

UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Químico-Biológicas

UDLAP®

**Desarrollo de nanoadsorbentes de carbono/ carbono-
óxidos metálicos para el tratamiento de
aguas residuales: síntesis, caracterización y
mecanismos de reacción.**

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta la
estudiante

SANDRA GUZMÁN SÁNCHEZ

ID: 165487

Licenciatura en Nanotecnología e Ingeniería Molecular

Director de tesis: Dr. Felipe Córdova Lozano

San Andrés Cholula, Puebla

Primavera, 2024

Hoja de Firmas

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta el estudiante
Sandra Guzmán Sánchez, 165487

Director de Tesis

Dr. Felipe Córdova Lozano

Presidenta de Tesis

Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado

Secretario de Tesis

Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi papá por apoyarme incondicionalmente para poder cumplir todas mis metas y sueños. Sin él este proyecto no hubiera sido posible, y no solo por el apoyo financiero (porque orgullosamente puedo decir que nunca me ha faltado nada) sino también por siempre estar ahí para mí cuando lo necesité, por escucharme siempre y emocionarse conmigo al ir logrando las metas y sueños que alguna vez nos propusimos juntos, hoy puedo decir que se están haciendo realidad. También quiero agradecer a mi mamá por escucharme cuando tuve problemas y darme siempre un buen consejo, además de siempre ser partícipe de todos mis logros y darme su apoyo y amor incondicional. Todo lo que he logrado es gracias a ustedes. Gracias por siempre estar ahí para mí.

También quiero agradecer a mi abuelo Alejandro Guzmán, por todo lo que fue para mí y por todas sus grandes enseñanzas. De él aprendí tantas cosas, tanto emocionales como científicas, tecnológicas o incluso históricas. Puedo decir que gracias a él decidí estudiar esta carrera y no me arrepiento en lo más mínimo. Esta tesis se la dedico a él, porque aunque ya no pudo estar para verla culminada, estuvo durante todo el proceso y siempre fue un gran apoyo para mí. Estoy segura de que desde donde esté estará feliz de ver que lo logramos juntos.

Agradezco a la Universidad de las Américas Puebla por siempre brindarme los mejores equipos de vanguardia, grandes espacios para poder desarrollarme profesionalmente, un campus precioso y profesores del más alto nivel. Especialmente me gustaría agradecerle al doctor Felipe Córdova Lozano, por siempre tenerme una gran paciencia y por inspirarme a ser mejor. Gracias por su guía y por su dedicación, estoy segura de que sus conocimientos me serán de gran ayuda para mi desarrollo profesional.

Índice

I.	INTRODUCCIÓN.....	7
II.	JUSTIFICACIÓN.....	10
III.	OBJETIVO GENERAL	11
IV.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
V.	ANTECEDENTES.....	12
5.1	NANOTECNOLOGÍA	12
5.2	MÉTODOS CONVENCIONALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS	15
5.3	ADSORCIÓN	17
5.4	NANOADSORBENTES DE CARBONO/CARBONO-ÓXIDO-METÁLICOS.....	19
VI.	MARCO TEÓRICO	22
6.1	CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SU IMPACTO AMBIENTAL.....	22
6.2	AZUL DE METILENO: PROPIEDADES, USOS Y TOXICIDAD	24
6.3	MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOADSORBENTES DE CARBONO	27
6.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	30
6.4.1	Isoterma de Langmuir.....	31
6.4.2	Isoterma de Freundlich	34
6.4.3	Isoterma de Temkin	34
6.4.4	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	36
6.4.5	Isoterma tipo BET	37

6.5	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	41
6.5.1	Cinética de pseudo-primer orden.....	41
6.5.2	Cinética de pseudo-segundo orden.....	42
6.5.3	Modelo cinético de Elovich.....	43
6.5.4	Modelo cinético de difusión intraparticular.....	43
6.6	TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN.....	45
6.7	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	48
VII.	METODOLOGÍA.....	48
7.1	SELECCIÓN Y SÍNTESIS DE NANOADSORBENTES.....	49
7.2	PREPARACIÓN DEL pH PUNTO DE CARGA CERO (PZC).....	54
7.3	PREPARACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	55
7.4	PREPARACIÓN DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	58
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
8.1	pH PUNTO DE CARGA CERO (PZC).....	59
8.2	EFFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	62
8.3	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	65
8.4	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	79
8.5	ANÁLISIS DE LA TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN.....	94
8.6	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	97
8.7	ANÁLISIS DE LOS DATOS OBTENIDOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	
	99	
8.7.1	SEM/STEM.....	100

8.7.2	EDS.....	108
8.7.3	FT-IR.....	111
8.7.4	Raman.....	113
8.7.5	BET.....	115
IX.	CONCLUSIONES.....	120
X.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
XI.	ANEXOS.....	137

I. Introducción

La importancia y escasez de los recursos hídricos a nivel global plantean un gran desafío para la humanidad en el siglo XXI. Las aguas dulces, que son un recurso vital, se encuentran amenazadas y en peligro, debido a que la cantidad disponible de este recurso, para su uso humano, representa solamente un 0.007% del agua total del mundo, y se está acabando debido a problemas como la contaminación, la sobreexplotación de las cuencas, la deforestación, etc. Este panorama crítico ha llevado a expertos e instituciones internacionales a prever que para el año 2025, más del 60% de la población mundial enfrentará algún tipo de dificultad debido a la escasez de agua (Toledo, 2002).

En México, al menos el 70% de los cuerpos de agua presentan niveles de contaminación en diversos grados. Las cuencas y acuíferos más relevantes en términos de población y actividad económica en México enfrentan situaciones críticas. Por ejemplo, en el caso de las cuencas, la asignación de recursos para la explotación hídrica excede sus capacidades sostenibles. En paralelo, los acuíferos están siendo sobreexplotados; diariamente se extrae agua de ellos a un ritmo que supera por mucho su capacidad de recarga normal. Además, la seguridad del agua se encuentra en riesgo en diversas regiones, afectando aspectos como el suministro de agua para consumo humano, el tratamiento de aguas residuales, contaminantes y la incidencia de desastres tanto naturales como por actividades antropogénicas. La cantidad de conflictos y la competencia por el agua están en aumento, involucrando a los tres niveles de gobierno y a los usuarios de este recurso. Por otro lado, las fuentes acuíferas no están siendo protegidas y la gestión del agua está ausente, sumado al poco financiamiento que hay en este sector. Y, por si fuera poco, hay pocas personas que realmente cuidan y valoran el agua en la sociedad mexicana (Arreguín-Cortés et al., 2020).

Indagando un poco más en el tema de la contaminación de las aguas residuales en México, según el INEGI (2023) únicamente el 41% de los municipios y demarcaciones del país cuentan con sistemas de tratamiento de aguas residuales, el otro 59% desecha las aguas residuales en las condiciones en las que se encuentren y una porción de estas se utiliza en el riego agrícola o se vierte directamente a los cuerpos de agua, generando una seria amenaza ambiental. Además, el problema se ha intensificado aún más últimamente debido al constante desarrollo de nuevos productos químicos y su uso intensivo en actividades humanas, lo cual está acelerando la degradación del agua no solo en México, sino a nivel global, debido a la incorporación de materia orgánica, sales solubles, metales pesados y diversas sustancias con efectos tóxicos (Robledo Zacarías et al., 2017). El agua que se ingiere en las comunidades rurales, no suele estar limpia, pues el gobierno no tiene interés en descontaminarla y los habitantes no tienen los recursos económicos para acceder a agua limpia, y de hecho, por enfermedades derivadas de este problema, en 2015 murieron aproximadamente cuatro mil personas, el cual es un índice sumamente elevado (Agua.org, 2016). Esta situación señala la necesidad de abordar de manera efectiva los desafíos relacionados con el agua para preservar la salud de los ecosistemas acuáticos y asegurar un suministro de agua seguro para la población mexicana.

La nanotecnología, una relativamente nueva rama de la ciencia, ofrece diversas posibilidades y herramientas que pueden aplicarse de manera positiva para abordar los desafíos presentados previamente. En este contexto, se pueden explorar alternativas como el desarrollo de compuestos basados en nanomateriales de carbono o carbono-óxidos metálicos para el tratamiento de aguas residuales. Este enfoque implica analizar detalladamente aspectos clave como la síntesis, caracterización y los mecanismos de reacción involucrados

en la utilización de estos materiales. La nanotecnología se presenta como una herramienta prometedora para contribuir a encontrar soluciones efectivas frente a los retos relacionados con la gestión del agua en México.

Además, la aplicación de la Nanotecnología en el desarrollo de compuestos basados en nanomateriales de carbono-óxidos metálicos para el tratamiento de aguas residuales se alinea directamente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). Específicamente, esta investigación contribuye a metas relacionadas con el ODS 6: Agua Limpia y Saneamiento, al abordar la gestión eficiente y sostenible del agua, mejorando su calidad y reduciendo la contaminación. También, con el ODS 12: Producción y Consumo Responsables, al desarrollar compuestos más eficientes y sostenibles, se fomenta la producción responsable y se impulsa un consumo más consciente de los recursos. Asimismo, la aplicación de la nanotecnología en este contexto contribuye al ODS 13: Acción por el Clima, al abordar la contaminación del agua, al buscar soluciones más sostenibles, se promueve la ayuda a impactos ambientales relacionados con el clima. Finalmente, también se alinea con el ODS 15: Vida de Ecosistemas Terrestres, ya que la mejora en el tratamiento de aguas residuales contribuye a preservar la salud de los ecosistemas acuáticos y a la biodiversidad en general. Esta vinculación con los ODS resalta el impacto positivo de esta investigación en el seguimiento de objetivos globales de sostenibilidad y mejora del medio ambiente (ONU, 2023).

Existen diferentes técnicas de descontaminación del agua, sin embargo, recientemente se ha visto que una de las más prometedoras es la adsorción; un proceso en el que las moléculas de una sustancia en fase líquida o gaseosa se adhieren a la superficie de un sólido. Esto puede suceder de dos maneras: mediante fuerzas físicas, como la atracción

superficial, o a través de enlaces químicos entre las moléculas y la superficie sólida (Artioli, 2008). Los nanomateriales de carbono han probado ser de los mejores adsorbentes que hay actualmente, debido a sus excepcionales propiedades superficiales, su adaptabilidad, su extensa área superficial, sus cambios estructurales ajustables y su alta estabilidad química (Ratnam et al., 2023). Es por eso que el objetivo general de esta tesis es evaluar la eficacia de diferentes nanoadsorbentes de carbono y compararlos dependiendo de su eficacia en la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Para lograr esto, se utilizaron diferentes herramientas para conocer las propiedades de los diferentes nanoadsorbentes; como lo son las isotermas de adsorción, las cinéticas y diversos métodos de caracterización. Esta investigación proporcionará información valiosa para el diseño y aplicación de nanoadsorbentes en la remediación de aguas residuales.

II. Justificación

El agua limpia y segura es un derecho humano básico, vital para la salud pública, la conservación de los ecosistemas y el bienestar de la sociedad. Sin embargo, la contaminación del agua sigue siendo un desafío global importante, que amenaza la salud humana y la del medio ambiente. Mientras más aumenta la población y avanza la urbanización, se intensifican las actividades industriales, provocando que se desechen cada vez más contaminantes en los mantos acuíferos. La liberación de contaminantes orgánicos, como el colorante azul de metileno, en las fuentes de agua es un problema cada vez más urgente debido al crecimiento de las industrias textil, farmacéutica y química. Los contaminantes orgánicos son motivo de especial preocupación debido a su alta toxicidad y persistencia en los ecosistemas acuáticos. Algunos se desintegran fácilmente porque son compuestos solubles. Sin embargo, la mayoría de ellos tienden a descomponerse durante períodos de tiempo muy largos y son capaces de

bioacumularse y además, muchas de estas sustancias tienen una estructura química que les permite adherirse a los tejidos vivos y acumularse a lo largo de la cadena alimentaria.

Para abordar este problema urgente, es importante desarrollar métodos de descontaminación del agua eficaces y sostenibles, especialmente aquellos que se centran en eliminar contaminantes orgánicos como los colorantes. Los materiales a base de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno, el carbón activado y otras variaciones, han sido muy prometedores al eliminar a estos contaminantes, debido a su alta capacidad de adsorción y gran área superficial. Elegir el material de carbono más adecuado y optimizar el proceso de adsorción son cuestiones complejas debido a la variedad de materiales de carbono disponibles y sus diferentes propiedades, cada material de carbono es único y requieren métodos de síntesis específicos, dependiendo de la naturaleza de su uso se puede necesitar de un material diferente cada vez.

Por ello, en esta tesis se propone un estudio comparativo de diferentes tipos de materiales de carbono para contribuir a solucionar este urgente problema. A través de estudios detallados de los mecanismos de síntesis, caracterización y mecanismos de reacción de diversos materiales de carbono, se busca proporcionar una base de conocimientos que permita la selección y el uso efectivos de materiales en la descontaminación del agua, especialmente en la eliminación de contaminantes orgánicos como los colorantes industriales.

III. Objetivo General

El objetivo de esta tesis es evaluar y comparar diferentes materiales a base de carbono/carbono-óxidos metálicos, para determinar que tan eficaces son en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, especialmente colorantes y tintes

provenientes de fábricas textiles. Con el fin de proporcionar una base sólida para la selección y aplicación de estos materiales en la purificación del agua.

IV. Objetivos Específicos

- Sintetizar una variedad de materiales de carbono mediante métodos específicos y evaluar el proceso de síntesis.
- Caracterizar los materiales de carbono utilizando técnicas avanzadas de análisis, como microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva, análisis superficial BET, Raman, entre otras, para evaluar y comprender sus propiedades físicas y químicas.
- Evaluar, mediante diversos tipos de isothermas, la capacidad de adsorción de cada material para el colorante seleccionado, en este caso azul de metileno en un medio acuoso.
- Comparar los resultados de adsorción y eficacia de descontaminación entre los materiales sintetizados, identificando las ventajas y desventajas de cada uno.
- Evaluar la viabilidad de escalabilidad y reproducibilidad de esta tecnología, considerando aspectos tanto económicos como medioambientales.

V. Antecedentes

5.1 Nanotecnología

La nanotecnología es una ciencia que estudia el entendimiento y control de la materia en una escala de entre 1 y 100 nanómetros (conocida como escala nanométrica). En estas dimensiones, la materia suele comportarse de manera diferente a la macrométrica, exhibiendo propiedades únicas e inusuales, tales como el color, el punto de fusión y de ebullición, las

propiedades magnéticas, la fuerza, reactividad química, conductividad térmica y eléctrica, entre muchas otras (Lozano, 2023). La nanotecnología es capaz de modificar o crear nuevos materiales y aumentar su área superficial, este proceso es muy importante debido a que a medida que el tamaño del material disminuye, su relación entre la superficie y su volumen aumenta, por lo que hay muchos más átomos en la superficie los cuales pueden interactuar con otros materiales y entonces a medida que aumenta el área superficial, también lo hace la reactividad del nanomaterial, por esa razón es que los nanomateriales pueden ser más fuertes, duraderos o incluso más conductivos que cuando se encuentran en tamaño macrométrico (Picraux, 2023).

La nanotecnología ha experimentado un avance significativo a lo largo del tiempo, aunque es un término acuñado recientemente y se podría pensar que es una ciencia “nueva”, la nanotecnología ha existido por mucho tiempo, de hecho desde el imperio romano en el siglo IV ya existían artefactos que hoy en día se conocen como nanomateriales, como por ejemplo la copa de Licurgo, la cual cambia de color dependiendo de la iluminación y esto se debe a la presencia de nanopartículas de oro y de plata en su estructura y aunque los romanos probablemente no entendían el fenómeno a nivel nanométrico, esta copa demuestra que se ha utilizado la nanotecnología desde hace miles de años (González, 2023). En este contexto, cabe mencionar que la nanotecnología fue desarrollada como una ciencia a principios del siglo XXI, cuando los científicos comenzaron a estudiar el potencial de manipular la materia a nivel molecular y no fue hasta 1959 que el Dr. Richard Feynman propuso por primera vez la posibilidad de manipular directamente los átomos en su conferencia “There’s plenty of room at the bottom”, por lo que se le nombró como el padre de la nanotecnología (Bayda et al., 2019). Sin embargo, el término “nanotecnología” no fue utilizado sino hasta 1970 por

el Dr. Norio Taniguchi para describir sus descubrimientos y postuló la idea de manufacturar materiales en la escala nanométrica (Srivastava & Bhargava, 2022).

Se pueden utilizar diferentes métodos para la síntesis de nanomateriales, sin embargo, de manera general, se pueden agrupar los métodos de síntesis en dos ramas principales; bottom-up y top-down. La primera hace referencia al diseño y síntesis de nanopartículas a partir de un autoensamblaje o una auto-organización molecular hasta conseguir un conglomerado de moléculas o estructuras más complejas en órdenes de tamaño nanométricos, generalmente se utilizan procedimientos químicos como el método coloidal o la reducción fotoquímica. Por otro lado, en el método Top-down se inicia con un material macroscópico y se le añaden detalles en escala nanométrica, como la fotolitografía, o bien mediante un proceso físico como la molienda, se transforma el material macrométrico en uno nanométrico. Este tipo de síntesis suelen generar mucho más impurezas en el material, pero son menos costosos y más rápidos (Silva, 2004).

La nanotecnología es un área con una amplia gama de aplicaciones que abarcan una gran cantidad de sectores industriales, por ejemplo; en la medicina las nanopartículas pueden ser usadas tanto en el diagnóstico como en el tratamiento de enfermedades, permitiendo enfoques mucho más precisos, con terapias menos invasivas y más efectivas, mejorando la atención médica, un ejemplo al respecto son las nanopartículas coloidales de plata que se pueden utilizar como tratamientos antibacterianos o el oro coloidal que se utiliza en pacientes con artritis reumatoide (Kim et al., 2010) (Duschl, 2016). También se puede encontrar la nanotecnología en la electrónica, donde esta ciencia ha permitido la miniaturización de los componentes electrónicos de diferentes aparatos, un ejemplo de esto son los transistores, los cuales actualmente están siendo desarrollados a partir de nanotubos de carbono, este tipo de

transistores van más allá de los límites de la electrónica convencional y por su tamaño, se pueden utilizar cada vez más transistores en chips más pequeños, aumentando la velocidad de trabajo de los dispositivos (Critchley, 2020). Así como estos ejemplos, también es posible encontrar el uso de la nanotecnología en muchas otras áreas como en la agricultura, para alimentos, en cosmética, en remediación medioambiental, entre muchas otras.

5.2 Métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales contaminadas

La contaminación del agua es un creciente problema desde hace muchos años, por lo cual la sociedad ha buscado diferentes métodos para el tratamiento y descontaminación de la misma. De hecho, existe evidencia de que incluso desde el año 1500 a.C existían sistemas de tratamiento de aguas residuales reguladas por las sociedades. Sin embargo, en el mundo moderno, se sabe que las plantas de tratamiento de aguas residuales no se iniciaron sino hasta la mitad del siglo XIX cuando el incremento en la población fue tanto que se comenzaron a desechar las aguas residuales a ríos y mantos acuíferos, causando varios problemas en la salud de las poblaciones, por lo que, con ayuda del recién desarrollado microscopio óptico, pudieron ver bacterias en el agua de los ríos contaminados y comenzar a tratar las aguas residuales con diferentes métodos fisicoquímicos (Zinicovscaia, 2016).

Hoy en día los sistemas de tratamiento de aguas residuales se basan en 3 etapas, la primera es aquella en la que se remueven sólidos orgánicos o inorgánicos del agua, en la segunda se remueven, por volatilización y biodegradación, sólidos dispersados o suspendidos muy finos y por último, en la tercera etapa se mejora la calidad del agua que se regresa a los mantos acuíferos naturales, esto se hace utilizando métodos biológicos, físicos y químicos y dependiendo del método el agua puede llegar a alcanzar un 95% de pureza. En el tratamiento de aguas residuales, se usan diversos métodos fisicoquímicos convencionales como la

coagulación, floculación, ozonización, ósmosis inversa, adsorción, intercambio iónico, electrodiálisis, tratamiento con luz UV, tratamiento con clorina, filtración, separación por membrana, entre otros. A continuación se presenta una breve descripción de algunos de estos métodos (Zinicovscaia, 2016).

La coagulación y la floculación son procesos de tratamiento de aguas que se emplean para la eliminación de sólidos suspendidos en una fase acuosa. La coagulación implica la introducción de coagulantes, como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico, con el propósito de desestabilizar las partículas suspendidas al neutralizar las cargas eléctricas en su superficie. Este proceso conlleva la formación de flóculos a partir de la unión de las partículas, que se vuelven más grandes y pesados. A continuación, se introduce un floculante, generalmente un polímero, para promover la aglomeración de los flóculos en estructuras más grandes y densas. Estos flóculos agrupados sedimentan con mayor eficacia y pueden ser fácilmente separados y eliminados en las etapas subsiguientes del proceso de tratamiento (Nathanson, 2023).

El ozono es un gas inestable, que se comporta como un poderoso oxidante, el cual tiene un potencial redox de 2.07 V en solución alcalina, esto provee al ozono la habilidad de oxidar una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas (Wang & Chen, 2020). La ozonización, como el nombre lo dice, hace uso del gran poder oxidativo del ozono para catalizar la descomposición de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, incluyendo la descomposición de microorganismos tóxicos e incluso del cianuro presente en la mayoría de las aguas residuales (Wei et al., 2017).

La ósmosis inversa es un proceso que se lleva a cabo por presión, en donde una membrana semi-permeable deniega el paso a partículas disueltas en el agua suministrada.

Este impedimento de paso funciona por exclusión de tamaño, carga, y las interacciones fisicoquímicas entre el soluto, el agua, y la membrana (Malaeb & Ayoub, 2011). Su implementación al trato de aguas residuales se ha logrado mediante la modificación de las membranas utilizadas, haciendo que estas tengan membranas que separen las impurezas, y que puedan soportar un gran flujo de agua, además de agregar ultra y microfiltraciones antes del paso del agua por la membrana (Bartels et al., 2005).

El intercambio iónico se utiliza mayormente para pasar de agua dura a un agua suave mediante la adsorción de los iones de distintos contaminantes en materiales porosos con una alta selectividad para dichos iones. Estos materiales consisten en esferas porosas (0.3 – 1.3 mm en diámetro) insolubles en agua, usualmente hechas de poliestireno y poliacrilato. Los materiales se pueden modificar para que posean una alta selectividad para el contaminante deseado, por ejemplo, en aguas residuales, se han desarrollado resinas quelantes, las cuales tienen una alta selectividad para iones de metales pesados tóxicos. Esta alta selectividad abre la posibilidad de crear filtros específicos con estas resinas para ir quitando capa por capa los contaminantes presentes en los diferentes cuerpos de agua (Neumann & Fatula, 2009).

5.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno bien conocido y altamente estudiado por diversos científicos debido a sus múltiples aplicaciones y su importancia en diferentes áreas como la medioambiental o la biológica. Diversos procesos, tanto físicos como químicos y biológicos suceden únicamente en la interfaz de dos fases, mientras algunos otros suceden en la frontera de dichas fases, considerando esto, se conoce como adsorción al cambio existente en la concentración de una sustancia en la interfaz con otro material en comparación con las fases adyacentes de ambos. En términos más técnicos, es un fenómeno que resulta en la

acumulación de partículas en la superficie de una sustancia, formando una capa en la interfaz entre el adsorbente (material en el que ocurre la adsorción) y el adsorbato (material que se adhiere a la superficie del adsorbente). Este fenómeno puede suceder en varios tipos de sistemas dependiendo del tipo de fases que estén en contacto, incluyendo sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas y líquido-líquido. El concepto más importante en la ciencia de la adsorción son las isothermas de adsorción, las cuales son la relación de equilibrio que hay entre la cantidad adsorbida de cierto material y la presión o concentración del adsorbato a determinada temperatura, la cual se mantiene constante (Dąbrowski, 2001).

Cuando se habla de adsorción, es importante distinguir entre una adsorción física (fisisorción), la cual involucra fuerzas intermoleculares principalmente débiles, y una química (quimisorción), en la cual se forman enlaces químicos adsorbato-adsorbente. Ambos tipos de adsorción se pueden diferenciar considerando diferentes parámetros, por ejemplo, en la fisisorción no existe un intercambio de electrones, son reacciones reversibles (la desorción puede suceder a la misma temperatura que la adsorción), no es específico (las moléculas pueden cubrir cualquier parte del adsorbente) y la energía de activación de estos procesos suele ser menor a 40 kJ/mol. Por otro lado, la quimisorción es un proceso irreversible, ya que los átomos adsorbidos forman enlaces químicos y se comparten electrones entre el adsorbente y el adsorbato, las moléculas adsorbidas se fijan en sitios específicos y la energía de activación de estos procesos generalmente es mayor a 40 kJ/mol, por lo que estas reacciones suelen llevarse a cabo a altas temperaturas (Faust & Aly, 2013).

La energía potencial es una forma de energía que está asociada con la posición o configuración de un objeto en un campo de fuerza (Coluccio, 2021). En el caso de la adsorción, el adsorbato tiene una cantidad específica de energía potencial en su fase inicial

(gaseosa o líquida). Pero cuando estas moléculas se unen a la superficie del adsorbente, su energía potencial disminuye. La razón de que eso pase es que las moléculas en la superficie del adsorbente no están rodeadas por completo por otras moléculas similares, lo cual genera un campo de fuerza atractivo. Este campo surge de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del adsorbato y las moléculas superficiales del adsorbente. Como se mencionó previamente, estas fuerzas pueden ser débiles, como en la fisisorción, donde son similares a las fuerzas de van der Waals, o pueden ser fuertes, como en la quimisorción, donde son similares a las de los enlaces covalentes. Entonces, cuando el adsorbato se une a la superficie del adsorbente, se encuentra en un estado de energía potencial menor, por lo que es más estable que cuando estaba en su fase inicial y esa disminución en la energía es lo que impulsa el proceso de adsorción. Sin embargo, es importante mencionar que aunque la adsorción reduce la energía potencial de las moléculas del adsorbato, en algunos casos este es un proceso reversible, lo que quiere decir que bajo ciertas condiciones, como cambios en la temperatura o la presión, las moléculas pueden desorberse, aumentando su energía potencial y volviendo a su fase original (Karge & Weitkamp, 2008).

5.4 Nanoadsorbentes de carbono/carbono-óxido-metálicos

La nanotecnología ha avanzado a tal grado que actualmente ya es posible resolver o mejorar muchos de los problemas medioambientales mediante el uso de adsorbentes de tamaños nanométricos, conocidos como nanoadsorbentes. Este tipo de nanomateriales, y en especial los nanoadsorbentes de carbono, tienen propiedades intrínsecas muy útiles para la descontaminación de sistemas acuosos (Machado et al., 2015).

Los nanomateriales pueden ser clasificados dependiendo de sus dimensiones, donde 0D (cero-dimensional) hace referencia a un material que tiene todas sus dimensiones dentro

de la escala nanométrica (menos de 100 nm), 1D es aquel que solo una de sus dimensiones está fuera de la escala, 2D tiene dos dimensiones fuera de la escala, y 3D tiene todas sus dimensiones fuera de la escala nanométrica, como se observa en la figura 1 (Byakodi et al., 2022). Los alótropos de carbono han sido ampliamente utilizados en los últimos años como nanoadsorbentes debido a su gran área superficial, a que son más económicos de fabricar que otros nanomateriales, exhiben propiedades químicas únicas, son estables y algunos de ellos incluso son buenos conductores térmicos o eléctricos. Los alótropos de carbono más utilizados son los fullerenos (0D), los nanotubos de carbono (1D), el grafeno (2D) y el carbón activado (3D), sin embargo, existen algunos otros que también podrían ser utilizados con los mismos fines (Machado et al., 2015).

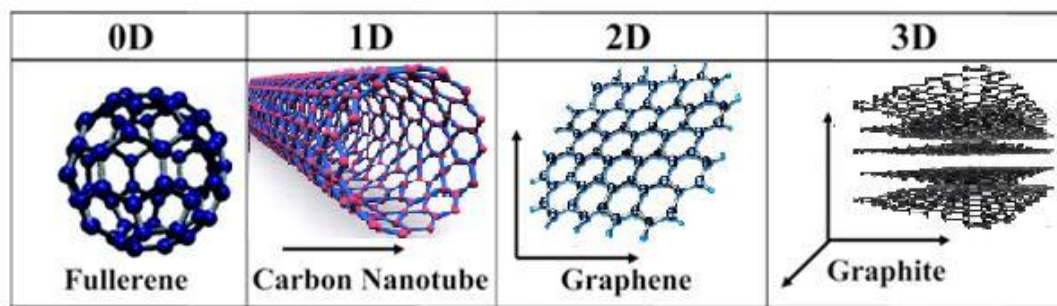


Figura 1. Nanoadsorbentes de carbono y sus dimensionalidades (Imagen recuperada de: Mohamed, 2017)

El grafeno es un material que posee una hibridación sp^2 , lo que quiere decir que se da la formación de enlaces π (pi) en el plano del grafeno, permitiendo una mayor movilidad de electrones, lo que resulta en una excelente conductividad eléctrica y térmica. Además, el grafeno exhibe características intrínsecas que lo posicionan como un adsorbente muy eficaz, entre las cuales se encuentra una dureza mecánica significativa, resistencia y elasticidad, así mismo, el grafeno exhibe una práctica transparencia, absorbiendo solamente el 2.3% de luz

en la región visible (Ali et al., 2019). Del grafeno se pueden obtener diferentes derivados como el óxido de grafeno (GO), el óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de grafeno funcionalizado (fGO) (cuyas estructuras se pueden visualizar en el anexo 1). Los derivados del grafeno son preferidos para la adsorción debido a que presentan una mayor hidrofiliidad, lo cual es beneficioso para adsorber contaminantes acuosos, además la modificación del grafeno puede resultar en una mayor área superficial y se puede dar una deslocalización electrónica como en el óxido de grafeno, favoreciendo la adsorción de compuestos orgánicos y otras sustancias específicas (Gul et al., 2021).

Los nanotubos de carbono (CNTs) son lo que se obtendría de enrollar una lámina de grafeno, obteniendo cilindros alargados con diámetros de hasta un nanómetro, en los cuales cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 . Los CNTs se clasifican en nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNTs por sus siglas en inglés “Single Wall Carbon Nanotubes”) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés “Multi Wall Carbon Nanotubes”). La superficie de contacto de los SWCNTs con los contaminantes es mayor que la de los MWCNTs debido a su única capa cilíndrica de átomos de carbono, sin embargo, los MWCNTs pueden ser más útiles en cuestiones de remediación ambiental debido a que son más fáciles de fabricar (Gul et al., 2021). Los CNTs destacan por ser extremadamente fuertes y resistentes, dependiendo de su estructura pueden comportarse como metales o semiconductores y han demostrado gran potencial como material adsorbente para contaminantes orgánicos e inorgánicos en medios acuáticos (Sajid et al., 2022).

El carbón activado (CA) es un material poroso derivado de fuentes carbonáceas que han pasado por un proceso de activación, el cual implica tratamientos físicos, químicos o ambos para desarrollar una estructura especial. Estos materiales tienen propiedades únicas,

como una gran área superficial y una alta capacidad de adsorción. La síntesis de carbón activado comienza con el uso de materias primas ricas en carbono, como cáscara de coco, madera, carbón mineral u otros residuos orgánicos, los cuales se someten a una carbonización y una posterior activación. Generalmente, estos compuestos contienen grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos, carbonilos, fenoles, etc. (ver estructura en anexo 2). Los cuales son responsables de la adsorción, mejorando la afinidad química e introduciendo sitios específicos de adsorción al material (Suresh & Rajendran, 2022).

VI. Marco teórico

6.1 Contaminantes orgánicos y su impacto ambiental

Las actividades antropogénicas han generado, a lo largo de los años, millones de toneladas de contaminantes, entre ellos contaminantes orgánicos, muchos de los cuales se encuentran en cuerpos de agua, ya sea en mares, lagos o ríos, así como en fuentes acuíferas subterráneas. Los contaminantes presentes en el agua se clasifican generalmente en tres tipos: elementos tóxicos inorgánicos, químicos orgánicos y microorganismos (Lu & Astruc, 2020).

Los elementos tóxicos inorgánicos engloban aquellos contaminantes que contienen elementos metálicos como el mercurio, cadmio, plomo, entre otros. Por otro lado, los contaminantes orgánicos están conformados en su mayoría por fármacos, productos de cuidado personal, disruptores endocrinos, pesticidas, tintes orgánicos, detergentes y otros desechos aromáticos arrojados por industrias dedicadas al transporte, producción de electrónicos, metalurgia e incluso industrias fabricantes de papel que abusan del petróleo para generar calor y energía, lo que provoca que una gran cantidad de contaminantes orgánicos (siendo los principales aquellos con estructuras alifáticas, alicíclicas y aromáticas) contenidos en solventes y pesticidas se vean desechados en el medio ambiente (Maier &

Gentry, 2015). Entre todos estos contaminantes orgánicos, se encuentran algunos selectos que representan una mayor amenaza para la biodiversidad debido a su naturaleza bioacumulativa y de larga duración. Estos son conocidos como contaminantes orgánicos persistentes, abreviados POPs por sus siglas en inglés (Persistent Organic Pollutants). Los POPs están presentes en todo el medio ambiente, se pueden encontrar en plantas, animales e incluso en seres humanos. Se sabe que en algunos casos son responsables de generar enfermedades dentro de los seres humanos como la diabetes, obesidad, desequilibrio endocrino, cáncer, enfermedades cardiovasculares y problemas reproductivos (Alharbi et al., 2018).

La estructura y propiedades de estos contaminantes orgánicos tienen un impacto directo en ciclos biológicos y naturales. La gran mayoría de estas moléculas contienen enlaces halogenados, entre los cuales el cloro y bromo ocupan las posiciones principales provocando que, en adición a que la gran mayoría de los POPs son hidrofóbicos y lipofílicos, en sistemas acuosos se adhieran fuertemente a sólidos (específicamente materia orgánica) y evitando enlazarse en la fase acuosa. A nivel celular, pasa algo similar, prefiriendo adherirse a los lípidos dentro de los organismos (membrana celular) en lugar de entrar en la fase acuosa dentro de la célula. Estas propiedades hacen que los POPs sean persistentes en organismos de metabolismo bajo, acumulándose así en las cadenas alimenticias. Además de esto, los POPs son generalmente volátiles a temperatura ambiente, lo que hace que entren en la atmósfera y viajen distancias considerables, provocando una dispersión de los contaminantes y, por lo tanto, interrumpiendo diferentes ciclos naturales, como el del agua o el nitrógeno (Webster et al., 1998).

La invasión de estas moléculas y otras al ciclo del agua ha provocado que la gran mayoría de ríos y lagos de las zonas más industriales y pobladas del mundo se vean contaminadas peligrosamente, bajando así la biodisponibilidad de agua potable, tanto para seres humanos, como para seres vivos que habitan las zonas. En China, por ejemplo, cinco de los ríos más largos en la zona (Yangtze, Yellow, Pearl, Huaihe, y Haihe) ya se encuentran moderadamente contaminados con DDT (diclorodifeniltricloroetano), sumando hasta un total de 663 ng/L, siendo esto más de 25 veces el valor permitido para agua potable considerado en la unión Europa (25 ng/L); además que la concentración de PCBs (policlorobifenilos) llega a ser hasta 380 veces más alta del límite regulatorio en algunos de estos ríos (Lee et al., 2014).

Esto podría provocar, en los próximos años, que el agua potable se sume a las principales fuentes de exposición a contaminantes orgánicos, además que esta provocaría una biomagnificación de los contaminantes dentro de los seres vivos en varios órdenes de magnitud. Es por esto que es crucial detener y regular la generación de moléculas orgánicas que puedan convertirse en contaminantes, y para las ya existentes en el medio ambiente crear estrategias de remediación para capturar, degradar y eliminar los contaminantes dispersos, rompiendo así el ciclo de bioacumulación dentro de los organismos vivos.

6.2 Azul de metileno: propiedades, usos y toxicidad

El azul de metileno (MB por sus siglas en inglés) es un colorante aromático catiónico de tiazina, con fórmula química $C_{16}H_{18}N_3ClS$, es altamente soluble en agua (con una solubilidad de 43.6 g/L a 25°C) y tiene una absorbancia máxima en el visible (λ_{max}) de 663 nm. Su nombre de acuerdo a la IUPAC es [3,7-bis(dimetilamino) cloruro de fenazationio cloruro de

tetrametiltionina]. El modelo tridimensional simulado y la estructura de este colorante se presentan en la Figura 2 (Khan et al., 2022). La primera vez que se sintetizó este colorante fue en 1876 por el químico Heinrich Caro como un colorante con base de anilina para tinción de algodón, sin embargo, no se descubrió su estructura hasta 9 años después (Howland, 2016).

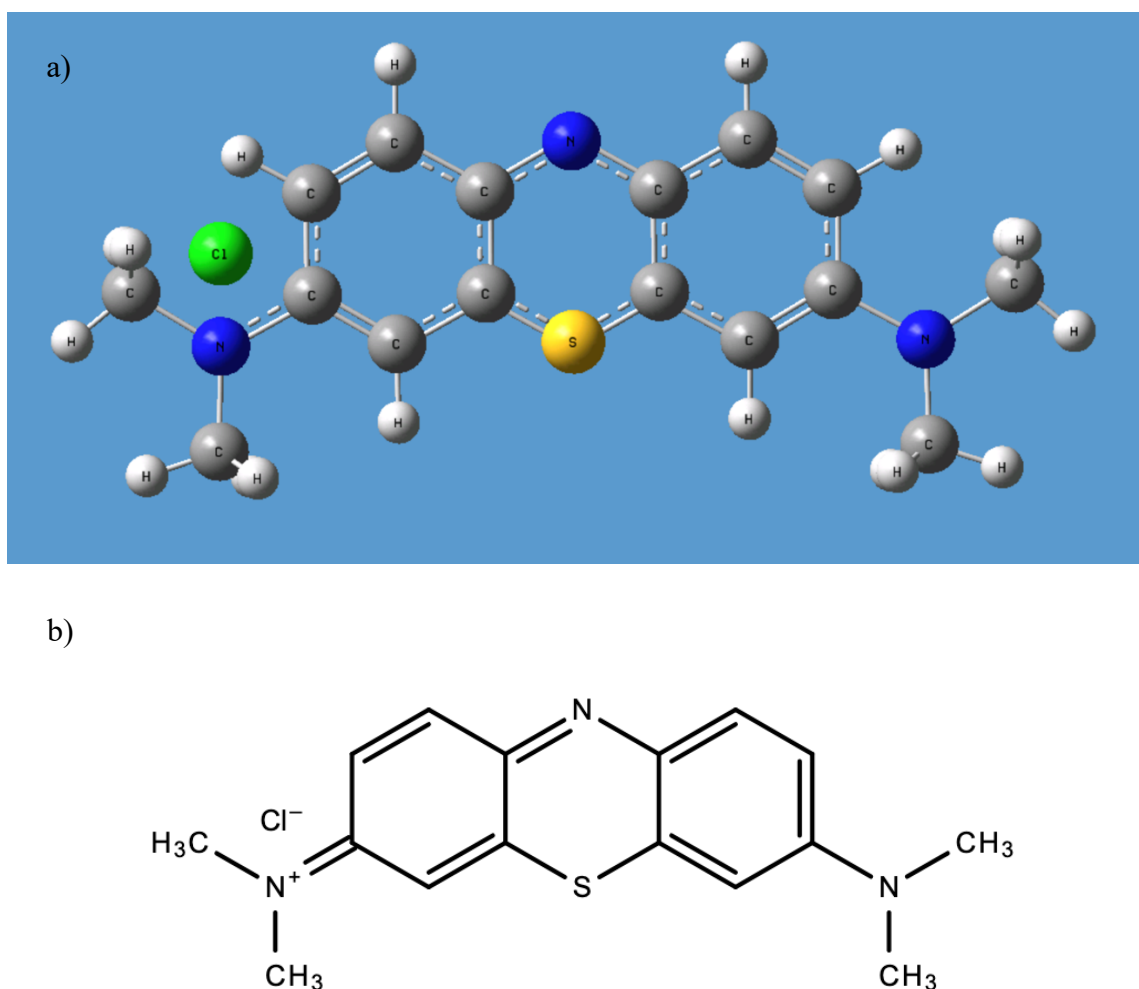


Figura 2. a) Modelo del MB tridimensional simulado y b) estructura química del MB

(Fuente: propia, de acuerdo a los datos de Khan et al., 2022)

El azul de metileno se encuentra en condiciones estándar en forma de polvo sólido de color verde muy oscuro, inoloro, y cuando se disuelve en agua genera un color azul brillante, tiene un pK_a de 3.8 y es soluble en diversos solventes polares como el agua, metanol, etanol, acetona y acetato de etilo. Y su color depende de sus grupos cromóforos y auxocromos, donde el grupo cromóforo del azul de metileno es el sistema conjugado de N-S en el heterociclo central y el auxocromo es el grupo que contiene nitrógenos con electrones desapareados en los grupos benceno, esto es en su forma oxidada. Sin embargo, al reducirse, el azul de metileno se vuelve incoloro (Khan et al., 2022).

El MB es un material muy versátil, ya que tiene varias aplicaciones en diversos campos como la biomedicina, donde se utiliza para tratar enfermedades como la anemia y la malaria. Además, a menudo se utiliza como una muy buena herramienta de diagnóstico para diversas enfermedades humanas y veterinarias. Actualmente, se está estudiando como posible terapia fotodinámica para determinados cánceres y como posible tratamiento para mejorar la memoria en pacientes con Alzheimer. También se usa ampliamente como fotosensibilizador para inactivar virus como el VIH o la hepatitis B y C, y se usa en muchos medicamentos para afecciones graves como metahemoglobinemia, infecciones del tracto urinario, cirugía de tiroides, antidepresivos y detectores de tumores neuroendocrinos, entre muchas otras. Sin embargo, el azul de metileno no solo es utilizado en el área biomédica, también se usa en industrias como la textil, la papelera, en impresiones, en pinturas y la alimentaria. De hecho, es el tinte más utilizado en la industria textil y uno de los tintes más utilizados en la ropa debido a su capacidad para adherirse fácilmente a las fibras de algodón (Khan et al., 2022).

Sin embargo, debido a que es ampliamente utilizado, un gran volumen de MB es desechado diariamente en las aguas residuales de todo el mundo y se sabe que el MB es un colorante carcinogénico, tóxico y no biodegradable. Además, en concentraciones mayores a 5 mg/kg el MB puede resultar en varias complicaciones como cianosis, necrosis en tejidos, vómitos, shock, aumento en el ritmo cardiaco, anemia, mareos, fiebre, diarrea, irritación de piel boca, esófago, estómago, etc. En plantas también es responsable de causar grandes problemas, como inhibición de su crecimiento, reducción de la pigmentación y reducción de contenido proteico. Por otro lado, se ha encontrado que existe una gran conexión entre la contaminación de cuerpos de agua por los vertidos de efluentes de tintes de MB sin tratar provenientes de la industria y la escasez de agua limpia en la sociedad. Observándose principalmente en países en desarrollo, donde una gran cantidad de aguas residuales son vertidas diariamente al medio ambiente sin una gestión efectiva (Oladoye et al., 2022).

6.3 Métodos de síntesis de nanoadsorbentes de carbono

Los nanomateriales de carbono pueden ser sintetizados por diversos métodos dependiendo de las características específicas que se deseen obtener. Por ejemplo, para la síntesis de un material puro de grafeno multi-capa, se puede utilizar el método de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), el cual implica un enfoque "bottom-up", donde se parte de la formación de capas de grafeno a nivel molecular. Este proceso se inicia con la utilización de un precursor de carbono, que se introduce en una cámara de reacción conteniendo una superficie catalítica, el precursor de carbono se descompone térmicamente sobre esta superficie catalítica a temperaturas elevadas, donde experimenta una transformación, generando especies gaseosas ricas en carbono, conocidas como hidrocarburos, que se desplazan hacia la superficie donde se produce la nucleación y

crecimiento de las capas de grafeno. Posteriormente se da la polimerización y condensación, formando los enlaces carbono-carbono del grafeno y, finalmente, se deposita el material sobre la superficie catalítica (Jacobberger et al., 2015). Por otro lado, el óxido de grafeno puede ser sintetizado por métodos químicos como el método de Hummers modificado, el cual consiste en la oxidación del grafito para la obtención del óxido de grafeno, el procedimiento implica la oxidación del grafito utilizando una mezcla de ácido sulfúrico, ácido nítrico y permanganato de potasio. Sin embargo, este método puede presentar riesgos y generación de subproductos no deseados (Kaur et al., 2018). Este nanomaterial también se puede sintetizar por técnicas como la de Brodie, Staudenmaier, entre otras (Gul et al., 2021).

Otro ejemplo es el carbón activado, el cual tiene diversos métodos de síntesis, cuya eficacia varía según el tipo de material deseado. En términos generales, el carbón activado se puede sintetizar mediante la utilización de un precursor carbonáceo, como una biomasa, que se somete a pirolisis y posteriormente requiere activación. La activación del carbón activado generalmente se divide en dos subramas; activación física y activación química. La activación química, como su nombre lo indica, se realiza utilizando agentes activantes químicos como el hidróxido de potasio, el ácido fosfórico, cloruro de zinc, entre otros, este proceso busca agregar grupos funcionales o sitios activos extra a las muestras. Mientras que, la activación física utiliza la exposición a agentes oxidantes como aire, CO₂ y vapor de agua para que, mediante la oxidación, se active el material carbonaceo (Chuah & Laziz, 2022).

Los nanotubos de carbono (CNTs) poseen varios métodos de síntesis, entre los más utilizados se encuentran la descarga de arco, ablación láser, y deposición de vapor química (Calucho et al., 2020). La primera, descarga de arco, se centra en la producción de plasma mediante la desintegración eléctrica de un gas; el proceso se lleva a cabo dentro de una

cámara que consiste en dos electrodos. Uno de ellos, el ánodo, está relleno del material precursor de carbón junto con un catalizador; mientras que el cátodo es generalmente una varilla de grafito puro. Estos electrodos se juntan hasta formar el arco (1-2 mm) que sublima al precursor que luego de unos minutos se deposita en el cátodo en forma de los nanotubos de carbono (Arora & Sharma, 2014). La síntesis de CNTs mediante ablación laser consiste en vaporizar un precursor de carbono con un láser, generando la energía necesaria para que produzcan de manera espontánea los CNTs. En esta síntesis se utiliza como precursor una varilla de grafito puro, la cual es sometida a pulsos de láseres de 532 nm dentro de un horno a 1473 K (Arepalli, 2004). Por último, la síntesis por CVD, consiste en la descomposición catalítica de un precursor de carbono, las ventajas de este método contra los anteriores, es que mediante CVD las longitudes de los nanotubos formados son mayores. Para la síntesis generalmente se utiliza CO, o algún hidrocarburo, los cuales se inyectan en el reactor a una temperatura entre 600 y 1000° C por 15 minutos (Brukh & Mitra, 2006).

Para la síntesis de nanoesferas es muy común utilizar el método de “*template*” (molde). Como su nombre lo dice, este método consiste en hacer uso de un material barato y fácil de obtener que contenga ya la forma de la nanoestructura. Entre los moldes más usados se encuentra la sílica, polímeros como el poliestireno o resinas fenólicas, y metales tales como el estaño, molibdeno, zinc, y magnesio. Este molde se impregna del precursor de carbón para obtener un compuesto, el cual se carboniza en una atmosfera inerte. Para remover el molde se utilizan métodos como el *etching* químico o la descomposición térmica (Yao et al., 2024). La síntesis de nanoesferas vía *spray-drying* es una alternativa altamente usada. Este método consta de una cámara a una alta temperatura, a la cual se le suministra el precursor de carbón en forma de aerosol; la cámara provoca que el solvente inmediatamente

se remueva, haciendo que el material se seque generando un polvo. El tamaño de las nanoesferas se puede ajustar mediante la modificación de los parámetros del sistema, como lo son la temperatura de la cámara, la concentración del precursor, y el tamaño de gota (Deshmukh et al., 2016). Por último, se utiliza el método de carbonización hidrotermal (HTC). En este método de síntesis se somete un precursor de carbono (generalmente glucosa) a condiciones hidrotermales para que la tensión superficial de la interfase líquido-líquido o sólido-líquido se minimice por la formación de esferas. La síntesis se lleva a cabo en un rango de 160-180°C, en donde el pH, el tiempo de reacción, y la concentración de precursor tienen un efecto directo en la formación de las nanoesferas (P. Zhang et al., 2015).

Como se puede observar, la amplia variedad de materiales de carbono, que abarca desde diamantes hasta nanotubos y nanoesferas, exhibe propiedades únicas y diversas aplicaciones. Además, mediante los diversos métodos de síntesis se tiene la capacidad de controlar el tamaño, forma y estructura de estos materiales, presentando varias oportunidades para la nanotecnología y la ingeniería de materiales, permitiendo la creación de dispositivos más eficientes y materiales avanzados con propiedades específicas ajustables de acuerdo con la aplicación que se les quiera dar.

6.4 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica que representa la relación entre la cantidad de adsorbato que se encuentra en la fase circundante (como un gas o líquido) y la cantidad de ese adsorbato que se adhiere a la superficie del adsorbente. Este fenómeno se obtiene cuando el sistema logra alcanzar el equilibrio a determinada temperatura, la cual se mantiene constante (Saleh, 2022). Este tipo de gráficos sirven para definir diversas características superficiales de los materiales adsorbentes, como su área superficial

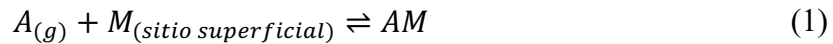
específica, la distribución y volumen de sus poros, su porosidad, entre otras propiedades interesantes (Paryjczak et al., 2005).

Las isothermas de adsorción se pueden clasificar en diferentes categorías dependiendo de su fundamentación teórica. En primer lugar, están las isothermas basadas en modelos empíricos, las cuales carecen de una explicación física, por lo que se basan en la observación experimental, en esta categoría se encuentran isothermas como la lineal, la de Freundlich, Sips, entre otras. Otra categoría es la de los modelos basados en la teoría de potencial de Polanyi, estos modelos son semiempíricos debido a que, aunque sí utilizan elementos teóricos, también se ajustan a los datos experimentales, como la isoterma de Dubinin-Radushkevich. También existen los modelos basados en la adsorción química, los cuales describen la adsorción de una sola capa, como la isoterma de Langmuir y la de Volmer. Otra categoría es la de los modelos de adsorción física, los cuales se basan en la adsorción de multicapa y se relacionan con fuerzas de atracción de Van der Waals, un ejemplo de estos es la isoterma tipo BET. Por último, los modelos de intercambio iónico, se basan en la adsorción dada cuando los iones en una solución son reemplazados por iones adsorbidos en el sólido (Saleh, 2022). Estas categorías proporcionan diferentes enfoques para entender el proceso de adsorción, permitiendo a los investigadores seleccionar el modelo más apropiado dependiendo de las características específicas del sistema a estudiar, en las siguientes secciones se discuten los modelos más comúnmente utilizados.

6.4.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es una relación matemática que describe la adsorción dada entre un adsorbato sobre un determinado adsorbente, a una temperatura constante. Fue propuesta por Irving Langmuir en 1918, quien asumió ciertas condiciones ideales, como la formación de

una monocapa de moléculas adsorbidas en la superficie, la homogeneidad energética de la superficie del adsorbente, que en cada sitio superficial se puede adsorber únicamente una molécula y que no hay una interacción adsorbato-adsorbato, por lo que la ecuación se cumple en muchos sistemas, siempre y cuando tengan una cobertura moderadamente baja. Además, es fácil adaptarla para describir el comportamiento de un sistema de adsorción binario, lo que implicaría que hay dos tipos de moléculas diferentes que pueden ser adsorbidas en la superficie del adsorbente. Esta isoterma también asume que la fracción de recubrimiento (θ), que es igual al número de sitios superficiales ocupados entre el número total de sitios superficiales disponibles, es directamente proporcional a la velocidad de desorción y que las velocidades de adsorción y desorción se encuentran en un equilibrio dinámico (L. Liu et al., 2019).



$$\text{Velocidad de adsorción:} \quad r_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)P \quad (2)$$

$$\text{Velocidad de desorción:} \quad r_{des} = k_{des}\theta \quad (3)$$

$$\text{Al equilibrio:} \quad r_{ads} = r_{des} \therefore k_{ads}(1 - \theta)P = k_{des}\theta \quad (4)$$

Donde r_{ads} y r_{des} son las velocidades de adsorción y desorción respectivamente, $A_{(g)}$ es el adsorbato en estado gaseoso y M es un único sitio de la superficie del adsorbente. Con esas condiciones se puede despejar para θ , obteniendo lo siguiente:

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_{ads}}{k_{des}}\right) C_e}{1 + \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}}\right) C_e} \quad (5)$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato (mg L^{-1}). Considerando que θ es igual a la cantidad adsorbida al equilibrio “ q_e ” (mg g^{-1}) entre la capacidad máxima de adsorción del adsorbente “ q_{\max} ” (mg g^{-1}), como se describió al inicio, y estableciendo la relación:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_L \quad (6)$$

Donde K_L es conocido como la constante de adsorción de Langmuir (L mg^{-1}), se puede reordenar la ecuación 5, obteniendo la ecuación no-lineal de Langmuir de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Sin embargo, la forma de la curva de C_e vs. θ de la ecuación 7 es hiperbólica, lo que la hace difícil de analizar, complicando la obtención de K_L y q_{\max} , por lo que la ecuación se debe linealizar, obteniendo la siguiente ecuación lineal de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (8)$$

Al graficar C_e/q_e vs. C_e se obtiene una gráfica lineal en la cual la pendiente tiene un valor de $1/q_{\max}$ y la ordenada al origen tiene valor de $1/K_L q_{\max}$. Ahora bien, otro parámetro importante en la isoterma de Langmuir es el factor de separación (R_L) que es un factor adimensional e indica si el proceso es no favorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$), y se calcula de la siguiente forma (Meroufel et al., 2013):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial.

6.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo matemático propuesto por el científico Fritz Freundlich en 1906 y se utilizó para describir la adsorción de sustancias sobre superficies heterogéneas. Aunque inicialmente la formuló como una ecuación empírica, esta isoterma ha demostrado ser consistente con los principios de la termodinámica asociados a la adsorción en superficies heterogéneas (L. Liu et al., 2019), sin embargo, la relación solo es válida hasta una cierta concentración o presión, usualmente muy baja (DeMessie et al., 2022). La ecuación no-lineal de Freundlich es la siguiente:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$), q_e y q_{max} son la cantidad adsorbida al equilibrio y la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg g^{-1}) respectivamente, C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio (mg/L) y n es un parámetro adimensional que indica la intensidad de la adsorción, un valor de n entre 1 y 10 indica una adsorción favorable (L. Liu et al., 2019). Y su ecuación linealizada se representa de la siguiente manera:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

Al graficar $\log (q_e)$ vs. $\log (C_e)$ de la ecuación (11), se obtiene un gráfico lineal con pendiente de $1/n$ y una ordenada al origen con valor de $\log K_F$.

6.4.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin es un modelo matemático que se usa para describir, al igual que otras isotermas, el proceso de adsorción de moléculas sobre una superficie sólida. Esta isoterma

fue propuesta por Anatolij Temkin y se utiliza comúnmente para estudiar la adsorción de gases y líquidos en sólidos. La isoterma de Temkin difiere de otras isothermas, como la de Langmuir, al considerar que la energía de adsorción disminuye de manera lineal a medida que la superficie del adsorbente se satura con moléculas adsorbidas. Este enfoque es más realista en situaciones donde la energía de adsorción no es constante y disminuye a medida que la superficie se llena con el adsorbato (Piccin et al., 2011). Además, esta isoterma no considera concentraciones extremadamente bajas o altas y supone que hay una distribución uniforme de energías de enlace hasta alcanzar un límite máximo las mismas (Inyinbor et al., 2016). La ecuación no lineal de la isoterma de Temkin es representada de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (12)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida al equilibrio (mg g^{-1}), C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio (mg L^{-1}), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), K_T es la constante de equilibrio de adsorción (L mg^{-1}) y b_T es un factor relacionado con el calor de adsorción. En algunos textos, por cuestiones de simplicidad, el término $\frac{RT}{b_T}$ se iguala a una constante “B”, conocida como la constante de Temkin que está relacionada con el calor de adsorción, por lo que la ecuación no lineal de Temkin también se puede representar de la siguiente manera (Inyinbor et al., 2016).:

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (13)$$

Y su forma lineal se representa como:

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (14)$$

Al graficar q_e vs. $\ln(C_e)$ de la ecuación 14 se obtiene un gráfico lineal el cual tiene como pendiente B y como ordenada al origen $B \ln(K_T)$ (Inyinbor et al., 2016)..

6.4.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) fue propuesta por los científicos Dubinin y Radushkevich. Esta isoterma se utiliza comúnmente en el estudio de la adsorción en sistemas heterogéneos, donde la energía de adsorción no es constante y varía con la cobertura superficial, especialmente en sistemas donde el tamaño del adsorbente es comparable al tamaño de los microporos. Este modelo proporciona información sobre la energía de adsorción y la porosidad del material (Inyinbor et al., 2016). La isoterma D-R asume que el equilibrio de adsorción puede expresarse mediante el uso de un potencial de adsorción (ε), independientemente de la temperatura, dado por la siguiente ecuación (Piccin et al., 2011):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K) y C_e es la concentración del adsorbato (mg L^{-1}). Este potencial de adsorción se utiliza para expresar la isoterma D-R a través de una distribución de tipo Gaussiano de la siguiente forma (Piccin et al., 2011):

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (B_{DR} \varepsilon^2) \quad (16)$$

Donde q_s es la constante de Dubinin-Radushkevich (mg g^{-1}), q_e es la cantidad adsorbida al equilibrio (mg g^{-1}) y B_{DR} ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) es un parámetro que sirve para determinar la energía de sorción promedio E (kJ mol^{-1}) por molécula de adsorbato, la cual se puede calcular utilizando la ecuación (17) (Piccin et al., 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (17)$$

Al graficar $\ln q_e$ vs. ε^2 , de la ecuación (16) se obtiene un gráfico lineal, el cual tiene como pendiente el valor de $-B_{DR}$ y como ordenada al origen el valor de $\ln(q_s)$ (Piccin et al., 2011).

6.4.5 Isoterma tipo BET

La isoterma tipo BET, creada en 1938 por Stephan Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller, representa una mejora significativa respecto a la isoterma de Langmuir. Estos científicos realizaron modificaciones para adaptarla a situaciones de adsorción multicapa en superficies sólidas, con tres suposiciones adicionales a las ya antes mencionadas de la isoterma de Langmuir; 1) las moléculas de gas se adsorben en capas infinitas sobre el adsorbente; 2) las diferentes capas no interactúan entre sí; 3) la teoría se aplica de manera individual a cada capa. Existen 6 tipos diferentes de isotermas tipo BET, las cuales se presentan en la Figura 3 (Raja & Barron, 2016).

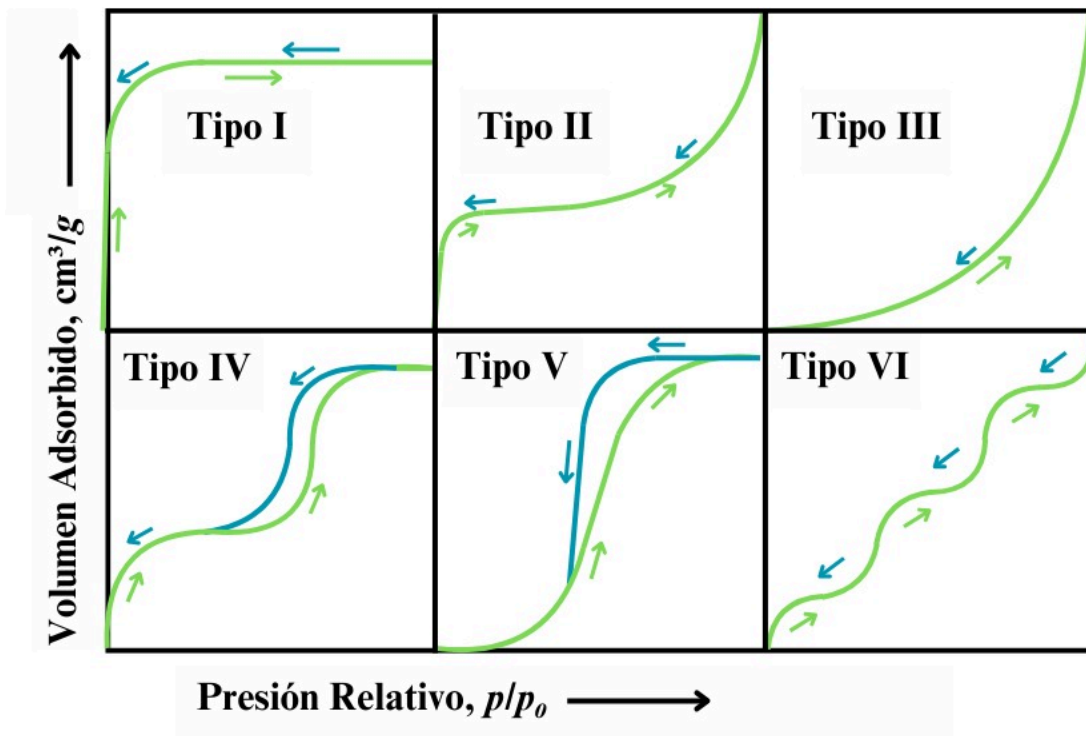


Figura 3. Tipos de isothermas BET según la IUPAC. Fuente propia basada en la información de (Kumar et al., 2019).

Para deducir la ecuación de la isoterma BET, de acuerdo con Caldwell (2017) primero se debe considerar que en las capas de adsorción superiores, las moléculas están unidas por fuerzas adsorbato-adsorbato, mientras que las moléculas de la primera capa están unidas a la superficie del adsorbente. Las tasas de adsorción (R_a) y desorción (R_d) se describen mediante constantes de velocidad (k_a , k_d para la primera capa, y k'_a , k'_d para las demás capas). Al igual que en la isoterma de Langmuir, al equilibrio, las tasas de adsorción y desorción son iguales, por lo que:

$$k_a p N_0 = k_d N_1 \quad (18)$$

$$k'_a p N_1 = k'_d N_2 \quad (19)$$

Etc.

En donde la cantidad total de moléculas adsorbidas (N) se calcula sumando las de la monocapa, el doble de la segunda capa, el triple de la tercera y así sucesivamente. Y se puede denotar la relación de $\frac{k'_a}{k_d} = K$ y $k_a/k_d = cK$, obteniendo lo siguiente:

$$N_1 = \frac{k_a}{k_d} P N_0 = cK P N_0 \quad (20)$$

$$N_2 = \frac{k'_a}{k_d} P N_1 = K P N_1 = c(KP)^2 N_0 \quad (21)$$

Etc.

En este contexto, el volumen adsorbido se representa como NQ, donde Q es una constante y N es la cantidad total de moléculas adsorbidas, como se estableció previamente. Por lo que el volumen total “Vm” es igual a la suma de todas las capas (suponiendo un número infinito de capas adsorbidas) multiplicado por la constante Q:

$$V_m = Q \sum_{i=0}^{\infty} N_i \quad (22)$$

Considerando lo anterior y que el factor de recubrimiento θ es igual al volumen adsorbido entre el volumen máximo total (V/Vm) se obtiene la relación:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Q \sum_{i=1}^{\infty} N_i}{Q \sum_{i=0}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}{N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (23)$$

Considerando lo establecido en la ecuación 20 $N_i = N_{i-1} c(KP)^i$:

$$\theta = \frac{cN_0 \sum_{i=1}^{\infty} i(KP)^i}{N_0 + cN_0 \sum_{i=0}^{\infty} (KP)^i} = \frac{\frac{cN_0 KP}{(1-KP)^2}}{N_0 + \frac{cN_0 KP}{(1-KP)}} \quad (24)$$

$$\theta = \frac{cKP}{(1 - KP + cKP)(1 - KP)} \quad (25)$$

Como este proceso está considerado para una adsorción de tipo gas-sólido y se considera una muestra con todos los sitios superficiales completamente cubiertos. Esto conduce a que se pueda medir como una presión de vapor del líquido (P^0), puesto que al estar toda la superficie cubierta, el adsorbente se comporta como un líquido, entonces $k_a'P^0N = k_d'N$ y $k_a'P = k_d'$, lo que da $K = k_a'/k_d' = 1/P^0$. Teniendo esto en cuenta y reordenando la ecuación 24, se puede obtener finalmente la ecuación no lineal de BET de la siguiente forma:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP/P^0}{(1 - P/P^0 + cP/P^0)(1 - P/P^0)} \quad (26)$$

$$\frac{V_m}{V} = \frac{(1 - P/P^0 + cP/P^0)(1 - P/P^0)}{cP/P^0} \quad (27)$$

Por último, el reordenar y linearizar la ecuación 26, resulta en la ecuación lineal de BET la cual se representa de la siguiente manera:

$$\frac{P/P^0}{V(1 - \frac{P}{P^0})} = \frac{1}{cV_m} + \frac{P}{P^0} \frac{(c-1)}{cV_m} \quad (28)$$

Donde P es la presión del gas en la superficie, V_m es el volumen máximo de adsorción, V es el volumen adsorbido al equilibrio y C es un parámetro que representa la relación entre las tasas de adsorción y desorción para capas múltiples de moléculas en la superficie del adsorbente. Al graficar P/P^0 vs. $(P/P^0)/(V(1-P/P^0))$ se obtiene un gráfico lineal con pendiente de $(c-1)/cV_m$ y una ordenada al origen de $1/cV_m$ (Caldwell, 2017).

6.5 Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción se refiere al estudio de la velocidad a la cual un soluto es adsorbido o desorbido en la interfaz sólido-líquido, a una determinada concentración de adsorbato, pH, cantidad de adsorbente o temperatura. En otras palabras, se centra en comprender cómo ocurre el proceso de adsorción a lo largo del tiempo (Kajjumba et al., 2018).

6.5.1 Cinética de pseudo-primer orden

La cinética de pseudo-primer orden, también conocida como modelo de Lagergren, quien la propuso en 1898, es un modelo cinético que describe los procesos de adsorción considerando que la velocidad de adsorción de determinado adsorbato en un tiempo específico es directamente proporcional a la diferencia entre la cantidad inicial del adsorbato y la cantidad presente en el equilibrio y a la velocidad de desorción. Esto quiere decir que el modelo asume que la velocidad de adsorción está influenciada por la concentración del adsorbato en la solución y la rapidez con la que las moléculas del adsorbato son eliminadas de la solución a lo largo del tiempo (Musah et al., 2022). El modelo se representa con la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (29)$$

Donde q_e es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg g^{-1}), q_t es la cantidad de adsorbato adsorbida en el tiempo “ t ” (mg g^{-1}), k_1 es la constante de velocidad de la cinética de pseudo-primer orden (unidades inversas a las unidades de tiempo, generalmente min^{-1}) y t es el tiempo de adsorción (generalmente en minutos). Sin embargo, después de integrar y aplicar los límites de frontera (de $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$) a la ecuación 29, se obtiene la ecuación linealizada de pseudo-primer orden (Musah et al., 2022):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (30)$$

Al graficar $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo, se observa una línea recta con pendiente de $-k_1$ y con una ordenada al origen con valor de $\ln(q_e)$.

6.5.2 Cinética de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden es un modelo aplicado a una reacción que aparentemente sigue una cinética de segundo orden, pero en realidad involucra una etapa lenta que determina la velocidad global del proceso. En lugar de ser una verdadera cinética de segundo orden, se le utiliza el prefijo “pseudo” porque la apariencia de orden dos surge de la interacción de dos especies químicas, pero una de ellas está en exceso y se mantiene prácticamente constante durante la reacción, por lo que no es agregado en la descripción matemática de los datos. La ecuación diferencial que rige el proceso, propuesta en 1984, se expresa de la siguiente forma (Hubbe et al., 2019):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (31)$$

Donde q_e es la cantidad máxima adsorbida al equilibrio (mg g^{-1}), q_t es la cantidad adsorbida en el tiempo “ t ” (mg g^{-1}), k_2 es la constante de velocidad de la cinética de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y t es el tiempo de la reacción (min). Después de integrar y aplicar las condiciones de frontera ($t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$), se obtiene la forma linealizada de la cinética de pseudo-segundo orden (Musah et al., 2022):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (32)$$

En donde al graficar t/q_t en función del tiempo, se observa una línea recta con pendiente de $1/q_e$ y con una ordenada al origen con valor de $1/k_2 q_e^2$.

6.5.3 Modelo cinético de Elovich

El modelo cinético de Elovich, propuesto en 1962, se utilizó para predecir la difusión de masa y superficial, así como la energía de activación de determinado sistema. El modelo supone que una superficie sólida es energéticamente heterogénea y que, al tener una cobertura superficial baja, ni la desorción ni las interacciones entre las moléculas de adsorbato afectan significativamente la cinética de adsorción (Ferreira et al., 2019). Este modelo asume que a medida que la cantidad de soluto adsorbido aumenta, la tasa de adsorción del soluto disminuye de manera exponencial y la ecuación generalmente se expresa en su forma diferencial como (Kajjumba et al., 2018):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (33)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida en el tiempo “t” (mg g^{-1}), α es la tasa inicial de adsorción ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$), β es la constante de desorción (g mg^{-1}) y t es el tiempo de la reacción (min). Integrando y aplicando los límites $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, se obtiene la forma linealizada de la cinética de Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (34)$$

El gráfico de q_t en función de $\ln(t)$ para la ecuación 34 proporciona información para discernir la naturaleza de la adsorción en la superficie heterogénea del adsorbente, determinando si se trata de una adsorción química, física u otro tipo de proceso. Donde la pendiente es igual a un valor de $1/\beta$ y la ordenada es igual a $(1/\beta)\ln(\alpha\beta)$ (Kajjumba et al., 2018).

6.5.4 Modelo cinético de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular, empleado comúnmente para simular la cinética de difusión en procesos de adsorción, considera la difusión del adsorbato dentro del adsorbente como la etapa más lenta del mecanismo de reacción. Existen varios modelos de difusión intraparticular, pero para fines prácticos, en esta sección se discute el modelo de Boyd y el modelo de Morris-Weber (Saleh, 2022).

En 1947 Boyd desarrolló modelos teóricos para la determinación de las cinéticas de reacción de intercambio iónico y poco después se comprobó que dichos modelos aplicaban también para modelos cinéticos de adsorción, ayudando a determinar la etapa que controla la velocidad, por lo que sus modelos han sido utilizados en varias investigaciones relacionadas con la adsorción. La ecuación de difusión intraparticular de Boyd generalmente se expresa de la siguiente manera (Saleh, 2022):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum \frac{1}{n^2} e^{\frac{-n^2\pi^2 D_i}{R^2}} \quad (35)$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son la cantidad máxima adsorbida al equilibrio y en el tiempo “ t ” respectivamente, D_i es el coeficiente de difusión intraparticular y R es el radio del poro. Sin embargo, esta ecuación posee múltiples desafíos y suposiciones que no siempre se cumplen, además suele ser difícil de analizar los datos con este modelo. Es por eso que Morris y Weber en 1963 desarrollaron, basándose en el modelo de Boyd, un nuevo modelo simplificado, pues se dieron cuenta de que en la mayoría de los sistemas de adsorción, la capacidad de adsorción cambia de manera proporcional a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$), cuya ecuación se representa de la forma (Saleh, 2022):

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (36)$$

Donde k_{id} es la constante de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) y C se afirma que es el espesor de la capa de frontera. En un proceso de adsorción, el modelo de difusión intraparticular de Weber-Morris, presenta dos etapas distintas; la primera es una etapa rápida, en donde se lleva a cabo el proceso de adsorción y la segunda es una etapa más lenta, en donde se da el proceso de difusión intraparticular. Al graficar q_t en función del tiempo, se obtienen dos pendientes, cada una representa el valor de k_{id} para cada etapa del proceso. Este fenómeno de dos etapas sucede debido al efecto de la capa de frontera; cuando inicia el proceso, la capa cerca de la superficie externa del adsorbente es delgada, permitiendo una adsorción rápida, sin embargo, mientras el proceso de adsorción avanza en el tiempo, esta capa se espesa, por lo que la difusión intrapartícula se vuelve más significativa y la reacción se vuelve más lenta, hasta que finalmente alcanzar el equilibrio (Schwaab et al., 2017) (Zamri et al., 2021).

6.6 Termodinámica de la adsorción

La relación que hay entre la temperatura y el comportamiento de un material adsorbente, se puede describir con los cambios que se dan en los siguientes parámetros termodinámicos; energía libre de Gibbs (ΔG), entropía (ΔS) y entalpía (ΔH). La Primera Ley de la termodinámica introduce la energía interna y cómo identificar los cambios que se pueden dar en un sistema aislado. Esta Ley establece el concepto de entalpía, la cual es definida como la suma de la energía interna del sistema y el producto de la presión y el volumen del mismo ($H=U+PV$), la definición puede parecer arbitraria, pero los cambios en la entalpía de un sistema proveen información valiosa para el análisis fisicoquímico de los sistemas, por ejemplo, en procesos exotérmicos a presión constante, la entalpía del sistema disminuye (ΔH

< 0) al liberar energía (en forma de calor) al entorno y viceversa, en procesos endotérmicos, la entalpía del sistema aumenta ($\Delta H > 0$) porque utiliza la energía del entorno para llevar a cabo la reacción. La Segunda Ley de la termodinámica, introduce el término de entropía y dice que, la entropía total de un sistema y del entorno que lo rodea aumenta al darse un cambio espontáneo, por lo que, cuando varía su valor, también hay posibles cambios espontáneos entre estados. Es decir, la entropía señala el nivel de desorden o caos dentro de un sistema, y generalmente su aumento se puede asociar con procesos irreversibles y espontáneos (Atkins et al., 2018).

La energía de Gibbs (también conocida como energía libre de Gibbs) es un parámetro desarrollado en 1878 y se define como $G=H-TS$, donde H es la entalpía, T es la temperatura y S es la entropía, o bien dentro de un sistema se puede representar como el cambio en la energía de Gibbs como $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$. El cambio en la energía de Gibbs (ΔG) es una medida que representa qué tanta energía hay disponible en un sistema para realizar trabajo durante una reacción. Cuando un sistema pasa de un estado inicial específico a un estado final específico, ΔG representa la cantidad de energía que puede usarse para realizar trabajo y que se lleve a cabo la reacción, considerando la energía que intercambia el sistema con el entorno y las fuerzas de presión durante esa transformación (Perrot, 2008). Un valor negativo de ΔG (en condiciones de presión y temperatura constante) indica que la reacción es espontánea y que el sistema puede liberar energía para realizar trabajo, por el contrario, un valor positivo indica que la reacción no es espontánea y, por lo tanto, requiere absorber energía del entorno para que ocurra, si el valor de ΔG es igual a cero, significa que el sistema está en equilibrio (Atkins et al., 2018).

Ahora bien, para una reacción genérica (reactivos \rightarrow productos), el cambio en la energía de Gibbs “instantánea” (ΔG) entre reactivos y productos se define como (Blaber & Neils, 2019):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (37)$$

Donde ΔG° se refiere al cambio estándar de la energía libre de Gibbs, (generalmente a 298 K y 1 atm de presión), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T es la temperatura (K) y Q es el cociente de reacción, es decir, la relación entre las concentraciones de productos y las concentraciones de reactivos. Sin embargo, al equilibrio $Q=K$ (K es la constante de equilibrio de la reacción) y $\Delta G=0$, por lo que la ecuación 37, se reduce a (Blaber & Neils, 2019):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (38)$$

Ahora bien, en el caso de las isotermas de adsorción, es posible determinar los diferentes parámetros termodinámicos con la constante de Langmuir debido a que el sistema alcanza un equilibrio termodinámico. Se utiliza la ecuación 38 para determinar la energía de Gibbs del sistema y de la misma (utilizando la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) se deriva la ecuación 40, para determinar los demás parámetros termodinámicos (Gao et al., 2013):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (39)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (40)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir (L mol^{-1}) y de la ecuación 40, se puede graficar $\ln K_L$ en función de $1/T$ y se obtiene un gráfico lineal del cual se puede obtener ΔH° de la pendiente y ΔS° de la ordenada al origen.

6.7 Energía de activación

La energía de activación (en química) es la energía mínima que se necesita para que los átomos o moléculas se activen y, por lo tanto, lleven a cabo una transformación (química) o transporte (físico), es decir, para que se lleve a cabo una reacción (Britannica Encyclopaedia, 2024). En la experimentación, se ha observado que, para muchas reacciones, un gráfico de $\ln k$ en función de $1/T$ genera una línea recta. Esta tendencia está representada matemáticamente con la ecuación de Arrhenius, la cual se escribe de la siguiente forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (41)$$

En donde A se conoce como el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación (kJ mol^{-1}), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), k es la constante de velocidad ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K). Valores negativos de E_a se consideran exotérmicos debido a que la reacción libera calor y valores positivos son endotérmicos debido a que requieren calor para que se lleve a cabo la reacción (Atkins et al., 2018).

VII. Metodología

En esta sección, se postulan las diferentes etapas de la metodología utilizada para la realización de esta tesis, iniciando con la selección y síntesis de nanoadsorbentes. En esta sección se presenta cómo, para los carbones activados, se exploraron diversas estrategias de activación, incluyendo métodos con ácido fosfórico e hidróxido de potasio, así como la incorporación de dopantes, como el cobre, con el objetivo de modular las características de los materiales resultantes y por otro lado se presenta la síntesis de las nanoesferas de carbono.

Además, se abordará la determinación del pH punto de carga cero (PZC), un parámetro fundamental para comprender el efecto del pH sobre el proceso de adsorción en

los diferentes nanoadsorbentes. También se presenta la elaboración de las distintas isotermas de adsorción, que permiten visualizar el comportamiento de los nanoadsorbentes en función de la concentración del adsorbato (azul de metileno), y las cinéticas de adsorción, que proporcionan información valiosa sobre parámetros como la velocidad de adsorción, la energía de activación entre otros.

7.1 Selección y síntesis de nanoadsorbentes

Se seleccionaron 6 materiales de carbono dependiendo de sus propiedades adsorbentes; carbón activado preparado por activación con ácido fosfórico (H_3PO_4) a partir de granos de elote, carbón activado (activación por H_3PO_4) preparado a partir de cáscara de nuez dopado con cobre, carbón activado (activación por H_3PO_4) preparado a partir de cáscara de cacahuate limpio, carbón activado comercial, nanoesferas de carbono, carbón activado sintetizado por activación con KOH a partir de granos de elote.

Inicialmente, se realizó la síntesis del carbón activado mediante activación por ácido fosfórico, preparado a partir de cierta biomasa (en este caso granos de elote), para lo cual se siguió la síntesis de Zięzio et al. (2020). Para la síntesis se emplearon 7 gramos de biomasa, previamente triturada y secada a $80^\circ C$ durante 12 horas. La biomasa se colocó en un vaso de precipitados, al cual se le añadieron 4.5 mL de H_3PO_4 al 85%. La mezcla se incorporó y agitó hasta obtener una homogeneidad adecuada. Posteriormente, se colocó en una mufla y se sometió a una temperatura de $150^\circ C$ durante 30 minutos. Luego, la mezcla fue transferida a un crisol y reintroducida en la mufla, esta vez a $380^\circ C$, durante una hora. Transcurrido este tiempo, la temperatura se incrementó a $500^\circ C$, manteniendo la reacción por un lapso de 5 horas. Después de este tiempo, se permitió que el crisol se enfriara durante toda la noche. Por último, se realizaron lavados con una solución de NaOH hasta alcanzar un pH neutro en las

aguas de lavado y se dejó secar a 80° C por 24 horas. El esquema gráfico de esta síntesis se puede observar en la figura 4.

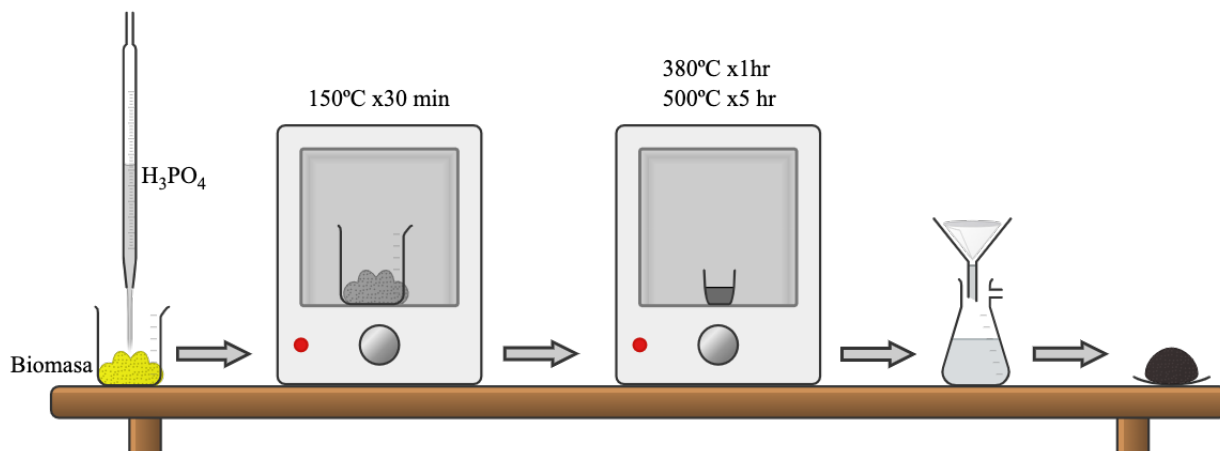
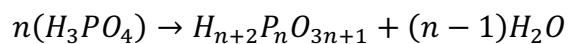
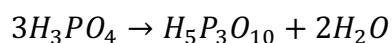
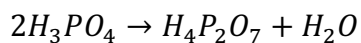
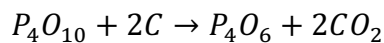
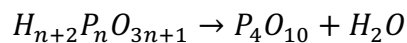


Figura 4. Representación esquemática de la síntesis de carbón activado por activación con H_3PO_4 a partir de biomasa (método 1). Fuente propia.

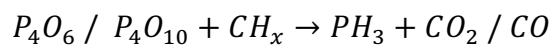
La descomposición y activación de la biomasa por medio de H_3PO_4 sigue el siguiente mecanismo de reacción, según Neme et al. (2022). Inicialmente, al utilizar el calentamiento entre 100-400° C:



Posteriormente, al aumentar la temperatura entre 400-700° C:



Y finalmente de 700-900° C:



Todas estas reacciones permiten que en la superficie se dé la producción de poros, contribuyendo al aumento del área superficial de los carbones activados (Neme et al., 2022).

Es posible incrementar el área superficial del carbón activado sintetizado con la metodología propuesta previamente. Para lograr este objetivo, se implementa un proceso de dopaje, para lo cual, en el paso inicial, se toman los 7 gramos de biomasa (cáscara de nuez) y posteriormente se le agrega la solución de H_3PO_4 , sin embargo, en este caso se agrega también 5 mL de una solución 0.1M de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Al igual que en el método anterior, se coloca la mezcla en un crisol y se lleva a una mufla a una temperatura de 150°C por 30 minutos, luego se incrementa la temperatura a 380°C la cual se mantiene por un tiempo de 60 minutos, pasado este tiempo se eleva una vez más a 500°C y se deja en calentamiento por 5 horas. Finalmente, se hacen los lavados exactamente igual que en el método mencionado anteriormente.

La segunda síntesis de carbón activado por medio de activación con H_3PO_4 (Figura 5), difiere un poco de la anterior, pero suele resultar en materiales con mucho mayor capacidad de adsorción. Para esta síntesis se siguió el protocolo de Sun et al. (2016). La biomasa (Cáscara de cacahuate limpio) se lava a fondo con agua destilada para eliminar impurezas, para lo cual se realizaron tres lavados con un litro de agua cada uno, manteniendo una agitación manual vigorosa. El material crudo recuperado se secó a 75°C hasta que la muestra no tuviera más agua, este material se molió arduamente para obtener pequeñas partículas, con tamaños inferiores a 40 μm , las cuales se sumergen en una solución de H_3PO_4 al 85%, en una proporción de 1/2.5 (g de precursor/g de H_3PO_4). El material se dejó reposar con la solución durante aproximadamente 20 horas para una impregnación homogénea y para garantizar el acceso del ácido al interior de la cáscara de cacahuate. Luego, la muestra se

transfirió a una mufla, la cual se llevó a una temperatura de 450° C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se dejó al material en calentamiento durante 60 minutos para llevar a cabo la activación del carbón. Después de este tiempo, se retiró la muestra del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material obtenido parecía aceitoso, por lo que se lavó y se filtró al vacío; primero con un litro de agua hirviendo, luego con hidróxido de sodio y finalmente con dos litros más de agua hirviendo. El material se dejó secar a 75° C durante toda la noche.

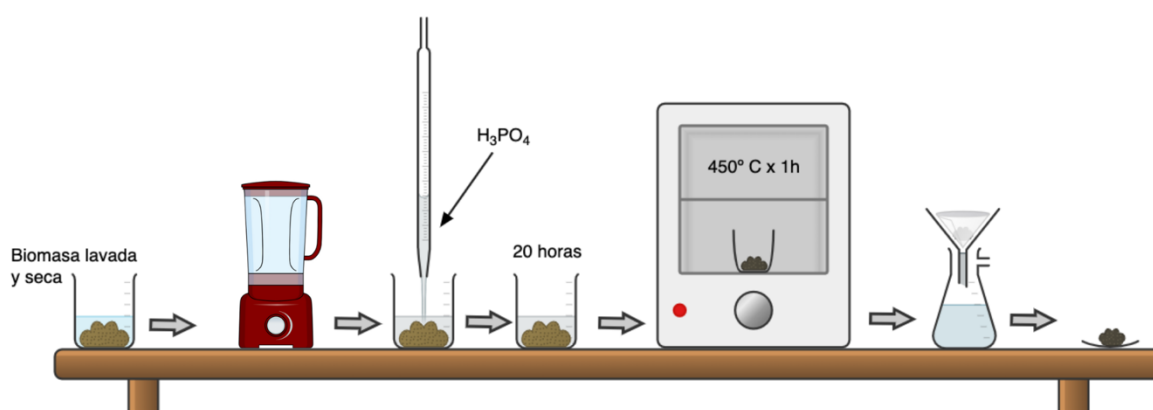


Figura 5. Representación esquemática de la síntesis de carbón activado por activación con H_3PO_4 a partir de biomasa (método 2). Fuente propia.

Las nanoesferas de carbono fueron donadas generosamente por el Dr. Miguel Ángel Méndez-Rojas, quien en su artículo *“High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires”* propone la siguiente síntesis para la preparación de las mismas, la cual se encuentra esquematizada en la figura 6. Inicialmente se trituró caucho de un neumático usado de marca Hankook Ventus V2 (previamente lavado cuidadosamente) y se colocaron 100 g en un reactor cilíndrico de acero inoxidable con tapa hermética. El reactor se colocó dentro de un horno de alta temperatura (Thermolyne 1400), hasta alcanzar una temperatura de 1000° C y se dejó en calentamiento durante 4 horas. Una vez pasado este

tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de retirar el reactor. Tras abrir el reactor, se recuperó un sólido negro que se trituró utilizando un mortero de ágata. Por último, el material se lavó con agua, se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente (Gómez-Hernández et al., 2019).

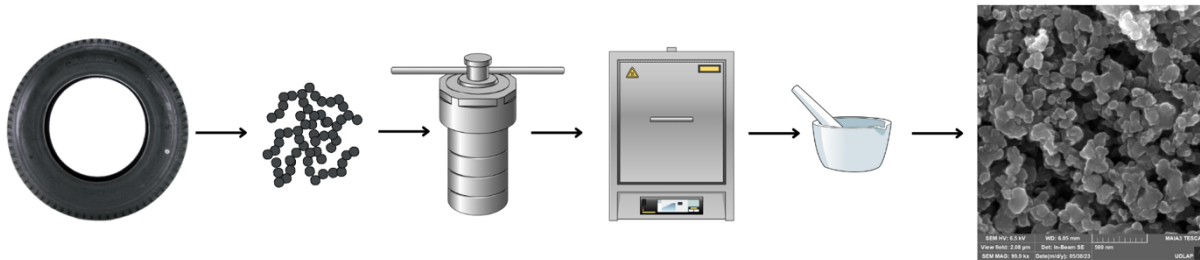


Figura 6. Representación esquemática de la síntesis de nanoesferas de carbono. Fuente propia.

Para la síntesis de carbón activado por medio de activación con hidróxido de potasio (KOH), se siguió el método propuesto por Balathanigaimani et al. (2009), esquematizado en la figura 7. Inicialmente, se utilizó biomasa (granos de elote) triturada, la cual se secó en una estufa a 70 °C por unos días. Posteriormente, se carbonizó la muestra en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) con una tasa de flujo de gas de 0.2 L/min, para lo cual se utilizó un horno tubular a 600 °C y se dejó carbonizando por una hora (una vez alcanzada la temperatura). Pasado el tiempo y una vez fría la muestra, se molió finamente y se mezcló con KOH para llevar a cabo la activación química, siguiendo una relación de biomasa/KOH de 1/5, colocando 0.2 gramos de biomasa y 1 gramo de KOH y se dejó reposar durante la noche. Siguiendo el mismo proceso que en la carbonización, se colocó la muestra dentro del horno tubular con atmósfera de N₂ y se dejó activando a una temperatura de 800 °C por 1 hora. Finalmente, la muestra se lavó con agua caliente y con una solución de HCl 0.1 M varias

veces hasta obtener un pH neutro (pH~7) y se dejó secar durante 3 días a una temperatura de 70 °C.

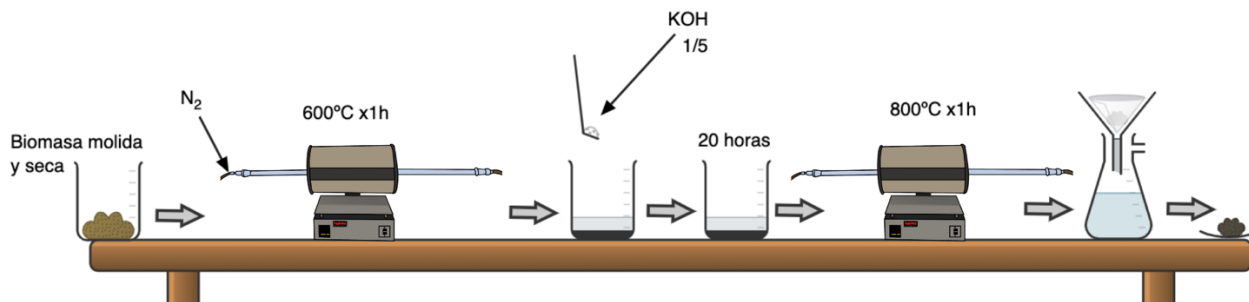
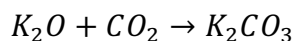
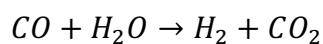
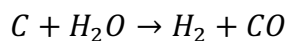
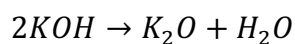
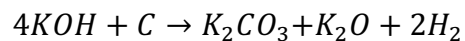


Figura 7. Representación esquemática de la síntesis de CA a partir de biomasa por el método 3. Fuente propia.

Para esta síntesis, la activación de la biomasa sigue el siguiente mecanismo de reacción, según (Jedynak & Charmas, 2024):



Obteniendo la reacción global (Jedynak & Charmas, 2024):



7.2 Preparación del pH punto de carga cero (PZC)

La preparación para la determinación y análisis del punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés) se lleva a cabo con el fin de encontrar el valor de pH en el que una muestra equilibra sus componentes de carga superficial, considerando condiciones específicas de temperatura, presión y composición de la solución. Cabe mencionar que el PZC no indica que existe una

carga superficial neutra, sino que las cargas negativas y positivas están presentes en cantidades iguales (Al-Maliky et al., 2021).

En este caso, para la determinación del PZC se utilizó el método de adición de sólidos (*solid addition method*) propuesto por Ramesh et al. (2013). Inicialmente, se transfirió una solución de 45 mL de KNO_3 0.1 M a una serie de matraces Erlenmeyer de 250 mL. Los valores de pH inicial de cada solución se ajustaron con HCl y NaOH, en un rango de valores que iban desde 2 hasta 13 y se registraron precisamente dichos valores, denotándolos como pH_i . Posteriormente, se agregaron 0.025 g del adsorbente a cada solución y se dejaron en un shaker (ZWYR-200D Labwit Scientific) en una agitación constante de 140 rpm y a 25°C por 24 horas (Figura 8). Finalmente, se midió el pH final de cada solución y se registró como pH_f .



Figura 8. Preparación del pH PZC: soluciones a) iniciales y b) dentro del shaker después de 24 horas de agitación. Fuente propia.

7.3 Preparación de isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción, como se mencionó previamente, fueron realizadas a partir del colorante azul de metileno, por lo que inicialmente se preparó una solución madre de 500

ppm (partes por millón ó mg/L) de MB, utilizando 0.1 g de MB y aforando con agua a 200 mL (Figura 9).



Figura 9. Solución madre de 500 ppm de MB. Fuente propia.

Posteriormente, utilizando la formula para las diluciones:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (42)$$

Donde C_1 es la concentración molar de la solución madre, V_1 es el volumen de la alícuota que se tomará de dicha solución, C_2 es la concentración molar de la solución diluida y V_2 es el volumen total de la solución diluida. Se prepararon (para cada isoterma) de 7 a 8 soluciones en matraces volumétricos aforados, con distintas concentraciones molares de MB (dependiendo de la capacidad de adsorción del material. Pero, generalmente de 10 a 80 ppm) y se aforaron a 50 mL. Las soluciones se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250 mL y se tomó una alícuota de 5 mL de cada uno para determinar la concentración inicial, midiendo su absorbancia con un espectrofotómetro de UV-Visible Agilent Cary 60. Posteriormente, se le agregaron 0.01 g de adsorbente a cada matraz, para después colocarlos en el shaker a

140 rpm hasta alcanzar el equilibrio de adsorción (5 horas). Finalmente, se determinó la concentración al equilibrio, midiendo la absorbancia final de las diferentes soluciones con el espectrofotómetro de UV-Vis.

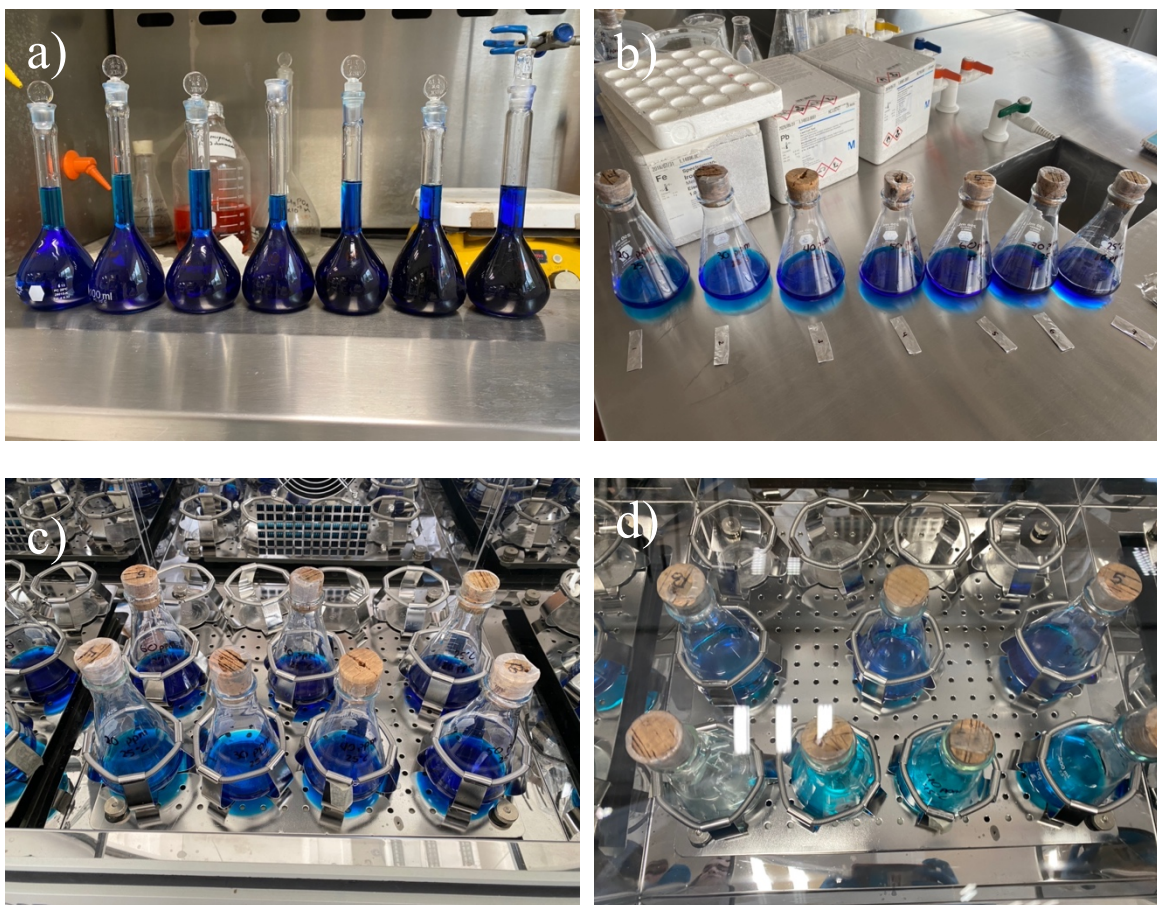


Figura 10. Soluciones para isotermas del nanomaterial con MB a) en los matraces volumétricos aforados, b) en los matraces Erlenmeyer antes de agregar el CA, c) en el shaker al inicio de la adsorción y d) en el shaker después de alcanzar el equilibrio. Fuente propia.

Es importante mencionar que para cada material sintetizado se realizaron 3 isotermas a diferentes temperaturas (25°, 35° y 45° C) con el fin de determinar los parámetros termodinámicos presentados en la sección 5.6.

7.4 Preparación de las cinéticas de adsorción

Para realizar las cinéticas de adsorción, cada nanoadsorbente se somete a 6 procesos cinéticos distintos, 4 de ellos son a diferentes concentraciones pero manteniendo la misma temperatura y los 2 restantes son a diferentes temperaturas pero manteniendo la misma concentración. Generalmente, el proceso se realizó a 30, 40, 50 y 60 ppm a una temperatura de 25° C y posteriormente a 35° y 45° C pero manteniendo la concentración de 30 ppm. Cabe mencionar que no en todas las cinéticas se utilizaron las mismas concentraciones debido a la capacidad de adsorción del material, determinada previamente mediante las isothermas con MB y BET, como se podrá observar en la sección de resultados.

Una vez seleccionadas las condiciones y concentraciones a trabajar, dependiendo del material, se preparan las soluciones iniciales partiendo de la misma solución madre de MB de 500 ppm. Utilizando la ecuación 42 se determinó el volumen a agregar a cada matraz volumétrico aforado (igual que en las isothermas con MB) y se aforaron a 50 mL. Posteriormente, las soluciones se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250 mL y, para cada cinética (es decir, para cada matraz), se siguió el siguiente procedimiento. Inicialmente se tomó una alícuota de 0.02 mL de la solución, la cual se diluyó en agua para obtener la medición de absorbancia inicial ($t=0$), utilizando un espectrofotómetro “Cole Parmer 1200” en una longitud de onda de 665 nm. Posteriormente, se colocó la solución en el Shaker (a 1400 rpm y a la temperatura determinada) y se dejó 5 minutos para que se estabilizara la temperatura y una vez pasado este tiempo se agregaron los 0.01 g del nanoadsorbente al matraz. A partir de aquí, se tomaron alícuotas de la muestra cada 5 minutos, a las cuales se les fue midiendo la absorbancia y se fue llevando un registro de todas las absorbancias durante 100 minutos.

VIII. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los nanomateriales siguiendo la metodología previamente planteada. Se presenta la información de 6 adsorbentes diferentes: nanoesferas de carbono (CNS), carbón activado comercial (CAC), carbón activado obtenido a partir de granos de elote por el método 1 (CA Elote S1), carbón activado obtenido a partir de granos de elote por el método 3 (CA Elote S2), carbón activado a partir de cáscara de cacahuate limpio obtenido por el método 2 (CCL40), carbón activado dopado con cobre (CA-Cu).

Es importante resaltar que, debido al bajo rendimiento en la síntesis del CA Elote S2, se realizaron solo algunas de las caracterizaciones, puesto que el material no era suficiente para hacer todas las isotermas y cinéticas y por cuestiones de tiempo no se pudo hacer una nueva síntesis. Por lo que, para este material solo se realizó una cinética a una sola temperatura y una sola concentración, SEM, EDS, Raman, FT-IR y un punto de una isoterma a 24 horas a 120 ppm para hacer una comparación entre el q_e de este material y el de otros dos materiales ya caracterizados para tener un punto de comparación. Es importante hablar sobre este material debido a su alta área superficial y gran capacidad de adsorción (afinidad) por el MB.

8.1 pH punto de carga cero (PZC)

Como se mencionó en la sección 6.2, el análisis del PZC determina el valor de pH en el que la superficie de una muestra es eléctricamente neutra debido a que sus cargas están balanceadas. En el caso de los adsorbentes es muy importante determinar el PZC, puesto que indica el intervalo de pH en el que el adsorbente trabajará mejor dependiendo de la carga del adsorbato que se pretenda eliminar. En el caso del adsorbato MB, como se estableció

inicialmente, es una molécula catiónica, esto indica que su superficie está cargada positivamente, como se observa en la figura 2b. El hecho de que el adsorbato sea catiónico indica que el rango óptimo de trabajo del adsorbente para remover este colorante debe de ser cuando el material esté cargado negativamente, esto sería en valores más arriba del pH_{PZC} , como se puede observar en la figura 11.

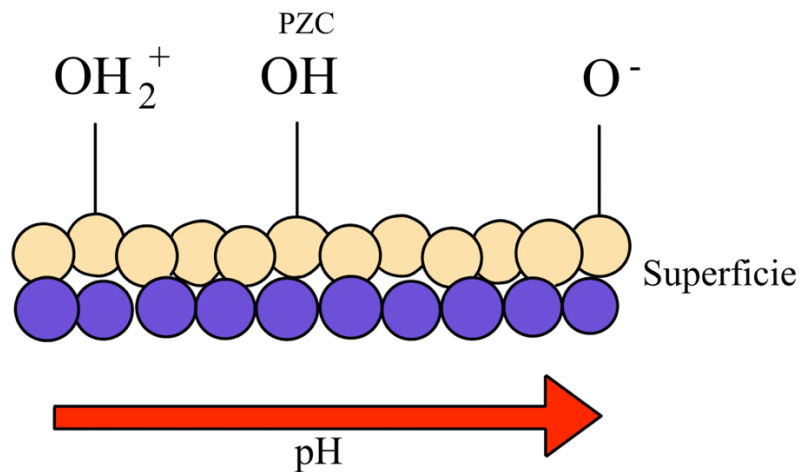


Figura 11. Cargas en la superficie de una molécula dependiendo del pH_{PZC} . Fuente propia basada en la información de (Islam & Aminulchem Innovation, 2021).

Para determinar el PZC, se debe graficar el pH_i vs. El pH_f (definidos en la sección 6.2) y se traza una línea en el mismo eje, en la que se considera el pH final igual al inicial, la intersección de la curva obtenida a partir de los valores experimentales y la línea indica el valor del pH_{PZC} experimental (Saha et al., 2020). A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada nanoadsorbente.

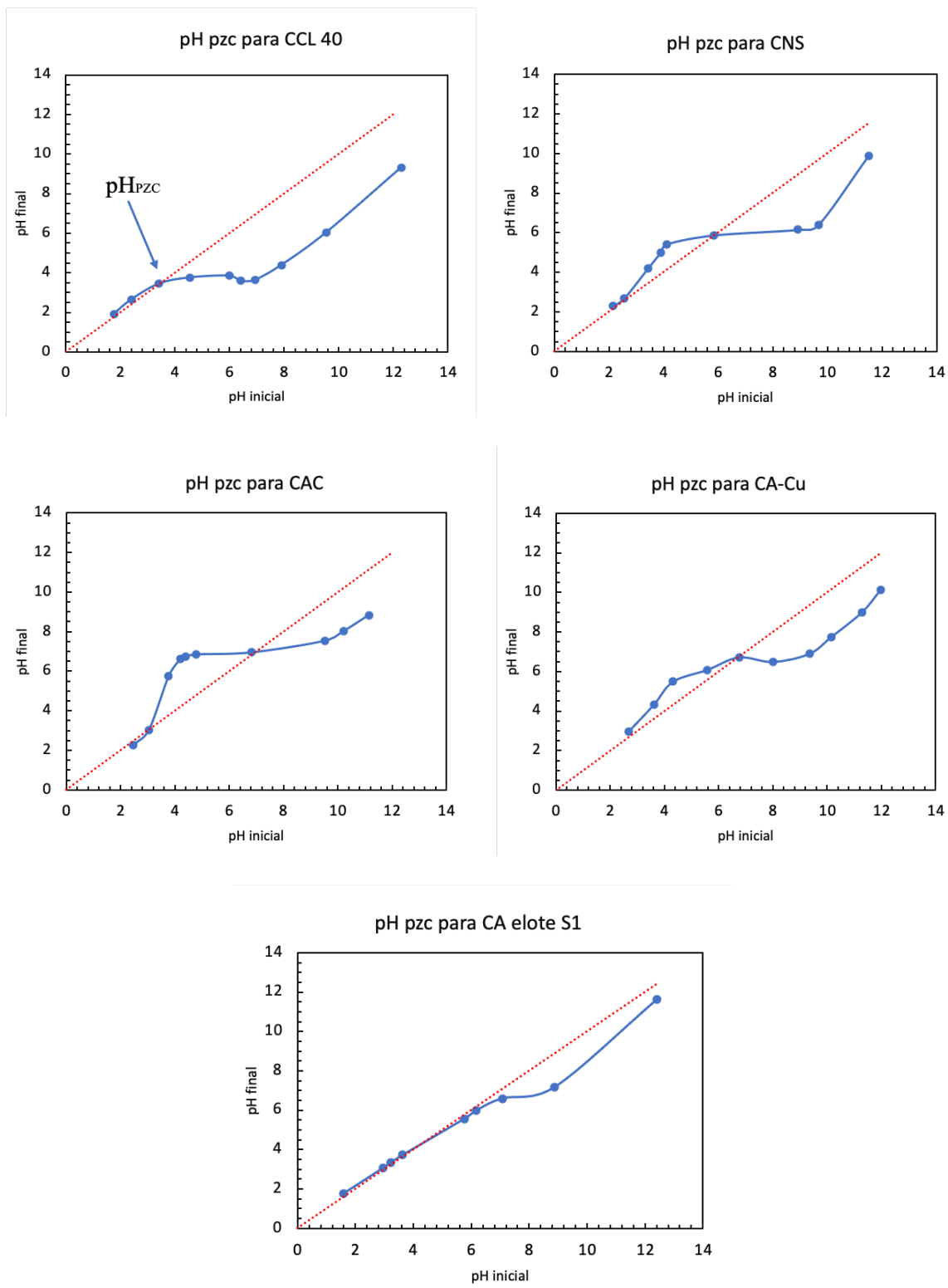


Figura 12. Gráficos para la determinación del pH_{pzc} de los nanoadsorbentes. Fuente propia.

Muestra	pH _{PZC}
CCL40	3.5
CNS	6
CAC	6.5
CA-Cu	6.5
CA Elote S1	4

Tabla 1. Valores del pH_{PZC} de los nanoadsorbentes. Fuente propia.

Los valores determinados en la tabla 1 indican que el rango de pH en el que se puede trabajar la adsorción del MB con los diferentes nanoadsorbentes siempre es mayor que 6, por lo que es posible realizar la adsorción en soluciones acuosas o con pH neutro, lo cual es ventajoso para la descontaminación de los cauces acuáticos.

8.2 Efecto del tiempo de contacto

El tiempo de contacto de un adsorbente con un adsorbato es un parámetro muy importante en los procesos de adsorción debido a que influye directamente en la velocidad a la que se establece el equilibrio del proceso. Si el tiempo de contacto es adecuado, las moléculas del adsorbato (contaminante) pueden interactuar y adherirse a la superficie del adsorbente de manera más completa, maximizando la eficiencia del proceso. Por lo que, si no se deja en contacto el tiempo suficiente, podría resultar en una adsorción incompleta y si, por el contrario, el tiempo de contacto es excesivo, se podría dar una saturación del adsorbente, lo que afectaría negativamente la capacidad de adsorción del mismo. En la figura 13 se presenta el cambio en la capacidad de adsorción de cada nanoadsorbente en función del tiempo, a diferentes concentraciones y a una temperatura constante de 25° C.

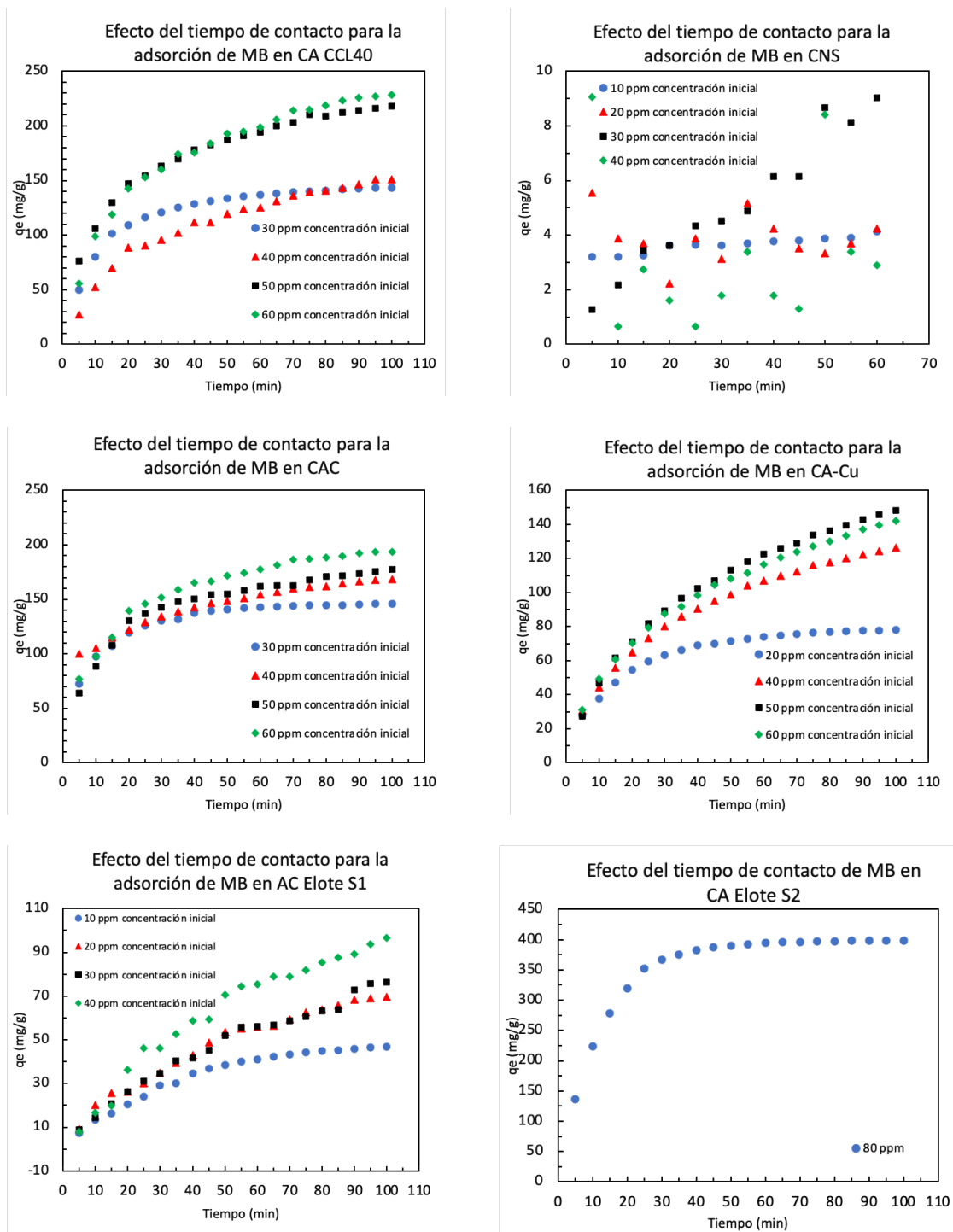


Figura 13. Efecto del tiempo de contacto para cada nanoadsorbente dependiendo de la concentración inicial a $T=25^{\circ}\text{C}$. Fuente propia.

Como se puede observar para cada adsorbente, los primeros minutos son esenciales en la velocidad de la adsorción donde se puede ver que la capacidad de adsorción aumenta rápidamente, reflejando una adsorción rápida y eficiente del MB por parte del adsorbente. Este incremento se puede atribuir a la gran disponibilidad de sitios activos en la superficie del adsorbente y a la alta concentración de MB en la solución. Sin embargo, mientras transcurre el tiempo, el aumento en la capacidad de adsorción va disminuyendo gradualmente, lo cual indica que la adsorción está llegando a un estado de equilibrio, donde la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción del MB en la superficie del adsorbente. En este momento, el incremento en la capacidad de adsorción es menor, debido a que los sitios activos en la superficie del adsorbente están siendo ocupados gradualmente y la concentración del MB en la solución está disminuyendo. Es importante recalcar que el punto de inflexión en la curva, es el punto en el que la velocidad de la adsorción comienza a desacelerarse, y puede brindar información importante sobre la cinética y la eficiencia del proceso de adsorción en las condiciones dadas.

El punto de inflexión para cada nanoadsorbente es de 35 minutos para el CCL40, 40 minutos para el CAC, 30 minutos para el CA-Cu, 35 minutos para el CA Elote S1 y 30 minutos para el CA Elote S2, para las CNS no es posible identificarlo y esto se debe a que, por su baja área superficial, la adsorción casi no es factible por lo que la capacidad de adsorción no varía mucho con el tiempo. También, es notable de las gráficas que el aumento en la concentración (invariablemente para todos los materiales) aumenta la capacidad de adsorción en función del tiempo, pues al haber más concentración de MB la velocidad de adsorción es mayor, debido a que a concentraciones más altas, la probabilidad de colisiones efectivas entre las moléculas de MB y los sitios activos en la superficie del adsorbente se

incrementa significativamente, lo que resulta en un aumento más rápido en la cantidad de MB adsorbido.

8.3 Análisis de resultados de las isotermas de adsorción

En esta sección, se presenta un análisis de los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de azul de metileno con los diferentes adsorbentes, realizadas a tres diferentes temperaturas. Estas isotermas son importantes para comprender la capacidad de adsorción de los adsorbentes y su eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos, como el azul de metileno, de soluciones acuosas. Se aborda el estudio de los diferentes modelos de adsorción de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Temkin para evaluar como cada material se adapta a cada uno de ellos y observar el comportamiento de su adsorción experimentalmente. Este análisis ayudará a comprender mejor la interacción entre el azul de metileno y el adsorbente, así como los mecanismos de adsorción predominantes de cada muestra.

Inicialmente se presentarán las gráficas de cada material, evaluadas en los distintos modelos (Figuras 14 a 18) y posteriormente se presentan las tablas con los diferentes parámetros y constantes calculadas a partir de cada modelo de adsorción, utilizando las ecuaciones propuestas en las secciones 5.4.1 a 5.4.4.

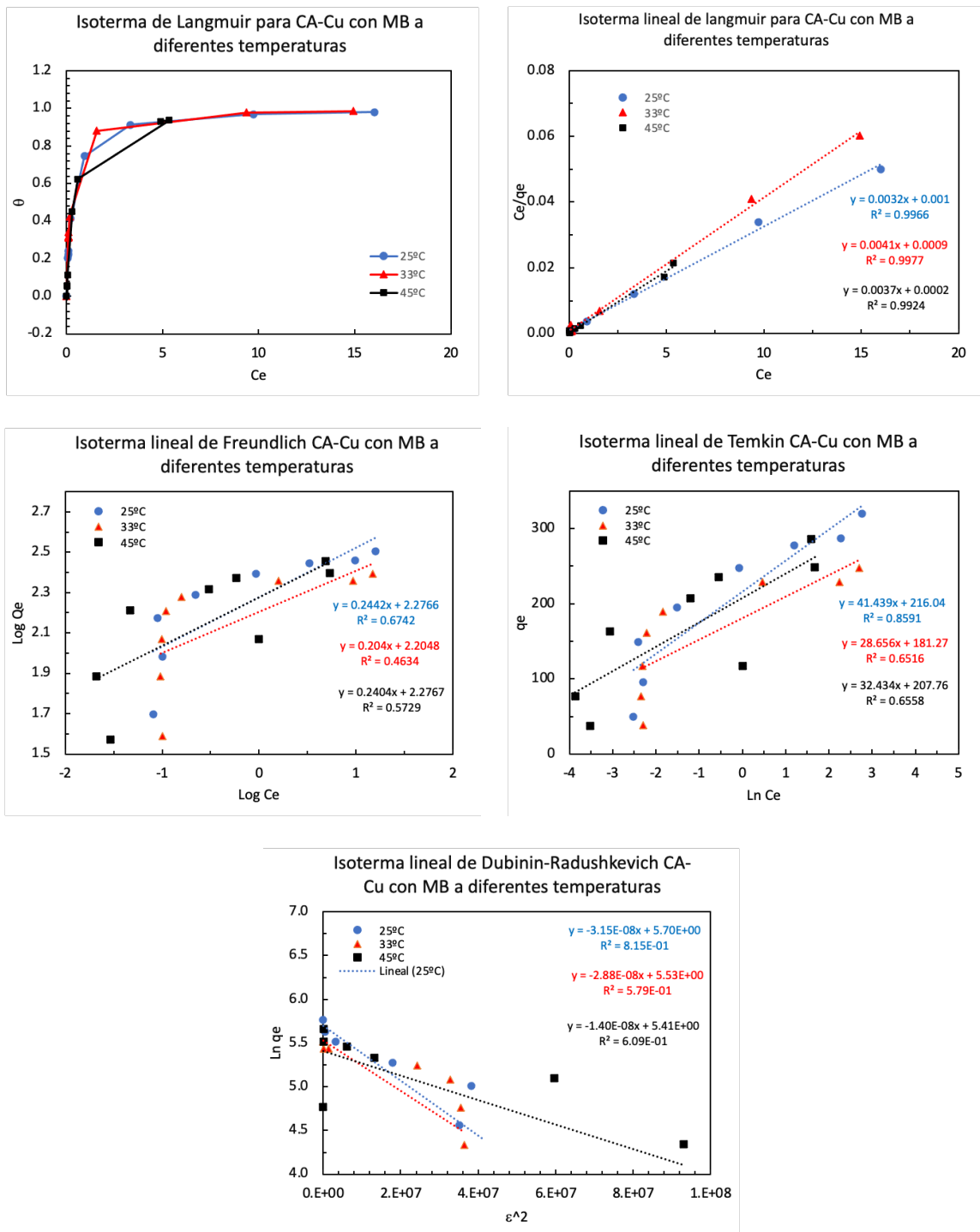


Figura 14. Diferentes modelos de isotermas de adsorción para CA-Cu con MB a diferentes temperaturas.

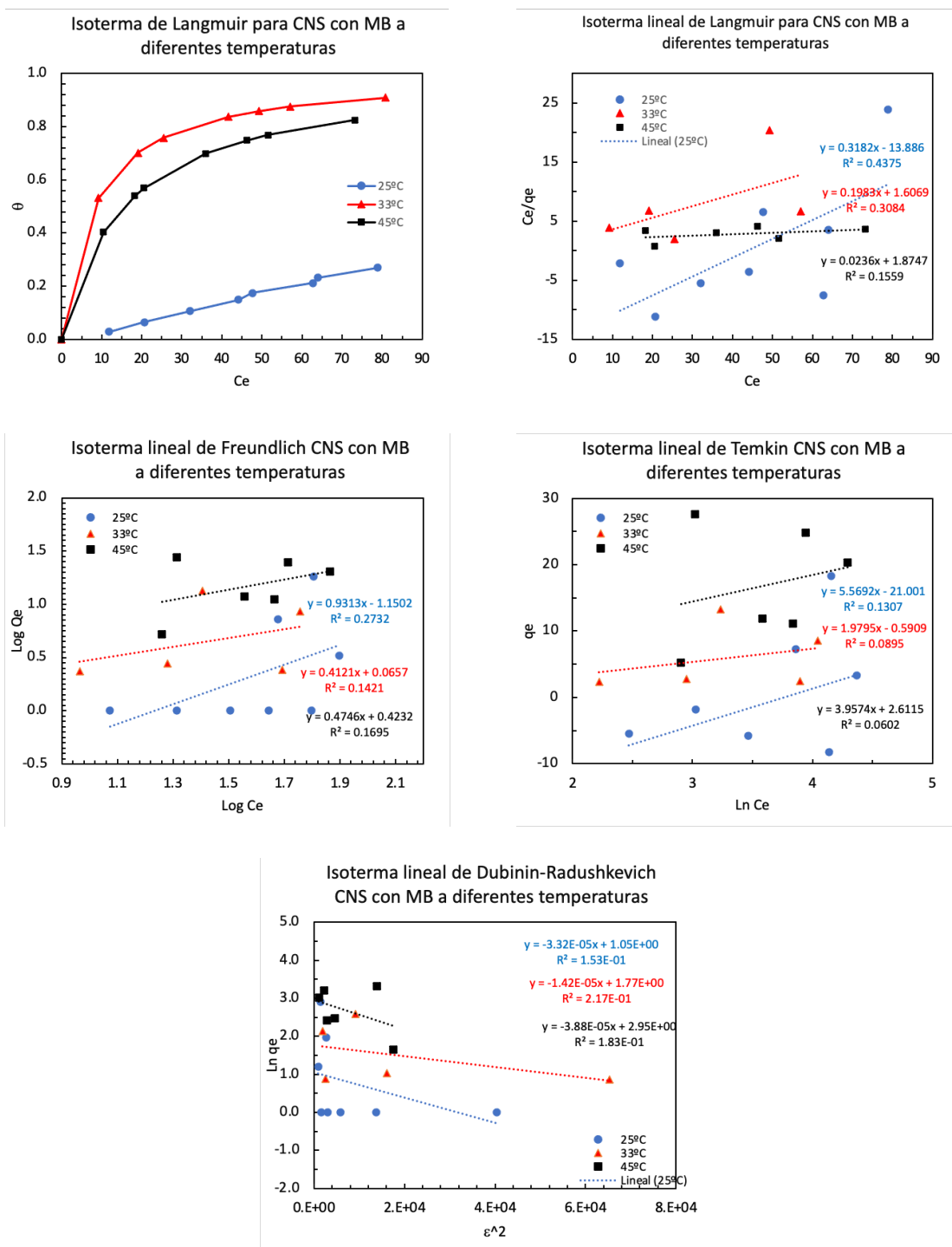


Figura 15. Diferentes modelos de isotermas de adsorción para CNS con MB a diferentes temperaturas.

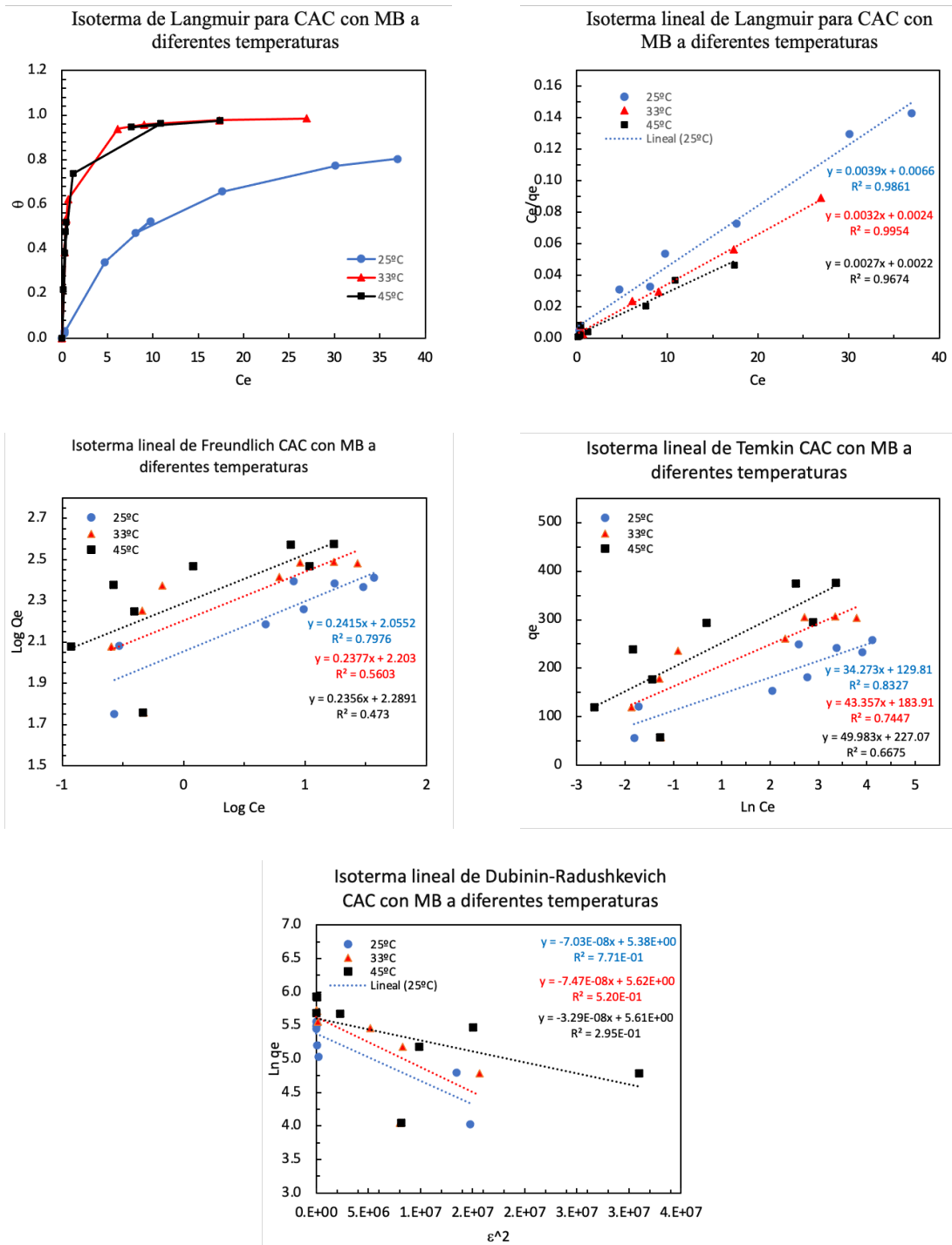


Figura 16. Diferentes modelos de isotermas de adsorción para CAC con MB a diferentes temperaturas.

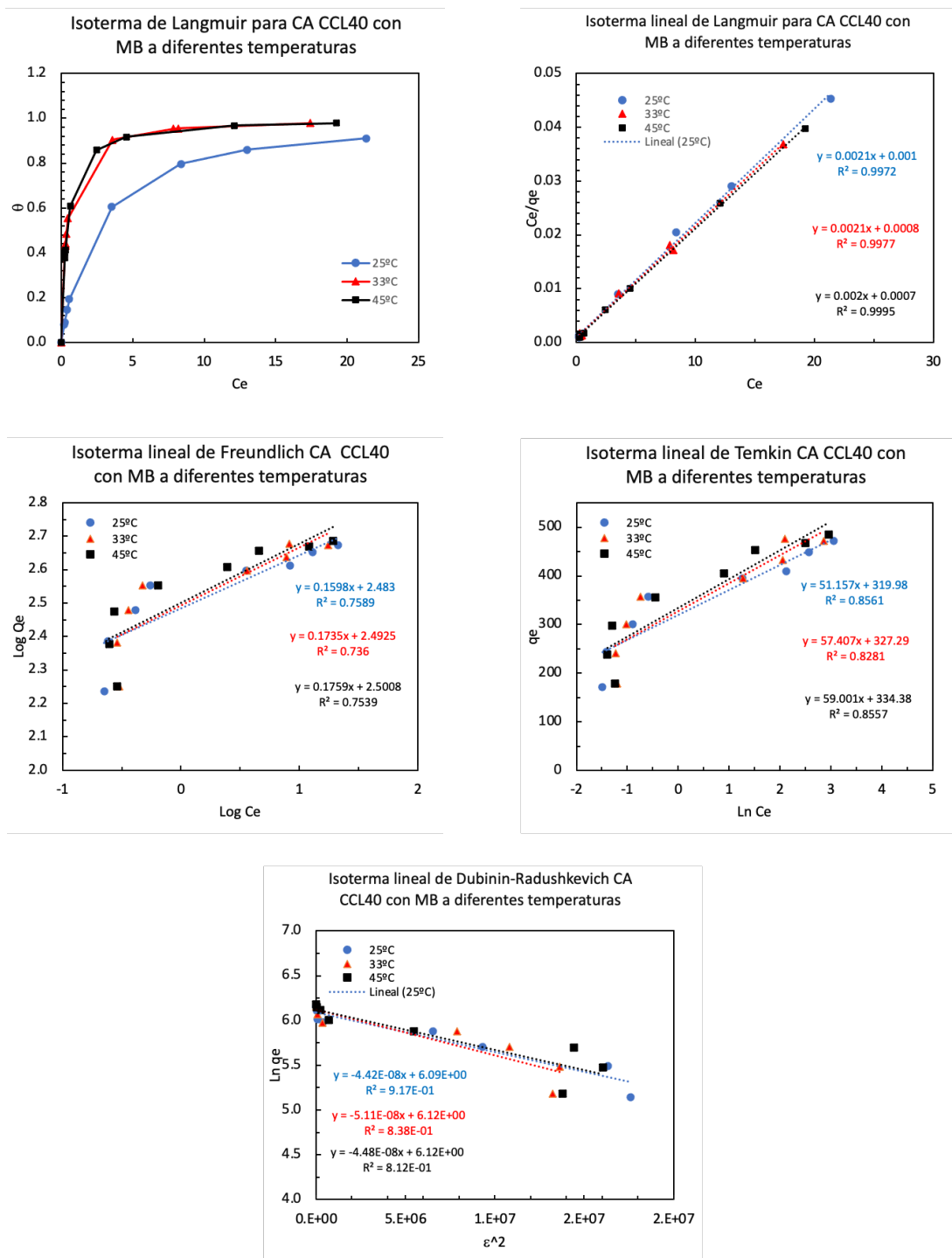


Figura 17. Diferentes modelos de isothermas de adsorción para CA CCL40 con MB a diferentes temperaturas.

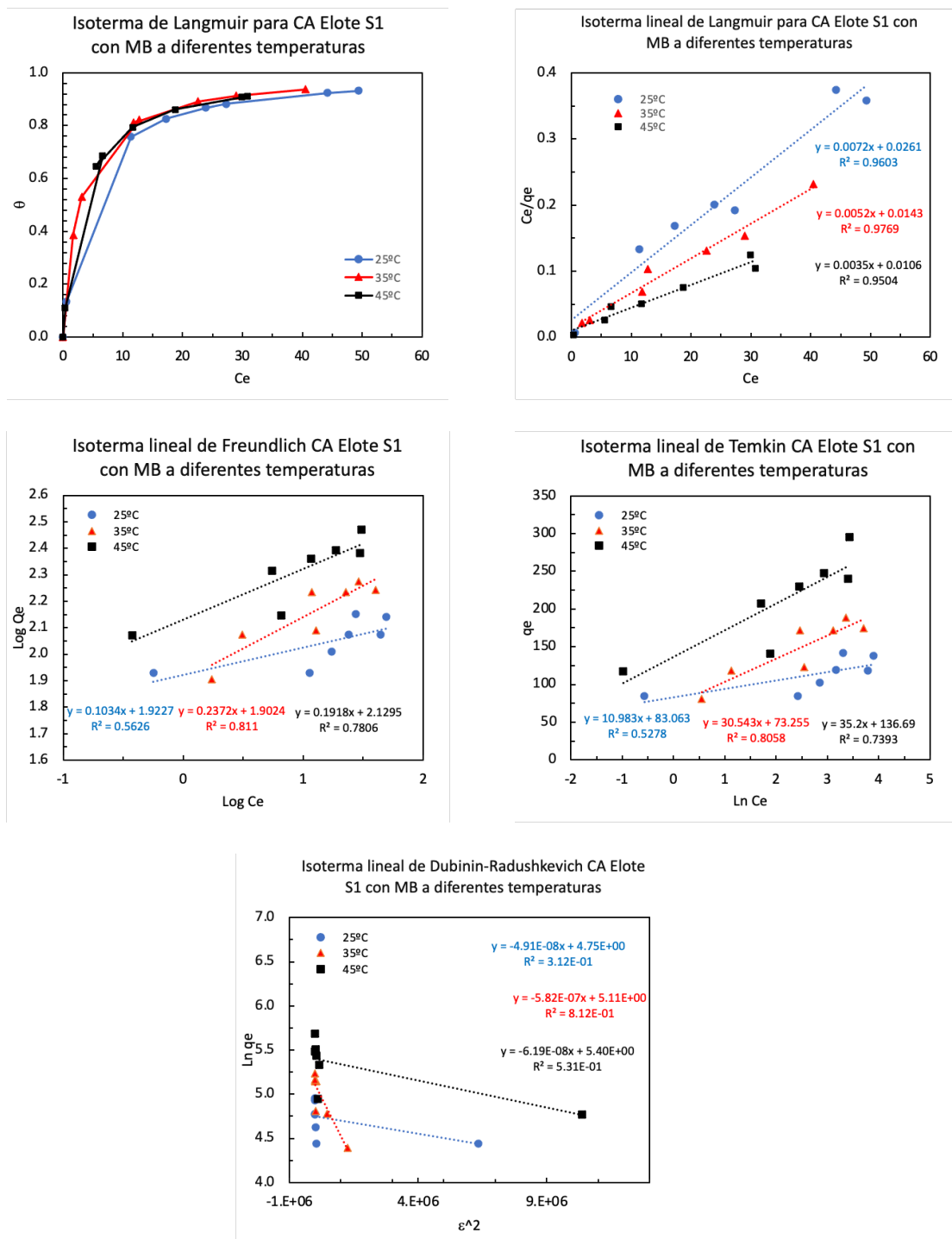


Figura 18. Diferentes modelos de isothermas de adsorción para CA Elote S1 con MB a diferentes temperaturas.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetro	CA-Cu			CNS		
		25°C	35°C	40°C	25°C	35°C	45°C
Isoterma de Langmuir	Q_m (mg/g)	317.460	246.305	267.380	3.145	5.051	22.472
	K_L (L/mg)	3.172	4.688	15.519	0.023	0.123	0.064
	R_L	1.05E-02	7.16E-03	2.18E-03	0.530	0.210	0.324
	R^2	0.997	0.998	0.992	0.438	0.308	0.418
Isoterma de Freundlich	K_F (mg/g)	189.060	160.251	189.104	0.071	1.163	2.650
	n	4.095	4.902	4.160	1.074	2.427	2.107
	R^2	0.674	0.463	0.573	0.273	0.142	0.170
Isoterma de Temkin	A_T (L/mg)	183.726	558.763	605.239	0.023	0.742	1.935
	b_T	59.788	89.360	81.515	444.870	1293.616	668.078
	B (J/mol)	41.439	28.656	32.434	5.569	1.980	3.957
	R^2	0.859	0.652	0.656	0.131	0.090	0.060
Isoterma de Dubinin-Radushkevich	q_s (mg/g)	298.867	252.144	223.632	2.858	5.871	19.106
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	3.15E-08	2.88E-08	1.40E-08	3.32E-05	1.42E-05	3.88E-05
	E (kJ/mol)	5.634	5.893	8.452	0.174	0.265	0.161
	R^2	0.815	0.579	0.609	0.153	0.217	0.183

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de adsorción para CA-Cu y CNS con MB. Fuente

propia.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetro	CAC			CCL40		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Isoterma de Langmuir	Q_m (mg/g)	256.410	312.500	357.143	471.70	478.47	490.20
	K_L (L/mg)	0.591	2.462	2.333	2.19	2.62	2.44
	R_L	0.053	0.013	0.014	8.06E-03	6.77E-03	7.26E-03
	R^2	0.986	0.995	0.967	0.9972	0.9977	0.9995
Isoterma de Freundlich	K_F (mg/g)	113.553	159.588	194.581	304.09	310.81	316.81
	n	4.141	4.207	4.244	6.26	5.76	5.69
	R^2	0.798	0.560	0.473	0.79	0.74	0.75

Isoterma de Temkin	A_T (L/mg)	44.147	69.530	93.967	520.54	299.23	289.27
	b_T	72.289	59.061	52.895	48.43	44.61	44.81
	B (J/mol)	34.273	43.357	49.983	51.16	57.41	59.00
	R^2	0.833	0.745	0.668	0.8561	0.8281	0.8557
Isoterma de Dubinin-Radushkevich	q_s (mg/g)	217.022	275.889	273.144	440.628	456.186	454.501
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	7.03E-08	7.47E-08	3.29E-08	4.42E-08	5.11E-08	4.48E-08
	E (kJ/mol)	3.772	3.659	5.513	4.757	4.424	4.725
	R^2	0.771	0.520	0.295	0.917	0.838	0.812

Tabla 3. Parámetros de las isothermas de adsorción para CAC y CCL40 con MB. Fuente propia.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetro	CA-Elote S1		
		25°C	35°C	45°C
Isoterma de Langmuir	Q_m (mg/g)	138.889	192.308	285.714
	K_L (L/mg)	0.276	0.364	0.330
	R_L	1.44E-01	6.23E-02	6.81E-02
	R^2	0.960	0.977	0.950
Isoterma de Freundlich	K_F (mg/g)	83.695	79.873	134.741
	n	9.671	4.216	5.214
	R^2	0.563	0.811	0.781
Isoterma de Temkin	A_T (L/mg)	1925.363	11.006	48.581
	b_T	225.582	83.295	75.109
	B (J/mol)	10.983	30.543	35.200
	R^2	0.528	0.806	0.739
Isoterma de Dubinin-Radushkevich	q_s (mg/g)	115.700	165.075	222.383
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	4.91E-08	5.28E-07	6.19E-08
	E (kJ/mol)	4.513	1.376	4.019
	R^2	0.312	0.812	0.531

Tabla 4. Parámetros de las isothermas de adsorción para CA Elote S1 con MB. Fuente propia.

Tomando en cuenta los valores obtenidos experimentalmente para cada adsorbente, es posible hacer un análisis de datos para cada uno de ellos. En general, el proceso de adsorción de todos los materiales se ajusta mejor al modelo de Langmuir, debido a que tiene el coeficiente de correlación más alto (R^2), lo cual concuerda con lo esperado, puesto que indica que la adsorción del MB ocurre en una superficie sólida (nanoadsorbente) formando una monocapa y además, sugiere que dicha superficie es relativamente homogénea en términos de afinidad por el MB. Sin embargo, es posible hacer un análisis más exhaustivo, dependiendo de cada modelo de isoterma. A continuación se presentan los datos más relevantes de cada material dependiendo del modelo de isoterma.

Iniciando con el CA-Cu. De acuerdo con la isoterma lineal de Langmuir, este material demuestra una capacidad máxima de adsorción que disminuye con el aumento de la temperatura, indicando que el proceso es exotérmico, esto no suele ser común en este tipo de materiales, sin embargo, se podría deber a una descomposición dentro del material causada por las altas temperaturas que cause una disminución en la capacidad de adsorción (como el colapso de los poros dentro del material). Por otro lado, los valores de R_L son menores que 1 para todas las temperaturas, lo que sugiere una adsorción favorable en todas las condiciones, sin embargo, se aproximan bastante a 0, esto podría indicar que el proceso es irreversible. En el caso de la isoterma lineal de Freundlich, aunque el modelo no se ajusta del todo bien a los datos, se puede observar que el parámetro “n” ronda los 4, esto quiere decir que la adsorción es moderadamente favorable. En el caso de la isoterma de Temkin, es posible observar que los valores de b_T aumentan con la temperatura indicando una menor uniformidad en la superficie del adsorbente a temperaturas más altas, esto puede deberse a una distribución más heterogénea de los sitios de adsorción, lo cual podría corroborar que el material se

descompone a temperaturas más altas. Y por último, en la isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) es importante observar que concuerda con la isoterma de Langmuir pues los valores de K_{ad} disminuyen con el aumento de la temperatura, por lo que la energía de adsorción en la superficie del CA-Cu es menor a temperaturas más altas, indicando una menor adsorción.

En el caso de las nanoesferas, para la isoterma de Langmuir se observa un aumento en la capacidad máxima de adsorción directamente proporcional al aumento en la temperatura, lo cual indica, naturalmente que el proceso es endotérmico, como era de esperarse. Del mismo modo, los valores de K_L aumentan al aumentar la temperatura, indicando una mayor afinidad del MB por las CNS a mayores temperaturas. Además, el valor de $0 < R_L < 1$, por lo que el proceso es favorable. En el caso de la isoterma de Freundlich se observan valores de entre 1 y 2, lo cual indica que el proceso es ligeramente favorable. Los otros dos modelos no pueden ser evaluados correctamente debido a que hay poca correlación entre los datos. Es importante mencionar que debido a la baja capacidad de adsorción del material, los valores encontrados para este material son poco confiables y poseen valores muy bajos en el factor de correlación, incluso en la isoterma de Langmuir que es la que más alto valor tiene.

El carbón activado comercial presenta mayor capacidad de adsorción a mayores temperaturas en el modelo de Langmuir, indicando la naturaleza endotérmica de la adsorción. Además, el valor de R_L está entre 0 y 1 y la isoterma de Freundlich presenta una $n \approx 4$, corroborando que el proceso es favorable. Además, el parámetro n se mantiene relativamente constante en todas las temperaturas, lo que sugiere una intensidad de adsorción consistente sin importar la temperatura. Para la isoterma de Temkin, se puede ver que la constante relacionada con la energía de adsorción (A_T) aumenta con la temperatura, lo que sugiere una

interacción más fuerte entre el adsorbato y el adsorbente a temperaturas más altas, la cobertura superficial (b_T) disminuye con la temperatura, lo que podría indicar una distribución menos uniforme de los sitios de adsorción a temperaturas más altas. La isoterma de D-R muestra que la energía de adsorción promedio (E) aumenta a 45°C , lo que sugiere una adsorción más fuerte a temperaturas más altas.

Para el CA CCL40, es posible observar un comportamiento similar al del carbón activado comercial, sin embargo, hay una mayor capacidad máxima de adsorción, indicando que el material tiene mucha mayor área superficial. En el modelo de Langmuir se observa un comportamiento endotérmico, además el factor R_L es menor que 1, por lo que es favorable, sin embargo, se acerca demasiado a 0, esto podría indicar que el proceso es irreversible. En el modelo de Freundlich se observa que una mayor adsorción a mayores temperaturas y se observan valores de n entre 5 y 6, indicando que el proceso es favorable. En el caso del modelo de Temkin, se puede ver que A_T disminuye drásticamente con la temperatura, lo que podría indicar que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es menos fuerte a temperaturas más altas, lo cual concuerda con los valores de b_T que disminuyen ligeramente con la temperatura, lo que sugiere una distribución menos uniforme de los sitios de adsorción a temperaturas más altas. En el caso del modelo D-R se observan valores de E similares que sugieren una adsorción relativamente constante en términos de energía promedio.

Finalmente, en el caso del CA Elote S1, se observa el mismo comportamiento que para el CAC y CCL40, los valores de capacidad máxima de adsorción aumentan con la temperatura. El valor de R_L , al igual que en el CCL40 indican una adsorción favorable, pero podría ser irreversible debido a su valor cercano a 0. En la isoterma de Freundlich se observa que efectivamente el proceso es favorable, con valores de n de entre 4 y 9. La isoterma de

Temkin tiene valores poco lineales, por lo que es difícil analizarla. Y en el modelo de D-R tampoco se observa una correlación entre los valores, sin embargo, es posible observar que los valores de E no varían mucho, por lo que la energía promedio es relativamente constante en todas las condiciones.

En el caso del CA Elote S2, como ya se comentó, se obtuvo muy poco material, por lo que no fue posible realizar una isoterma completa. Sin embargo, se pudo realizar una comparación entre el CAC, CCL40 y este material para poder observar su comportamiento en condiciones similares a los materiales ya caracterizados. Para realizar esto, se tomaron 3 muestras de azul de metileno a 120 ppm a las cuales se les agregaron 10 mg de cada material y se dejaron en condiciones de agitación y temperatura constante por 24 horas. Obteniendo los siguientes resultados presentados en las figuras 19-21.

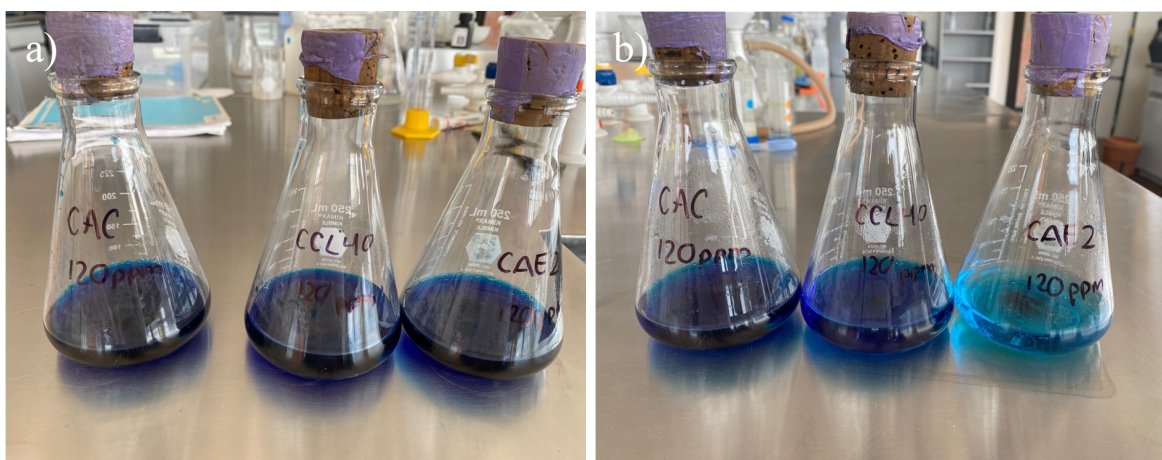


Figura 19. Soluciones de MB a 120 ppm con (de izquierda a derecha) CAC, CCL40 y CA Elote S2. A) antes de la adsorción y b) después de 24 horas de adsorción. Fuente propia.

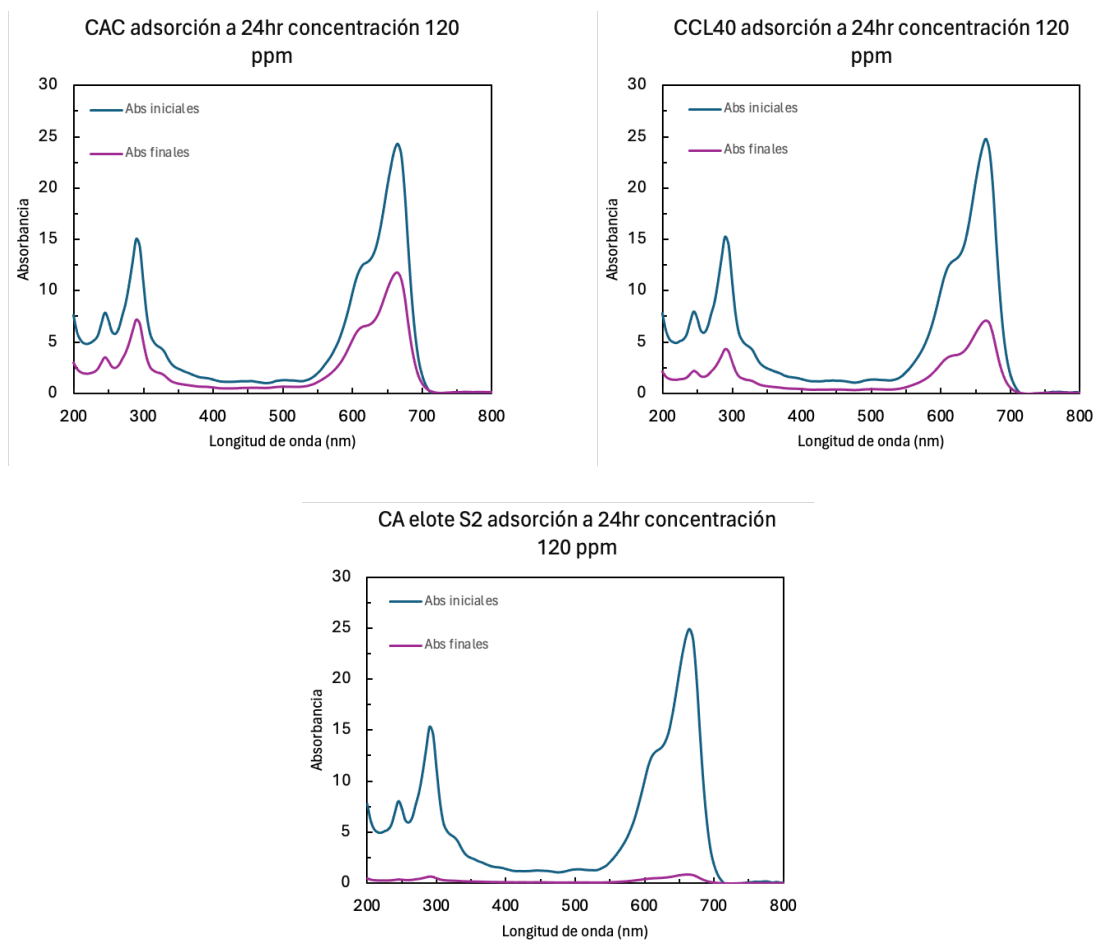


Figura 20. Espectros UV-Vis iniciales y finales de la adsorción de MB en a) CAC, b) CCL40 y c) CA Elote S2. Fuente propia.

En la figura 20, se observa claramente que la absorbancia del CA Elote S2 es la que mayor disminución tuvo, debido a su gran área superficial y afinidad por el MB. Es posible observar esto en el pico de mayor absorbancia del MB que es en 665 nm, en donde se puede ver que el CAC tuvo la menor adsorción, seguido del CCL40 y finalmente el CA Elote S2.

Además, es posible calcular la capacidad de adsorción al equilibrio q_e (mg/g) y el porcentaje de remoción utilizando las ecuaciones 43 y 44 respectivamente (Abechi et al., 2011).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (43)$$

$$\% \text{remoción} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (44)$$

Donde V es el volumen de la solución (L), C₀ y C_e son la concentración inicial y al equilibrio respectivamente (mg/L) y m es la masa del adsorbente (g). Obteniendo los valores presentados en la tabla 5.

Muestra	Abs inicial	Abs final	[MB] ₀ ppm	[MB] _e ppm	q _e (mg/g)	%Removal
CAC	24.295	11.789	120.000	58.229	305.768	51.476
CCL40	24.767	7.097	120.000	34.385	423.795	71.346
CA Elote S2	24.871	0.869	120.000	4.194	573.240	96.505

Tabla 5. Valores experimentales obtenidos de la adsorción de MB a 120 ppm en CAC,

CCL40 y CA Elote S2. Fuente propia.

Con los valores de la tabla 5 es posible generar los gráficos presentados en la figura 21, en donde se observa más claro los resultados obtenidos. Todos los datos presentados anteriormente indican que la capacidad de adsorción del CA Elote S2 es superior incluso que la del CCL40, sugiriendo que el MB tiene una gran afinidad por el CA Elote S2, además de que tiene una gran área superficial, superior a todos los materiales ya presentados.

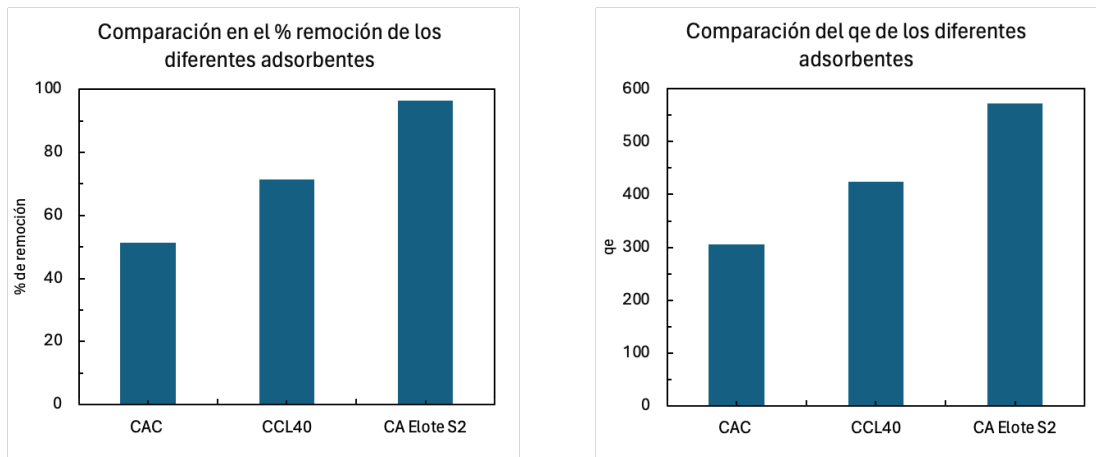
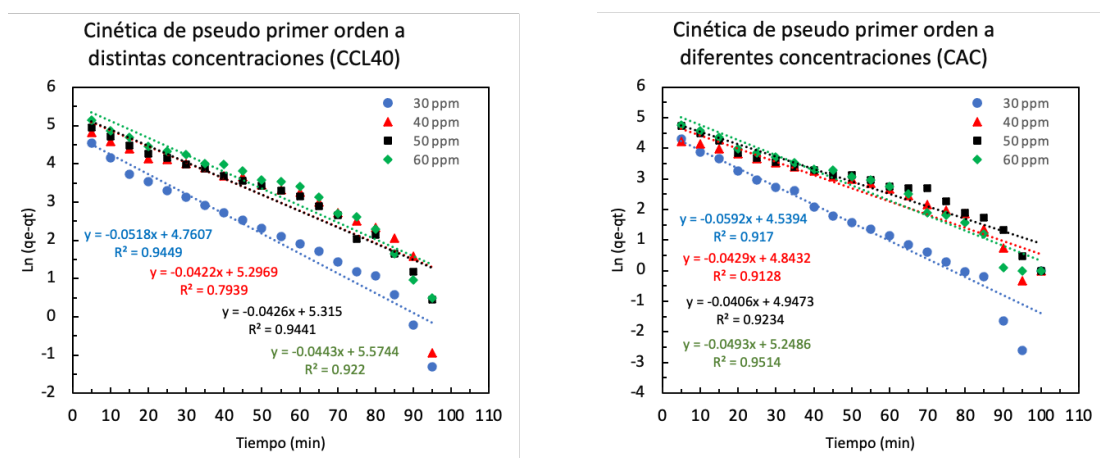


Figura 21. Comparación entre los materiales CAC, CCL40 y CA Elote S2, en función del porcentaje de remoción y de la capacidad de adsorción al equilibrio. Fuente propia.

8.4 Análisis de resultados de las cinéticas de adsorción

Para poder analizar el mecanismo de adsorción de los diferentes materiales, se sometieron los datos experimentales a diferentes tipos de modelos cinéticos. Utilizando la forma lineal de la ecuación de pseudo-primer orden (ec. 30), se pueden graficar los valores experimentales obtenidos en cada una de las cinéticas para determinar la constante de velocidad de pseudo-primer orden y la cantidad máxima de MB adsorbida al equilibrio, obteniendo las gráficas presentadas en la figura 22 y 23.



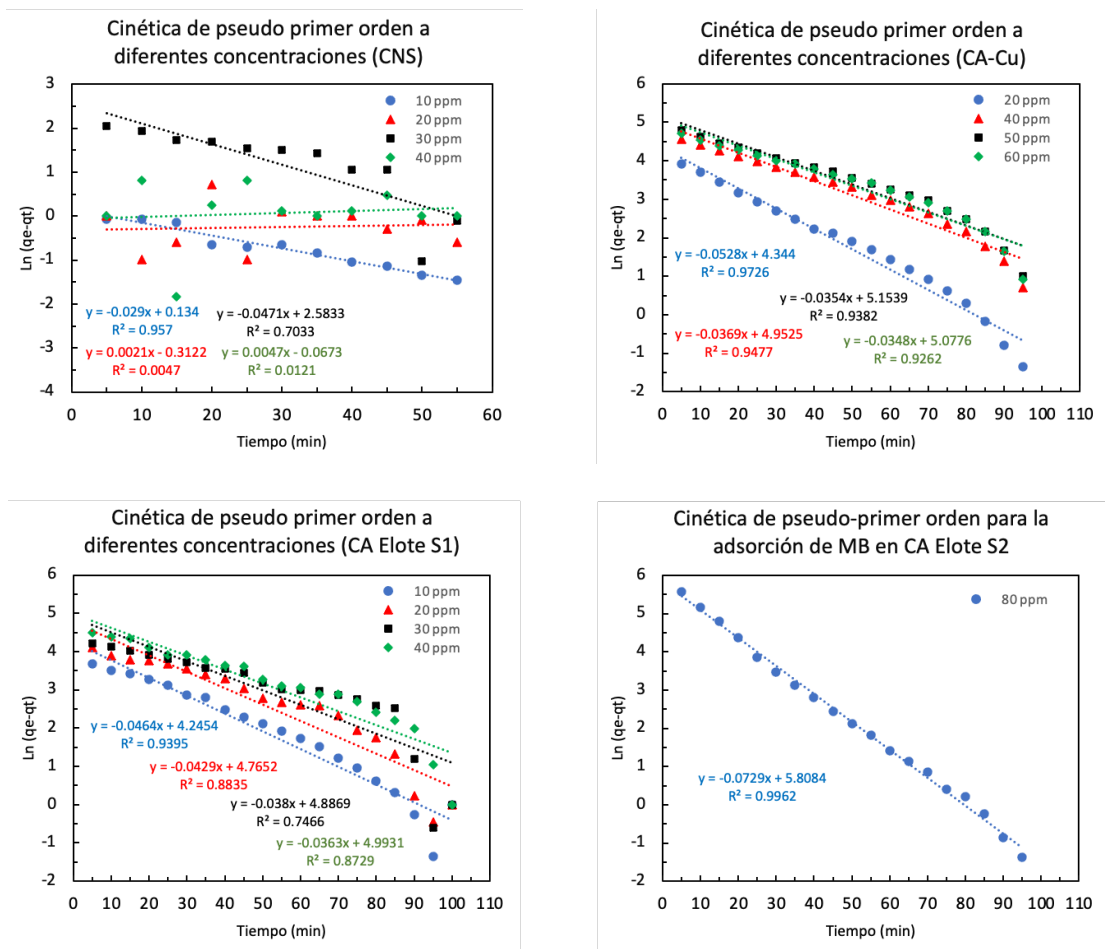


Figura 22. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de pseudo-primer orden para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas concentraciones. Fuente propia.

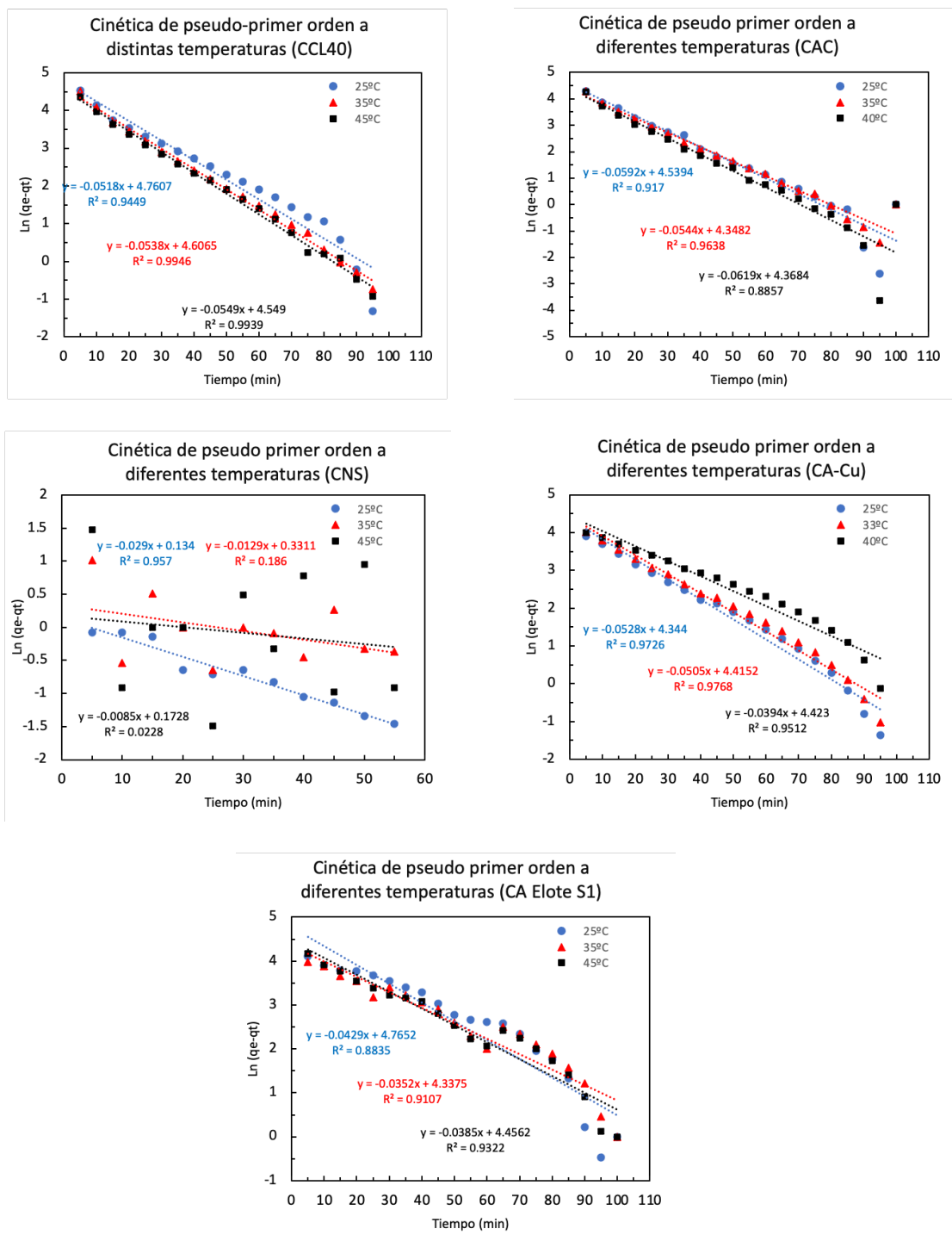
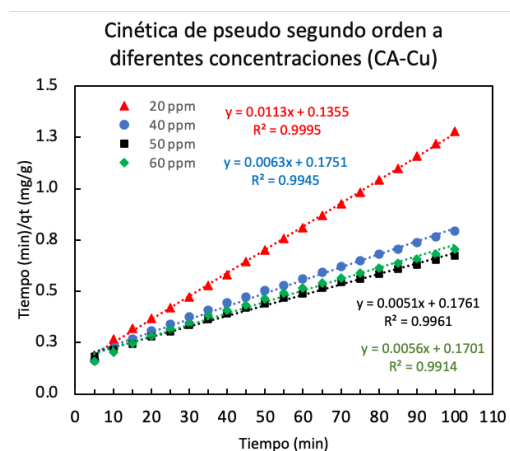
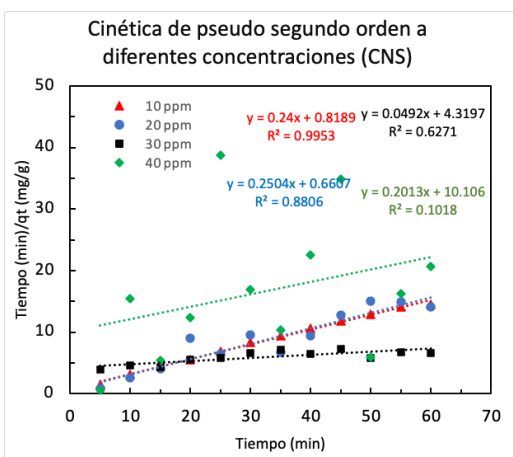
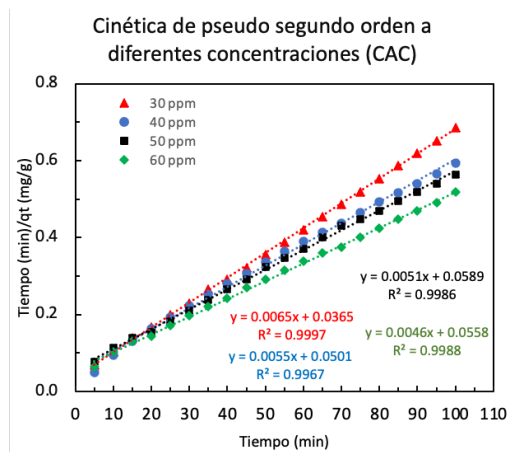
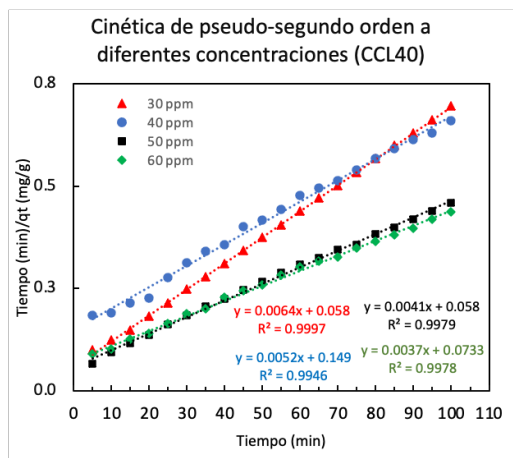


Figura 23. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de pseudo-primer orden para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas temperaturas. Fuente propia.

De forma similar, es posible obtener los parámetros de pseudo-segundo orden mediante las gráficas obtenidas de la ecuación lineal (ec. 32), presentadas en la figura 24 y 25.



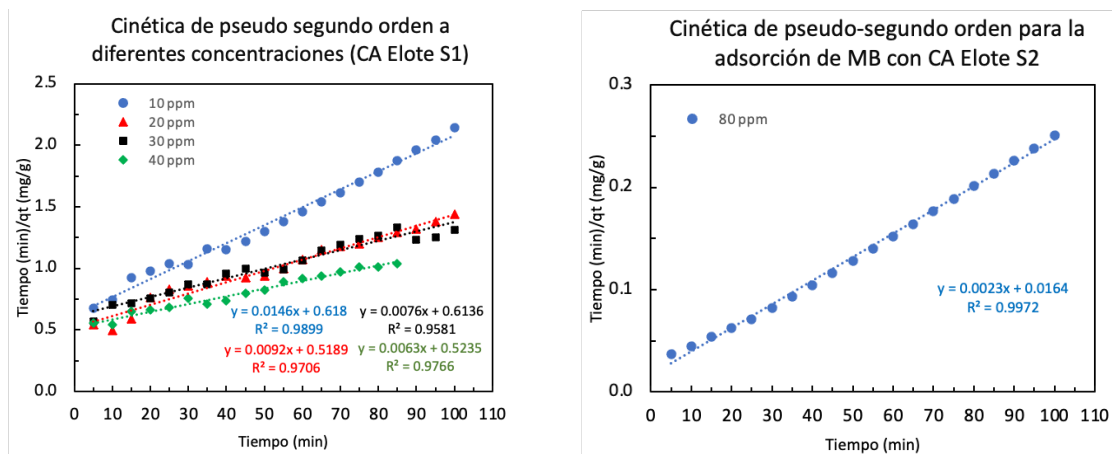
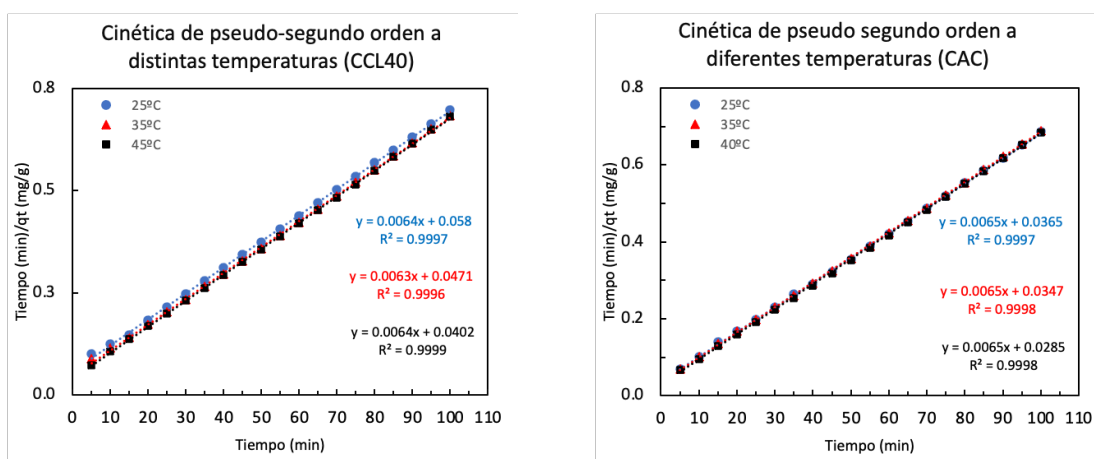


Figura 24. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas concentraciones. Fuente propia.



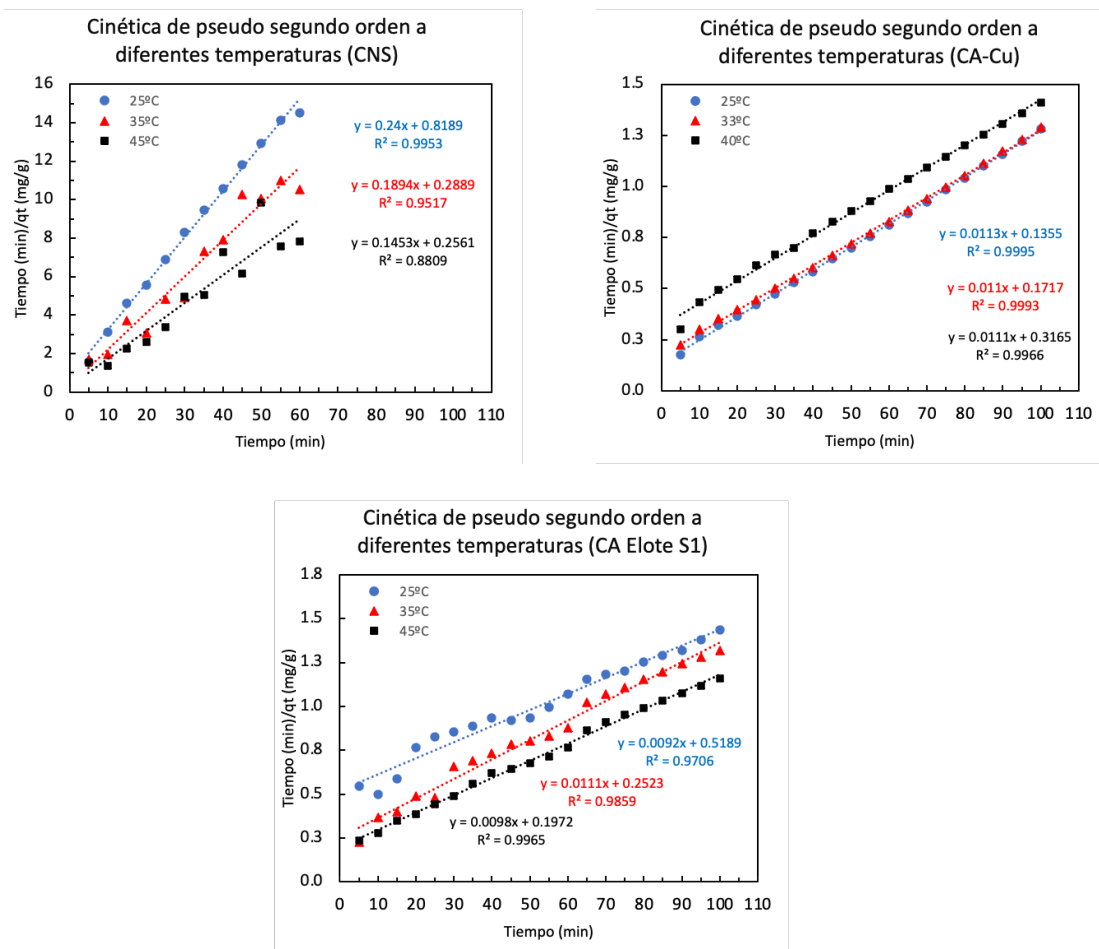


Figura 25. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas temperaturas. Fuente propia.

También se obtuvieron las constantes de la cinética de Elovich, haciendo uso de la ecuación lineal (ec. 34), dando como resultado las gráficas presentadas en la figura 26 y 27.

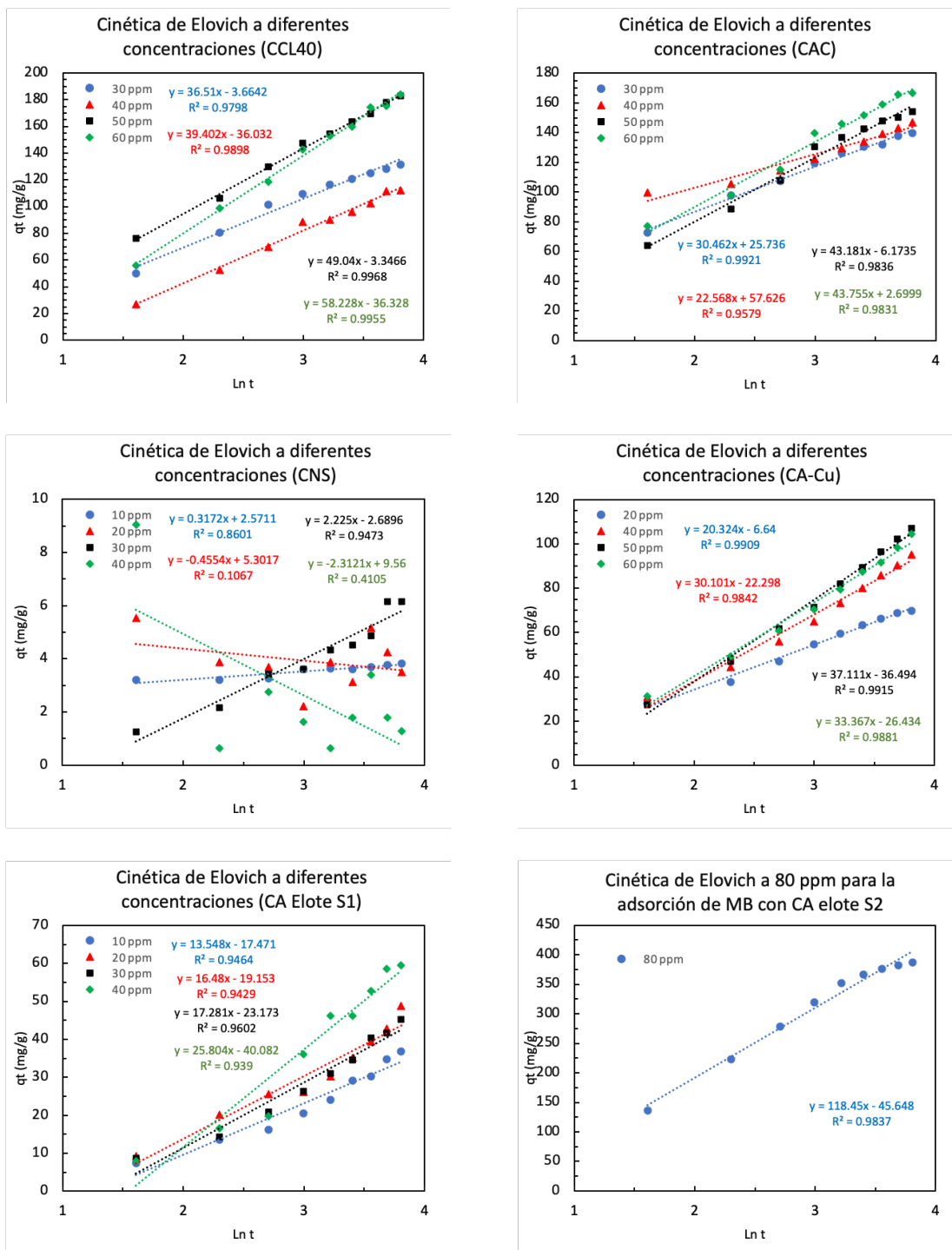


Figura 26. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de Elovich para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas concentraciones. Fuente propia.

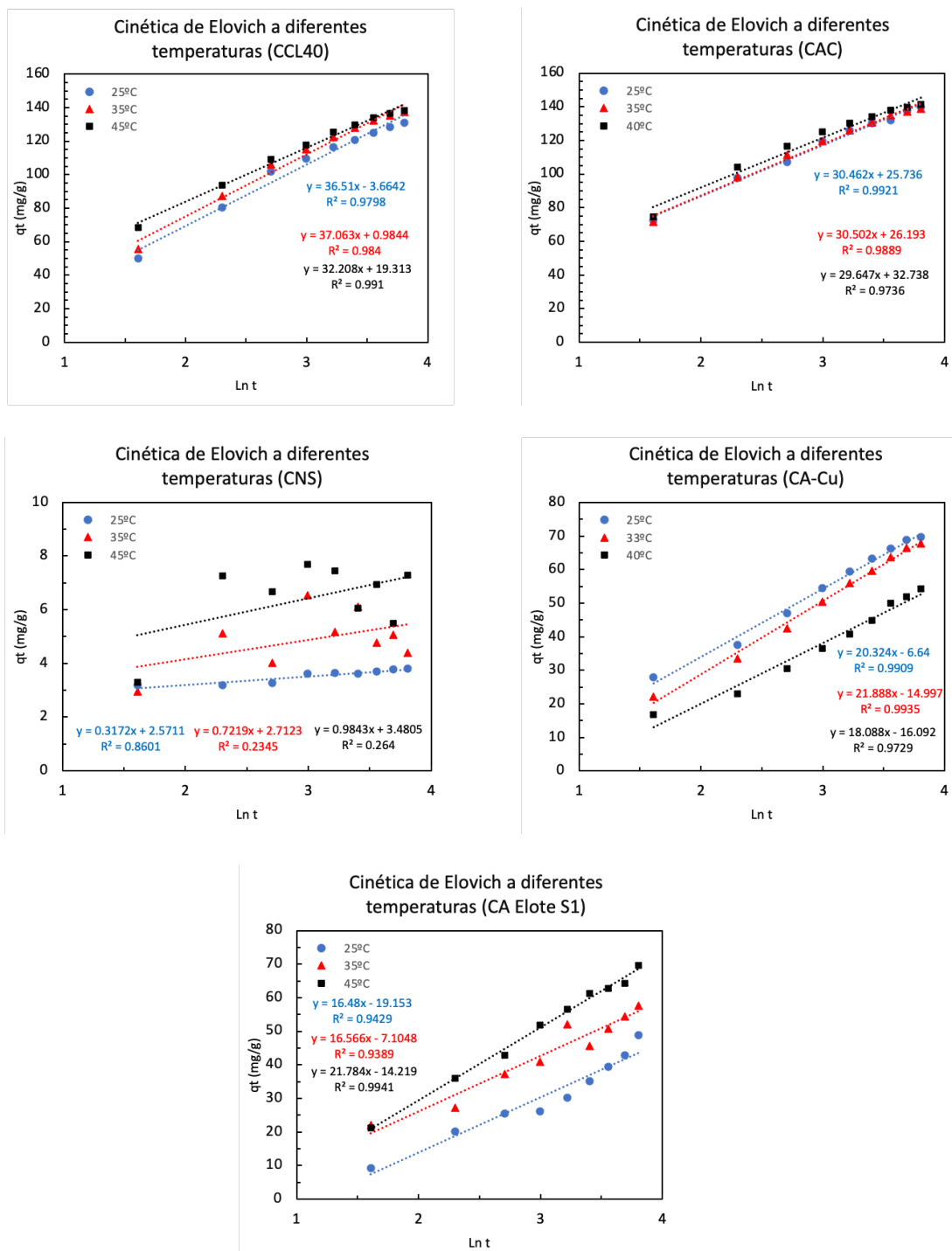
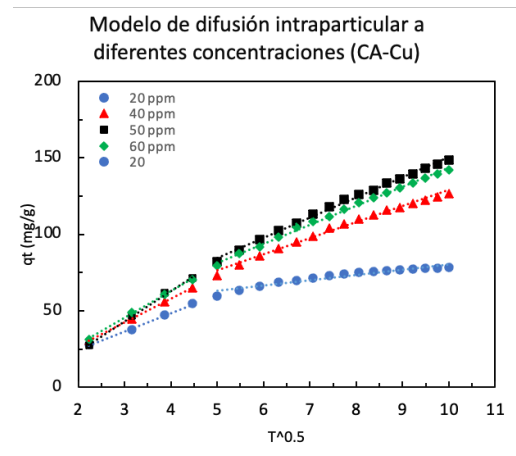
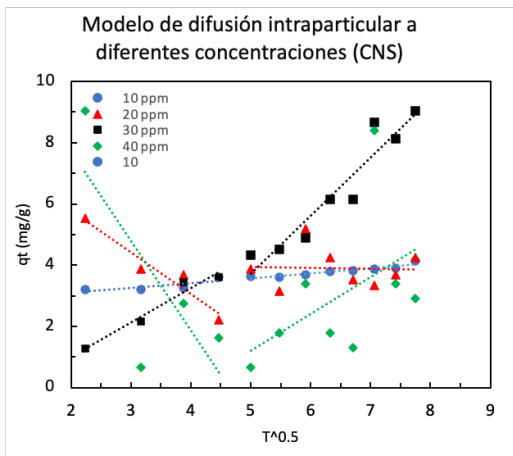
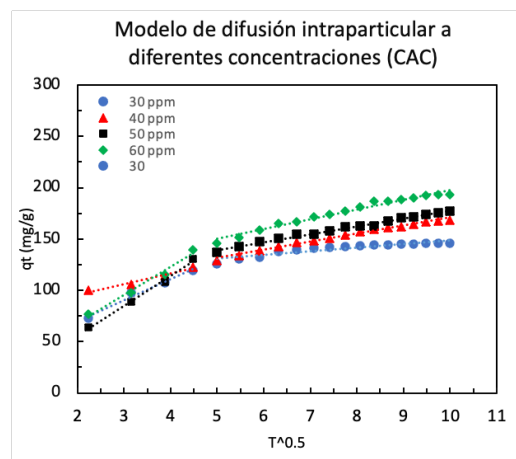
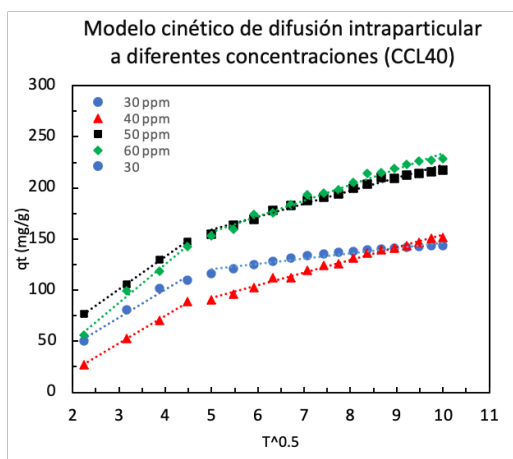


Figura 27. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de Elovich para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas temperaturas. Fuente propia.

Finalmente, para evaluar la rapidez de la difusión en las muestras, se ajustaron los datos al modelo cinético de difusión intraparticular, utilizando la ecuación simplificada (ec. 36) y evaluando el sistema en dos etapas (pendientes) distintas, la más rápida que es la de la adsorción y la etapa lenta, que es la de la difusión. Y se obtuvieron las gráficas expuestas en la figura 28 y 29.



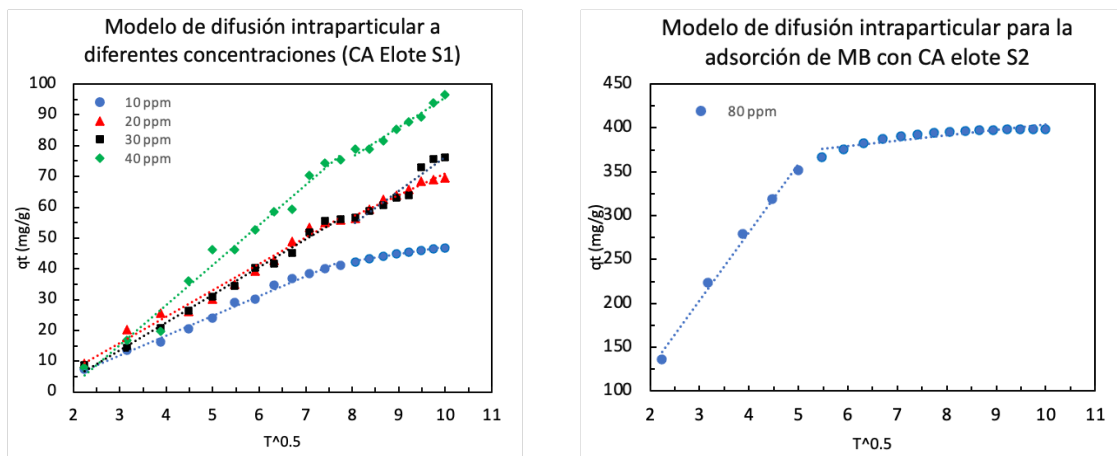
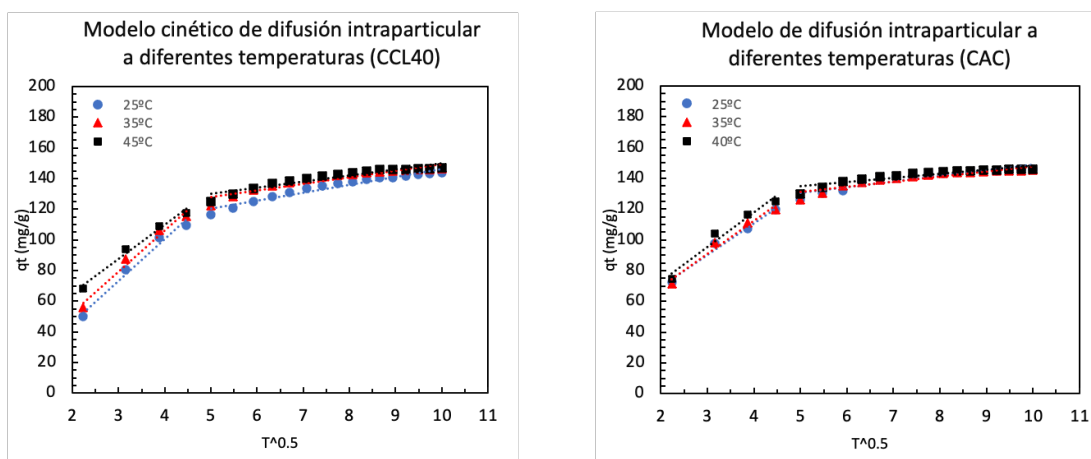


Figura 28. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de difusión intraparticular para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas concentraciones. Fuente propia.



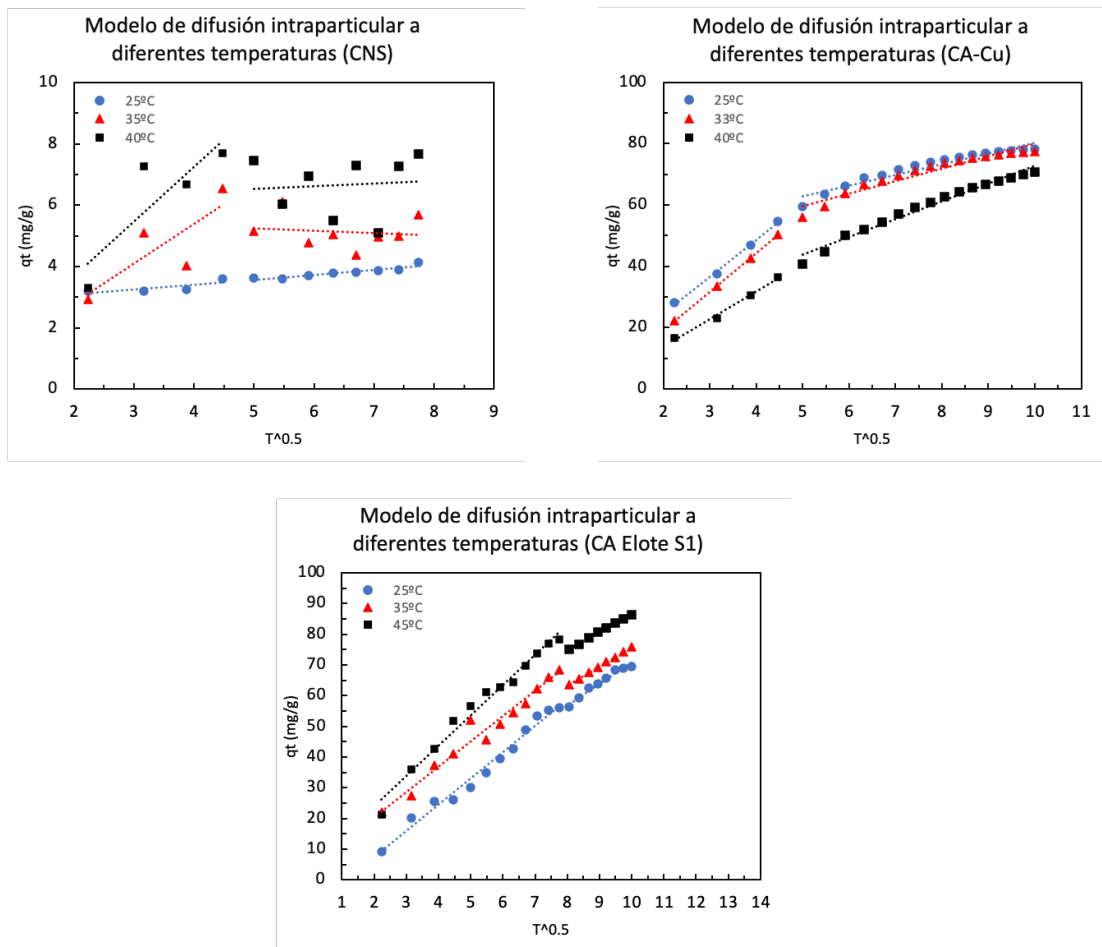


Figura 29. Gráficas obtenidas a partir de los datos experimentales, ajustadas al modelo cinético de difusión intraparticular para la adsorción de MB con el nanoadsorbente a distintas temperaturas. Fuente propia.

A partir de las gráficas presentadas y utilizando las ecuaciones de los diferentes modelos cinéticos presentados en la sección 5.5, es posible determinar las diferentes constantes cinéticas para cada nanoadsorbente. A continuación se presentan los resultados obtenidos (Tabla 6 y tabla 7).

Muestra	C_0 (mg/L)	T (K)	Pseudo-primero orden			Pseudo-Segundo orden		
			k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
CA CCL40	30	298.15	0.0518	116.828	0.9449	6.97E-04	157.233	0.9997
	40	298.15	0.0422	199.717	0.7939	1.83E-04	191.571	0.9946
	50	298.15	0.0426	203.365	0.9441	2.95E-04	246.305	0.9979
	60	298.15	0.0433	263.591	0.922	1.84E-04	272.480	0.9978
	30	308.15	0.0538	100.133	0.9946	8.45E-04	158.479	0.9996
	30	318.15	0.0549	94.538	0.9939	1.02E-03	156.250	0.9999
CAC	30	298.15	0.0592	93.635	0.917	1.14E-03	155.039	0.9997
	40	298.15	0.0429	126.875	0.9128	6.10E-04	180.832	0.9967
	50	298.15	0.0406	140.794	0.9234	4.49E-04	194.553	0.9986
	60	298.15	0.0493	190.300	0.9514	3.83E-04	216.450	0.9988
	30	308.15	0.0544	77.339	0.9638	1.22E-03	153.846	0.9998
	30	313.15	0.0619	78.917	0.8857	1.49E-03	153.374	0.9998
CNS	10	298.15	0.029	1.143	0.957	7.03E-02	4.167	0.9953
	20	298.15	-0.0021	0.732	0.0047	9.49E-02	3.994	0.8806
	30	298.15	0.0471	13.241	0.7033	5.60E-04	20.325	0.6271
	40	298.15	-0.0047	0.935	0.0121	4.01E-03	4.968	0.1018
	10	308.15	0.0129	1.392	0.186	1.24E-01	5.280	0.9517
	10	318.15	0.0085	1.189	0.0228	8.24E-02	6.882	0.8809
CA-Cu	20	298.15	0.0528	77.015	0.9726	9.42E-04	88.496	0.9995
	40	298.15	0.0369	141.528	0.9477	2.27E-04	158.730	0.9945
	50	298.15	0.0354	173.105	0.9382	1.48E-04	196.078	0.9961
	60	298.15	0.0348	160.389	0.9262	1.84E-04	178.571	0.9914
	20	306.15	0.0505	82.698	0.9768	7.05E-04	90.909	0.9993
	20	313.15	0.0394	83.346	0.9512	3.89E-04	90.090	0.9966
CA Elote S1	10	298.15	0.0464	69.784	0.9395	3.45E-04	68.493	0.9899
	20	298.15	0.0429	117.355	0.8835	1.63E-04	108.696	0.9706
	30	298.15	0.038	132.542	0.7466	9.41E-05	131.579	0.9581
	40	298.15	0.0363	147.393	0.8729	7.58E-05	158.730	0.9766
	20	308.15	0.0352	76.516	0.9107	4.88E-04	90.090	0.9859
	20	318.15	0.0385	86.159	0.9322	4.87E-04	102.041	0.9965
CA Elote S2	80	298.15	0.0729	333.086	0.9962	3.23E-04	434.783	0.9972

Tabla 6. Valores de las constantes experimentales para la cinética de pseudo-primero y

pseudo-segundo orden. Fuente propia.

Muestra	C ₀ (mg/L)	T (K)	Cinética de Elovich			Modelo de difusión intraparticular			
			α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g/mg)	R ²	k' ₁	R ²	k' ₂	R ²
CA CCL40	30	298.15	33.024	2.74E-02	0.9798	27.307	0.9765	5.190	0.9429
	40	298.15	15.790	2.54E-02	0.9898	27.147	0.9985	12.382	0.9916
	50	298.15	45.805	2.04E-02	0.9968	31.920	0.9995	12.633	0.9829
	60	298.15	31.202	1.72E-02	0.9955	37.853	0.9903	15.539	0.9846
	30	308.15	38.061	2.70E-02	0.9840	27.014	0.9766	4.243	0.8883
	30	318.15	58.665	3.10E-02	0.9910	22.330	0.9837	3.955	0.8956
CAC	30	298.15	70.905	3.28E-02	0.9921	20.525	0.9817	3.570	0.8548
	40	298.15	290.026	4.43E-02	0.9579	10.135	0.9707	7.809	0.9891
	50	298.15	37.429	2.32E-02	0.9836	29.346	0.9935	7.067	0.9893
	60	298.15	46.540	2.29E-02	0.9831	27.266	0.9785	9.605	0.9734
	30	308.15	71.990	3.28E-02	0.9889	21.464	0.9752	3.337	0.8589
	30	313.15	89.445	3.37E-02	0.9736	22.482	0.9634	2.697	0.8366
CNS	10	298.15	1050.886	3.15E+00	0.8601	0.161	0.6260	0.164	0.8666
	20	298.15	-4.00E-06	-2.20E+00	0.1067	-1.367	0.9347	-0.025	0.0013
	30	298.15	0.664	4.49E-01	0.9473	1.128	0.9584	1.886	0.9015
	40	298.15	-0.037	-4.33E-01	0.4105	-2.936	0.5563	1.204	0.2273
	10	308.15	30.917	1.39E+00	0.2345	1.303	0.6615	-0.770	0.0191
	10	318.15	33.791	1.02E+00	0.2640	1.775	0.7318	0.085	0.0069
CA-Cu	20	298.15	14.660	4.92E-02	0.9909	11.938	0.9963	3.471	0.9304
	40	298.15	14.351	3.32E-02	0.9842	15.377	0.9998	10.481	0.9912
	50	298.15	13.881	2.69E-02	0.9915	19.891	0.9971	13.173	0.9959
	60	298.15	15.110	3.00E-02	0.9881	17.527	0.9974	12.400	0.9973
	20	306.15	11.032	4.57E-02	0.9935	12.632	0.9996	4.055	0.9315
	20	313.15	7.431	5.53E-02	0.9729	8.924	0.9899	5.799	0.9787
CA Elote S1	10	298.15	3.731	7.38E-02	0.9464	6.425	0.9923	2.295	0.9792
	20	298.15	5.155	6.07E-02	0.9429	8.547	0.9814	6.965	0.9681
	30	298.15	4.521	5.79E-02	0.9602	9.009	0.9920	11.108	0.9267
	40	298.15	5.459	3.88E-02	0.9390	12.967	0.9809	9.604	0.9696
	20	308.15	10.788	6.04E-02	0.9389	8.253	0.9666	6.287	0.9994
	20	318.15	11.341	4.59E-02	0.9941	9.881	0.9798	5.891	0.9974
CA Elote S2	80	298.15	80.569	8.44E-03	0.9837	88.818	0.9926	6.029	0.8084

Tabla 7. Valores de las constantes experimentales para la cinética de Elovich y de difusión

intraparticular. Fuente propia.

Con estas tablas es posible observar que todos los materiales siguen una cinética de pseudo-segundo orden debido a que el factor de correlación es mayor en todas las condiciones. Esto indica que la velocidad del proceso de adsorción está influenciada por la concentración del MB en el sistema y que es proporcional al cuadrado de la cantidad de sitios activos disponibles en el adsorbente, esto quiere decir que, la adsorción también depende de la concentración de los sitios activos disponibles en el adsorbente. También, el hecho de que siga una cinética de pseudo-segundo orden podría ser indicativo de que el proceso es una quimisorción. Ahora bien, es posible, mediante una extrapolación de las gráficas presentadas en la figura 13, encontrar el valor de la capacidad de adsorción al equilibrio experimental, estos valores se presentan en la tabla 8 y se puede observar que para la mayoría de los materiales, la $q_{e,exp}$ concuerda con la q_e obtenida mediante la cinética de pseudo-segundo orden, esto comprueba que el modelo se ajusta correctamente con los valores experimentales. Para los materiales que no concuerda del todo bien, es posible que se deba a que el sistema no alcanzó el equilibrio y por lo tanto no se puede calcular de manera correcta la $q_{e,exp}$. O, en el caso de las nanoesferas, es posible que se deba a la baja área superficial del material.

Muestra	C_0 (mg/L)	T (K)	$q_{e, exp}$ (mg/g)
CA CCL40	30	298.15	145.0
	40	298.15	150.0
	50	298.15	220.0
	60	298.15	240.0
	30	308.15	145.0
	30	318.15	143.0
CAC	30	298.15	130.0
	40	298.15	150.0
	50	298.15	175.0
	60	298.15	200.0

	30	308.15	140.0
	30	313.15	141.0
CNS	10	298.15	4.2
	20	298.15	4.0
	30	298.15	9.0
	40	298.15	5.1
	10	308.15	6.2
	10	318.15	8.0
CA-Cu	20	298.15	70.0
	40	298.15	121.0
	50	298.15	145.0
	60	298.15	160.0
	20	306.15	140.0
	20	313.15	138.0
CA Elote S1	10	298.15	40.0
	20	298.15	64.0
	30	298.15	72.0
	40	298.15	110.0
	20	308.15	80.0
	20	318.15	90.0
CA Elote S2	80	298.15	410.0

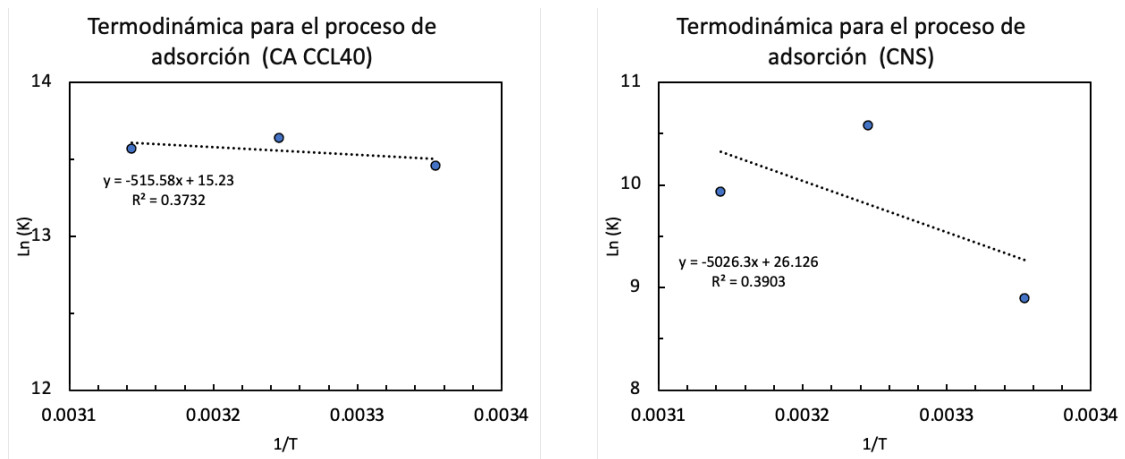
Tabla 8. Valores de la capacidad de adsorción al equilibrio experimental. Fuente propia.

Por otro lado, para poder entender el mecanismo y los pasos que controlan la velocidad de adsorción, los resultados experimentales de las cinéticas se ajustaron al modelo de difusión intraparticular de Weber. Es posible observar en las gráficas de las figuras 28 y 29 que se puede dividir en dos secciones rectas para diferentes concentraciones iniciales de material. En la primera pendiente, la cantidad de MB adsorbido aumenta rápidamente, lo que sugiere que los sitios de adsorción en la superficie del material se están utilizando rápidamente. En la segunda, el aumento en la cantidad de MB adsorbido es más lento, lo que indica que el material se está moviendo lentamente desde la superficie hacia el interior de los microporos del material. Ahora bien, si la regresión lineal fuera una única línea recta que

pasara por el origen, entonces la adsorción estaría limitada por una sola etapa. Sin embargo, en el caso de la adsorción de MB en los adsorbentes, se presentan dos pendientes distintas, esto indica que la difusión dentro del material no es el único factor que controla la velocidad del proceso, sugiriendo que la transferencia de masa del MB hacia la superficie del adsorbente también es importante, especialmente al inicio de la adsorción (Hameed et al., 2009).

8.5 Análisis de la termodinámica de la adsorción

Los resultados de la termodinámica de adsorción fueron obtenidos del análisis de las tres isotermas realizadas para cada material, utilizando la constante de Langmuir para cada una obteniendo las gráficas presentadas en la figura 30.



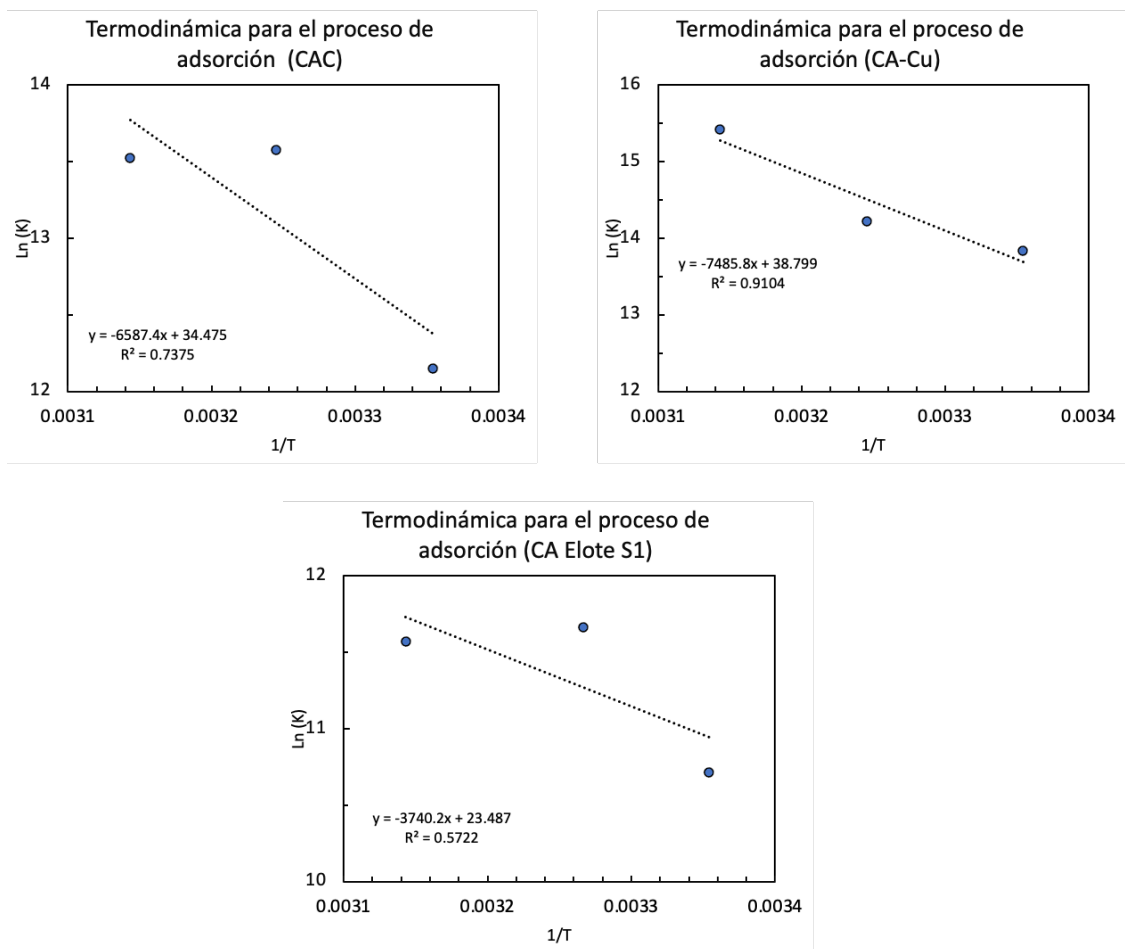


Figura 30. Gráficas de Van't Hoff obtenidas a partir de K_L para la determinación de los parámetros termodinámicos. Fuente propia.

Utilizando las ecuaciones 38 y 39 se determinaron los diferentes parámetros termodinámicos, los resultados se presentan en la tabla 9.

Muestra	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)		
			298 K	306-308 K	313-318 K
CCL40	4.286	0.127	-33.369	-34.941	-35.888
CAC	54.768	0.289	-30.116	-34.782	-35.769
CNS	41.789	0.217	-22.056	-27.105	-26.273
CA-Cu	62.240	0.322	-34.282	-36.432	-40.781
CA Elote S1	31.096	0.195	-26.554	-29.689	-30.597

Tabla 9. Parámetros termodinámicos obtenidos experimentalmente de cada nanoadsorbente.

Fuente propia.

Según lo evidenciado por los datos presentados en la tabla 9, se puede decir que los valores de ΔG fueron invariablemente negativos para cada temperatura y muestra analizada. Esto apunta a que el proceso de adsorción de MB en las muestras no solo es factible desde el punto de vista termodinámico, sino que también se da de forma espontánea. Lo que sugiere que la tendencia hacia la adsorción de MB por los diferentes materiales es intrínseca y no es necesario un aporte energético externo significativo.

Es importante destacar que los valores absolutos de ΔG exhiben una tendencia ascendente a medida que la temperatura aumenta, lo que implica que el proceso de adsorción es más favorable a temperaturas elevadas, sugiriendo una mayor eficacia y capacidad de adsorción de MB por parte de los nanoadsorbentes en condiciones de temperatura más elevadas. Por otro lado, el hecho de que ΔH tenga un valor positivo confirma la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción, coherente con lo esperado de acuerdo a la teoría.

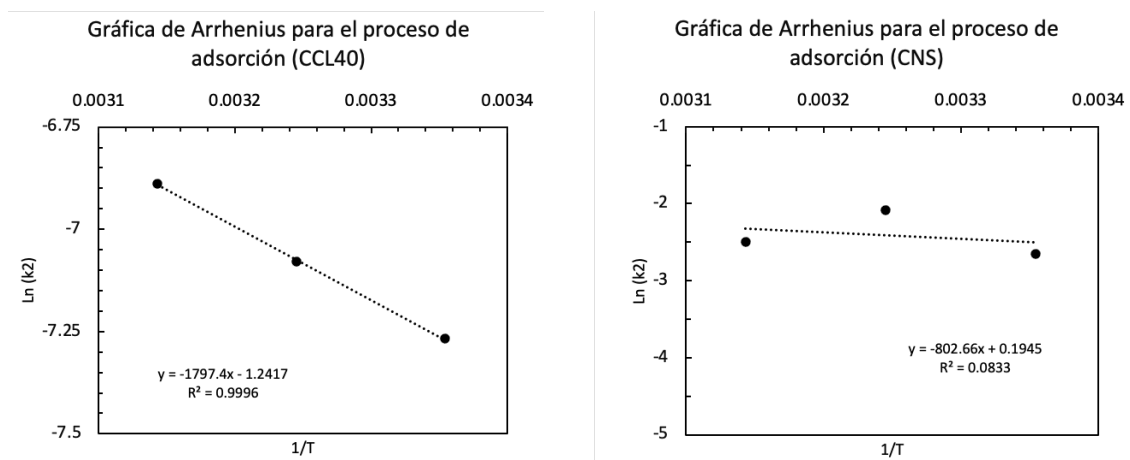
El valor positivo de ΔS indica un aumento en el desorden de la interfaz adsorbente-adsorbato. En términos más simples, sugiere que el uso de nanoadsorbentes genera un entorno más disperso en la interfaz de adsorción, esto indica la afinidad de los nanoadsorbentes por el MB, este aumento en la entropía señala que la interacción es dinámica. Todos estos valores termodinámicos respaldan el hecho de que los nanoadsorbentes son ideales para el proceso de adsorción de MB.

Ahora bien, específicamente; CA-Cu exhibe la mayor entropía de adsorción, por lo que hay una mayor aleatoriedad en la interfaz de adsorción. Esto podría estar relacionado con la complejidad de la interacción adsorbente-adsorbato. Mientras que CA CCL40 exhibe la

menor entropía, indicando una menor aleatoriedad en el sistema. CA-Cu presenta la entalpía más positiva, indicando una adsorción muy endotérmica, sugiriendo una absorción significativa de energía durante la adsorción y CA CCL40 tiene la menor entalpía, absorbiendo menos energía en el proceso. Finalmente, en términos de ΔG , CA-Cu tiene los valores más negativos, lo que indica una alta espontaneidad en la adsorción, especialmente a temperaturas más bajas y CNS tiene los valores menos negativos, por lo que sería la adsorción menos espontánea, esto puede atribuirse a la baja capacidad de adsorción del material.

8.6 Energía de activación

El modelo de Pseudo Segundo Orden puede ser utilizado para conocer la energía de activación del proceso de adsorción debido a que, como se demostró en la sección 7.4, es el modelo cinético que mejor se ajusta a este tipo de procesos. Por lo que, se utiliza la ecuación de Arrhenius (Ec. 41) y la constante de Pseudo Segundo Orden para determinar experimentalmente los valores de la energía de activación de cada material. Obteniendo las siguientes gráficas:



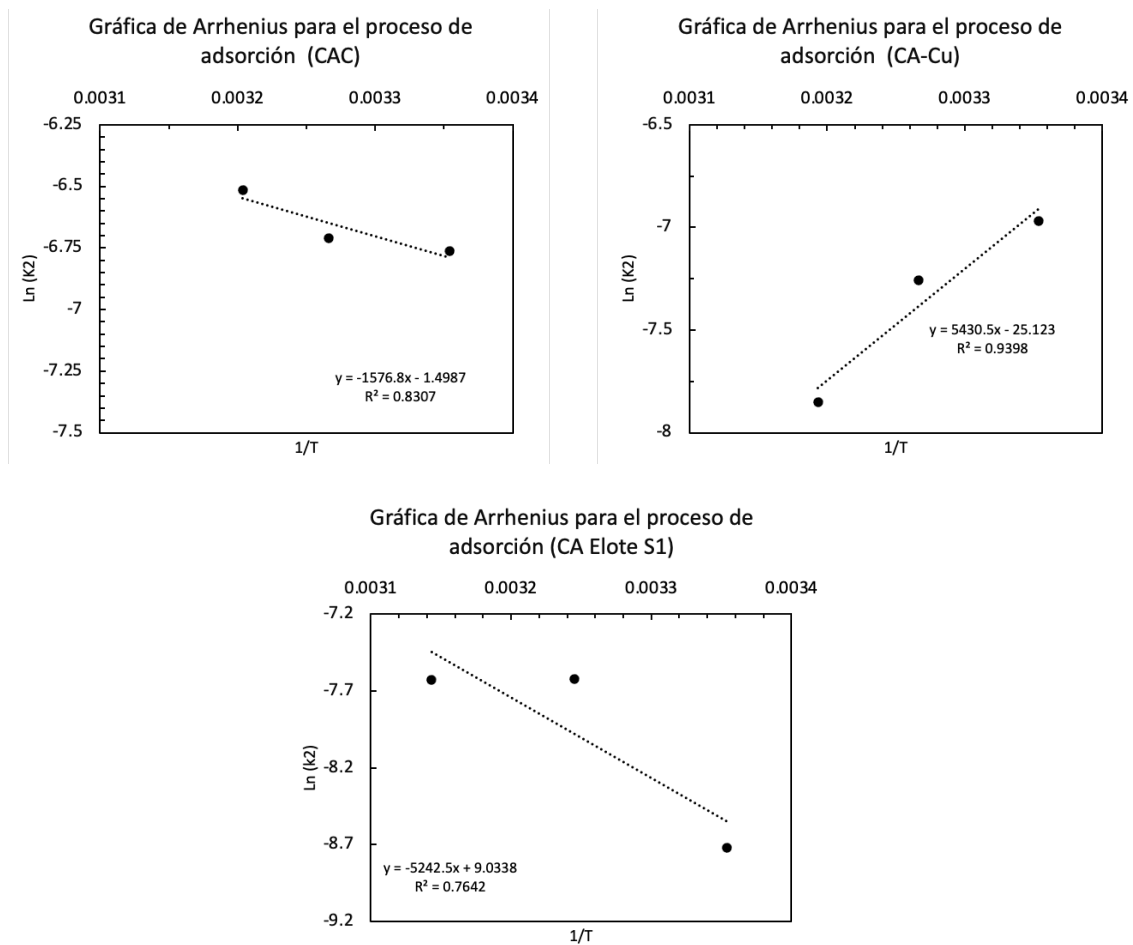


Figura 31. Gráficas de Arrhenius para el proceso de adsorción de cada nanomaterial. Fuente propia.

Utilizando los valores obtenidos a partir de las gráficas, es posible determinar la energía de activación como $E_a = (m)(R)$, donde m es la pendiente de la gráfica y R es la constante de los gases. Obteniendo los valores de la tabla 10.

Muestra	E_a (kJ/mol)
CCL40	14.944
CNS	6.673
CAC	13.110
CA-Cu	-45.149
CA Elote S1	43.586

Tabla 10. Valores experimentales de la energía de activación para cada muestra. Fuente propia.

Los valores obtenidos en la tabla 10 pueden brindar información valiosa de las muestras. Para el CCL40, se puede observar que, como la energía de activación del proceso es menor a 40 kJ mol^{-1} , es un proceso de fisisorción, lo cual es bueno en sistemas de descontaminación debido a que es muy sencillo reutilizar el material, pues la desorción no requiere tanta energía. Además, esta energía positiva comprueba lo discutido previamente sobre que la adsorción es endotérmica y por lo tanto es más rápida a mayores temperaturas. Para las CNS, se puede observar que el proceso también se trata de una fisisorción, sin embargo requiere mucha menos energía de activación y por lo tanto la desorción es más fácil. El CAC, al igual que para las CNS y el CCL40, se considera un proceso de fisisorción, sin embargo, en este caso se requiere más energía para que se lleve a cabo la reacción, por lo que el proceso será más favorable a altas temperaturas. Para el CA-Cu, el valor negativo es muy interesante, podría significar que el material se descompone a altas temperaturas, cambiando su morfología y favoreciendo la adsorción, además, este valor indica que la reacción es exotérmica lo cual no concuerda con los valores obtenidos en la sección 7.5, donde se observa que el valor de ΔH para el CA-Cu es el más endotérmico entre todos los materiales. Un valor positivo alto (más de 40 kJ mol^{-1}) indica que la adsorción en CA Elote S1 es muy energéticamente demandante. Se necesita una cantidad significativa de energía para que el proceso de adsorción tenga lugar, por lo que el proceso se considera como quimisorción, lo cual no es ideal para procesos de reutilización del material.

8.7 Análisis de los datos obtenidos de la caracterización de los materiales

8.7.1 SEM/STEM

Para el análisis de la morfología de las muestras se utilizó un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) TESCAN MAIA3 mostrado en la Figura 32. Este tipo de microscopio funciona utilizando un haz de electrones en lugar de luz para generar imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras. El haz de electrones es enfocado y barrido sobre la muestra, detectando los electrones secundarios (electrones reflejados por la muestra) para producir imágenes detalladas de la topografía de la superficie (Woodford, 2007). Por otro lado, el STEM-en-SEM (microscopía electrónica de transmisión y barrido acoplada a un SEM) es una técnica que combina la capacidad de transmitir electrones a través de una muestra con la capacidad de barrerla y formar imágenes detalladas a nivel atómico. STEM-en-SEM combina el uso del SEM y su haz de electrones enfocado para escanear la superficie de una muestra y un aditamento que permite medir los electrones transmitidos que emanan debajo de la muestra (Nanoscience Instruments, 2023).

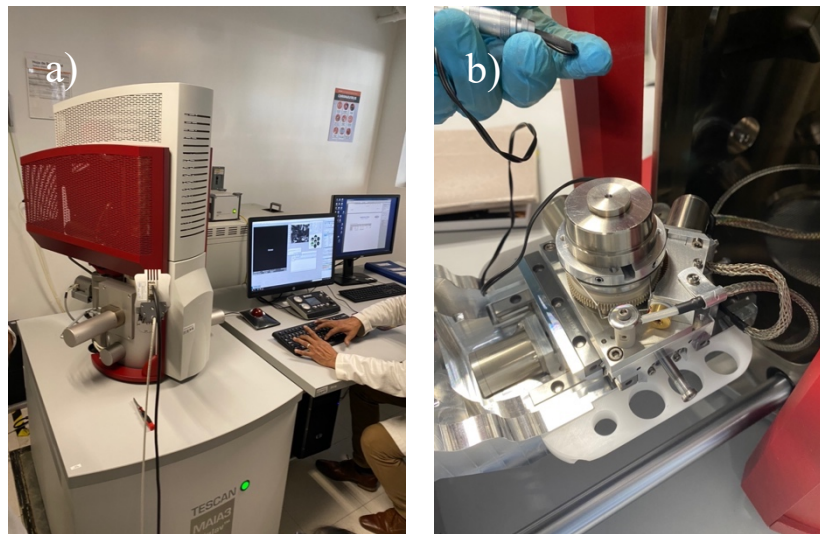


Figura 32. A) Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado para el análisis de las muestras y b) aditamento para STEM-en-SEM. Fuente propia.

A continuación se presenta una colección de micrografías de los diferentes materiales estudiados en este trabajo y el análisis de las mismas.

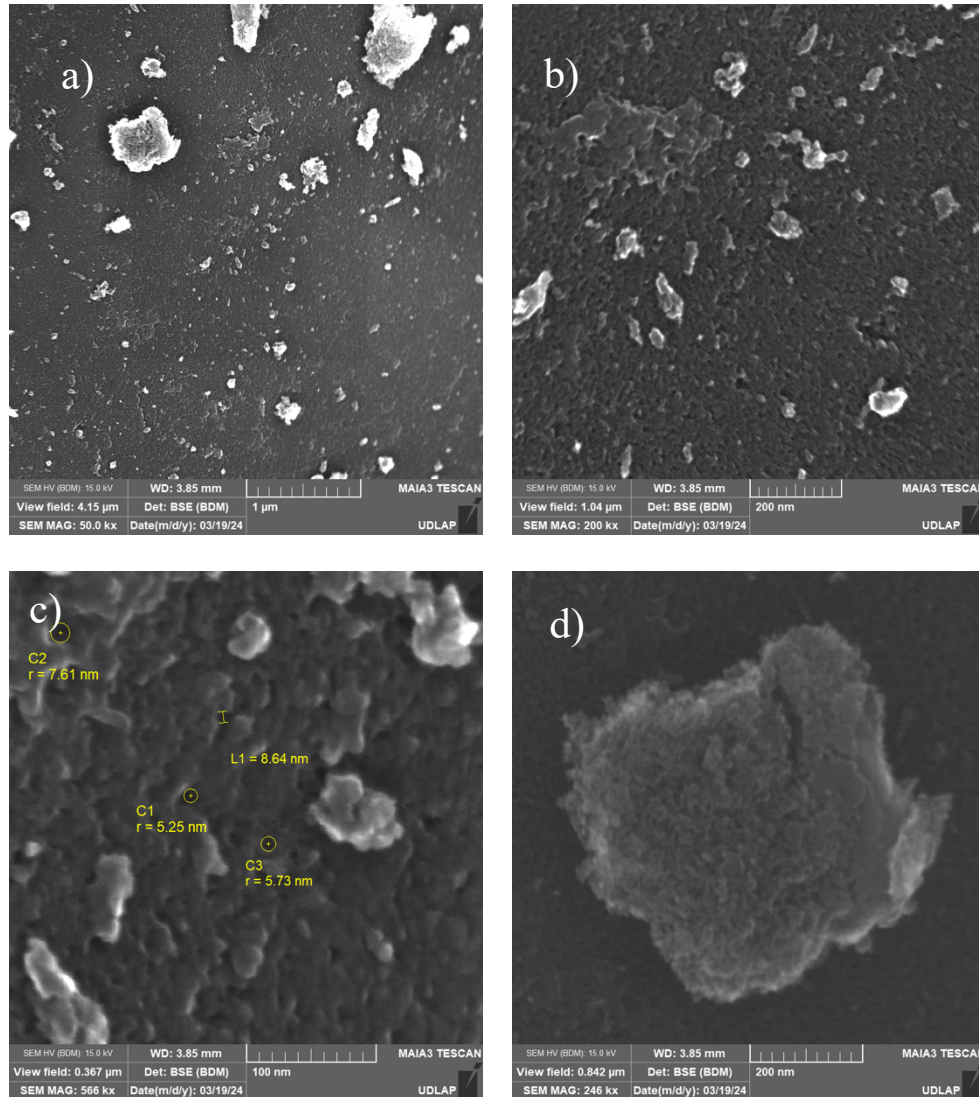


Figura 33. Micrografías del CCL40 a) BDM z=8 ANALYSIS wd=3.847 HV=15 kV kx=50, b) BDM z=8 ANALYSIS wd=3.847 HV=15 kV kx=200.3, c) BDM z=8 ANALYSIS wd=3.847 HV=15 kV kx=566 y d) BDM z=8 ANALYSIS wd=3.847 HV=15 kV kx=246.4.

Fuente propia.

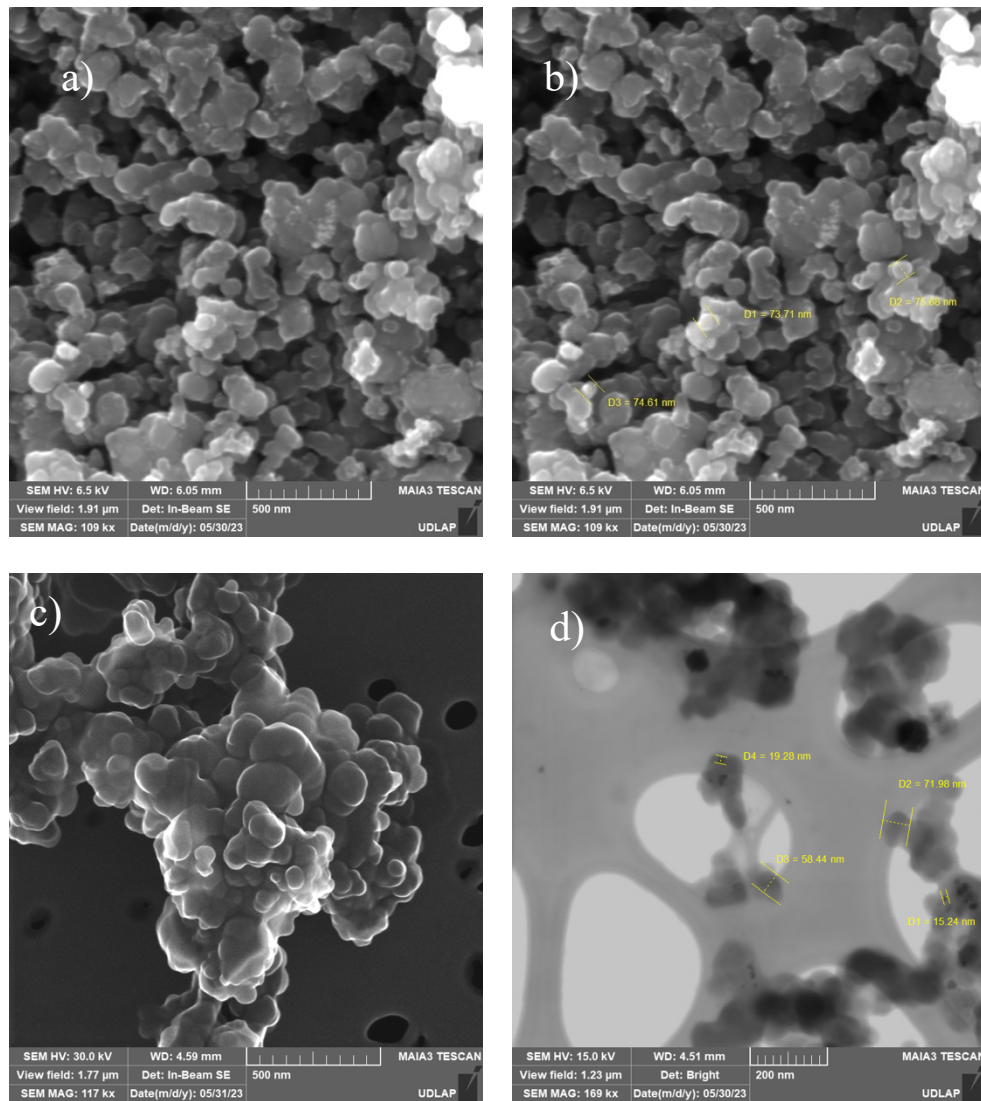


Figura 34. Micrografías de CNS a) UHR $z=10$, $wd=6.046$, $HV=6.5$ kV, $kx=108.97$ b) misma micrografía pero con los tamaños de partícula c) STEM UHR In-Beam SE $z=23.166$, $wd=4.586$, $HV=30$ kV, $kx=117.18$ y d) STEM UHR Bright $z=23$, $wd=4.512$, $HV=15$ kV, $kx=170.40$. Fuente propia.

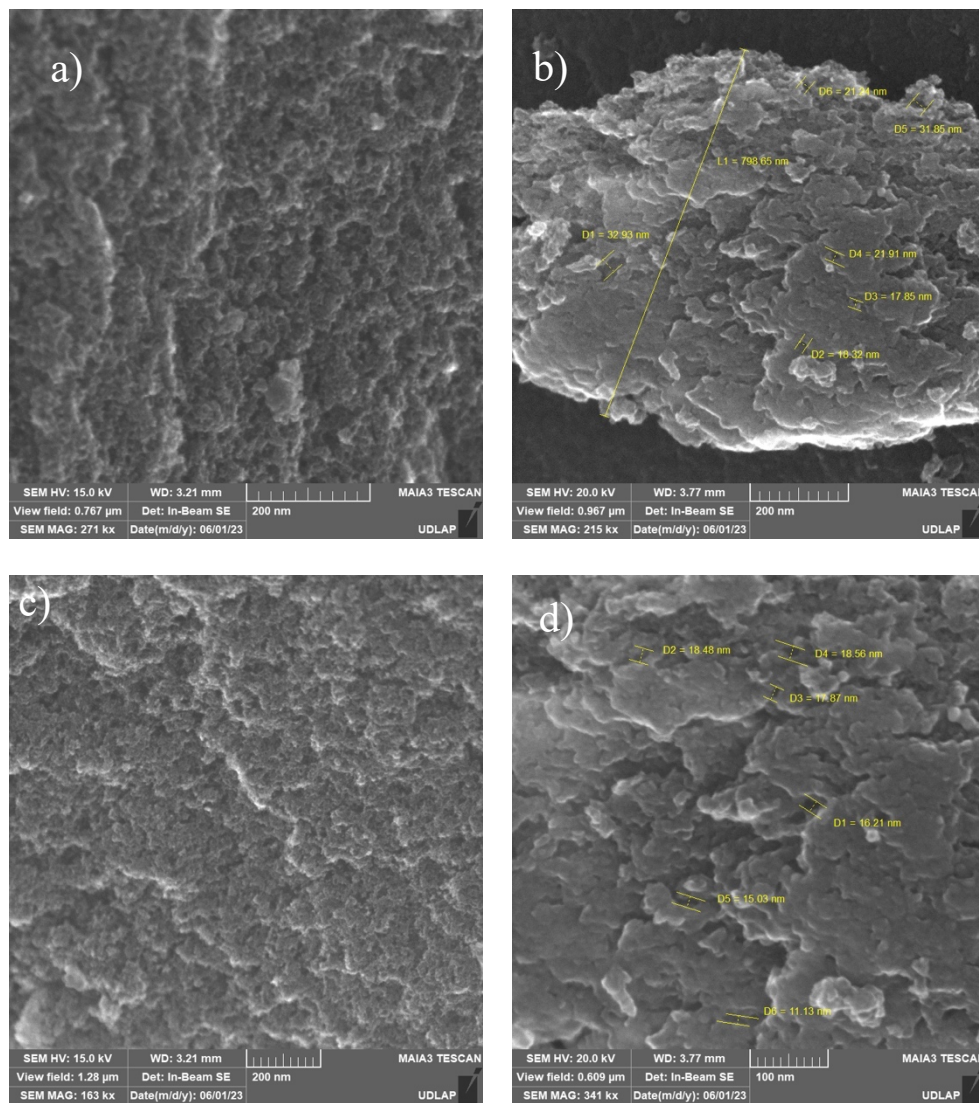


Figura 35. Micrografías del CAC a) SEM UHR $z=7.0$ $wd=3.21$ $HV=15$ kV $kx = 270.7$, b) UHR $z=7.565$, $wd=3.741$, $HV=20$ kV , $kx=214.8$ con los tamaños de partícula, c) UHR $z=7.0$, $wd=3.21$, $HV=15$ kV $kx=162.69$ y d) UHR $z=7.565$, $wd=3.741$, $HV=20$ kV , $kx=340.8$ con tamaño de partícula. Fuente propia.

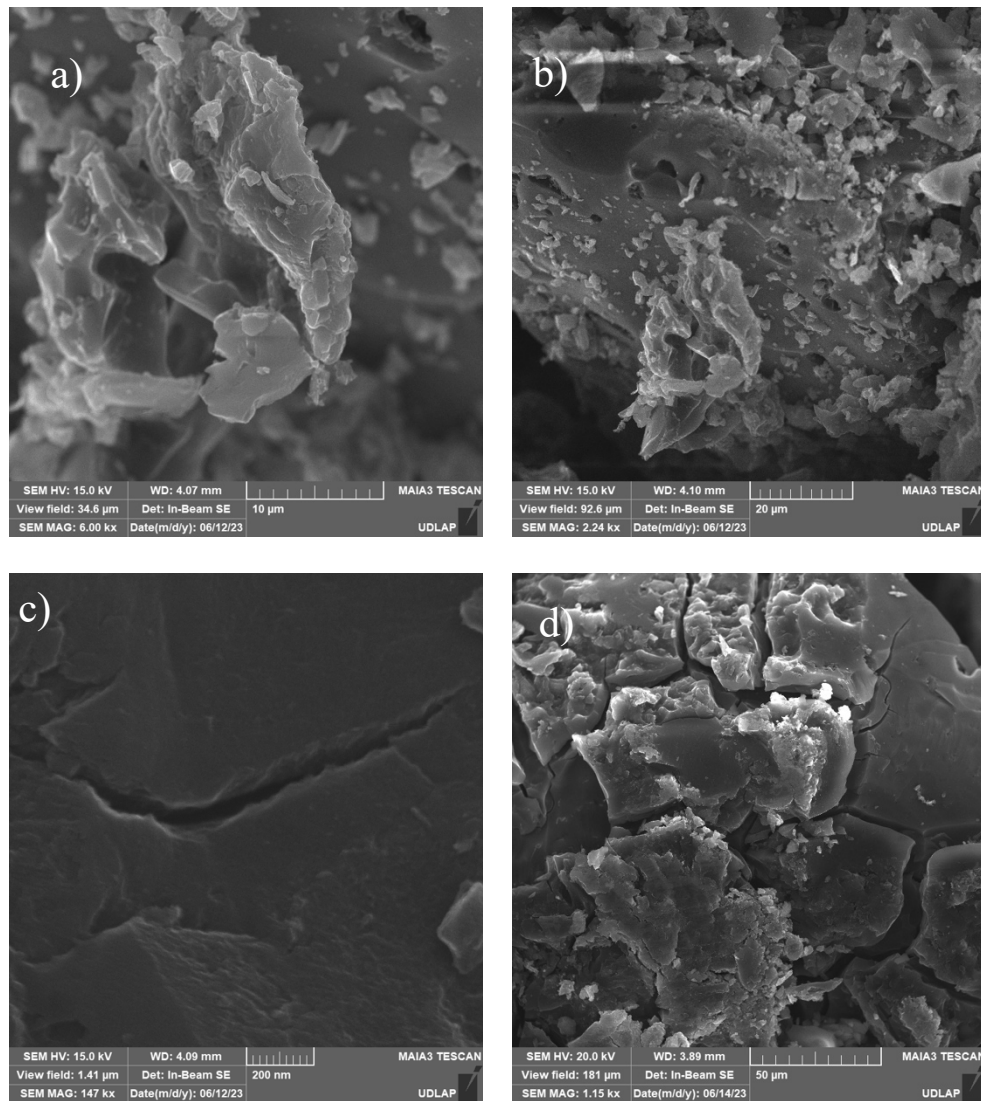


Figura 36. Micrografías del CA-Cu a) UHR $z=8$, $wd=4.107$, $HV=15$ kV, $kx=6$, b) UHR $z=8$, $wd=4.107$, $HV=15$, $kx=2.24$, c) UHR $z=8$, $wd=4.107$, $HV=15$, $kx=146.76$, d) UHR $z=8$, $wd=3.888$, $HV=20$ kV, $kx=1.15$. Fuente propia.

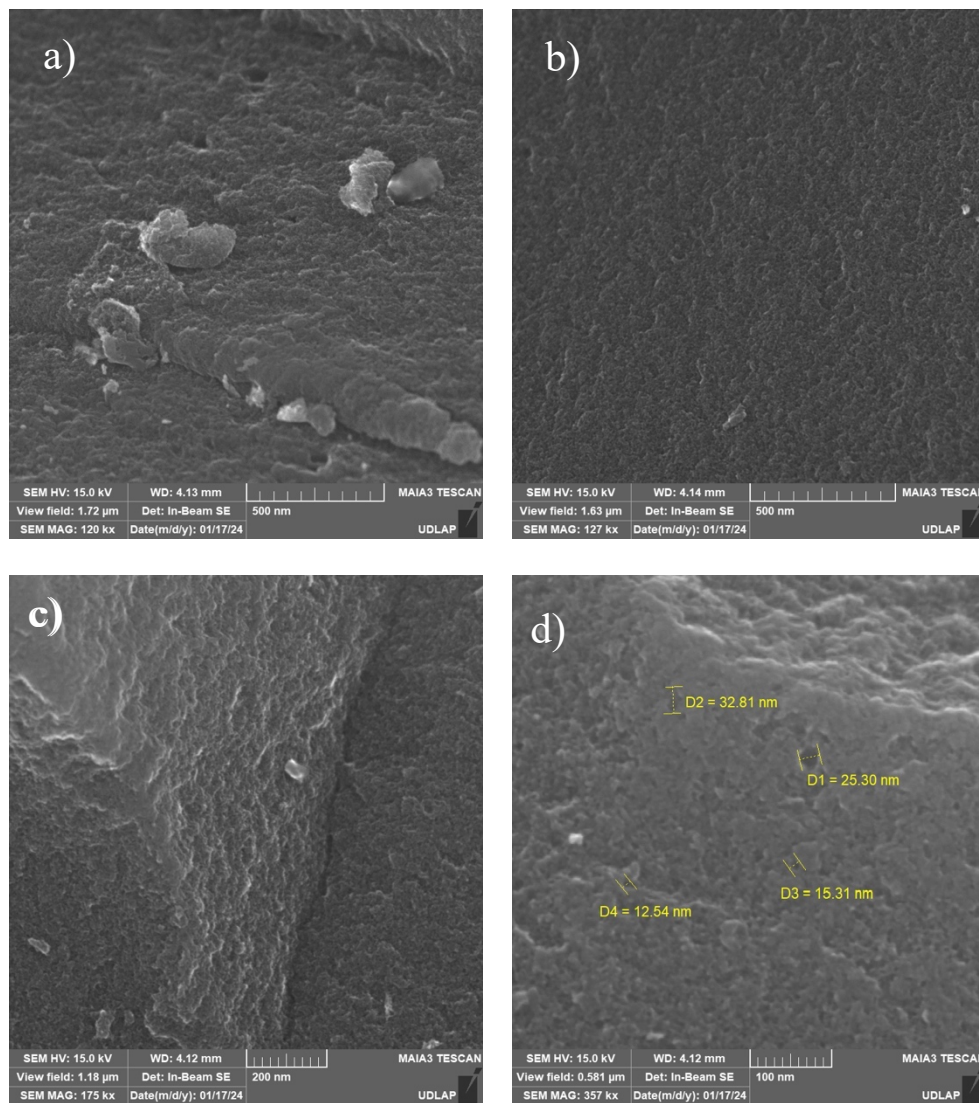
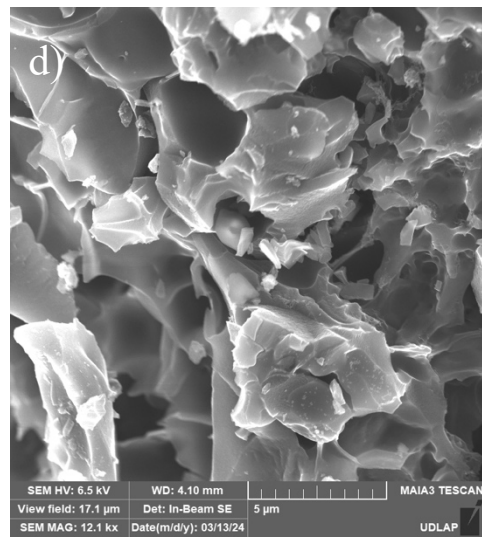
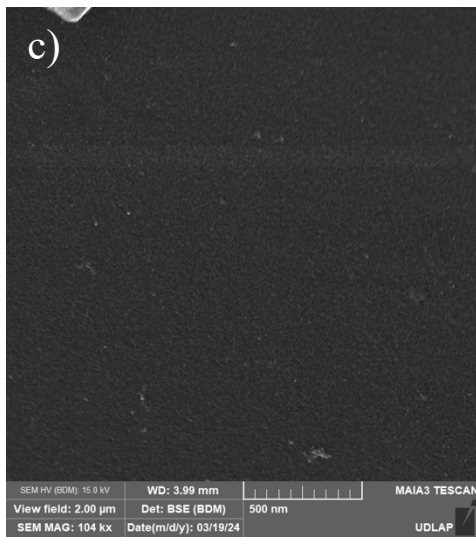
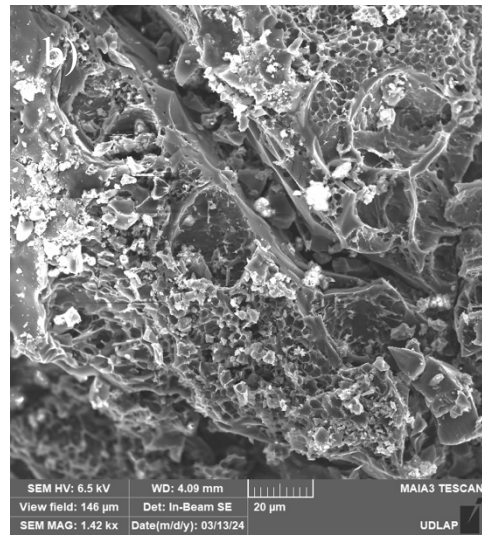
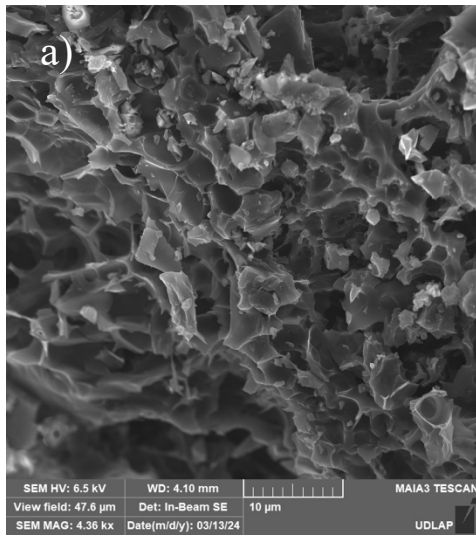


Figura 37. Micrografías del CA Elote S1 a) UHR $z=8$, $wd=4.102$, $HV=15$ kV, $kx=120.39$, b) UHR $z=8$, $wd=4.102$, $HV=15$ kV, $kx=127.2$, c) UHR $z=8$, $wd=4.102$, $HV=15$ kV, $kx=175.21$ y d) UHR $z=8$, $wd=4.102$, $HV=15$ kV, $kx=357.2$ con tamaños de partícula.

Fuente propia.



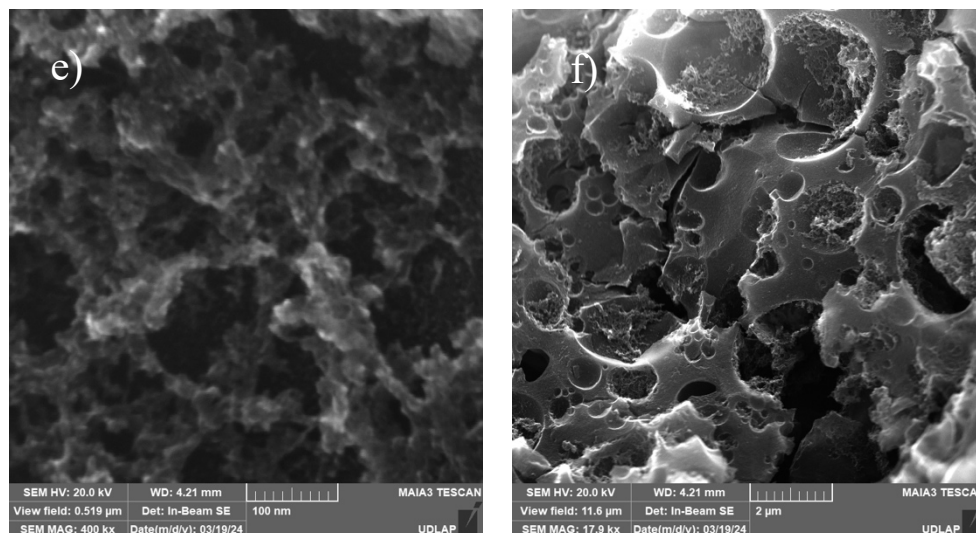


Figura 38. Micrografías del CA Elote S2 a) $z=8$ analysis, $wd= 4.099$, $HV=6.5$ kV $kx=4.36$, b) $z=8$, analysis, $wd=4.099$, $HV=6.5$, kV $kx=1.42$, c) BDM $z=8$, analysis, $wd=3.98$, $HV=15$ kV, $kx=103.98$, d) $z = 8$, Analysis, $wd= 4.099$, $HV=6.5$ kV, $kx=12.11$, e) UHR $z=8$ analysis $wd=4.2$, $HV=20$ kV, $kx=300$, f) UHR $z=8$ analysis, $wd= 4.2$, $HV=20$ kV, $kx=17.95$. Fuente propia.

En la figura 33 se puede observar como la morfología del CCL40 es irregular y rugosa con una topografía de crestas y valles, además de ser altamente porosa, con tamaños de poro de entre 5 y 9 nm aproximadamente, indicando la presencia de microporos. Para las CNS (fig. 34) se puede ver que efectivamente el material se trata de nanoesferas, las cuales tienen una estructura regular y uniforme en comparación con el carbono activado. El análisis SEM muestra una superficie lisa y esférica. Además, este material no es rugoso ni cuenta con poros, esta es la razón de que tenga baja área superficial. Las CNS tienen diámetros que rondan los 70 nm, sin embargo, es posible observar CNS más pequeñas de hasta 20 nm. El carbono activado comercial (Fig. 35) al igual que el CCL40, es un material rugoso e irregular,

se observan aglomerados de partículas (hojuelas de CAC) y se observa que es altamente poroso, presentando tamaños de poro de entre 10 y 20 nm, indicando su microporosidad. Para el CA-Cu (fig. 36), es posible ver hojuelas del material aglomeradas entre sí, se observan algunos microporos aunque en su mayoría presenta macroporos. En el caso del CA Elote S1 (Fig. 37), se puede visualizar una estructura rugosa y microporosa, con tamaños de poro de 10-30 nm aproximadamente. Es posible visualizar una estructura escalonada, con crestas y valles. Finalmente, en el caso del CA Elote S2 (Fig. 38), se observa una estructura muy interesante, es posible observar macroporos en menos aumentos, pero al aumentar la escala de visualización, se puede ver que dentro de dichos macroporos se encuentra una estructura altamente microporosa, estos poros proporcionan una alta área superficial importante para la adsorción. Además, posee una distribución uniforme en el tamaño de los poros, lo cual puede contribuir a una mayor eficiencia en la adsorción.

8.7.2 EDS

El equipo de Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) se incorpora comúnmente al SEM para realizar análisis químicos de las muestras. Este equipo permite detectar elementos con concentraciones mayores al 10% en peso (para elementos mayores C, H, O, N, S), entre 1-10% en peso (para elementos menores) y los elementos traza no pueden ser determinados mediante esta técnica. El EDS usa las señales de los electrones secundarios, retrodispersados y rayos X para identificar la composición elemental de las muestras (Nasrazadani & Hassani, 2016). En la sección de anexos es posible visualizar los espectros EDS (anexo 3) de cada una de las muestras pero para fines prácticos, en esta sección se presentan únicamente las tablas de composición elemental de cada nanoadsorbente, obtenidas con el equipo EDS acoplado al SEM presentado en la figura 32. Cabe mencionar

que para cada material, se tomaron 3 espectros de diferentes secciones de la muestra y luego se hizo un promedio de los valores, obteniendo los datos presentados a continuación.

CA-Cu				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	51.73	49.23	60.53
Oxígeno	8	34.38	32.76	30.27
Fósforo	15	12.22	11.80	5.68
Sodio	11	5.06	4.75	3.05
Calcio	20	0.74	0.71	0.26
Cobre	29	0.59	0.57	0.13
Potasio	19	0.18	0.17	0.07
Suma		99.00	100.00	100.00

Tabla 11. Composición elemental del CA-Cu. Fuente propia.

La tabla 11. Indica que la composición del CA-Cu contiene diversos elementos que no eran esperados, por ejemplo el fósforo, el sodio, el calcio y el potasio, esto puede ser atribuido a un mal lavado de la muestra. Además, dentro de la composición encontramos el cobre (como era deseado), sin embargo, se puede observar que el porcentaje de Cu dentro de la muestra es mínimo (menos del 1%) por lo que se puede concluir que el dopaje no fue el óptimo.

CAC				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	81.64	81.64	86.49
Oxígeno	8	15.84	15.84	12.60
Fósforo	15	1.36	1.36	0.46
Calcio	20	1.16	1.16	0.45
Suma		100.00	100.00	100.00

Tabla 12. Composición elemental del CAC. Fuente propia.

En la tabla 12. Se puede observar que el carbón activado comercial tiene pocos contaminantes como el fósforo y el calcio, pero en cantidades mínimas (<1%), además se

observa que está compuesto principalmente por carbono y oxígeno (por los grupos funcionales propios del carbón activado), tal como se hubiera esperado.

CNS				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	90.98	90.98	96.74
Zinc	30	5.30	5.30	1.03
Azufre	16	1.87	1.87	0.74
Oxígeno	8	1.85	1.85	1.48
Suma		100.00	100.00	100.00

Tabla 13. Composición elemental de las CNS. Fuente propia.

Las nanoesferas, de acuerdo con la tabla 13, tienen principalmente carbono (como era de esperarse) y algunos contaminantes propios de la síntesis como el zinc, el azufre y el oxígeno, los cuales se pueden atribuir a la composición química del neumático.

CA Elote S1				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	83.12	83.12	88.20
Oxígeno	8	12.61	12.61	10.04
Fósforo	15	4.27	4.27	1.76
Suma		100.00	100.00	100.00

Tabla 14. Composición elemental del CA Elote S1. Fuente propia.

La muestra de CA Elote S1, tiene la composición adecuada de carbono y oxígeno, propios de un carbón activado bien sintetizado. Sin embargo, se puede ver que hay restos de fósforo (<5%), provenientes de la síntesis con ácido fosfórico, atribuidos a un mal lavado de la muestra y considerados como contaminantes.

CA Elote S2				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	90.42	90.42	92.62
Oxígeno	8	9.58	9.58	7.38
Suma		100.00	100.00	100.00

Tabla 15. Composición elemental del CA Elote S2. Fuente propia.

CA Elote S2 exhibe una muy buena síntesis y lavado del material debido a que la muestra únicamente contiene carbono y oxígeno, lo cual es lo ideal en términos de carbón activado ya que no se observa ningún contaminante en la muestra.

CA CCL40				
Elemento	No. At.	Masa (%)	Masa Norm. (%)	Atom (%)
Carbono	6	79.01	79.01	84.42
Oxígeno	8	17.57	17.57	14.15
Fósforo	15	3.42	3.42	1.42
Suma		100.00	100.00	100.00

Tabla 16. Composición elemental del CA CCL40. Fuente propia.

Al igual que la muestra de CA Elote S1, el CA CCL40, exhibe una buena síntesis y se observa que efectivamente existe carbón activado en la muestra, con un porcentaje pequeño de contaminación inherente de la activación con H_3PO_4 .

8.7.3 FT-IR

Para el análisis por espectroscopía infrarroja, se utilizó un equipo FT-IR Nicolet iS 50 de Agilent ThermoScientific el cual fue prestado amablemente por unos colegas del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica en Puebla (INAOE) y se presenta en la figura 39.



Figura 39. Equipo FT-IR Nicolet iS 50. Fuente propia.

Los espectros de los diferentes nanoadsorbentes se presentan en la figura 40, en donde se pueden visualizar las bandas características del carbón activado en los rangos de longitud de onda de $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de estiramientos C-OH de fenoles o éteres, en $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ se observa la banda de estiramiento de C=C de alqueno conjugado, en 1720 cm^{-1} se observa la presencia de la banda de estiramiento C=O de grupos carboxilos (ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos) y en 3300 cm^{-1} se presenta la banda (poco intensa) de estiramiento asimétrico O-H de los alcoholes, basado en las asignaciones de la literatura FTIR de los diferentes grupos funcionales en las superficies de carbono (Kristianto et al., 2016). Para las nanoesferas se observa una única banda fuerte a 2169 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento asimétrico de CO_2 . Sin embargo, en la región asociada a las vibraciones de estiramiento O-H ($3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$), solo se observó una banda muy débil y además, no se encontraron bandas vibracionales de C-O o C=O, lo que sugiere que la superficie del material posee solo unos pocos grupos hidroxilo (Gómez-Hernández et al., 2019).

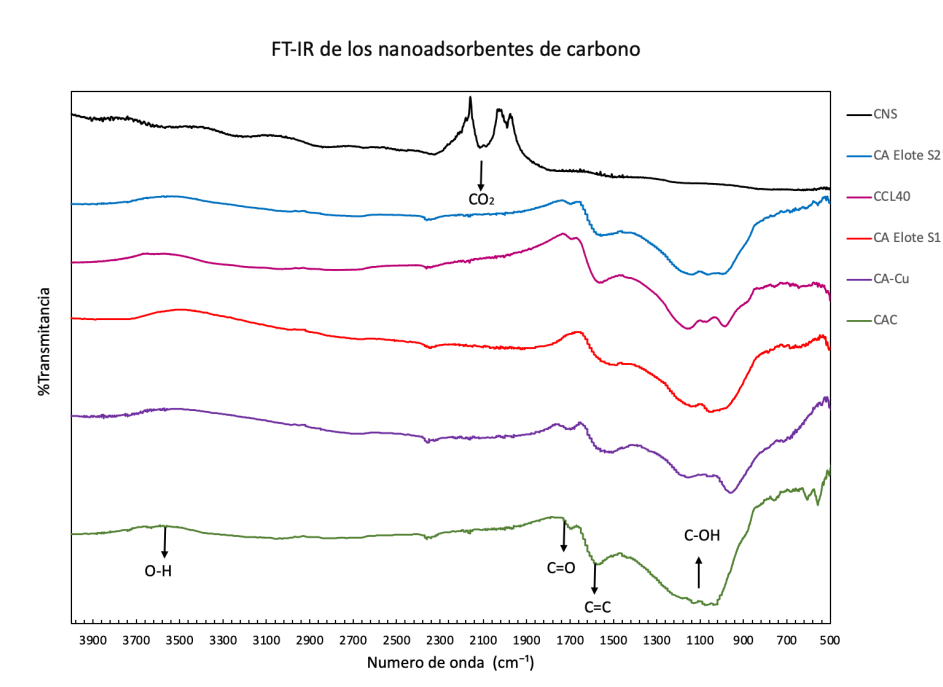


Figura 40. Espectro FT-IR de los diferentes nanomateriales. Fuente: propia.

8.7.4 Raman

Para la obtención de los espectros Raman de las diferentes muestras se utilizó un espectrómetro Raman XploRA PLUS confocal de Horiba Scientific (Figura 41).

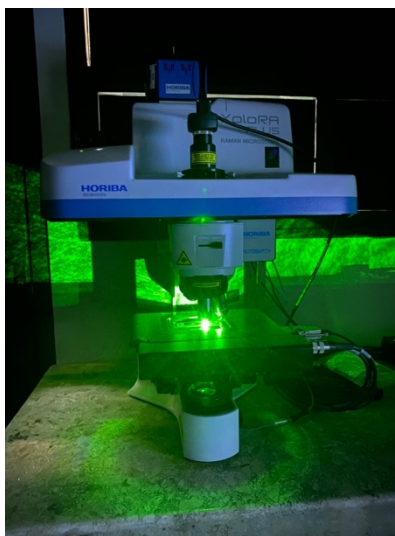


Figura 41. Equipo Raman XploRA PLUS confocal. Fuente propia.

En la figura 42 se presentan los espectros Raman de los diferentes nanoadsorbentes. A partir de dichos espectros es posible determinar información útil sobre las muestras, como el grado de orden o los modos vibracionales. En los espectros se observa claramente dos bandas principales en todos los materiales, que indican la presencia de un material carbonáceo; una en el rango de los 1580 cm^{-1} (Banda G) y otra en los 1350 cm^{-1} (Banda D), estas se pueden atribuir a las estructuras gráficas y desordenada del carbono respectivamente. La banda G representa a los átomos de carbono con enlaces sp^2 en la estructura, mientras que la D se presenta debido a defectos en la red cristalina, como dislocaciones en los bordes o distorsiones microestructurales (Zhang & Li, 2023). Como resultado, las características de la banda D, como su intensidad, se ven influenciadas por la presencia de regiones amorfas dentro de los materiales carbonosos.

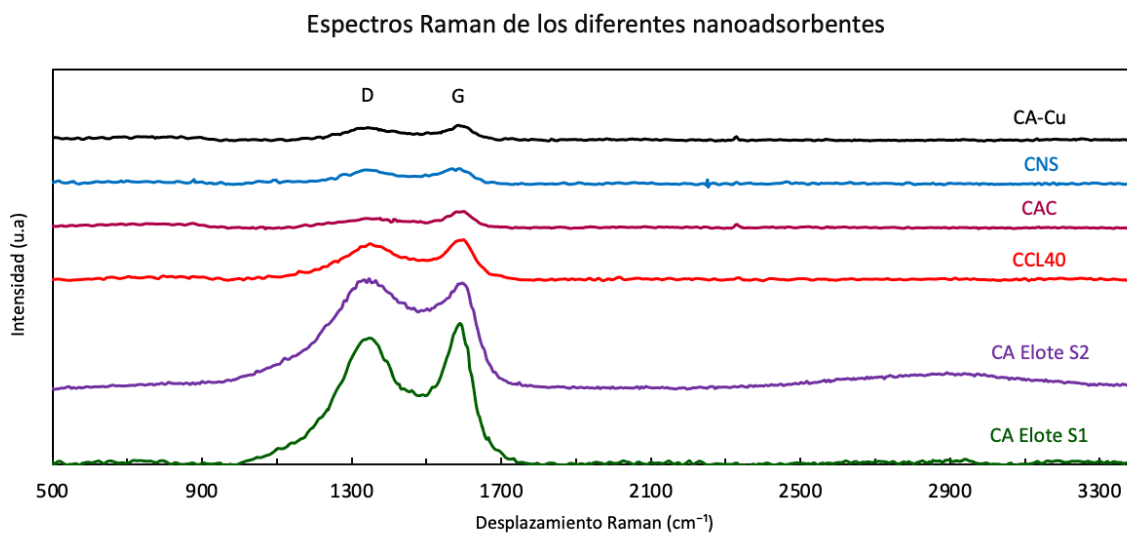


Figura 42. Espectro Raman de los diferentes nanoadsorbentes. Fuente propia.

Es posible calcular el grado de grafítización de los materiales de carbono, mediante una relación I_D/I_G (Intensidad del pico D entre la del pico G), en la cual entre más pequeño

sea el valor, mayor será el grado de grafitización o bien, por el contrario, entre mayor sea el valor, más amorfo será el material carbonoso (Y. Liu et al., 2017). En la tabla 17 se presentan los valores de I_D/I_G de cada nanoadsorbente.

Material	I_D/I_G
CCL40	0.901
CA Elote S1	0.897
CAC	0.592
CNS	0.900
CA Elote S2	1.027
CA-Cu	0.840

Tabla 17. Valores de I_D/I_G . Fuente propia.

Estos valores indican un alto grado de desorden estructural o defectos, en comparación con el orden estructural grafitico. En el caso de carbón activado, esto es esperado debido a su estructura porosa y la presencia de defectos en la red cristalina, que son inherentes a su proceso de activación y a los grupos funcionales que posee. El carbón activado con la relación más alta I_D/I_G es el CA Elote S2, lo cual concuerda con la alta porosidad que posee. Aunque, para el CAC se observa un valor bajo, esto se puede deber a que su estructura no es tan porosa como la de los demás materiales. Para las nanoesferas se podría esperar que tuvieran un valor mucho más bajo debido a que son materiales poco porosos (como ya se comprobó) y no tienen grupos funcionales en la superficie, sin embargo, esto se podría deber a defectos dentro del material como desplazamientos, dislocaciones o bien, impurezas e indica que el material posee una alta proporción de hibridación sp^3 .

8.7.5 BET

Para las mediciones de las isotermas tipo BET, se utilizó un equipo BELSORP Mini II, presentado en la figura 43.

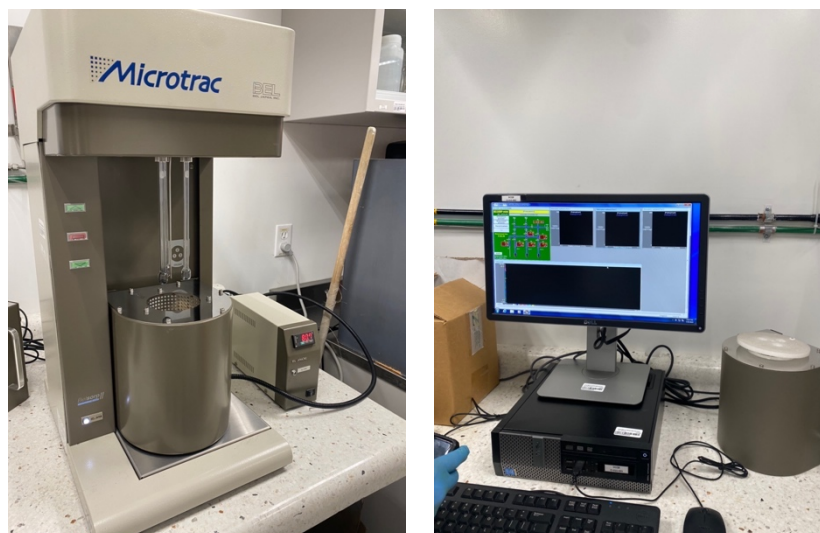
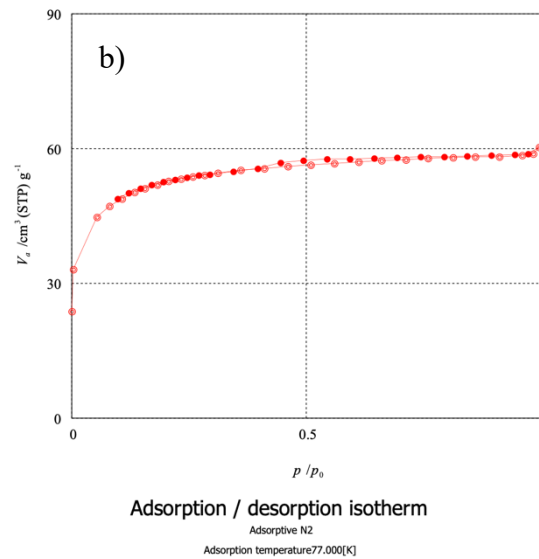
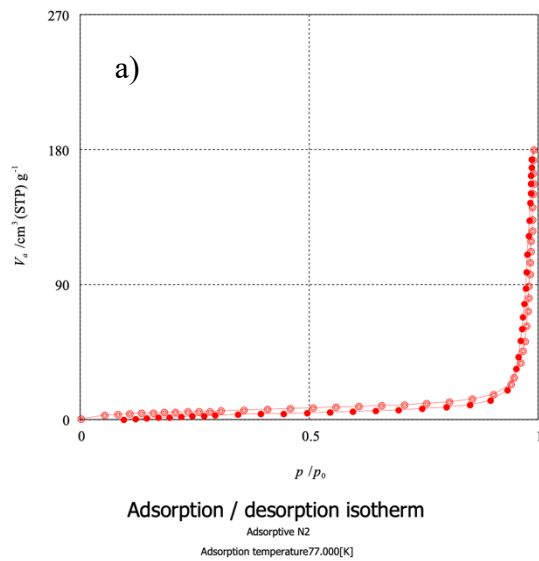


Figura 43. Equipo BET BELSORP Mini II. Fuente propia.

En la figura 44 se presentan las isotermas BET de los diferentes materiales, en la cual se puede observar que para el CA-Cu se sigue una isoterma tipo III, las CNS siguen una isoterma tipo I, el CAC sigue una isoterma tipo II y se observa un proceso de histéresis (descomposición de la muestra durante la adsorción), el CA Elote S1 sigue una isoterma tipo I, el CCL40 sigue una isoterma tipo II y se observa un proceso de histéresis y el CA Elote S2 sigue una isoterma tipo I. Considerando que los microporos tienen un diámetro de menos de 2 nm, los mesoporos de 2 a 50 nm y los macroporos tienen uno mayor a 50 nm (Hong et al., 2018); se puede observar la tabla 18 para determinar el tipo de porosidad de cada muestra.

En el caso del CA-Cu, se observa que la adsorción inicial se da en multi-capas seguida por una adsorción monomolecular rápida, además es un material macroporoso. El CA Elote S1, las CNS y el CA Elote S2, siguen el tipo de isoterma más común en un proceso de adsorción C-N₂, lo cual indica una adsorción fuerte y selectiva con un aumento rápido y que los materiales son microporosos. Sin embargo, en el caso de los carbones activados CCL40 y CAC se puede observar que (al seguir una isoterma tipo II), a bajas presiones relativas, la

adsorbancia de la isoterma de adsorción aumenta bruscamente, indicando que se llenan los microporos. A medida que la presión aumenta, la adsorción de monocapa se vuelve de multicapa, y debido a los macroporos bien desarrollados, la adsorbancia aumenta bruscamente cuando el valor de P/P^0 está cerca de 1 (Y. Zhang et al., 2016). Además, ambas isotermas poseen un proceso de histéresis, indicando una descomposición o cambios irreversibles durante el proceso de adsorción/desorción.



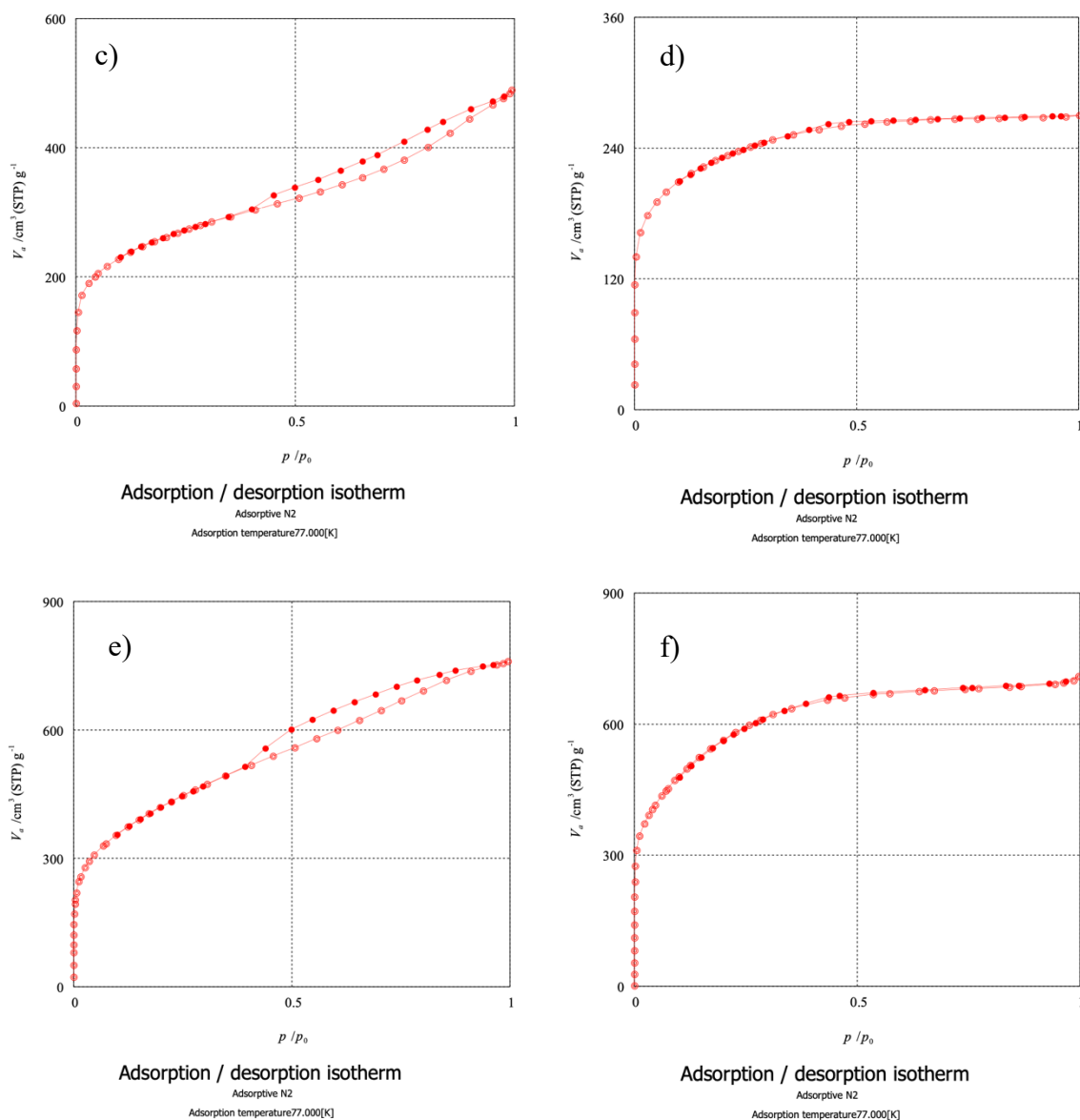


Figura 44. Isothermas de adsorción/ desorción tipo BET de los diferentes nanoadsorbentes a) CA-Cu, b) CNS, c) CAC, d) CA Elote S1, e) CCL40 y f) CA Elote S2. Fuente propia.

Tipo de isoterma	Tipo de interacción	Porosidad
I	Reversible/ fuerte	Microporoso
II	Mono y multicapa / Fuerte	Microporoso/macroporoso
III	Débil	No poroso/macroporoso
IV	Mono y multicapa / Fuerte	Mesoporoso
V	Débil	Microporoso

VI	Multicapa/ Fuerte	No poroso
----	-------------------	-----------

Tabla 18. Características de las isothermas de adsorción (Hong et al., 2018).

Por otro lado, es importante mencionar las propiedades obtenidas a partir de los resultados de la adsorción tipo BET, las cuales se presentan en la tabla 19, donde se puede observar que el CA-Cu exhibe un área superficial de 132 m²/g, indicando una estructura porosa rica en áreas de adsorción. Su volumen de microporos es alto, sugiriendo una capacidad significativa para retener moléculas microscópicas. Sin embargo, el volumen total de poros es relativamente bajo, lo que significa que predomina la microporosidad en la estructura. En el caso de las CNS, exhiben un área superficial mucho menor en comparación con los demás materiales y su V_m es también más bajo, sin embargo, destaca por un V_p significativamente mayor que indica la presencia de poros de mayor tamaño, lo cual concuerda con la longitud de poros extremadamente alta de 63.368 nm. Para el CAC, se observa buena área superficial que revela una estructura altamente porosa. Su V_m y V_p indican una combinación de microporosidad y macroporosidad. Al igual que el CAC, el CA Elote S1 presenta buena área superficial, con una combinación equilibrada de microporosidad y macroporosidad. El CCL40 exhibe propiedades impresionantes en comparación con los demás materiales, tiene un área superficial excepcionalmente alta y un volumen significativo de poros, por lo que se puede inferir que CCL40 está predominado por microporos. El CA Elote S2 tiene la mayor área superficial entre todos los materiales, lo que concuerda con el alto valor de V_m que indica que la adsorción ocurre predominantemente en una monocapa y que hay una gran cantidad de sitios de adsorción disponibles en la superficie del material. Además, el valor de V_p y L indican una alta porosidad dentro del material y que el material es microporoso.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_m (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)	L (nm)
CA-Cu	131.750	30.269	0.092	2.807
CNS	17.428	4.004	0.276	63.368
CAC	749.560	172.210	0.751	4.009
CA Elote S1	614.040	141.080	0.417	2.719
CA Elote S2	1573.9	361.600	1.089	2.767
CCL40	1303.900	299.570	1.172	3.596

Tabla 19. Propiedades de los nanoadsorbentes obtenidas a partir de la isoterma tipo BET.

Donde S_{BET} representa el área superficial BET de la muestra, V_m es el volumen de N_2 adsorbido en condiciones de presión y temperatura estándar, V_p es el volumen total de poros y L es el diámetro promedio de los poros. Fuente propia.

IX. Conclusiones

El presente estudio sobre el desarrollo de nanoadsorbentes de carbono/carbono-óxidos metálicos para el tratamiento de aguas residuales ha proporcionado resultados muy interesantes y aportado conocimientos en el área de la nanotecnología aplicada a la descontaminación del agua, proporcionando una visión integral de las capacidades y limitaciones de seis diferentes materiales en la adsorción de contaminantes orgánicos, específicamente en el caso de esta investigación se probó la remoción del azul de metileno, proveniente de fábricas textiles, presentes en aguas residuales.

La investigación reveló resultados importantes sobre la cinética, los mecanismos y la capacidad de adsorción de los materiales evaluados en la remoción de azul de metileno. Se analizaron 4 modelos cinéticos; Pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y modelo de difusión intraparticular. Sin embargo, todos los materiales estudiados siguieron el modelo de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción, lo que sugiere una alta afinidad de los materiales por el MB. Además, el análisis del modelo de difusión

intraparticular ayudo a entender el mecanismo de adsorción y se pudo observar que la difusión intraparticular no es el único paso limitante de velocidad en el proceso de adsorción. Por otro lado, se aplicaron los datos experimentales a diferentes modelos de isothermas; Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich y se encontró que los materiales siguen el modelo de la isoterma de Langmuir, la cual reveló capacidades de adsorción máxima variables entre los materiales, con valores de 317, 22, 357, 490, 285 y ~ 573 mg/g para CA-Cu, CNS, carbón activado comercial, CA CCL40, CA Elote S1 y CA Elote S2 respectivamente. Estos resultados indican que los materiales de carbono presentan una considerable capacidad de adsorción y afinidad por el azul de metileno. Los estudios termodinámicos revelaron que el proceso de adsorción para estos sistemas es espontáneo y endotérmico para la mayoría de los materiales, con excepción del CA-Cu, que podría presentar una descomposición a temperaturas más altas. Además, la determinación de la energía de activación del proceso de adsorción proporcionó información sobre la naturaleza de la adsorción, revelando la predominancia de la fisisorción en la mayoría de los materiales, con la excepción del CA Elote S1, que demostró quimisorción. Los valores negativos de energía de activación observados en el CA-Cu no eran esperados, y posiblemente estén asociados con su descomposición a mayores temperaturas.

Otro parámetro importante que se analizó fue el estudio de la isoterma tipo BET, los resultados demostraron que el material con mayor área superficial y, por lo tanto, mayor capacidad de adsorción, fue el CA Elote S2, seguido por el CCL40, el carbón activado comercial, el CA Elote S1 y por último las nanoesferas de carbono, estos resultados destacan la importancia de elegir correctamente el método de síntesis a seguir, debido a que pequeñas variaciones en el método, desde la elección del tipo de adsorbente que se sintetizará hasta la

elección del precursor o agente activante, pueden modificar inmensamente la generación de poros en la superficie del material y por lo tanto aumentar o disminuir el área superficial del adsorbente. En este caso, se pudo observar que las nanoesferas no son materiales porosos y, aunque su estructura sí se encuentra dentro de la escala nanométrica, no poseen gran área superficial en comparación con el carbón activado. Finalmente, las características morfológicas y químicas de los materiales, fueron confirmadas mediante la caracterización por SEM, EDS, FTIR y Raman, respaldando la validez de los resultados, ya que se pudo comprobar que efectivamente se obtuvieron los materiales deseados.

La importancia de esta investigación recae en que contribuye al desarrollo de soluciones efectivas y sostenibles para la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, especialmente aquellos provenientes de la industria textil como el azul de metileno. Al cumplir con los objetivos establecidos, esta investigación ha proporcionado una evaluación exhaustiva y comparativa de una variedad de materiales de carbono en términos de su capacidad de adsorción, cinética de adsorción, estabilidad termodinámica y naturaleza de la adsorción, proporcionando información valiosa para el futuro desarrollo de nuevos sistemas de descontaminación de aguas residuales o cauces acuáticos. Es importante resaltar que aún hace falta mucha investigación en esta área, hay muchos materiales que pueden ser utilizados con el mismo fin y muy poca información al respecto, por lo que se debe seguir investigando. También, sería importante caracterizar más a profundidad el material de CA Elote S2, el cual por cuestiones de tiempo y bajos rendimientos de reacción, no pudo ser analizado correctamente en diferentes cuestiones, como en las cinéticas o en las isotermas y ciertamente es un material con mucho potencial. Finalmente, cabe mencionar que en este trabajo no se pretende plantear que cierto material sea mejor que otro, sino que es un estudio

comparativo de cada uno de los materiales y su viabilidad o rentabilidad depende del uso que se les quiera dar. Esto es importante porque se reconoce la diversidad de aplicaciones y contextos en los que estos materiales pueden ser utilizados. Para eso, es necesario considerar no solo la eficacia de adsorción, sino también otros factores como la disponibilidad, el costo y la estabilidad a largo plazo al seleccionar un material para aplicaciones específicas en la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

X. Referencias bibliográficas

- Abechi, S., Gimba, C., Uzairu, A., & Kagbu, J. A. (2011). *Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell*. 3, 154-164.
- Agua.org. (2016). Contaminación en México. *Agua.org.mx*. <https://agua.org.mx/agua-contaminacion-en-mexico/>
- Ahmed, A. S., Alsultan, M., Sabah, A. A., & Swiegers, G. F. (2023). Carbon Dioxide Adsorption by a High-Surface-Area Activated Charcoal. *Journal of Composites Science*, 7(5), 179. <https://doi.org/10.3390/jcs7050179>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442-453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Ali, I., Basheer, A. A., Mbianda, X. Y., Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Mkrtchyan, E., Tkachev, A., & Grachev, V. (2019). Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environment International*, 127, 160-180. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029>
- Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021). Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. *IOP Conference Series: Materials*

- Science and Engineering*, 1184(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1184/1/012004>
- Arepalli, S. (2004). Laser Ablation Process for Single-Walled Carbon Nanotube Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4), 317-325. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.072>
- Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135-150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- Arreguín-Cortés, F. I., López-Pérez, M., Consultor independiente, México, Cervantes-Jaimes, C. E., & Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Monterrey, Nuevo León, México. (2020). Los retos del agua en México. *Tecnología y ciencias del agua*, 11(2), 341-371. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2020-02-10>
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. En *Encyclopedia of Ecology* (pp. 60-65). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- Atkins, P. W., De Paula, J., & Keeler, J. (2018). *Atkins' Physical chemistry* (Eleventh edition). Oxford University Press.
- Balathanigaimani, M. S., Shim, W., Kim, C., Lee, J., & Moon, H. (2009). Surface structural characterization of highly porous activated carbon prepared from corn grain. *Surface and Interface Analysis*, 41(6), 484-488. <https://doi.org/10.1002/sia.3051>
- Bartels, C. R., Wilf, M., Andes, K., & Iong, J. (2005). Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 473-482. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0670>
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The History of

- Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>
- Blaber, M., & Neils, T. (2019, marzo 4). *7.11 Gibbs Free Energy and Equilibrium*. Chemistry LibreTexts.
[https://chem.libretexts.org/Courses/Grand_Rapids_Community_College/CHM_120_-_Survey_of_General_Chemistry\(Neils\)/7%3A_Equilibrium_and_Thermodynamics/7.11%3A_Gibbs_Free_Energy_and_Equilibrium](https://chem.libretexts.org/Courses/Grand_Rapids_Community_College/CHM_120_-_Survey_of_General_Chemistry(Neils)/7%3A_Equilibrium_and_Thermodynamics/7.11%3A_Gibbs_Free_Energy_and_Equilibrium)
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. (2024, febrero 23). *Activation energy | Definition & Facts | Britannica*. <https://www.britannica.com/science/activation-energy>
- Brukh, R., & Mitra, S. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chemical Physics Letters*, 424(1-3), 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.028>
- Byakodi, M., Shrikrishna, N. S., Sharma, R., Bhansali, S., Mishra, Y., Kaushik, A., & Gandhi, S. (2022). Emerging 0D, 1D, 2D, and 3D nanostructures for efficient point-of-care biosensing. *Biosensors and Bioelectronics: X*, 12, 100284. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100284>
- Caldwell, P. (2017). *Chapter 6. Adsorption of N2 on silica gel*. <https://silo.tips/download/adsorption-of-n2-on-silica-gel>
- Calucho, E., Parolo, C., Rivas, L., Álvarez-Diduk, R., & Merkoçi, A. (2020). Nanoparticle-based lateral flow assays. En *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 89, pp. 313-359). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.04.011>
- Chuah, C. Y., & Laziz, A. M. (2022). Recent Progress in Synthesis and Application of Activated Carbon for CO2 Capture. *C*, 8(2), Article 2.

- <https://doi.org/10.3390/c8020029>
- Coluccio, E. (2021). Energía Potencial—Concepto, tipos y características [Concepto.de]. <https://concepto.de/>. <https://concepto.de/energia-potencial/>
- Critchley, L. (2020). *An Introduction to Nanoelectronics*. Bench Talk. <https://www.mouser.mx/blog/introduction-to-nanoelectronics>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- DeMessie, J. A., Sorial, G. A., & Sahle-Demessie, E. (2022). Chapter 9—Removing chromium (VI) from contaminated water using a nano-chitosan-coated diatomaceous earth. En S. Ahuja (Ed.), *Separation Science and Technology* (Vol. 15, pp. 163-176). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90763-7.00005-6>
- Deshmukh, R., Wagh, P., & Naik, J. (2016). Solvent evaporation and spray drying technique for micro- and nanospheres/particles preparation: A review. *Drying Technology*, 34(15), 1758-1772. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1232271>
- Duschl, A. (2016). Chapter 12—Nanomedicine. En D. Boraschi & G. Penton-Rol (Eds.), *Immune Rebalancing* (pp. 251-274). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803302-9.00012-9>
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (2013). *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier.
- Ferreira, A., Mota, A., Oliveira, A., Rodrigues, F., Pacífico, S., Da Silva, J., Abagaro, B., Saraiva, G., De Castro, A., Teixeira, R. N. P. T., & Sousa Neto, V. (2019). Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption: Evaluating the Performance of an Adsorbent in Softening Water for Irrigation and Animal Consumption. *Revista Virtual de Química*, 11(6), 1752-1766. <https://doi.org/10.21577/1984->

6835.20190123

- Gao, J., Qin, Y., Zhou, T., Cao, D., Xu, P., Hochstetter, D., & Wang, Y. (2013). Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, *14*(7), 650-658. <https://doi.org/10.1631/jzus.B12a0225>
- Gómez-Hernández, R., Panecatl-Bernal, Y., & Méndez-Rojas, M. Á. (2019a). High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires. *Heliyon*, *5*(7), e02139. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02139>
- Gómez-Hernández, R., Panecatl-Bernal, Y., & Méndez-Rojas, M. Á. (2019b). High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires. *Heliyon*, *5*(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02139>
- González, C. (2023, abril 5). *La nanotecnología explica el cambio de color de esta copa de vidrio romana*. www.nationalgeographic.com.es. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/la-nanotecnologia-explica-el-cambio-de-color-de-esta-copa-de-vidrio-romana_19118
- Gul, A., Khaligh, N. G., & Julkapli, N. M. (2021). Surface modification of Carbon-Based Nanoadsorbents for the Advanced Wastewater Treatment. *Journal of Molecular Structure*, *1235*, 130148. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130148>
- Hameed, B. H., Salman, J. M., & Ahmad, A. L. (2009). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(1), 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.069>
- Hong, S., De Bruyn, K., Bescher, E., Ramseyer, C., & Kang, T. H.-K. (2018). Porosimetric

- features of calcium sulfoaluminate and Portland cement pastes: Testing protocols and data analysis. *Journal of Structural Integrity and Maintenance*, 3(1), 52-66.
<https://doi.org/10.1080/24705314.2018.1426168>
- Howland, R. H. (2016). Methylene Blue: The Long and Winding Road from Stain to Brain: Part 1. *Journal of Psychosocial Nursing and Mental Health Services*, 54(9), 21-24.
<https://doi.org/10.3928/02793695-20160818-01>
- Hubbe, M., Azizian, S., & Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 14(3), 7582-7626. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.7582-7626>
- INEGI. (2023). *ESTADÍSTICAS A PROPÓSITO DEL DÍA MUNDIAL DEL AGUA (22 DE MARZO)*.
https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/aproposito/2023/EAP_Agua23.pdf
- Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14-27.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>
- Islam, A., & Aminulchem Innovation (Directores). (2021, agosto 13). *What is a point of zero charge (PZC)*. <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=18hvaYbfdrc>
- Jacobberger, R. M., Machhi, R., Wroblewski, J., Taylor, B., Gillian-Daniel, A. L., & Arnold, M. S. (2015). Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *Journal of Chemical Education*, 92(11), 1903-1907.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00126>

- Jedynak, K., & Charmas, B. (2024). Adsorption properties of biochars obtained by KOH activation. *Adsorption*, *30*(2), 167-183. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00399-7>
- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Aydın, H. K. Ö. and S., Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., & Aydın, H. K. Ö. and S. (2018). Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. En *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>
- Karge, H. G., & Weitkamp, J. (2008). *Adsorption and Diffusion*. Springer Science & Business Media.
- Kaur, M., Kaur, H., & Kukkar, D. (2018). Synthesis and characterization of graphene oxide using modified Hummer's method. *AIP Conference Proceedings*, *1953*(1), 030180. <https://doi.org/10.1063/1.5032515>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, *14*(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Kim, B. Y. S., Rutka, J. T., & Chan, W. C. W. (2010). Nanomedicine. *New England Journal of Medicine*, *363*(25), 2434-2443. <https://doi.org/10.1056/NEJMra0912273>
- Kristianto, H., Arie, A. A., Susanti, R. F., Halim, M., & Lee, J. K. (2016). The effect of activated carbon support surface modification on characteristics of carbon nanospheres prepared by deposition precipitation of Fe-catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *162*(1), 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/162/1/012034>
- Kumar, V., Srinivas, G., Wood, B., Ramisetty, K., Stewart, A., Howard, C., Brett, D. J. L.,

- & Rodriguez-Reinoso, F. (2019). Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7. <https://doi.org/10.1039/C9TA00287A>
- Lee, D.-H., Porta, M., Jacobs, D. R., & Vandenberg, L. N. (2014). Chlorinated Persistent Organic Pollutants, Obesity, and Type 2 Diabetes. *Endocrine Reviews*, 35(4), 557-601. <https://doi.org/10.1210/er.2013-1084>
- Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. En *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (pp. 83-147). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>
- Liu, Y., Liu, X., Dong, W., Zhang, L., Kong, Q., & Wang, W. (2017). Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. *Scientific Reports*, 7(1), 12437. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>
- Lozano, C. (2023). *Nanotechnology*. <https://education.nationalgeographic.org/resource/nanotechnology>
- Lu, F., & Astruc, D. (2020). Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, 408, 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>
- Machado, F. M., Fagan, S. B., Da Silva, I. Z., & De Andrade, M. J. (2015). Carbon Nanoadsorbents. En C. P. Bergmann & F. M. Machado (Eds.), *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications* (pp. 11-32). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_2

- Maier, R. M., & Gentry, T. J. (2015). Microorganisms and Organic Pollutants. En *Environmental Microbiology* (pp. 377-413). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00017-X>
- Malaeb, L., & Ayoub, G. M. (2011). Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*, 267(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.001>
- Meroufel, B., Benali, O., Mohamed, B., Benmoussa, Y., & Zenasni, M. A. (2013). Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4, 482-491.
- Mohamed, E. (2017). Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control. *Environmental Management and Sustainable Development*, 6, 429. <https://doi.org/10.5296/emsd.v6i2.12047>
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20-26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Nanoscience Instruments. (2023). *Scanning Transmission Electron Microscopy | Nanoscience Instruments*. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-transmission-electron-microscopy/>
- Nasrazadani, S., & Hassani, S. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. En *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry* (pp. 39-54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8>

- Nathanson, J. A. (2023). *Water supply system—Pumps, Distribution, Treatment* | *Britannica*.
<https://www.britannica.com/technology/water-supply-system/Coagulation-and-flocculation>
- Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12), e11940.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>
- Neumann, D. S., & Fatula, P. (2009). *Principles of Ion Exchange in Wastewater Treatment*. 19, 14-19.
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- ONU. (2023). Objetivos y metas de desarrollo sostenible. *Desarrollo Sostenible*.
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Paryczak, T., Rynkowski, J., & Szykowska, M. I. (2005). GAS CHROMATOGRAPHY | Physicochemical Measurements. En P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (pp. 122-129). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00231-4>
- Perrot, P. (2008). *A to Z of thermodynamics* (Reprinted). Oxford Univ. Press.
- Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2011). Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(2), 295-304. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200014>
- Picraux, S. T. (2023). *Nanotechnology* [Encyclopedia Britannica]. Encyclopedia Britannica.

<https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>

Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2016, julio 13). *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*.

Chemistry

LibreTexts.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles)

Ramesh, S. T., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Srikanth Kumar, M., & Nidheesh, P. V.

(2013). Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. *Applied Water Science*, 3(1), 105-113.

<https://doi.org/10.1007/s13201-012-0064-z>

Ratnam, M. V., Akilamudhan, P., Kumar, K. S., Reddy, S. N., Rao, K. N., Shaik, F., &

Prasad, D. M. R. (2023). Carbon-Based Nanoadsorbents for the Removal of Emerging Pollutants. *Adsorption Science & Technology*, 2023, 1-12.

<https://doi.org/10.1155/2023/3579165>

Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel

Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., Venegas González, J.,

Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel

Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González,

J. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS

RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN,

MÉXICO. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 221-235.

<https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.02.04>

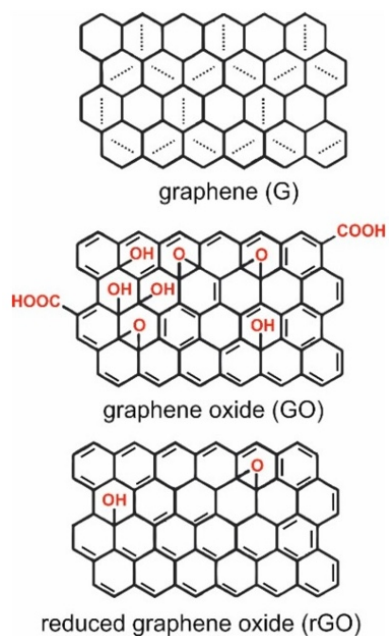
Saha, N., Volpe, M., Fiori, L., Volpe, R., Messineo, A., & Reza, M. T. (2020). Cationic Dye

- Adsorption on Hydrochars of Winery and Citrus Juice Industries Residues: Performance, Mechanism, and Thermodynamics. *Energies*, 13(18), 4686. <https://doi.org/10.3390/en13184686>
- Sajid, M., Asif, M., Baig, N., Kabeer, M., Ihsanullah, I., & Mohammad, A. W. (2022). Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102815. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102815>
- Saleh, T. A. (2022a). Chapter 4—Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. En T. A. Saleh (Ed.), *Interface Science and Technology* (Vol. 34, pp. 99-126). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>
- Saleh, T. A. (2022b). *Surface science of adsorbents and nanoadsorbents: Properties and applications in environmental remediation*. Academic Press.
- Schwaab, M., Steffani, E., Barbosa-Coutinho, E., & Severo Júnior, J. B. (2017). Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. *Chemical Engineering Science*, 173, 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.037>
- Silva, G. A. (2004). Introduction to nanotechnology and its applications to medicine. *Surgical Neurology*, 61(3), 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.surneu.2003.09.036>
- Srivastava, S., & Bhargava, A. (2022). Green Nanotechnology: An Overview. En S. Srivastava & A. Bhargava (Eds.), *Green Nanoparticles: The Future of Nanobiotechnology* (pp. 1-13). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-16-7106-7_1
- Sun, Y., Li, H., Li, G., Gao, B., Yue, Q., & Li, X. (2016). Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄

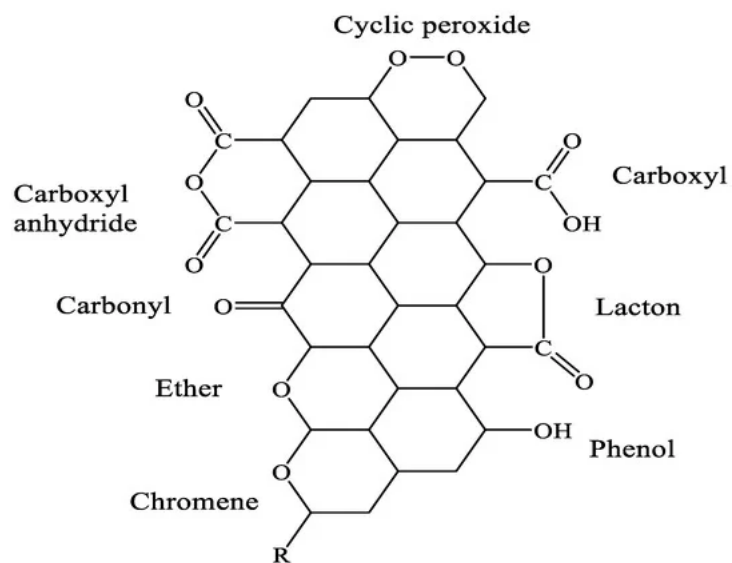
- activation. *Bioresource Technology*, 217, 239-244.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.047>
- Suresh, R., & Rajendran, S. (2022). Chapter 11—Carbon-based adsorbents for remediation of noxious pollutants from water and wastewater. En I. Tyagi, J. Goscianska, M. H. Dehghani, & R. R. Karri (Eds.), *Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants* (pp. 177-194). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00016-5>
- Tadyszak, K., Wychowaniec, J., & Litowczenko, J. (2018). Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials*, 8(11), 944.
<https://doi.org/10.3390/nano8110944>
- Toledo, A. (2002). *El agua en México y el mundo*. 64, 9-18.
- Wang, J., & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment*, 704, 135249.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- Webster, E., Mackay, D., & Wania, F. (1998). Evaluating environmental persistence. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(11), 2148-2158.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620171104>
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 49-89. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>
- Woodford, C. (2007, junio 24). *How do electron microscopes work?* Explain that Stuff.
<http://www.explainthatstuff.com/electronmicroscopes.html>
- Yao, Y., Xu, J., Huang, Y., & Zhang, T. (2024). Synthesis and applications of carbon

- nanospheres: A review. *Particuology*, 87, 325-338.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.09.007>
- Zamri, N. I. I., Zulmajdi, S. L. N., Daud, N. Z. A., Mahadi, A. H., Kusriani, E., & Usman, A. (2021). Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Applied Sciences*, 3(2), 222. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04245-9>
- Zhang, & Li, J. (2023). Adsorption property and kinetic studies of activated carbon fibers prepared from tissues by CO₂ activation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 18(4), 1213-1224. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.184.1213>
- Zhang, P., Qiao, Z.-A., & Dai, S. (2015). Recent advances in carbon nanospheres: Synthetic routes and applications. *Chemical Communications*, 51(45), 9246-9256. <https://doi.org/10.1039/C5CC01759A>
- Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., & Zhang, T. (2016). The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(3), 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.08.002>
- Zięzio, M., Charmas, B., Jedynek, K., Hawryluk, M., & Kucio, K. (2020). Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V). *Applied Nanoscience*, 10(12), 4703-4716. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01419-6>
- Zinicovscaia, I. (2016). Conventional Methods of Wastewater Treatment. En I. Zinicovscaia & L. Cepoi (Eds.), *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters* (pp. 17-25).

XI. Anexos

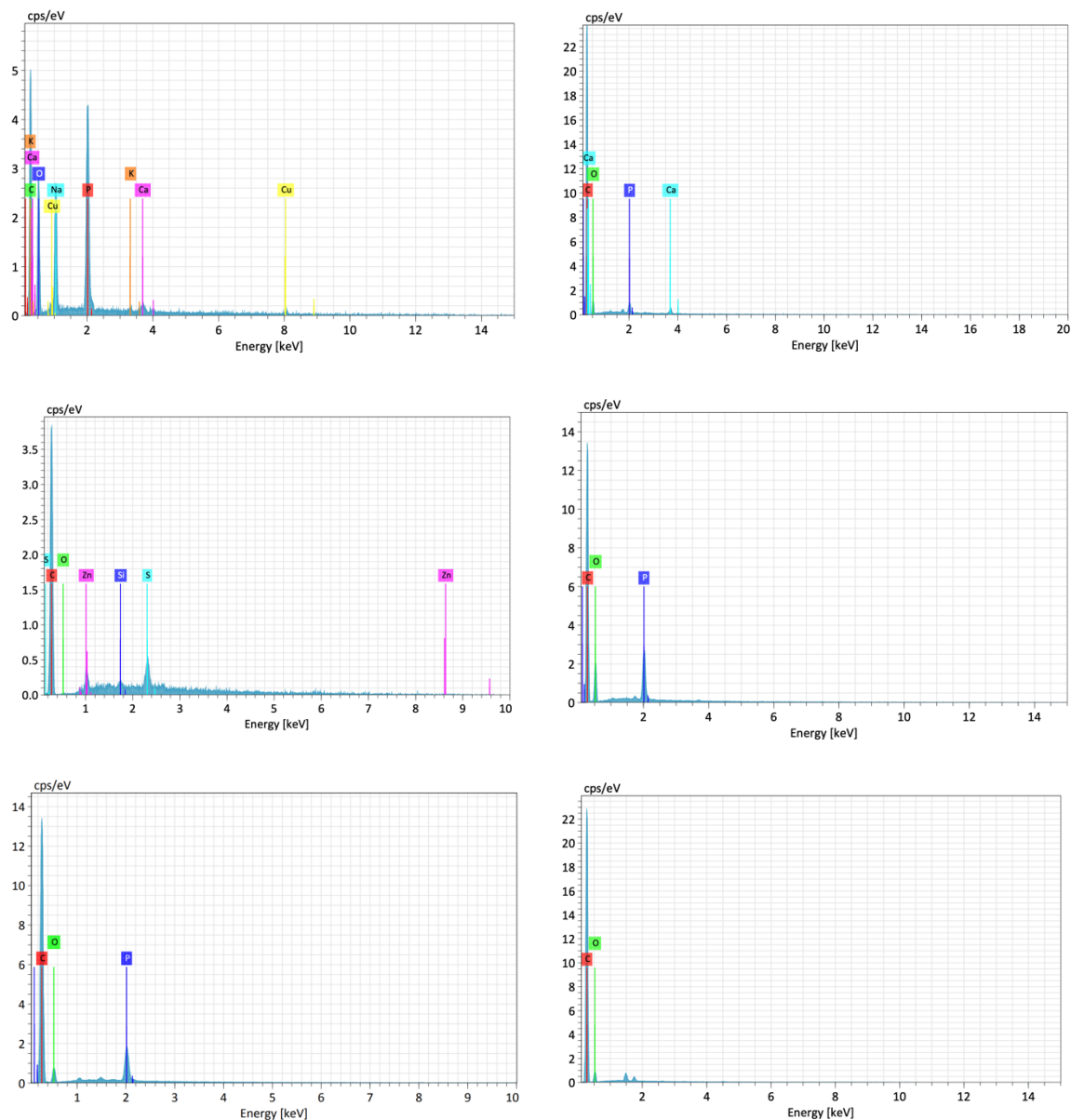


Anexo 1. Diferentes tipos de grafeno (Tadyszak et al., 2018).



Anexo 2. Algunos de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado

(Ahmed et al., 2023).



Anexo 3. Espectros EDS de a) CA-Cu, b) Carbón Activado Comercial, c) CNS, d) CCL40,

e) CA Elote S1 y f) CA Elote S2 . Fuente propia.