch viroid: Pest risk and potential impact in México. *Crop Protection*, 99. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2017.05.015>
- Vargas-Solano, S. V., Rodríguez-González, F., Martínez-Velarde, R., Morales-García, S. S., & Jonathan, M. P. (2022). Removal of heavy metals present in water from the Yautepec River Morelos México, using *Opuntia ficus-indica* mucilage. *Environmental Advances*, 7, 100160. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100160>

- Vega, S. P., Gutierrez, R. R., Maturana, A. Y., & Escusa, F. (2024). Data limitations in developing countries make river restoration planning challenging. Study case of the Cesar River, Colombia. *Ecohydrology & Hydrobiology*. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2024.01.012>
- Viglašová, E., Galamboš, M., Diviš, D., Danková, Z., Daňo, M., Krivosudský, L., Lengauer, C. L., Matik, M., Briančin, J., & Soja, G. (2020). Engineered biochar as a tool for nitrogen pollutants removal: preparation, characterization and sorption study. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 191, 318–331. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25750>
- Villalobos-Castañeda, B., Cortés-Martínez, R., Segovia, N., Buenrostro-Delgado, O., Morton-Bermea, O., & Alfaro-Cuevas-Villanueva, R. (2016). Distribution and enrichment of trace metals and arsenic at the upper layer of sediments from Lerma River in La Piedad, Mexico: case history. *Environmental Earth Sciences*, 75(23), 1490. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6251-8>
- Wang, F., Sun, H., Ren, X., & Zhang, K. (2017). Sorption of naphthalene and its hydroxyl substitutes onto biochars in single-solute and bi-solute systems with propranolol as the co-solute. *Chemical Engineering Journal*, 326, 281–291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.159>
- Wang, G., Miao, Y., Sun, Z., & Zheng, S. (2018). Simultaneous adsorption of aflatoxin B1 and zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.074>
- Wang, H.-Y., Kumar, A., Li, J., Chen, P., Yu, Z.-G., & Sun, G.-X. (2023). The adsorption behavior and mechanism for arsenate by lanthanum-loaded biochar with different modification methods. *Environmental Technology & Innovation*, 32, 103344. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103344>

- Wang, J., Chu, L., Wojnárovits, L., & Takács, E. (2020). Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview. *Science of The Total Environment*, 744, 140997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140997>
- Wang, Q., Zhang, Z., Xu, G., & Li, G. (2021). Magnetic porous biochar with nanostructure surface derived from penicillin fermentation dregs pyrolysis with K_2FeO_4 activation: Characterization and application in penicillin adsorption. *Bioresource Technology*, 327, 124818. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124818>
- Wang, W., Yuan, Y., Ma, Y., Wu, R., He, S., & He, L. (2024). Risk assessment of exposure to 12 kinds of mycotoxins through consumption of *Pericarpium Citri Reticulatae* collected from Three Gorges Reservoir area of China. *Toxicol*, 243, 107745. <https://doi.org/10.1016/j.toxicol.2024.107745>
- Watanabe, S., Tsuda, M., Terada, T., Katsura, T., & Inui, K. (2010). Reduced Renal Clearance of a Zwitterionic Substrate Cephalexin in *Mate1* -Deficient Mice. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 334(2), 651–656. <https://doi.org/10.1124/jpet.110.169433>
- Watts, J. F. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Reino Unido: Wiley. Obtenido de <https://doi.org/10.2478/10004-1254-63-2012-2229>
- Weber, M. (1963). *The Sociology of Religion*. Boston: Beacon.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Wernke, G., Shimabuku-Biadola, Q. L., dos Santos, T. R. T., Silva, M. F., Fagundes-Klen, M. R., & Bergamasco, R. (2020). Adsorption of cephalexin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm, and thermodynamics.

- Environmental Science and Pollution Research*, 27(5), 4725–4736.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07146-y>
- Wilson, K. (2018). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *CRC Press*.
- Wu, D., Li, F., Chen, Q., Wu, M., Duan, W., Zhao, Q., Pan, B., & Xing, B. (2020). Mediation of rhodamine B photodegradation by biochar. *Chemosphere*, 256, 127082. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127082>
- Wu, S., & Hu, Y. H. (2021). A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 409, 127739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127739>
- Wu, W., Liu, J., Zhang, G., Wang, Y., Wu, C., Li, G., & Zhao, Y. (2025). Adsorption of CO₂ by sludge/bamboo shoot shell hybrid biochar prepared by a single-step K₂CO₃ activation. *Fuel*, 381, 133555. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133555>
- Xian, B., Tang, W., Xiang, D., Rao, C., Liu, X., Fang, F., Chu, F., & Fang, T. (2024). Preparation of organic potassium salts modified microalgae biochar and its high-efficient removal of tetracycline hydrochloride from water: Activation mechanism and adsorption mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 67, 106122. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106122>
- Xie, Y., Zhou, G., Huang, X., Cao, X., Ye, A., Deng, Y., Zhang, J., Lin, C., & Zhang, R. (2022). Study on the physicochemical properties changes of field aging biochar and its effects on the immobilization mechanism for Cd²⁺ and Pb²⁺. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 230, 113107. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113107>
- Xiong, H., Chen, J., Zhang, T., Wang, W., Huang, C., Zhu, Y., & Hu, B. (2021). Unexpected ultrafast elimination of uranium and europium from aqueous

- solutions with magnetic bio-CaCO₃. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114986>
- Xu, X., Weng, Y., Zhuang, J., Pei, H., Wu, B., Wu, W., Yang, J., Wang, B., & Huang, T. (2024). Enhanced adsorption capacity of antibiotics by calamus-biochar with phosphoric acid modification: Performance assessment and mechanism analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 161, 105541. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105541>
- Xue, G., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., & Hu, Z. (2013). The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chemical Engineering Journal*, 218, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.045>
- Xue, H., Deng, L., Kang, D., Zhao, Y., Zhang, X., Liu, Y., Chen, H., Ngo, H. H., & Guo, W. (2024). Advanced biochar-based materials for specific antibiotics removal from hospital wastewater via adsorption and oxidative degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(6), 114275. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114275>
- Yadav, M., & Singh, N. K. (2017). Isotherm investigation for the sorption of fluoride onto Bio-F: comparison of linear and non-linear regression method. *Applied Water Science*, 7(8), 4793–4800. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0602-9>
- Yaghini, M., & Faghihian, H. (2020). Novel magnetized carbon core-shell impregnated with lanthanum as an adsorbent for uptake of fluoride from aquatic systems, studied by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 179, 160–171. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25034>
- Yang, D., Li, J., Luo, L., Deng, R., He, Q., & Chen, Y. (2020). Exceptional levofloxacin removal using biochar-derived porous carbon sheets: Mechanisms and density-functional-theory calculation. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124103. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124103>

- Yang, L., Zhou, Y., Shi, B., Meng, J., He, B., Yang, H., Yoon, S. J., Kim, T., Kwon, B.-O., Khim, J. S., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105306>
- Yang, Q., Wang, X., Luo, W., Sun, J., Xu, Q., Chen, F., Zhao, J., Wang, S., Yao, F., Wang, D., Li, X., & Zeng, G. (2018). Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 247, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.136>
- Yang, S., Pan, H., Shi, Z., Hu, X., Ding, Z., Zhou, R., & Wei, H. (2023). Enhancing the Adsorption of Cephalexin onto the Pristine and Iron-Impregnated Biochars via Mechanical Ball Milling. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(5), 318. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06339-z>
- Yang, Z., Zou, Z., Akhtar, M. A., Niu, W., Ren, L., Zhang, S., Liu, N., & Cao, H. (2024). Synergistic effects of N-containing heterocyclic and Ca ligand structures on the phosphorus adsorption of N/Ca co-doped biochar. *Journal of Cleaner Production*, 485, 144392. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144392>
- Yavuz, T., Clezy, K., Skender, K., Goldberg, J., & Vallières, F. (2024). How did the COVID-19 pandemic affect antibiotic consumption within humanitarian emergencies? Results from five humanitarian contexts. *Infection Prevention in Practice*, 6(3), 100385. <https://doi.org/10.1016/j.infpip.2024.100385>
- Yildirim, N., & Shaler, S. (2017). A Study on Thermal and Nanomechanical Performance of Cellulose Nanomaterials (CNs). *Materials*, 10(7), 718. <https://doi.org/10.3390/ma10070718>
- Yin, G., Song, X., Tao, L., Sarkar, B., Sarmah, A. K., Zhang, W., Lin, Q., Xiao, R., Liu, Q., & Wang, H. (2020). Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for

- removing Cd(II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124465. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124465>
- Yoon, K., Lee, H., Kwon, G., & Song, H. (2025). Pyrolytic conversion of cattle manure and acid mine drainage sludge into biochar for oxidative and adsorptive removal of the antibiotic nitrofurantoin. *Environmental Research*, 265, 120488. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120488>
- Younis, M., Farag, H. A., Alhamdan, A., Aboelasaad, G., Zein El-Abedein, A. I., & Kamel, R. M. (2023). Utilization of palm residues for biochar production using continuous flow pyrolysis unit. *Food Chemistry: X*, 20, 100903. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.100903>
- Yu, D., He, Y., Zeng, S., Tian, H., & Ji, Z. (2024). A novel magnetic S/N co-doped tea residue biochar applied to tetracycline adsorption in water environment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 703, 135400. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135400>
- Yu, F., Tian, F., Zou, H., Ye, Z., Peng, C., Huang, J., Zheng, Y., Zhang, Y., Yang, Y., Wei, X., & Gao, B. (2021). ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125511. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125511>
- Zeng, L., Luo, D., Liu, L., Huang, X., Liu, Y., Wei, L., Xiao, T., & Wu, Q. (2023). Alkali/Fe-modified biochar for Cd-As contamination in water and soil: Performance and Mechanism. *Environmental Technology & Innovation*, 103381. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103381>
- Zhang, H., Liu, X., Li, Z., Wang, F., Zhang, J., Gao, F., Zhang, P., & Wei, Z. (2024). Preparation and performance study of ZnWO₄/TiO₂/MoS₂ ternary composite photocatalyst. *Journal of Materials Science*, 59(1), 38–54. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08995-2>

- Zhang, L., Xiao, J., Che, H., Xiong, D., Zhou, Y., Li, B., Liu, Y., & Wei, G. (2024a). Novel magnetic N-doped biochar derived from sugarcane bagasse and red mud for effective adsorption of tetracycline hydrochloride. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 113041. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113041>
- Zhang, N., Han, X., Zhao, Y., Li, Y., Meng, J., Zhang, H., & Liang, J. (2022). Removal of aflatoxin B1 and zearalenone by clay mineral materials: In the animal industry and environment. *Applied Clay Science*, 228, 106614. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106614>
- Zhang, N., Li, N., Han, X., Zhang, H., Meng, J., Zhou, P., & Liang, J. (2023). In-situ synthesis of sepiolite-supported ceria nanocrystal composites for efficient removal of aflatoxin B1: Enhanced degradation of mycotoxins in the environment by sepiolite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170800. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170800>
- Zhang, W., Zhang, L., Jiang, X., Liu, X., Li, Y., & Zhang, Y. (2020a). Enhanced adsorption removal of aflatoxin B1, zearalenone and deoxynivalenol from dairy cow rumen fluid by modified nano-montmorillonite and evaluation of its mechanism. *Animal Feed Science and Technology*, 259, 114366. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.114366>
- Zhang, X., Chu, Y., Zhang, H., Hu, J., Wu, F., Wu, X., Shen, G., Yang, Y., Wang, B., & Wang, X. (2021). A mechanistic study on removal efficiency of four antibiotics by animal and plant origin precursors-derived biochars. *Science of The Total Environment*, 772, 145468. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145468>
- Zhang, Y., Zhang, B.-T., Teng, Y., & Zhao, J. (2020). Activated carbon supported nanoscale zero valent iron for cooperative adsorption and persulfate-driven

- oxidation of ampicillin. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100956.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100956>
- Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., & Wang, Y. (2003). Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 13(9), 2261.
<https://doi.org/10.1039/b305538h>
- Zhang, Y., Zhang, X., Zhou, Z., Liu, G., & Wang, C. (2025). A review of the conversion of wood biomass into high-performance bulk biochar: Pretreatment, modification, characterization, and wastewater application. *Separation and Purification Technology*, 361, 131448.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131448>
- Zhao, N., Li, B., Huang, H., Lv, X., Zhang, M., & Cao, L. (2020b). Modification of kelp and sludge biochar by TMT-102 and NaOH for cadmium adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 116, 101–111.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.036>
- Zhao, Y., Yang, S., Zhou, K., Wang, J., Ji, C., Wang, Y., Chen, L., Li, Y., Peng, C., & E, T. (2024). Adsorption and recovery of berberine hydrochloride from wastewater by a novel magnesium-modified biochar: Toward resource utilization of waste dander. *Journal of Water Process Engineering*, 68, 106341.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106341>
- Zhao, Y., Zhao, H., Zhao, X., Qu, Y., & Liu, D. (2020a). Synergistic effect of electrostatic and coordination interactions for adsorption removal of cephalexin from water using a zirconium-based metal-organic framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 580, 256–263.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.013>
- Zhou, Y., He, Y., He, Y., Liu, X., Xu, B., Yu, J., Dai, C., Huang, A., Pang, Y., & Luo, L. (2019). Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic



- biochar: Site energy distribution consideration. *Science of The Total Environment*, 650, 2260–2266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.393>
- Zhu, X., Xu, L., Wang, C., Qi, Y., Shi, J., Jin, X., Bai, X., Yan, W., & Jin, P. (2025). Insights into the enhanced simultaneous adsorption and catalytic removal of antibiotics by a novel Fe/B co-doped biochar. *Separation and Purification Technology*, 360, 130888. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130888>
- Zhu, Y., Zhao, Q., Li, D., Li, J., & Guo, W. (2023). Enhanced recovery of phosphorus in sewage sludge-derived biochar with CaCO₃: Phosphorus speciation and slow-release phosphorus behavior. *Separation and Purification Technology*, 311, 123325. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123325>