

**REMOCIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO (ASA) EN MICROCOLUMNAS
EMPACADAS CON XEROGELES DE CARBÓN MODIFICADOS CON
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2**

VIVIANA ELOISA GOMEZ RENGIFO

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA ÁREA AMBIENTAL
MEDELLÍN**

2017

**REMOCIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO (ASA) EN MICROCOLUMNAS
EMPACADAS CON XEROGELES DE CARBÓN MODIFICADOS CON
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2**

VIVIANA ELOISA GOMEZ RENGIFO

**Trabajo de grado para optar al título de Maestría en Ingeniería Área
Ambiental**

Director

JORGE HERNÁN SÁNCHEZ TORO

Doctor en Ingeniería Química

Tutor

ADRIANA PATRICIA HERRERA BARROS

Doctor en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

MAESTRÍA EN INGENIERÍA ÁREA AMBIENTAL

MEDELLÍN

2017

3 de Mayo de 2017

Viviana Eloisa Gomez Rengifo

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

Handwritten signature of Viviana E. Gomez R. in black ink, written above a horizontal line.

A mi madre, padre, hermano y tíos por el apoyo
brindado durante este proyecto académico.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

A La Universidad Pontificia Bolivariana por su contribución en la formación académica, y el apoyo económico para la realización de la maestría.

A Colciencias por la beca-pasantía otorgada en la Convocatoria No 617 de 2013.

A la Universidad de Cartagena por el préstamo de sus instalaciones para el desarrollo de parte experimental.

A todos los integrantes del Grupo Pulpa y Papel quienes aportaron con su conocimiento, en este proceso de formación investigativa y académica.

A mi director PhD. Jorge Sánchez por haberme seleccionado para la realización de este proyecto, por el apoyo, observaciones, paciencia, confianza y dedicación brindada durante estos dos años.

A mi asesora Ph.D. Adriana Herrera por la atención prestada y acompañamiento en el desarrollo de esta investigación.

A Eva, Manuel Antonio, Manuel Alejandro, Yolanda, Francisco y Hailin por su constante apoyo.

CONTENIDO

RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	12
OBJETIVOS	14
GENERAL.....	14
ESPECÍFICOS.....	14
1. ESTADO DEL ARTE	15
1.1 GELES DE CARBONO.....	15
1.2 SÍNTESIS Y APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA ADSORCIÓN.....	18
1.3 MICRODISPOSITIVOS.....	22
2. METODOLOGÍA	24
2.1 SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBÓN.....	24
2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Y MODIFICACIÓN DEL XEROGEL.....	24
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS Y LOS XEROGELES DE CARBONO.....	26
2.3.1 <i>Propiedades texturales y superficiales</i>	26
2.3.2 <i>Humedad</i>	27
2.3.3 <i>Grupos funcionales superficiales</i>	27
2.3.4 <i>Determinación Potencial Zeta</i>	30
2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	30

2.4.1 Curva de dosis.....	30
2.4.2 Curva de pH.....	31
2.4.3 Curva de cinética	31
2.4.4 Isotermas de adsorción.....	33
2.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN UN MICRO-TUBO EMPACADO.....	34
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	37
3.1.1 ANALISIS ESPECTROSCOPIA FTIR.....	38
3.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX), MORFOLOGÍA (SEM) Y ÁREA SUPERFICIAL (BET)	41
3.2.1 Área superficial S_{BET} y porosidad.....	41
3.2.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM-EDS).....	44
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).....	48
3.3 ADSORCIÓN EN DISCONTINUO DEL ÁCIDO ACETIL SALICILICO (ASA)	49
3.3.1 Efecto de la dosis	49
3.3.2 Efecto del pH	49
3.3.3 Cinética de Adsorción	51
3.3.4 Isotermas de Adsorción	52
3.4 CURVAS DE RUPTURA DE ÁCIDO ACETIL SALICILICO	57
4. CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFIA	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de la reacción de policondensación resorcinol-formaldehído. Tomado de la Ref. [1].	16
Figura 2. Esquema Método Química Verde	25
Figura 3. Esquema Método In situ	26
Figura 4. Análisis FTIR del extracto de la hierba de limón	39
Figura 5. Análisis FTIR para XC, NPs TiO ₂ , XCM-QV, XCM-IS	40
Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para XC, NPs TiO ₂ , XCMQV, XCMIS	42
Figura 7. Resultados SEM-EDS para las nanopartículas de TiO ₂	45
Figura 8. Resultados SEM-EDS para el xerogel de carbón	46
Figura 9. Resultados SEM-EDS para el XCMQV	47
Figura 10. Resultados SEM-EDS para el XCMIS	47
Figura 11. Análisis de difracción de rayos X para XC, NPs TiO ₂ , XCMQV, XCMIS	48
Figura 12. Curva de dosis para ASA. Co = 100 mg/L, volumen solución= 25 mL, pH=3.7, T=30°C, t= 7h.	49
Figura 13. Curva de pH para ASA. Co= 100 mg/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH=2-11, T= 30 °C, t = 7 h.	50
Figura 14. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de ASA. Los resultados experimentales fueron ajustados con el modelo de pseudo-segundo orden. Co = 100 mg/L, dosis xerogel = 4 g/L, volumen de solución = 25 mL, pH = 3, T=30 °C.	52

Figura 15. Comparación modelos de isothermas para ASA con xerogel de carbón. $C_o=10-200$ m/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH= 3, T= 30°C, t= 2 h.....	55
Figura 16. Comparación modelos de isothermas para ASA con el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO_2 (XCMQV). $C_o=10-200$ m/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH= 3, T= 30°C, t= 2 h.	55
Figura 17. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XC para diferentes concentraciones de alimentación. $C_o = 50, 100, 150$ mg/L, $Q = 0.75$ mL/min.	58
Figura 18. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XCMQV para diferentes concentraciones de alimentación. $C_o = 50, 100, 150$ mg/L, $Q = 0.75$ mL/min.	58
Figura 19. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XC para diferentes flujos volumétricos. $C_o = 100$ mg/L, $Q = 0.5, 0.75, 1.0$ mL/min.	59
Figura 20. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XCMQV para diferentes flujos volumétricos. $C_o = 100$ mg/L, $Q = 0.5, 0.75, 1.0$ mL/min.....	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del lecho micro-empacado	35
Tabla 2. Caracterización química: Humedad, grupos ácidos superficiales y punto de carga cero	37
Tabla 3. Parámetros texturales y porosos para XC, NPs TiO ₂ , XCMQV, XCMIS ..	42
Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden	51
Tabla 5. Parámetros del modelo de Langmuir, Sips y Freundlich para ASA	54
Tabla 6. Referencias sobre adsorción de contaminantes con xerogel de carbón ..	56
Tabla 7. Comparación de materiales para la adsorción de ASA.....	57
Tabla 8. Resultados experimentales del proceso de adsorción en continuo	60

RESUMEN

La remoción de ácido acetil salicílico por adsorción en xerogeles de carbón, con y sin modificar con nanopartículas de TiO_2 , fue investigada por medio de ensayos en discontinuo y en continuo. La síntesis de las nanopartículas de TiO_2 y modificación del xerogel de carbón se realizó empleando la técnica de química verde e *in situ*. Para determinar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los materiales obtenidos, estos se caracterizaron por medio del análisis Boehm, potencial zeta y técnicas como la espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), difracción de rayos X (DRX) y área superficial (BET). Un modelo de pseudo-segundo orden describió satisfactoriamente la cinética de adsorción de ácido acetil salicílico. Las isotermas de adsorción experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich y Freundlich para el xerogel de carbón y el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO_2 , respetivamente. De acuerdo a estos modelos la capacidad máxima de adsorción fue de 17.5 mg/g para el xerogel de carbón y de 12.4 mg/g para el xerogel de carbón modificado. Por otro lado, los resultados experimentales de las curvas de ruptura del proceso en continuo mostraron un buen ajuste al modelo de dispersión axial. Se observaron mayores valores para el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción para el xerogel de carbón, en comparación con el material modificado, lo que pudo deberse a la disminución de sitios disponibles para la adsorción y a fenómenos intraparticulares.

PALABRAS CLAVES: ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO, MICROTUBOS, NANOPARTÍCULAS, DIÓXIDO DE TITANIO, XEROGELES DE CARBONO.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se generan grandes desechos provenientes de la actividad industrial y la actividad humana cotidiana, las cuales producen compuestos tóxicos que contaminan el medio ambiente y que no pueden ser degradados por la naturaleza. Dentro de estos residuos se encuentran los llamados contaminantes emergentes (CE), compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud humana. Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas [2, 3]. El mayor porcentaje de CE, y aún en continuo incremento, estaría representado por los residuos farmacológicos [4]. Esto causa preocupación en los organismos relacionados a la salud, ya que no se conoce el efecto a la exposición crónica de los mismos. Dentro de los fármacos más utilizados se encuentra el ácido acetilsalicílico (ASA) [5], un medicamento ampliamente usado como antiinflamatorio, analgésico, antipirético y antiagregante plaquetario.

Existen diversos métodos para la remoción de este tipo de contaminantes de los cuerpos de agua, como son: procesos de oxidación avanzada, ultrafiltración, adsorción, nanofiltración, tratamientos con membranas, entre otras [6]. La adsorción es una estrategia eficiente, económica, y favorable con el medio ambiente, siendo los materiales carbonosos uno de los adsorbentes más empleados para la eliminación de contaminantes [7].

Los materiales de carbono o carbones activados son conocidos como adsorbentes universales, ya que presentan ventaja por su bajo costo, alta capacidad de

remoción, y en su mayoría poseen una estructura microporosa, por lo que son empleados para la adsorción de contaminantes de las aguas residuales. Dentro de los materiales carbonosos existe un grupo llamado xerogeles de carbono, que poseen una estructura mesoporosa, lo que permite que puedan adsorber moléculas más grandes, tales como los contaminantes emergentes o colorantes [8, 9]. La modificación de este material con nanopartículas de TiO_2 ofrecería ventajas adicionales, como lo es un efecto sinérgico con el compuesto adsorbente, mejorando su capacidad de adsorción a través del aumento de su área superficial como función del reducido tamaño de las partículas, el desarrollo de mesoporos, la exposición de una fase cristalina más activa, y la posibilidad de una posterior fotodegradación del contaminante, lo que no generaría productos residuales [10-13].

En este proyecto de investigación se evaluó la adsorción de ácido acetilsalicílico en micro-columnas empacadas, empleando como medio adsorbente xerogeles de carbón activado modificado con nanopartículas de TiO_2 . Esta tecnología se presenta como una alternativa económica y ecoamigable para el tratamiento de cuerpos de agua contaminada, debido a las bondades que los microdispositivos han mostrado frente a los procesos convencionales, como son sus pequeñas dimensiones y su gran relación de área superficial expuesta por unidad de volumen empleado..

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar la remoción de ácido acetil salicílico de soluciones acuosas en microcolumnas empacadas con xerogeles de carbono modificados con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂).

ESPECÍFICOS

1. Obtener xerogeles de carbón por el método sol-gel activados físicamente.
2. Obtener nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) para la modificación del xerogel de carbón activado.
3. Determinar la capacidad de adsorción de los xerogeles de carbón con y sin modificación a través de la obtención de isothermas de adsorción, cinética y curvas de rupturas en microcolumnas empacadas.
4. Determinar parámetros físicos del proceso de adsorción en continuo a través del ajuste de modelos teóricos empleando los resultados experimentales de las curvas de ruptura.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 GELES DE CARBONO

Los geles de carbono son materiales carbonosos obtenidos a partir de reacciones de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol, catecol, hidroquinona, etc.) y un aldehído (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente apropiado (agua, metanol, acetona, etc.). El primero en estudiar este tipo de materiales fue Pekala en 1989 [14, 15]. La síntesis de los geles de carbón se realiza en 4 etapas: (i) La reacción sol-gel o de policondensación, (ii) secado del gel, (iii) carbonización del gel orgánico seco para formar el gel de carbono y (iv) activación del gel carbonizado.

La formación del gel se da por medio de una reacción sol-gel donde el polímero se entrecruza y tienen lugar los procesos de gelación y curado (En la figura 1 se muestra el mecanismo de la reacción).

El secado es una etapa muy importante en el proceso de síntesis de geles de carbono, ya que este procedimiento permite obtener geles con diferentes propiedades. Existen diferentes procesos de secado para la obtención de geles:

1. *Secado supercrítico*: A partir de éste proceso se conservan las propiedades adquiridas durante la síntesis del gel. Este requiere de condiciones supercríticas como temperaturas y presiones altas. A los geles obtenidos de esta manera se les denomina aerogeles [16].
2. *Secado subcrítico*: Es una tecnología sencilla, rápida y de bajo costo, consiste en evaporación del disolvente mediante aporte de calor. Este método puede producir un colapso de la estructura y a los geles obtenidos se les denomina xerogeles [17].

3. *Secado criogénico*: Consiste en congelar el disolvente y eliminarlo por sublimación y posterior desorción. Los materiales obtenidos poseen un gran diámetro de poro, pero su producción tiene un alto costo. Este tipo de secado da lugar a los denominados criogeles [18].

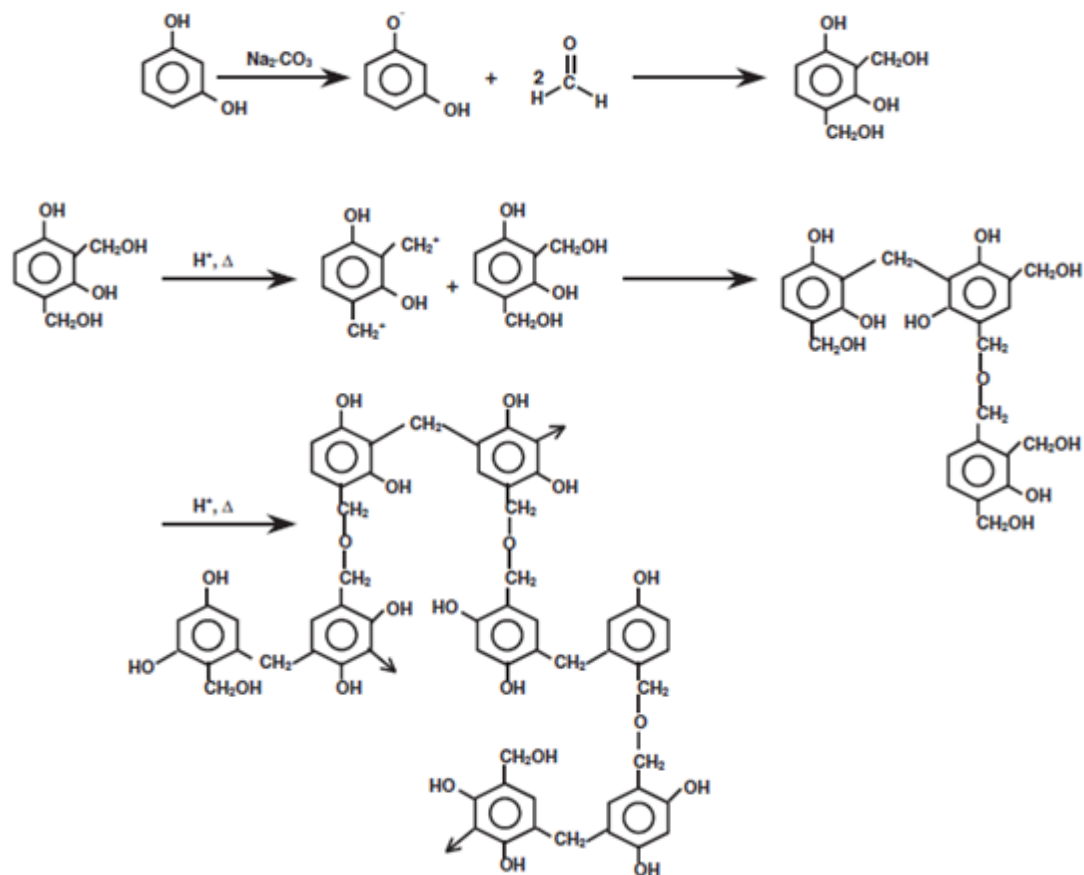


Figura 1. Mecanismo de la reacción de policondensación resorcinol-formaldehído. Tomado de la Ref. [1].

Los procesos de activación se realizan con el objetivo de incrementar el área superficial y porosidad del material carbonoso. Se pueden distinguir 2 tipos: activación química y activación física. En la activación química, el carbón es impregnado con un agente químico y luego se carboniza. Entre las sustancias químicas empleadas están el ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de zinc (ZnCl_2), e hidróxido de potasio (KOH), aunque existen otros agentes activantes, que no son

ampliamente empleados en la industria, como por ejemplo NaOH, AlCl₃, MgCl₂, K₂CO₃, entre otros. En la activación física, el material carbonoso se pone en contacto con dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua o una combinación de ambas, durante un proceso de tratamiento térmico a altas temperaturas. Por lo general se prefiere la activación química sobre la activación física, debido a las bajas temperaturas y menor tiempo de activación del material [19]. Con la carbonización se eliminan los compuestos volátiles que contiene el gel orgánico, obteniéndose un gel de carbono formado por cadenas de partículas poliméricas que ayudan a desarrollar su microporosidad [20].

En la literatura se han reportado algunos estudios sobre el uso de materiales carbonosos como adsorbentes de contaminantes emergentes. Así, Beninati *et al.* [21] utilizaron carbón activado comercial para la adsorción de paracetamol y ácido acetilsalicílico, obteniendo capacidades máximas de adsorción similares para ambos fármacos. Se determinó que la presencia de grupos hidrófilos en la superficie del carbón afectó más la eficiencia de remoción del ácido acetilsalicílico que del paracetamol. Otero *et al.* [22] realizaron ensayos con carbón activado y resinas poliméricas para la remoción de ácido salicílico, encontrando que los procesos de adsorción son exotérmicos y van acompañados por una disminución de la entropía asociada a la adsorción de ácido salicílico; esta exotermicidad es mayor para los adsorbentes poliméricos que para el carbón activado.

Rakic *et al.* [23] estudiaron la adsorción de ácido salicílico, ácido acetilsalicílico y atenolol a partir de soluciones acuosas sobre zeolitas naturales y arcillas bentonita, caolín y clinoptilolita modificada con cationes metálicos (Cu (II), Zn (II), Ni (II) o Mn (II)). Determinaron que la adsorción era altamente dependiente de la naturaleza del adsorbato, donde los grupos OH y COOH del ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, así como los grupos NH y OH del atenolol, interactúan con los sitios catiónicos de las zeolitas, lo que tiene una influencia positiva en la adsorción. Mukoko *et al.* [24] emplearon carbón activado obtenido a partir de cascarilla de arroz para la remoción de ibuprofeno, aspirina y paracetamol. Las

capacidades máximas de adsorción ajustadas con el modelo de Langmuir fueron de 169,44 mg/g para paracetamol, 100 mg/g para ibuprofeno y 178,89 mg/g para aspirina. Por otro lado, Rakic *et al.* [25] utilizaron diferentes carbones activados comerciales para la adsorción de ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, atenolol y diclofenaco sódico, encontrando concentraciones superficiales de los fármacos en los carbones activados entre 0,1 y 0,4 mmol/g.

Recientemente, Álvarez *et al.* [26] estudiaron la eliminación de cafeína y diclofenaco empleando xerogeles de carbón. La capacidad máxima de adsorción de la cafeína sobre el xerogel tratado con urea fue de 182,5 mg/g, esto debido a la presencia de bases de tipo Lewis en la superficie carbonosa, lo que incrementa la afinidad de los compuestos orgánicos por el material carbonosos. La capacidad máxima de adsorción de diclofenaco en un xerogel de carbón tratado con ácido sulfúrico fue de 80,0 mg/g, lo que se explica por el establecimiento de enlaces entre los anillos bencénicos y la superficie del carbón. Finalmente, se han reportado diferentes estudios acerca de la remoción de una variedad de productos farmacéuticos, tales como amoxicilina, paracetamol, piroxicam, entre otros, utilizando carbón activado como medio adsorbente [27-31].

1.2 SINTESIS Y APLICACIONES DE LAS NANOPARTICULAS EN PROCESOS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES

El uso de nanomateriales como adsorbentes es un nuevo campo de estudio, ya que estos poseen alta capacidad de adsorción, su operación es simple, son altamente eficientes, de bajo costo, químicamente estables y su presencia en procesos de adsorción hace que la remoción sea rápida [32, 33].

En los últimos años se han propuesto métodos basados en nanotecnología para la eliminación de contaminantes donde se emplean compuestos de óxidos semiconductores como el ZnO, SnO₂, Fe₂O₃ y TiO₂ [34]. Este último ofrece ventajas comparado con los otros óxidos, debido a la abundancia relativa del

titanio en la corteza terrestre, y a su elevada estabilidad termodinámica, por lo que es un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y bases fuertes [35]. El dióxido de titanio es muy importante en la fotocatalisis, especialmente para la desintoxicación de agua y aire [36]. Posee propiedades ópticas y dieléctricas, que lo hace apropiado para diferentes aplicaciones industriales tales como pigmentos, cargas, soportes catalíticos y foto catalizadores [11]. Además se ha demostrado que tiene una propiedad antimicrobial y antibacterial, por este motivo es usado para inactivar patógenos en el agua, lo cual depende de varios factores como: la concentración del TiO_2 , el tipo de microorganismo, la intensidad y la longitud de onda de la luz, el grado de hidroxilación, pH, la temperatura, la disponibilidad de oxígeno y especies de oxígeno reactivo, el tiempo de retención y la fase cristalina [37].

El uso de este semiconductor catalítico (TiO_2) posee una desventaja al ser sintetizado, ya que se obtiene en forma de polvo, por lo que se requiere una etapa de separación post-tratamiento para su uso como material fotocatalítico en la descontaminación de aguas residuales. Por lo anterior, es necesario que las partículas de TiO_2 sean soportadas en diversos materiales tales como carbón activado, sílice, vidrio, polímeros, entre otros, con el fin de ser empleados como foto catalizadores y en adsorción de contaminantes. El uso de materiales carbonosos aumenta la descomposición de algunos compuestos orgánicos debido a las características que posee, como son el volumen y tamaño de poro [38, 39], además de promover un efecto sinérgico sobre el material compuesto adsorbente, lo que mejora la adsorción y las tasas de eficiencia de transferencia de carga [40]. Otro aspecto que mejora la adsorción y la foto actividad del material modificado con TiO_2 es la fase cristalina, especialmente la anatasa [13].

Se pueden destacar algunos estudios acerca del uso de nanopartículas para la adsorción de metales pesados. Así, Zhang *et al.* [41], quienes modificaron biomasa de levadura con nanopartículas de magnetita para adsorber iones metálicos de plomo (Pb^{+2}) y cadmio (Cd^{+2}), observaron una alta capacidad de

remoción de los metales usando las nanopartículas estudiadas, las cuales debido a su naturaleza magnética pudieron ser separadas, purificadas y reutilizadas en varios ciclos del proceso de adsorción. Sus resultados demostraron que la remoción depende del tiempo de contacto, la concentración inicial del metal, el pH de la solución y la temperatura. Por otro lado, Engates y Shipley [42], empleando nanopartículas de titanio para la adsorción de Pb, Cd, Cu, Zn y Ni, concluyeron que éstas tienen gran capacidad de adsorción debido a que poseen mayor área superficial y a que el coeficiente de distribución K_d es mejor para las nanopartículas de titanio que para otras nanopartículas de óxidos metálicos.

Adicionalmente, Hua *et al.* [43] estudiaron la remoción de metales pesados usando diferentes nanopartículas de óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , Al_2O_3 , MgO , ZnO y CeO_2), encontrando que estos poseen una alta capacidad de remoción y una cinética rápida. Por otra parte, Keane [44] estudió la capacidad del carbón activado, dióxido de titanio y un compuesto integrado (carbón activado y dióxido de titanio) para adsorber y fotodegradar fármacos como la Famotidina y Succinato de solifenacina. Se determinó que el carbón activado presenta una mayor capacidad de adsorción para la Famotidina que para la Solifenacina.

Otros autores como Borges *et al.* [39] estudiaron la eliminación de un contaminante emergente como lo es el Paracetamol empleando un reactor foto catalítico, donde el TiO_2 fue soportado sobre esferas de vidrio. La actividad fotocatalítica alcanzó un máximo de fotodegradación entre 99% y 100% de eliminación de paracetamol después de 4 horas de irradiación. Además, determinaron que la reacción de degradación puede ser modelada mediante una ecuación cinética de pseudo-primer orden.

Giraldo-Aguirre *et al.* [45] estudiaron la degradación y eliminación de la actividad antibiótica y antimicrobiana de Oxacilina (OXA) utilizando un sistema de fotocatalisis con TiO_2 en aguas sintéticas y naturales. Se encontró que los mejores resultados del proceso de fotodegradación se lograron a un pH de 6, una

concentración de 2g/l de TiO₂, 150 W de energía aplicada y 120 min de tratamiento para la eliminación de la actividad antimicrobiana.

Bailón-García *et al.* [12] estudiaron una serie de compuestos de xerogeles de carbón-TiO₂ que fueron empleados como fotocatalizadores y adsorbentes de colorantes. Concluyeron que la adsorción del colorante es controlada por el volumen de los mesoporos, el cual incrementa con el aumento del porcentaje teórico de óxido de titanio presente en el material compuesto carbonizado. Con respecto a la fotodegradación, demostraron que estos materiales tienen una alta eficiencia bajo la luz visible debido al efecto sinérgico entre las fases orgánicas e inorgánicas, siendo más efectivo que las muestras comerciales de TiO₂.

Tradicionalmente la síntesis de las nanopartículas de metal y óxidos de metal se realiza por métodos físicos y químicos, tales como: la técnica sol-gel y electroquímica, hidrotermal, la reducción, solvotermal, la combustión con llama, la precipitación de emulsión, la biosíntesis con hongos, plantas naturales, entre otros [46]. Muchos extractos de plantas, tales como el Neem o Nim, la hierba de limón, el aloe vera, la grosella espinosa india, la guayaba manzana, la *Jatropha curcas*, entre otras, han sido empleados en la síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante el principio de química verde. Los principales fitoquímicos responsables de la síntesis de las nanopartículas son terpenoides, flavonas, cetonas, aldehídos y aminas, los cuales aportan propiedades antioxidantes o reductoras en la preparación de metales y óxidos metálicos. El uso de los extractos de plantas en la biosíntesis evita el uso de disolventes orgánicos y agentes tensoactivos que se utilizan a menudo en la síntesis química. Además tienen la ventaja de que se encuentran fácilmente en la naturaleza, no requieren procesos especiales para su manipulación, son favorables con el medio ambiente y económicos [46-48].

1.3 MICRODISPOSITIVOS

En las dos últimas décadas, estudios relacionados en la implementación de micro dispositivos en zonas de reacciones y de separación para procesos industriales, han encontrado que estos tienen varias ventajas sobre los equipos convencionales de mayor tamaño, debido a sus pequeñas dimensiones y su gran relación de área superficial expuesta por unidad de volumen empleado [49]. Este hecho conduce a que las dimensiones características se reduzcan, de tal forma que las longitudes de transporte para las entidades conservativas, como masa y calor, son cortas y definidas con precisión, implicando velocidades de transporte altas respecto a las cinéticas logradas en equipos convencionales con geometrías del orden de centímetros. Por todo lo anterior, y debido a los avances en las técnicas de micro fabricación, así como en el entendimiento del comportamiento hidrodinámico y el transporte de masa y energía en sistemas micro-fluídicos, los micro-dispositivos han encontrado una amplia gama de aplicaciones en áreas como: destilación, adsorción, extracción líquido-líquido, catálisis, intercambio de calor, etc. [50].

Estudios realizados para la cuantificación del coeficiente global de transferencia de masa ($K_L a$) líquido-sólido en microreactores de lecho empacado, estiman que la magnitud del coeficiente global de transferencia se encuentra alrededor de 5-15 $1/s$ [51], favoreciendo así la velocidad de transporte de masa externa, debido a las cortas distancias de transporte [52]. Su *et al.* [53] estudiaron experimentalmente la transferencia de masa en micro canales empacados para sistemas inmiscibles keroseno-agua, observando una alta dispersión líquido-líquido, lo cual asegura un mejor rendimiento del mezclado y una mayor área interfacial entre las fases implicadas, obteniendo así una mejor velocidad de transferencia de masa. Li *et al.* [54] realizaron experimentos de adsorción en microcolumnas para generar perfiles de avance de la materia orgánica disuelta (sus siglas en inglés DOM) usando carbón activo y cuatro niveles de pH del agua. Ellos encontraron que para todos los adsorbentes evaluados, la eliminación de DOM aumenta a medida que disminuye el pH.

Por otro lado, Tidona *et al* [55] estudiaron la transferencia de líquido a la masa de partículas en microcolumnas empacadas, para diferentes geometrías de canal, utilizando el método de disolución de cobre. Se demostró que la forma del canal no tiene ninguna influencia en la transferencia de masa. Las mediciones en microcanales rectangulares mostraron números de Sherwood más altos en relación con el diámetro hidráulico de la partícula. Por último, El-Qada *et al* [56] y Al-Ghouti *et al* [57] llevaron a cabo la adsorción de colorantes en microcolumnas empleando carbón activado y óxidos de manganeso modificados con diatomita. Se investigaron los efectos de la concentración inicial de colorante, el diámetro de la columna y el tamaño de partícula. Sus resultados reflejan la importancia de los parámetros experimentales en la eliminación eficaz de colorantes básicos de una solución acuosa.

2. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBÓN

La preparación de los xerogeles se realizó mediante una reacción de policondensación de resorcinol con formaldehído (relación molar 1:2). Para esto, se disolvieron 9,91 g de resorcinol en agua destilada, adicionando después 13,5 ml de formaldehído. Con el objetivo de conseguir un pH de 6,1 se adicionó una disolución 0,1 M de hidróxido de sodio gota a gota con agitación continua y control del pH. Posteriormente, ésta solución se llevó a un horno durante 3 días a 85 °C. El gel que se obtuvo fue secado en un horno de vacío durante varios días a una temperatura de 60 °C, variando la presión entre 10^3 - 10^5 Pa. Por último, el xerogel se carbonizó en presencia de N_2 a 900 °C durante 1 hora y se activó con CO_2 a 840 °C durante 2 horas [26].

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Y MODIFICACIÓN DEL XEROGEL

La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) se realizó a partir de la reducción de tetraisopropóxido de titanio, utilizando un extracto acuoso obtenido a partir de hojas de hierba de limón, permitiendo de esta manera la formación de las nanopartículas sin la generación de desperdicios orgánicos tóxicos. Para éste propósito, los extractos naturales de las hojas de hierba de limón se obtuvieron en un medio acuoso con calentamiento constante durante un periodo de 6 horas.

Se emplearon dos métodos para la síntesis de las nanopartículas y modificación del material:

a) *Química Verde (QV)*: Se mezclaron 850 mL del extracto de hierba de limón con 1.33 mL de tetraisopropóxido de titanio, agitando a 175 rpm durante 24 horas. Al finalizar el proceso de síntesis, las nanopartículas se precipitaron por centrifugación a 5000 rpm y se secaron a temperatura ambiente. Para obtener la

estructura cristalina deseada, las nanopartículas de TiO_2 se calcinaron a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Para la modificación del xerogel se preparó inicialmente una suspensión de 1g del material carbonoso con 20 mL de disolvente orgánico dimetilsulfóxido (DMSO), la cual se mantuvo en agitación suave por 24 h a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Después de esto se agregaron 3 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), la mezcla se dejó durante 48 h a temperatura ambiente. Posteriormente se agregaron 0,5 g de las nanopartículas sintetizadas y se llevaron a un agitador orbital durante 12 horas a $30\text{ }^\circ\text{C}$. El nano-material formado se separó por centrifugación a 5000 rpm durante 15 min y se lavó con etanol.

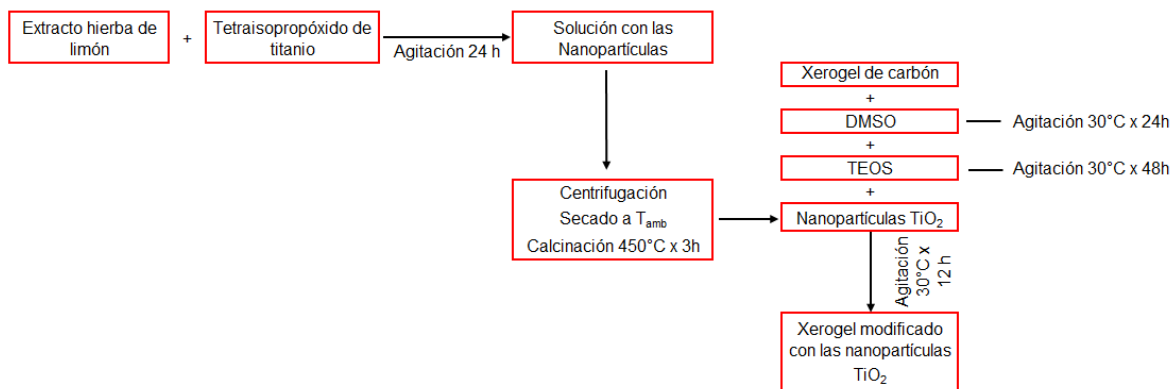


Figura 2. Esquema sobre el método Química Verde para la obtención de nanopartículas y posterior modificación del xerogel de carbón.

b) *In situ (IS)*: Se dispersó 1 g del xerogel de carbón en 850 ml del extracto de hierba de limón, posteriormente se mezcló con 1.33 mL de tetraisopropóxido de titanio agitando a 175 rpm durante 24 horas. Al finalizar el proceso de síntesis, las nanopartículas se precipitaron por centrifugación a 5000 rpm y se secaron a temperatura ambiente. Para obtener la estructura cristalina deseada, las nanopartículas de TiO_2 se calcinaron a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas [58].

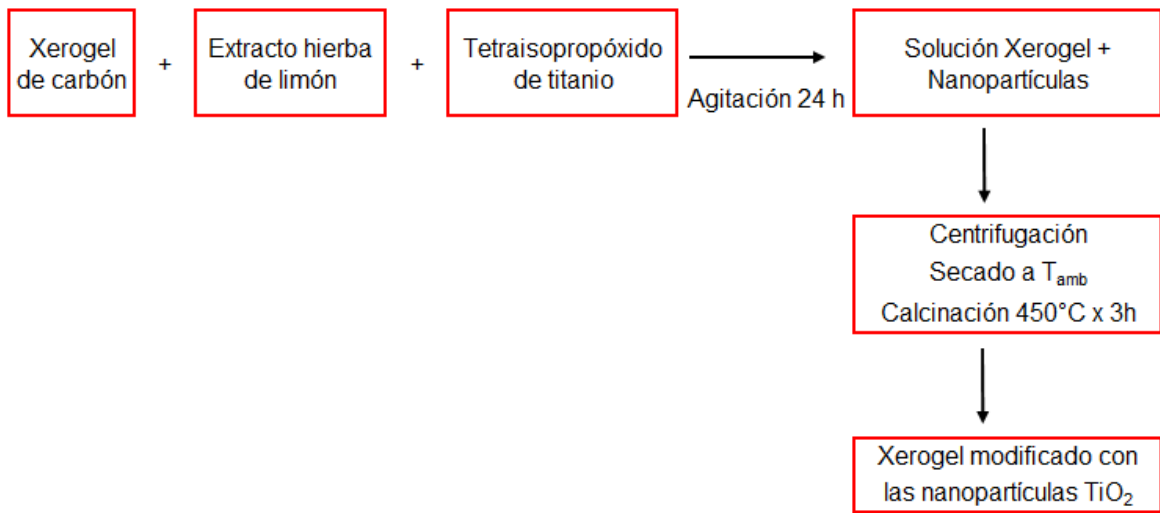


Figura 3. Esquema sobre el método *In Situ* para la obtención de nanopartículas y posterior modificación del xerogel de carbón.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS Y LOS XEROGELES DE CARBONO

Con el objetivo de determinar propiedades fisicoquímicas, morfológicas, de textura porosa y superficial de los diferentes materiales, las nanopartículas de TiO₂, los xerogeles de carbono y el material modificado fueron caracterizados mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) la cual permite observar la morfología de los materiales a una magnitud de 0.5 y 1 μm y EDS por mapeo donde se identifican los elementos químicos presentes en las muestras, área superficial (BET), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR). Adicionalmente se determinó su humedad, grupos funcionales y el potencial Zeta.

2.3.1 Propiedades texturales y superficiales

Para determinar el área superficial y el volumen de los poros (micro y meso poros) de los materiales, estos se caracterizaron mediante un picnómetro de helio y adsorción física de gases, empleando N₂ a 196 °C y CO₂ a 0 °C. Posteriormente

se pesaron entre 0,14 y 0,18 g del material en una celda de vidrio previamente calibrada y desgasificada a vacío durante 10 horas a 105 °C en un equipo AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments) para determinar las isothermas de adsorción y desorción de gases. A partir de las isothermas obtenidas, se aplicaron a estos datos los modelos de Brunauer, Emmet y Teller (Método BET) y los modelos de Dubinin-Radushkevich. [1, 59, 60].

2.3.2 Humedad

El procedimiento que se siguió para determinar el porcentaje de humedad, corresponde a la norma ASTM D 2867-04. Para esto, se pesó en una cápsula una muestra húmeda no superior a 2 g del material, la cual fue llevada a un horno de convección forzada durante 3 h a 145 °C. La muestra se dejó enfriar en un desecador antes de ser pesada. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar peso constante.

2.3.3 Grupos funcionales superficiales

La caracterización superficial del xerogel de carbón se determinó por el método de Boehm [61, 62] .

- *Grupos Básicos:* Se pesó 1 g del xerogel de carbón y se puso en contacto con 50 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M en un erlenmeyer saturado con atmósfera inerte de nitrógeno (N₂), el cual se dejó en agitación a 25 °C por 48 horas. Luego, la muestra se filtró y se tomó una alícuota de 25 mL, la cual se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, empleando fenolftaleína como indicador. El procedimiento se realizó por triplicado. El blanco para la determinación de los grupos básicos se realizó bajo las mismas condiciones de operación, sin la presencia del xerogel de carbón. La cuantificación (mol/g) de los grupos básicos (Q_B) se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$Q_B \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{((V_b - V_{am}) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m}, \quad (1)$$

donde V_{am} es el volumen gastado en la titulación de la muestra (mL), V_b es el volumen gastado en la titulación del blanco (mL), $f_c * M$ es la concentración real de la solución de hidróxido de sodio (NaOH), V_e es el volumen inicial de la solución de ácido clorhídrico (mL), V_{al} es el volumen de la alícuota retirada del filtrado (mL), y m es la cantidad de muestra (g).

- *Grupos Carboxílicos:* Se pesó 1 g del xerogel de carbón y se puso en contacto con 50 mL de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) 0.1 M, en un erlenmeyer saturado con atmósfera inerte de nitrógeno (N_2), el cual se dejó en agitación a 25 °C por 48 horas. Luego, la muestra se filtró y una alícuota de 25 mL se hizo reaccionar con 40 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M. La solución se sometió a calentamiento para la eliminación del ácido carbónico formado, luego se enfrió a temperatura ambiente y se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, empleando fenolftaleína como indicador. El procedimiento se realizó por triplicado. El blanco para la determinación de los grupos básicos se realizó bajo las mismas condiciones de operación, sin la presencia del xerogel de carbón. La cuantificación (mol/g) de los grupos ácidos carboxílicos (Q_c), se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$Q_c \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m}, \quad (2)$$

donde V_{am} es el volumen gastado en la titulación de la muestra (mL), V_b es el volumen gastado en la titulación del blanco (mL), $f_c * M$ es la concentración real de la solución de hidróxido de sodio (NaOH), V_e es el volumen inicial de la solución de ácido clorhídrico (mL), V_{al} es el volumen de la alícuota retirada del filtrado (mL), m es la cantidad de muestra (g).

- *Grupos Lactónicos:* Se pesó 1 g del xerogel de carbón y se puso en contacto con 50 mL de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.1 M, en un erlenmeyer saturado

con atmósfera inerte de nitrógeno (N₂), se dejó en agitación a 25 °C durante 48 horas. Luego, la muestra se filtró y una alícuota de 25 mL se hizo reaccionar con 40 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M. La solución se sometió a calentamiento para la eliminación del ácido carbónico formado, luego se enfrió a temperatura ambiente y se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, empleando fenolftaleína como indicador. El procedimiento se realizó por triplicado. El blanco para la determinación de los grupos básicos se realizó bajo las mismas condiciones de operación, sin la presencia del xerogel de carbón. La cuantificación (mol/g) de los grupos lactónicos (Q_L), se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$Q_L \left(\frac{mol}{g} \right) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} - Q_C, \quad (3)$$

donde V_{am} es el volumen gastado en la titulación de la muestra (mL), V_b es el volumen gastado en la titulación del blanco (mL), $f_c * M$ es la concentración real de la solución de hidróxido de sodio (NaOH), V_e es el volumen inicial de la solución de ácido clorhídrico (mL), V_{al} es el volumen de la alícuota retirada del filtrado (mL), m es la cantidad de muestra (g).

- *Grupos Fenólicos*: Se pesó 1g del xerogel de carbón y se puso en contacto con 50 mL de Carbonato de sodio (Na₂CO₃) 0.1 M, en un erlenmeyer saturado con atmósfera inerte de Nitrógeno (N₂), se dejó en agitación a 25°C durante 48 horas. Luego, la muestra se filtró y una alícuota de 25 mL se hizo reaccionar con 40 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M y se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, empleando fenolftaleína como indicador. El procedimiento se realizó por triplicado. El blanco para la determinación de los grupos básicos se realizó bajo las mismas condiciones de operación, sin la presencia del xerogel de carbón. La cuantificación (mol/g) de los grupos lactónicos (Q_F), se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$Q_F \left(\frac{mol}{g} \right) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} - Q_L, \quad (4)$$

donde V_{am} es el volumen gastado en la titulación de la muestra (mL), V_b es el volumen gastado en la titulación del blanco (mL), $f_c * M$ es la concentración real de la solución de hidróxido de sodio (NaOH), V_e es el volumen inicial de la solución de ácido clorhídrico (mL), V_{al} es el volumen de la alícuota retirada del filtrado (mL), m es la cantidad de muestra (g).

2.3.4 Determinación Potencial Zeta

La determinación del punto de carga cero (pH_{pzc}) se realizó de acuerdo al procedimiento indicado por Babic *et al.* [63]. Inicialmente se pesaron 0,01 g de muestra y se suspendieron en 40 mL de solución 0,01 M de cloruro de sodio (NaCl), a diferentes valores de pH inicial (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10), ajustando con soluciones diluidas de hidróxido de sodio (NaOH) o ácido nítrico (HNO₃). La solución se agitó en un agitador orbital durante 24 horas. Finalizado el periodo de contacto, la cantidad de iones hidruro (H⁺) e hidroxilo (OH⁻) adsorbidos por el xerogel de carbón, son determinados a partir de la diferencia entre el pH inicial y final de la solución.

2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Las curvas de dosis, pH y cinética se obtuvieron sólo para el xerogel sin modificar, las cuales sirvieron como punto de partida para la obtención de la isoterma de adsorción del material modificado con las nanopartículas de TiO₂, tal como ha sido reportado en la literatura científica [22, 26].

2.4.1 Curva de dosis: Para obtener la curva de dosis, se preparó una solución acuosa de ASA con una concentración de 100 ppm a una temperatura de 30 °C. 25 mL de ésta solución se pusieron en contacto con diferentes cantidades de xerogel, 25 – 250 mg, por un periodo de 7 h sin control de pH. Una vez

transcurrido este tiempo, se filtraron las mezclas y el filtrado fue analizado a través de un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu) a una longitud de onda de 230 nm. Finalmente, se determinó la cantidad de xerogel de carbón que muestra la máxima adsorción de ASA. A ésta cantidad se le denominará en adelante como la dosis de xerogel.

El cálculo del porcentaje de remoción para una dosis dada se realizó con la siguiente ecuación:

$$\%Remoción = \frac{(C_i - C_e)}{C_i}, \quad (5)$$

donde C_i y C_e son las concentraciones iniciales y en el equilibrio de ASA en mmol/L,

2.4.2 Curva de pH: Para obtener la curva de pH, se preparó una solución acuosa de ASA con una concentración de 100 ppm a una temperatura de 30 °C. 25 mL de esta solución se pusieron en contacto con la dosis del xerogel encontrada en la curva de dosis experimental, se varió el pH de las soluciones entre 2-11 empleando ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH), por un periodo de 7 h. Una vez transcurrido este tiempo, se filtraron las mezclas y el filtrado fue analizado a través de un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu) a una longitud de onda de 230 nm. Finalmente, se determinó el valor de pH en el cual se observó la máxima adsorción de ASA [64].

2.4.3 Curva de cinética: Para obtener la curva cinética, se preparó una solución de ASA con una concentración de 100 ppm a una temperatura de 30 °C. 25 mL de esta solución se pusieron en contacto con la dosis de xerogel y el valor óptimo de pH, como fue determinado en los experimentos anteriores. El tiempo de contacto se varió entre 0-720 min. Para cada punto de muestra, que corresponde a diferentes intervalos de tiempo, se filtró la mezcla y el filtrado fue analizado a través de un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu) a una longitud de onda de 230 nm. Finalmente, se determinó el tiempo de contacto óptimo que mostró la

máxima adsorción de ASA. Los datos experimentales de la curva cinética se ajustaron a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo segundo orden [65]:

1. Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden es uno de los más utilizados para la adsorción de un soluto desde una fase acuosa y puede ser expresado como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (6)$$

donde q_e (mmol/g) es la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio, q_t (mmol/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo t , y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad de pseudo-primer orden. Integrando esta expresión se obtiene que

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (7)$$

2. Modelo de pseudo-segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden puede ser expresada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (8)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($g/h \cdot mmol$)

Integrando esta expresión se obtiene que

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}, \quad (9)$$

donde $k_2 q_e^2 = h$ es la velocidad de adsorción inicial en $mmol/g \cdot h$.

Los valores de los parámetros de las ecuaciones (7) y (9) fueron determinados a partir de un análisis de regresión no-lineal, minimizando la siguiente función objetivo [66]:

$$F.O = \sum_{i=1}^N (q_{t,exp} - q_{t,mod})^2, \quad (10)$$

donde N es el número de puntos experimentales.

El cálculo de la capacidad de adsorción para un tiempo dado se realizó con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m}, \quad (11)$$

donde C_i y C_f son las concentraciones iniciales y finales de ASA en mmol/L, V es el volumen de la muestra utilizada en L y m es el peso del adsorbente empleado en g [67].

2.4.4 Isothermas de adsorción: Los estudios de adsorción en discontinuo permitieron obtener los datos de equilibrio para una temperatura fija de la mezcla. Para ésta prueba se prepararon diferentes soluciones de ASA a concentraciones entre 10 y 200 ppm, y una temperatura de 30 °C. Condiciones tales como la dosis de adsorbente, pH y tiempo de contacto, fueron tomadas de los resultados previos de la curva de dosis, curva de pH y curva cinética, respectivamente. Una vez transcurrido el tiempo de contacto apropiado, se tomó una muestra de la solución y esta fue filtrada y analizada a través de un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu) a una longitud de onda de 230 nm, con lo que finalmente se determinó la adsorción de ASA en el material evaluado [66].

Para el ajuste de los datos experimentales se emplearon los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir-Freundlich) [68].

1. Modelo de Langmuir

$$q_e = \frac{X_{mL}K_l C_e}{1 + K_l C_e}, \quad (12)$$

donde el parámetro X_{mL} (mmol/g) representa la máxima capacidad de adsorción y K_l (L/mmol) es la intensidad de la adsorción.

2. Modelo de Freundlich

$$q_e = K_F(C_e)^{n_F}, \quad (13)$$

donde K_F (L/g) es la intensidad de la adsorción y n_F es un parámetro que se determina en el modelo.

3. Modelo de Sips

$$q_e = \frac{X_{mLF}K_{LF}(C_e)^{n_{LF}}}{1 + K_{LF}(C_e)^{n_{LF}}}, \quad (14)$$

donde X_{mLF} , K_{LF} y n_{LF} son los parámetros característicos del modelo. El significado físico de los dos primeros equivale al de los parámetros del modelo de Langmuir, X_{mLF} y K_{LF} , respectivamente, en tanto que el exponente n_{LF} , representa un factor empírico de corrección, adimensional.

Los parámetros de las ecuaciones (12) - (14) se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizando la siguiente función objetivo

$$F.O = \sum_{i=1}^N (q_{ei,exp} - q_{ei,mod})^2. \quad (15)$$

La cantidad de ASA adsorbido por unidad de masa de adsorbente se calculó empleando la ecuación 11.

2.5 Experimentos de adsorción en un micro-tubo empacado

Como columna de micro-adsorción se utilizó un tubo capilar de vidrio de 1 mm de diámetro interno y 10 cm de altura. El material adsorbente fue molido y tamizado para obtener un diámetro de partícula apropiado, el cual fue posteriormente empacado en la columna a una longitud de lecho deseada. Una malla de acero

inoxidable se colocó en la parte inferior de la columna para mantener el lecho en su lugar. Antes de iniciar los experimentos de adsorción, el adsorbente empacado en la columna se lavó con un flujo de agua destilada para retirar el aire atrapado entre las partículas y lavar las partículas más finas. Una solución de ASA se introdujo continuamente en la columna mediante una bomba de jeringa modelo NE-1000 (New Era Pumps, USA). El cambio de la concentración de ASA en el efluente de la columna se determinó mediante mediciones UV en continuo en un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu) a una longitud de onda $\lambda_{\max} = 230$ nm. La columna se mantuvo a temperatura ambiente. El intervalo de las variables examinadas y las características del lecho empacado se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características del lecho micro-empacado

Característica	Valor	Unidad
Diámetro microtubo	1	mm
Longitud del lecho	5	cm
Diámetro de la partícula	300	μm
Flujo Volumétrico	0.5, 0.75 y 1.0	ml/min
Concentración de entrada de ASA	50, 100 y 150	mg/L

El desempeño de la columna de micro-adsorción se evaluó a través de las curvas de ruptura y de la capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo de ruptura. Este último se define como la proporción de contaminante adsorbido en el lecho a la cantidad total de material adsorbente empacado.

$$\text{Capacidad de adsorción (mg/g)} = \frac{Q_v}{m} \int_0^{t_b} (C_o - C) dt \quad (16)$$

Donde Q_v es el flujo volumétrico (ml/min), m es la masa de adsorbente, C_o es la concentración de entrada a la columna (mg/L), y t es el tiempo de adsorción (min). Para efectos comparativos, el criterio del tiempo de ruptura de los materiales se

tomó como el tiempo que transcurrió para que la concentración de ASA llegue al 10% de la concentración inicial.

Adicionalmente, las curvas de ruptura se ajustaron con el modelo de dispersión axial (Alhamed, 2009), que predice el comportamiento de la columna suponiendo un flujo de tapón a través del lecho con un coeficiente de dispersión axial. Este modelo se expresa como:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\left(\frac{vL}{4D_L} \right) \frac{V - V_{min}}{(VV_{min})^{1/2}} \right] \right\}, \quad (17)$$

donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función error de x , v es la velocidad intersticial del fluido, D_L es el coeficiente de dispersión axial, V es el volumen de líquido enviado al lecho en un intervalo de tiempo determinado, V_{min} es el volumen mínimo para saturar el lecho, y L es la longitud del lecho. Los parámetros del modelo, D_L y V_{min} , se determinaron mediante un ajuste de regresión no lineal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En la tabla 2 se observan los resultados de la caracterización química para el xerogel de carbón sin modificar (XC) y el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO₂ por la técnica de química verde (XCMQV), donde se muestra el contenido de humedad, la cuantificación de los grupos funcionales presentes en la superficie y el punto de carga cero.

Tabla 2. Caracterización química: Humedad, grupos ácidos superficiales y punto de carga cero

Material	XC	XCMQV
Humedad (wt%)	14.96	17.21
Carboxílicos (μmol/g)	67.51	520.66
Lactónicos (μmol/g)	125.96	-3835.85
Fenólicos (μmol/g)	54.39	1028.70
Básicos (μmol/g)	1915.95	1675.10
pH _{pzc}	6.2	6.5

La determinación de los grupos funcionales oxigenados del xerogel de carbón se realizó empleando el método Boehm, el cual consiste en neutralizar los diferentes grupos basados en su fuerza ácida. Este cuantifica aproximadamente el 50% del contenido total de los grupos oxigenados presentes en los materiales carbonosos y se limita solo a los grupos carboxílicos, fenólicos y lactónicos, además dentro de la cuantificación se pueden identificar grupos funcionales de otros heteroátomos [69].

El punto de carga cero (PZC) muestra el pH en donde la superficie del material es neutra y es un factor clave en las interacciones electrostáticas entre carbonos y

fármacos. Su valor va ligado con los resultados del análisis Boehm, es decir, un material con PZC ácido debe tener mayor contenido de grupos ácidos y un material con PZC básico tiene una mayor cantidad de grupos básicos. Para determinar si la carga del xerogel de carbón es una superficie negativa el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, para una superficie neutra el $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ y para una superficie cargada positivamente el $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ [60, 69].

La tabla 2 muestra que el XC y XCMQV poseen una mayor cantidad de grupos básicos, aportando carga superficial positiva, lo que se corrobora con el punto de carga cero (pH_{pzc}), el cual es menor que el pH de la solución que tiene un valor de 3. Estos valores de pH_{pzc} son similares a los reportados en la literatura, donde para partículas de TiO_2 es de 6.5 [37] y para xerogeles de carbón está entre 6.8 – 8.6 [70, 71], dependiendo de la metodología de síntesis. De ésta manera, la interacción electrostática entre la carga superficial positiva de los materiales sintetizados y la forma aniónica de las moléculas de ASA, favorecería el proceso de adsorción del contaminante.

3.1.1 ANALISIS ESPECTROSCOPIA FTIR

Esta técnica se utiliza para identificar los grupos funcionales superficiales presentes en la estructura química de la hierba de limón, el xerogel de carbón (XC), las nanopartículas de TiO_2 (NPs TiO_2) y el xerogel de carbón modificado por el método de química verde (XCMQV) y el xerogel de carbón modificado por el método de in situ (XCMIS).

Para la obtención de las nanopartículas se empleó el extracto de hierba de limón, el cual contiene diversos compuestos químicos, como terpenoides asociados a aldehídos, alcoholes, cetonas, flavonas, y aminas, los que a su vez actúan como agente reductor en la reacción con el isopropóxido de titanio para la formación de las nanopartículas de TiO_2 . En la figura 4, se muestran los resultados de FTIR del extracto de la hierba de limón. Se observan una serie de bandas características: en 3402 cm^{-1} perteneciente al grupo OH, entre 2846 y 2989 cm^{-1} perteneciente al

grupo CH₃, un pico en 1735 cm⁻¹ del grupo R-CHO, en 1664 cm⁻¹ del grupo C=C, en 1568 cm⁻¹ del anillo aromático y en 1080 cm⁻¹ del grupo C-O. Todos estos grupos funcionales están presentes en la sustancia Citral, Nerol y Geraniol, que son fitoquímicos característicos en el extracto de la hierba de limón [34].

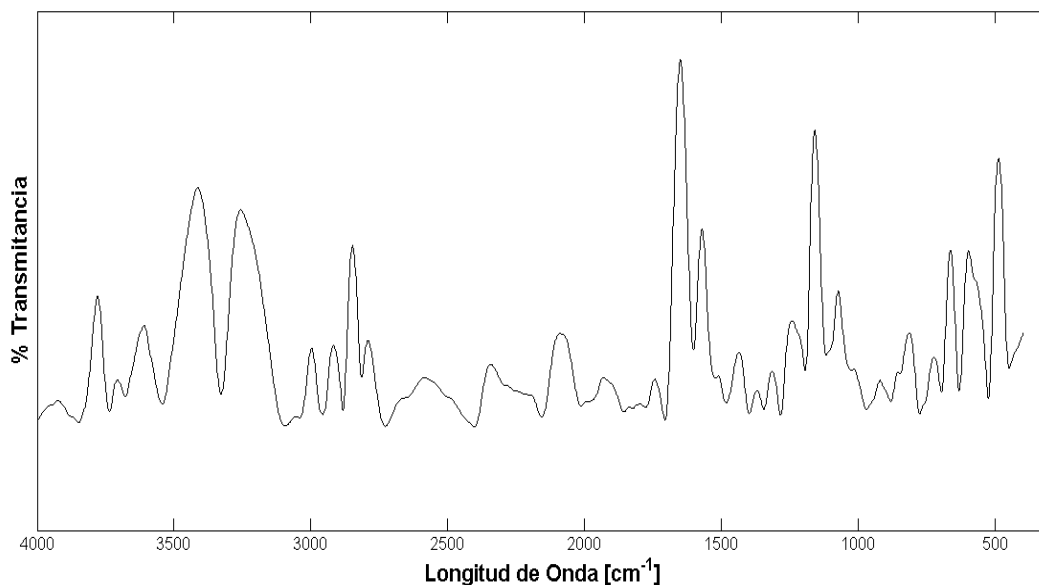


Figura 4. Análisis FTIR del extracto de la hierba de limón

Los espectros del XC, NPs TiO₂, XCMQV y XCMIS, se muestran en la figura 5. El xerogel de carbón (XC) muestra picos entre 3600-3200 cm⁻¹ que corresponden al estiramiento y vibración OH, estos picos son característicos de grupos hidroxilos superficiales y la quimisorción del agua; Entre 2183-2160 cm⁻¹ se observa la vibración del anillo C=C=O; entre 1751 y 1581 cm⁻¹ existen vibraciones de estiramiento de restos de C=O en carboxílicos, éster y láctonas, estructura de quinina y/o de iones radicales y dicetona, cetoéster y estructura de ceto-enol. Alrededor de la banda de 1700 cm⁻¹ se muestran picos correspondientes a la vibración de estiramiento C=O de un grupo aldehído sin reaccionar o el carbonilo generado cuando el formaldehído sufrió una reacción de apertura del anillo. En 1473, 1435 y 420 cm⁻¹ son bandas correspondientes a la vibración de estiramiento

del C-H en grupo alcano o alqueno en la superficie de los carbones y estructuras aromáticas, grupos carboxílicos de carbonato, vibración de grupos hidroxilos, vibraciones C-N en estructuras heterocíclicas. Entre 1300-1000 cm^{-1} son vibraciones de C-O-C de los puentes de éter de metilo entre las moléculas de resorcinol y entre 933-920 cm^{-1} correspondiente a anillos de benceno trisustituido [26, 72, 73].

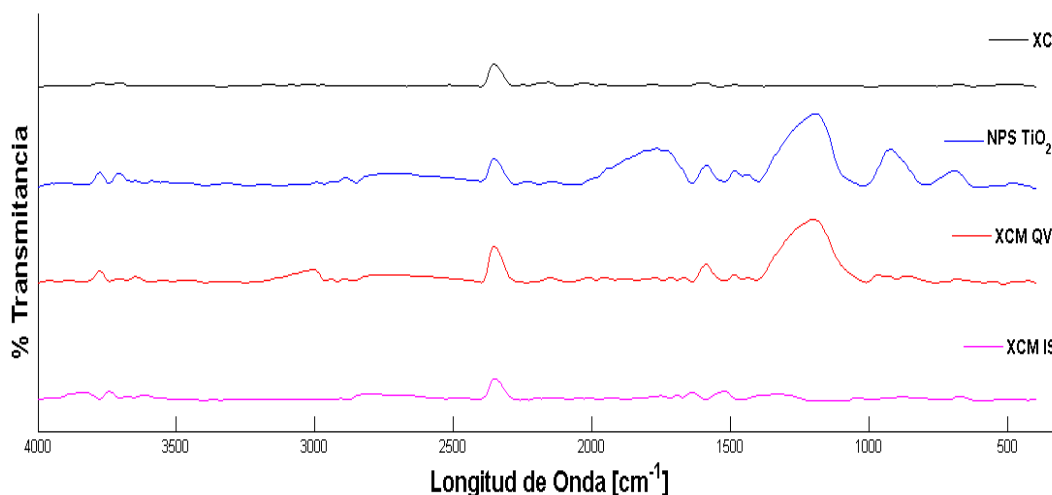


Figura 5. Análisis FTIR para XC, NPs TiO_2 , XCM-QV, XCM-IS

Las nanopartículas de TiO_2 presentan picos de absorción en 3695cm^{-1} del enlace Ti-COOH que une a las nanopartículas con los grupos carboxílicos del xerogel de carbón; entre $2978\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la presencia de alquenos, ácidos carboxílicos, amina secundaria y fenoles, entre $1188\text{-}910$ y 1581 cm^{-1} que corresponde a la presencia del enlace Ti-O-C, entre $1728\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ es la vibración de estiramiento y flexión de grupos hidroxilos unidos a átomos de titanio Ti-OH, entre $1489\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la deformación de CH_3 [46, 48, 74, 75]. Para los xerogeles de carbón modificados con las nanopartículas tanto por el método de QV e IS se aprecian bandas similares en los 4 espectros presentados: por ejemplo en 2360 cm^{-1} existe una banda correspondiente a la presencia de ácidos carboxílicos. Se presentan bandas en solo 3 de los espectros menos en el

espectro del XC como por ejemplo los picos entre $2877\text{-}2401\text{ cm}^{-1}$ y 686 cm^{-1} correspondiente a presencia de alquenos, presencia de C-N y C-H fuera del plano. Existen bandas presentes únicamente en el espectro del XCMQV como en 2993 cm^{-1} correspondiente al C-H aromático o alifático; picos entre $3919\text{-}3780\text{ cm}^{-1}$ presentes solo en el espectro XCMIS que corresponde a grupos funcionales o hidroxilos debido a la humedad del ambiente; las bandas similares en los espectros de XCMQV y las NPs TiO_2 son en 3780 y 1589 cm^{-1} , entre $1481\text{-}1422\text{ cm}^{-1}$ y $1094\text{-}779\text{ cm}^{-1}$, correspondientes al grupo hidroxilo adsorbido, a la presencia de Ti-O-C y a la deformación de CH_3 . Con estos picos se pueden observar que si se realizó una modificación del xerogel de carbón con las nanopartículas, en especial el modificado con el método de química verde, modificación que se corroboró con el resto de las caracterizaciones químicas.

3.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX), MORFOLOGÍA (SEM) Y ÁREA SUPERFICIAL (BET)

3.2.1 Área superficial S_{BET} y porosidad

La caracterización mediante adsorción de gases con N_2 permitió determinar el área superficial, el volumen de poros y además obtener una representación de la cantidad adsorbida por los materiales sólidos frente a la presión relativa del gas a temperatura constante (Isoterma de adsorción).

En la figura 6 se presentan las isotermas de N_2 para las muestras de XC, NPs TiO_2 , XCMQV y XCMIS. Estas isotermas, de acuerdo con la clasificación IUPAC [76], son tipo II para las NPs TiO_2 y tipo IVa con histéresis H_3 , que depende de la geometría del poro, para los XC, XCMQV y XCMIS. Esta última es característica de sólidos mesoporosos. El material con mayor volumen adsorbido fue el XC y el de menor volumen adsorbido fueron las NPs TiO_2 . Se puede evidenciar que hay una obstrucción de poros en el XCMQV que no permite un mayor volumen de gas adsorbido, contrario al XCMIS. Esto puede explicarse por la forma de la región de histéresis para los xerogeles de carbón, la cual inicia aproximadamente a la misma

presión relativa, indicando que los mesoporos fueron alterados en el proceso de modificación [19, 77].

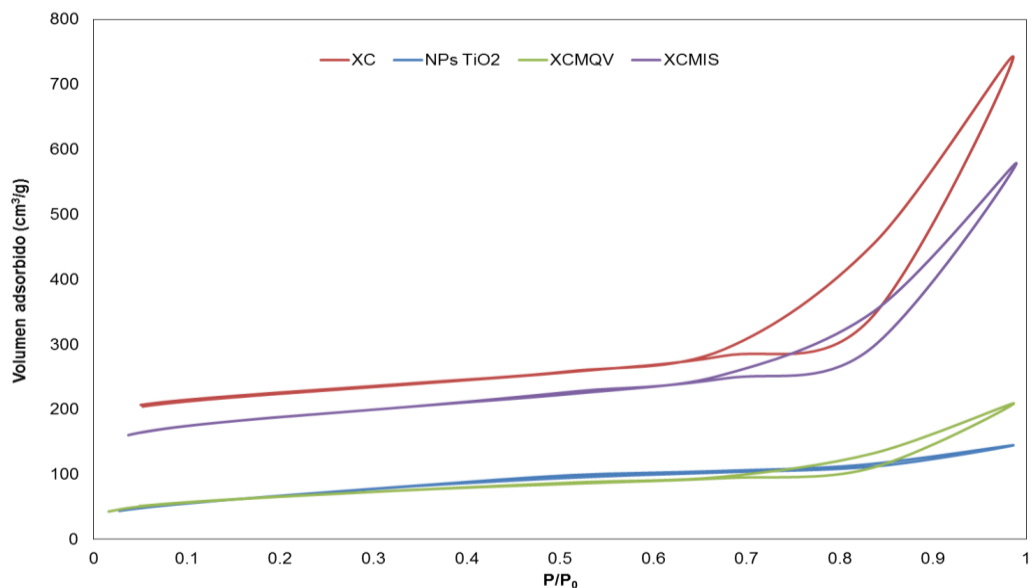


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para XC, NPs TiO₂, XCMQV, XCMIS

En la tabla 3 se presentan los valores del área superficial BET, el volumen de micro y meso poros, el volumen total y el diámetro de los microporos.

Tabla 3. Parámetros texturales y porosos para XC, NPs TiO₂, XCMQV, XCMIS

	AS_{BET} (m ² /g)	$V_{microporo}$ (cm ³ /g)	$d_{microporos}$ (nm)	$V_{mesoporo}$ (cm ³ /g)	V_{Total} (cm ³ /g)
XC	762	0.32	1.26	0.74	1.05
NPs TiO₂	218	0.095	2.29	0.11	0.206
XCM-QV	214	0.096	2.1	0.2	0.297
XCM-IS	634	0.268	1.52	0.55	0.821

Los xerogeles de carbono por su estructura son materiales mesoporosos, como se observa en la tabla 3 el volumen de mesoporos del XC comparado con el de

microporos que se desarrollan al ser estos activados físicamente es mayor, confirmando su porosidad. Los valores del S_{BET} para xerogeles pueden estar entre 613 a 735 m^2/g o 1015 m^2/g dependiendo del tiempo y metodología de activación [78]. La metodología empleada para la síntesis del xerogel de carbón fue la propuesta por Álvarez *et al.* [26], quienes obtuvieron para su material un área superficial $S_{\text{BET}} = 367 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{total}} = 0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{microporos}} = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $V_{\text{mesoporos}} = 0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$. Al comparar ambos materiales se observan valores más altos para el xerogel desarrollado en este trabajo, esto puede explicarse porque el procedimiento de carbonización no fue igual y a que nuestro material se activó físicamente. Por otro lado, los valores del área superficial del XC son similares a los reportados en otros trabajos para carbón activado, los cuales se encuentran en un intervalo entre 824 y 1237 m^2/g [71].

Las nanopartículas de TiO_2 soportadas sobre carbón activado pueden tener valores de área superficial entre 116, 299 y 586 m^2/g [12, 79]. En esta investigación los XC modificados se encuentran en rangos similares a los mencionados anteriormente. El XC modificado por el método in situ posee mayor área que el XC modificado por el método de química verde, sin embargo como se observará en las imágenes de microscopia SEM, en el método in situ las nanopartículas de TiO_2 se observan muy dispersas, por lo tanto es probable que el área superficial calculada sea una combinación del área del XC y las NPs de TiO_2 por separado, y no el área para un material compuesto. Esta es una de las razones por la que se decidió, para los ensayos de remoción, emplear el XCMQV, así presentará menor área superficial y menor porosidad, lo que afecta el proceso de adsorción posterior. Bailón *et al.* [12] explican que la disminución del área BET para los materiales modificados es debido a que la micro porosidad se asocia principalmente a la fase de carbono, por lo tanto, este parámetro es más pequeño para TiO_2 puro que para el xerogel de carbono puro.

3.2.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM-EDS)

En las figuras 7 – 10 se presentan las imágenes para el xerogel de carbón, las nanopartículas de TiO_2 , y los xerogeles de carbón modificados.

La figura 7 muestra las imágenes de las nanopartículas de TiO_2 . En ésta se observa que las nanopartículas poseen una estructura redondeada con diferentes tamaños y que están aglomeradas. La explicación a esta estructura es debido a que durante el proceso de síntesis no se controló ni la forma ni el tamaño de las nanopartículas. En la figura 8 se muestran imágenes de los xerogeles de carbón activados físicamente, donde puede observarse un material en general liso con varias capas en forma de escamas, con una distribución no homogénea del tamaño de las partículas, además presenta fracturas debido al proceso de molienda al que se sometió. La superficie presenta impurezas que el EDS revela que son pequeñas partículas del mismo material, constituido por carbono y oxígeno [80]. Adicionalmente, se observa la formación de macroporos, donde se pueden depositar las nanopartículas de TiO_2 o en su defecto el ASA en el proceso de adsorción. Las imágenes en las figuras 9 y 10 muestran los xerogeles modificados con las nanopartículas de TiO_2 . Los XC modificados siguiendo el método de química verde muestran que las nanopartículas se encuentran distribuidas de manera uniforme sobre la superficie (Figura 9). Sin embargo, los XC modificados por el método *in situ* muestran que las nanopartículas se aglomeran en diferentes puntos, y no se distribuyen sobre la superficie del xerogel (Figura 10). Por lo tanto, ésta última metodología de síntesis fue descartada para posteriores análisis.

Los resultados del espectro de rayos X dispersivo de energía (EDS) verifica la presencia de los elementos químicos principales de los materiales como lo son el carbono para los XC y sus modificaciones y el titanio para las nanopartículas y las modificaciones del XC exceptuando en la figura 10 donde el material modificado por el método *in situ* no muestra presencia de titanio sobre el xerogel de carbón.

En algunos trabajos como los de Li *et al.* [81], Álvarez *et al.* [26], y Herrera *et al.* [58] se muestran imágenes de SEM donde las morfologías son similar a las mostradas en este trabajo.

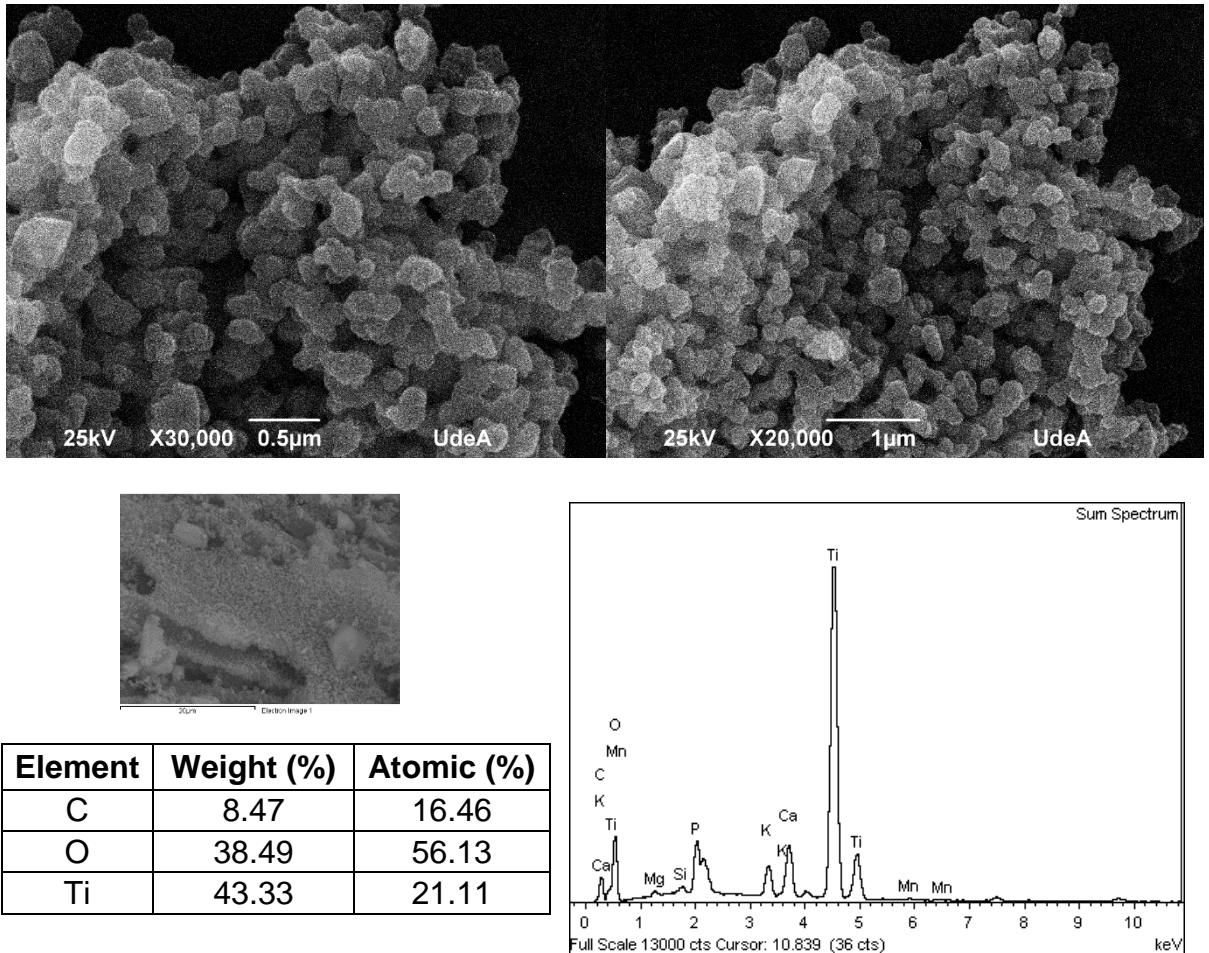
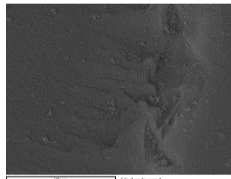
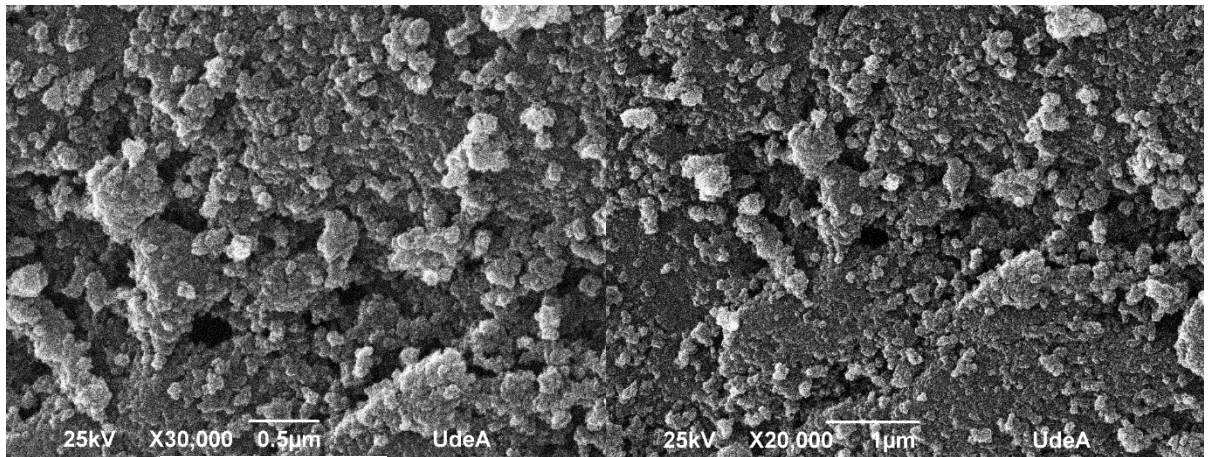


Figura 7. Resultados SEM-EDS para las nanopartículas de TiO₂



Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	92.83	95.34
O	5.32	4.1

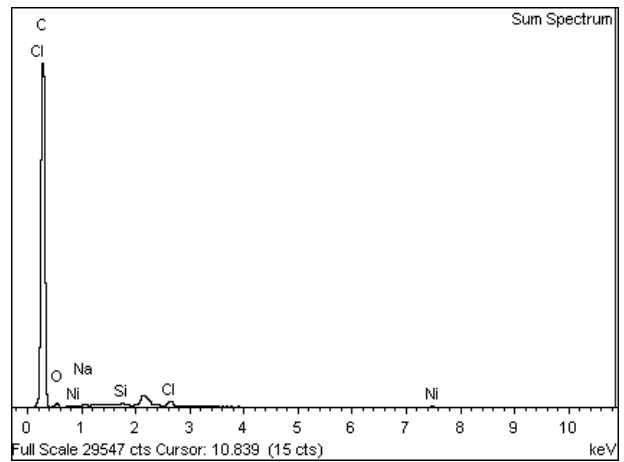
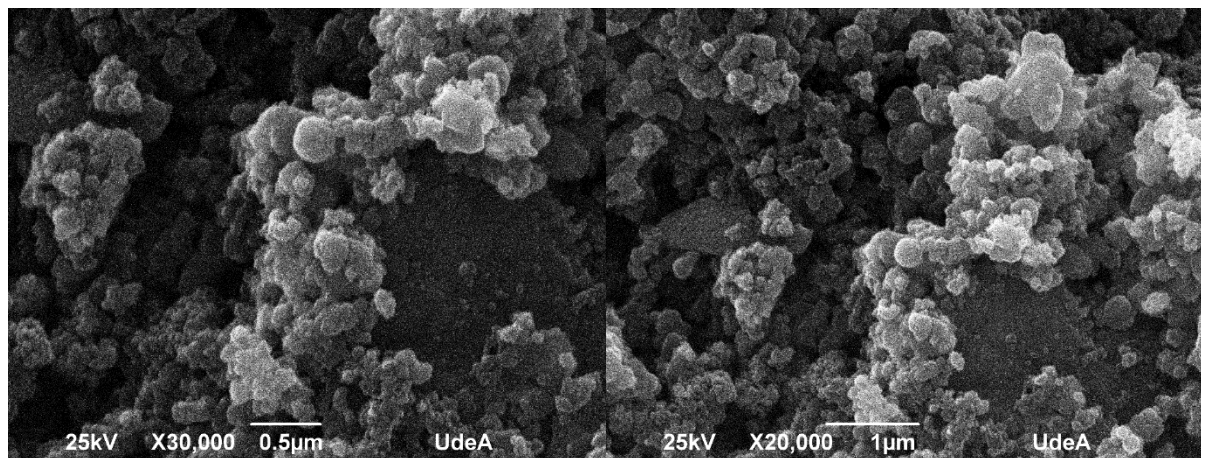


Figura 8. Resultados SEM-EDS para el xerogel de carbón



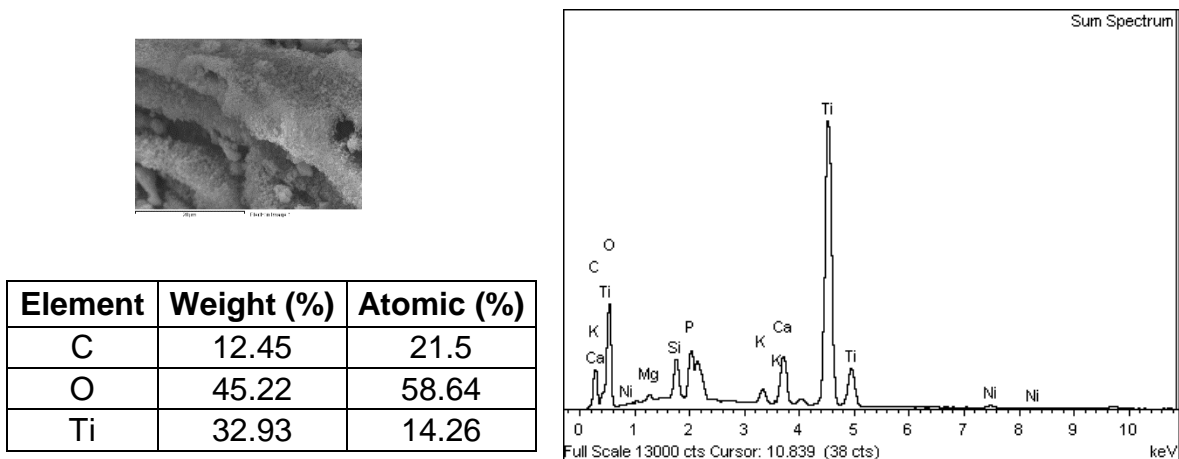


Figura 9. Resultados SEM-EDS para el XCMQV

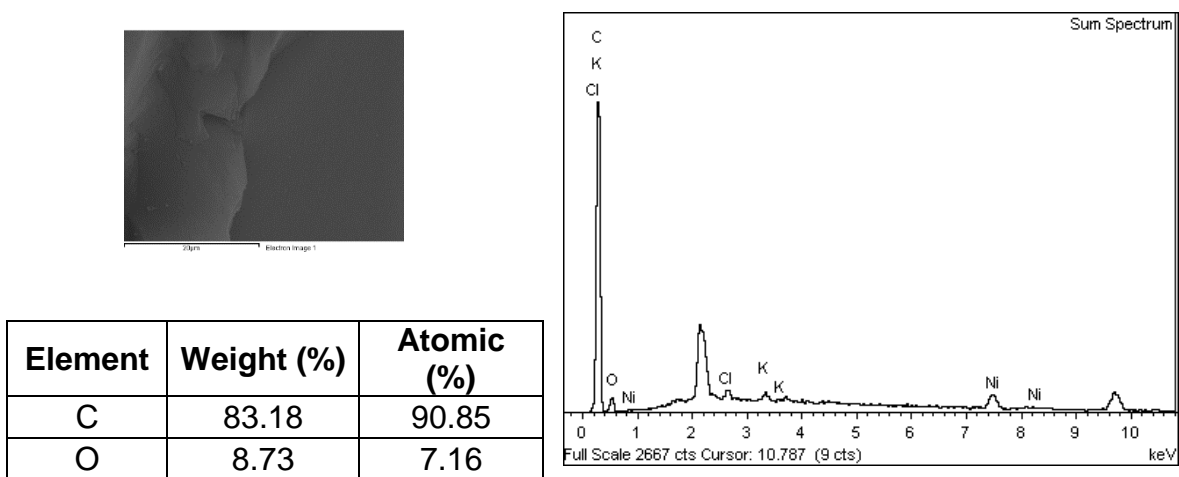
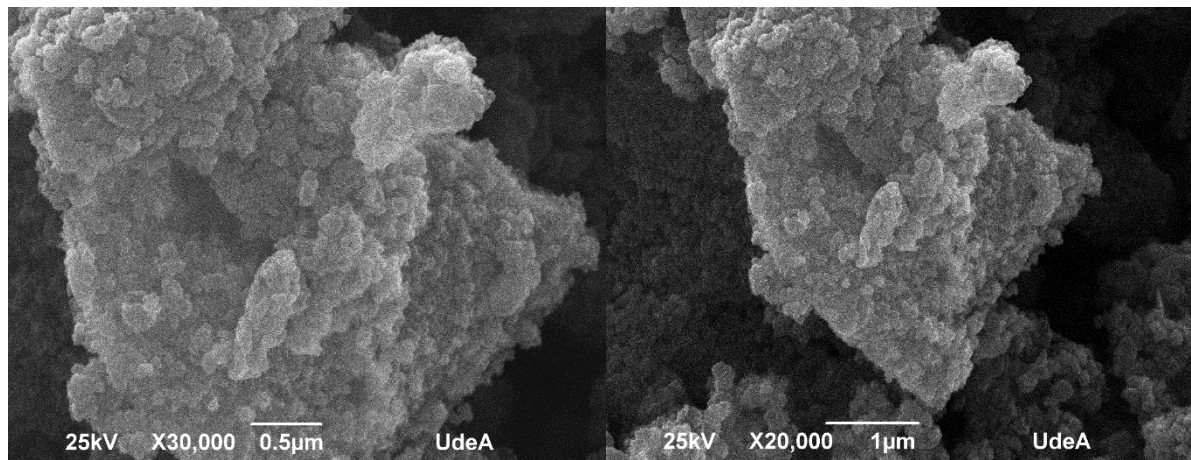


Figura 10. Resultados SEM-EDS para el XCMIS

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite identificar las fases presentes en una muestra y su grado de cristalinidad. En la figura 11 se muestran los resultados del DRX para el xerogel de carbón, las nanopartículas de TiO_2 , y el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas por el método de química verde e in situ.

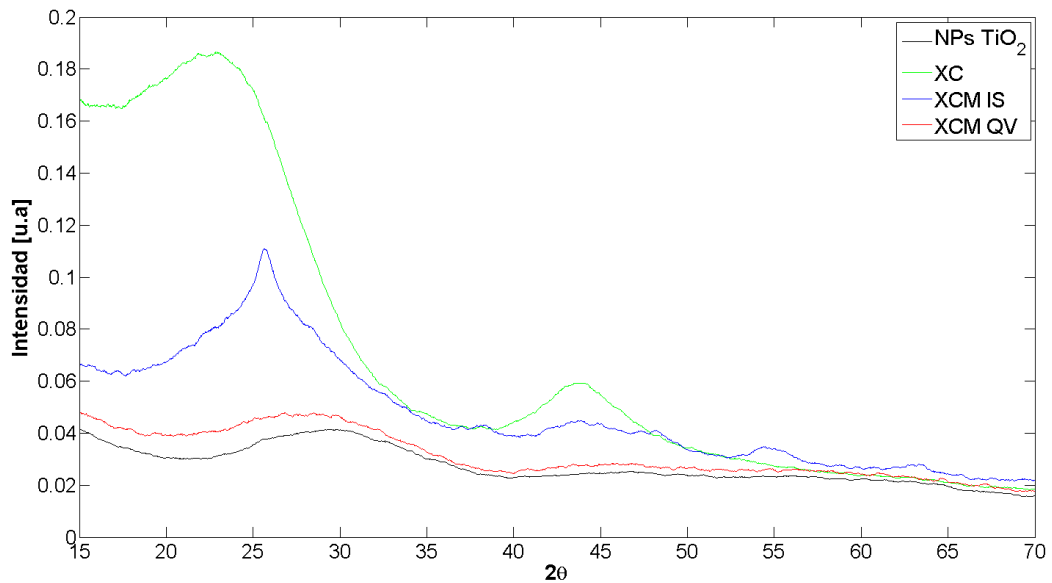


Figura 11. Análisis de difracción de rayos X para XC, NPs TiO_2 , XCMQV, XCMIS

Para cada una de las muestras se identifican ángulos característicos, que en su mayoría corresponden a la fase anatasa, como consecuencia de la temperatura de calcinación del material y en menor proporción a la fase rutilo como: 25° , 30° , 44° , 48° , 50° , 54° , 55° , 62° y 64° . La forma polimorfa anatasa posee una característica metaestable y es la forma más fotoactiva del TiO_2 , y es ampliamente estudiada debido a su importancia tecnológica en diversas aplicaciones [82].

La metodología de química verde fue escogida para la obtención del material utilizado en los ensayos de remoción de ASA, tanto en discontinuo como en continuo, ya que las pruebas de caracterización muestran que se logró la modificación del xerogel de carbón con las nanopartículas de TiO_2 .

3.3 ADSORCIÓN EN DISCONTINUO DEL ÁCIDO ACETIL SALICILICO (ASA)

3.3.1 Efecto de la dosis

En la figura 12 se presenta el gráfico de la curva de dosis, donde se observa un aumento en la remoción de ASA a medida que aumenta la cantidad de XC, lo que indica una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción. Para una concentración de 100 ppm de ASA, se encontró una remoción máxima de 91.82% cuando la dosis del xerogel de carbón fue de 4 g/L, siendo está la dosis óptima de adsorción.

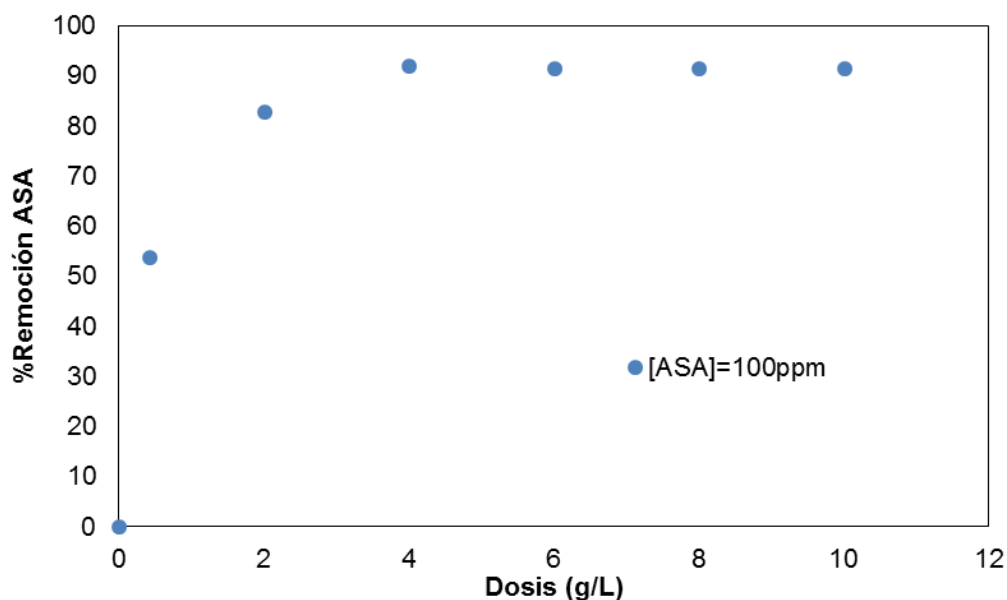


Figura 12. Curva de dosis para ASA. $C_0 = 100$ mg/L, volumen solución= 25 mL, pH=3.7, $T=30^\circ\text{C}$, $t= 7$ h.

3.3.2 Efecto del pH

El pH juega un papel importante en los procesos de remoción, dado que éste afecta las características de la superficie y el tipo de interacción entre el adsorbente y adsorbato [83]. En la figura 13 se muestra el efecto del pH de la solución sobre el porcentaje de remoción de ASA, utilizando una dosis de 4 g/L del xerogel de carbón sin modificar. Los resultados muestran que a medida que el pH

se incrementa, la cantidad removida de ASA por el xerogel de carbón sin modificar disminuye, alcanzándose el mayor porcentaje de remoción, de 92.1%, para un pH=3.

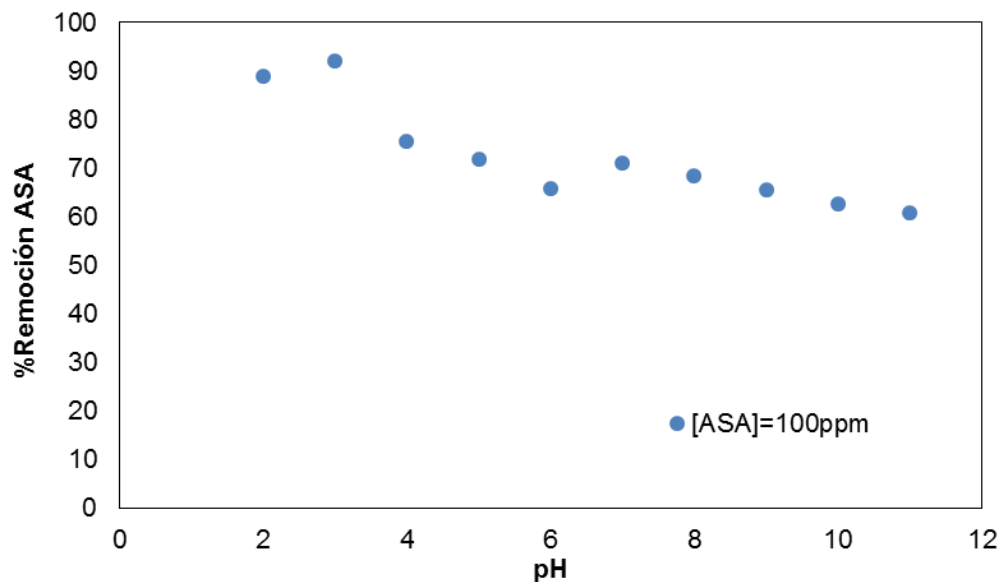


Figura 13. Curva de pH para ASA. Co= 100 mg/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH=2-11, T= 30 °C, t = 7 h.

Este valor de pH encontrado fue el utilizado para realizar el análisis de punto de carga cero. A partir de éste resultado es posible determinar que a un valor de pH = 3 la superficie del xerogel de carbón está cargada positivamente, lo que produce una fuerza de atracción del anión de ASA, considerando fenómenos tales como uniones químicas, interacciones del tipo π - π , e interacciones electrostáticas relacionadas con la naturaleza anfótera de los carbonos [21].

Por otro lado, la disminución en el porcentaje de remoción de ASA con el aumento del pH concuerda con los resultados obtenidos por Mphahlele *et al.* [84], quienes removieron aspirina de soluciones acuosas empleando nanocompuestos poliméricos, encontrando un máximo de adsorción a pH = 2. Ellos consideraron que la disminución en la adsorción por un incremento en el pH es debido a la desprotonación sucesiva de grupos cargados positivamente en el adsorbente, y a

la posterior repulsión electrostática entre los sitios de carga negativa de la superficie y la aspirina. Por el contrario, algunos otros investigadores como Al-Khateeb *et al.* [85], encontraron que el proceso de remoción de ASA de soluciones acuosas, usando nanoplaquetas de grafeno, no se ve afectado por el pH de la solución.

3.3.3 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción determina el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio entre la solución y el adsorbente. En la figura 14 se muestra la curva cinética para la remoción de ASA, utilizando la dosis óptima de XC. Los resultados muestran un porcentaje máximo de remoción de 93.3%, después de aproximadamente 3 horas. Este proceso de adsorción se puede dividir en dos etapas: una rápida adsorción durante la primera hora, en la cual el 90% del contaminante fue removido, seguida de una adsorción gradual y lenta hasta alcanzar el equilibrio. Para el caso de adsorción física, se considera que el proceso está controlado por la transferencia de masa externa y/o la difusión interna en las partículas [86].

Los parámetros de ajuste de las ecuaciones 7 y 9 se muestran en la tabla 4. El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor representa los datos experimentales para la cinética de adsorción de ASA.

Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden

Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
K_1 (h^{-1})	0.37	K_2 (g/mmol h)	5.492
q_e (mmol/g)	0.117	q_e (mmol/g)	0.121
R^2	0.605	R^2	0.999
		$K_2 q_e^2$ (mmol/g h)	0.08

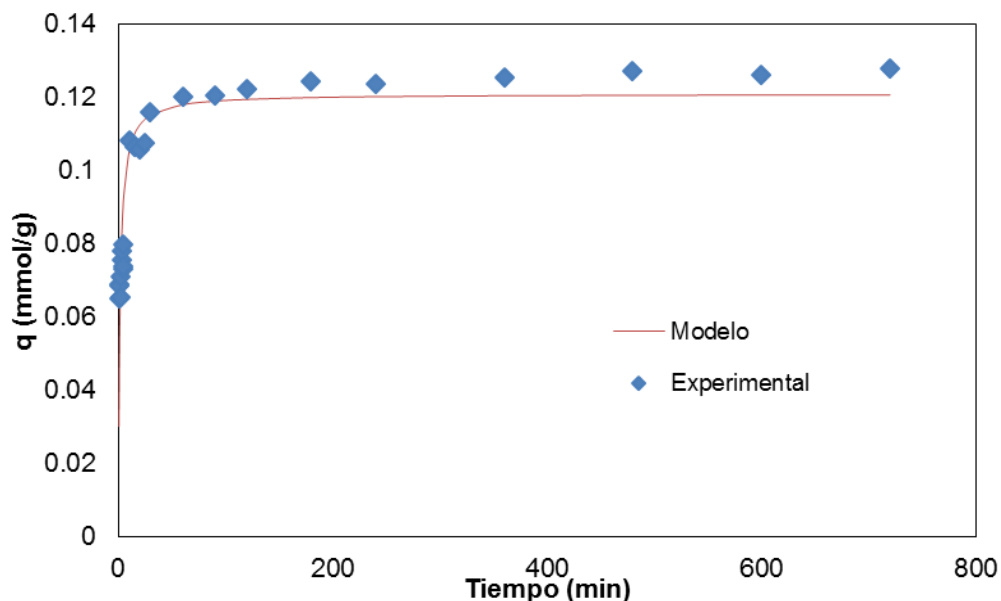


Figura 14. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de ASA. Los resultados experimentales fueron ajustados con el modelo de pseudo-segundo orden. $C_0 = 100$ mg/L, dosis xerogel = 4 g/L, volumen de solución = 25 mL, pH = 3, $T=30$ °C.

3.3.4 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción describen la relación de equilibrio entre la mayor actividad del adsorbato en solución y las moles adsorbidas sobre la superficie del adsorbente a temperatura constante [87]. Para éste caso, las isotermas de adsorción se obtuvieron tanto para el xerogel de carbón como para el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO_2 por el método de química verde.

Las figuras 15 y 16 muestran las isotermas de adsorción para ambos materiales. De acuerdo al sistema de clasificación de las isotermas presentado por Giles *et al.* [88], la forma de la isotermas para el XC y XCMQV corresponden a la clase S subgrupo III, acorde con lo que se observa de la pendiente inicial y la forma de la parte superior de la curva. Este tipo de isoterma, es característica de sólidos mesoporosos y la adsorción puede explicarse por la existencia de zonas de máxima capacidad de retención, debido a los sitios activos de los adsorbentes que

tengan afinidad con el ASA [89]. Además indica que la energía de adsorción depende de la concentración de la solución y que el disolvente contribuye de forma negativa en la adsorción, es decir, las moléculas de agua compiten con el ASA por los sitios activos disponibles. Esto implica que a medida que la concentración del soluto en la fase acuosa aumenta, la adsorción es favorable debido a un efecto sinérgico en el que las moléculas adsorbidas facilitan la adsorción de nuevas moléculas de adsorbato, efecto conocido como adsorción cooperativa. La curva S suele aparecer cuando se cumplen tres condiciones de la molécula del soluto: (a) es mono funcional, (b) posee una atracción intermolecular moderada, haciendo que se envuelva verticalmente en forma regular en la capa adsorbida, y (c) satisface una fuerte competencia, a partir de las moléculas del disolvente o de otra especie adsorbida. Y la curva aparece en el subgrupo 3, atribuyendo el desarrollo de una superficie nueva sobre la cual puede ocurrir la adsorción, aunque esta etapa no siempre es realizable. Esta nueva superficie puede ser: (a) las partes expuestas de la capa ya presente, este será el caso si hay espacio para una segunda capa, (b) presenta nuevas regiones probablemente más cristalinas, o (c) una parte de la superficie original puede ser descubierta mediante la reorientación de las moléculas ya adsorbidas [26, 88].

Los resultados de los parámetros obtenidos mediante las ecuaciones 12, 13 y 14 se muestran en la tabla 5 y el ajuste de los modelos se observa en las figuras 15 y 16.

Para escoger el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales, se realizó comparando el coeficiente de correlación (R^2) observando que en el caso del XC el mejor modelo es el de Sips y para el XCMQV se ajustaron los modelos de Sips y Freundlich. Este tipo de isothermas consideran la heterogeneidad del sistema y son los modelos que mejor se ajustan para remoción de contaminantes emergentes [26]. El parámetro $1/n$ de la ecuación varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente, así de la tabla 5 se observa que los valores para n son mayores a 1, es decir, que la adsorción es desfavorable a concentraciones muy

bajas del adsorbato [90]. La capacidad máxima de adsorción ($q_{\text{máx}}$) para el XC es de 17.5 mg/g y para XCMQV de 12.4 mg/g. Al comparar los dos materiales observamos que el $q_{\text{XC}} > q_{\text{XCMQV}}$ esto debido a que al estar el xerogel modificado muchos sitios activos se llenan con las nanopartículas y los sitios restantes son los que atraen al ASA, este comportamiento es similar al encontrado en el cálculo del área superficial BET. Lo anterior demuestra que la adsorción en materiales modificados se da principalmente en la superficie, pues se reduce la superficie específica del xerogel y muchos microporos son bloqueados. Dentro de los grupos funcionales de ASA que pueden ocupar los sitios activos disponibles de las superficies del XC y XCMQV está el anillo aromático a través de una transferencia de carga y los grupos -OH y -OOH por medio de la donación de electrones [23].

Tabla 5. Parámetros del modelo de Langmuir, Sips y Freundlich para ASA

Modelo	Parámetro	XC	XCMQV
Langmuir	x_{mL} (mmol/g)	11545.382	9093.757
	k_{L} (L/mmol)	0.0002831	0.0000633
	r^2	0.9701	0.9024
Sips	x_{mLF} (mmol/g)	0.360	1.162
	k_{LF} (L/mmol)	967.223	1.598
	n_{FL}	2.324	1.688
	r^2	0.9885	0.9718
	n_{F}	1.171	1.542
Freundlich	k_{F} (L/g)	5.348	1.312
	r^2	0.9811	0.9716

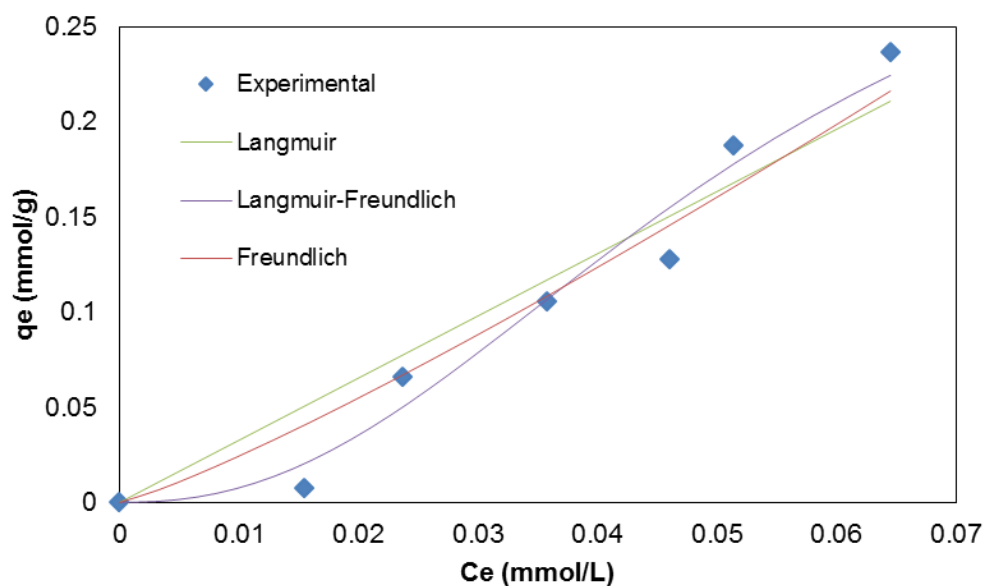


Figura 15. Comparación modelos de isothermas para ASA con xerogel de carbón. $C_0=10-200$ m/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH= 3, T= 30°C, t= 2 h.

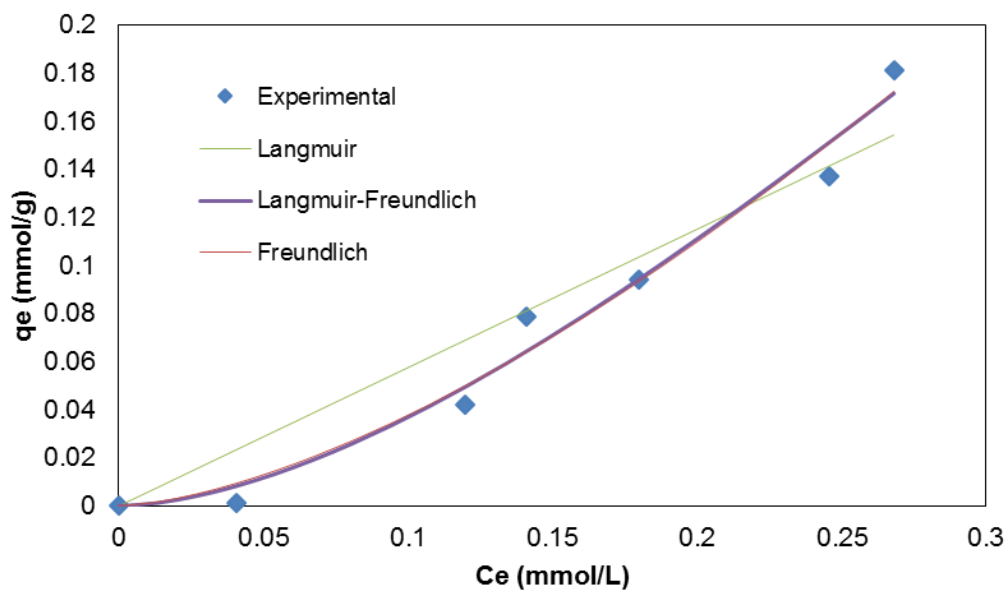


Figura 16. Comparación modelos de isothermas para ASA con el xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO_2 (XCMQV). $C_0=10-200$ m/L, dosis xerogel= 4 g/L, volumen de solución= 25 mL, pH= 3, T= 30°C, t= 2 h.

A continuación en la tabla 6 se muestra una descripción realizada por Álvarez *et al.* [26] de diferentes contaminantes que fueron removidos con xerogeles de carbón, no se puede hacer una comparación directa con este trabajo porque las características de los contaminantes son diferentes, pero se observa el comportamiento que este tipo de material posee. Otra comparación se muestra en la tabla 7, esta vez con diferentes materiales para la adsorción de ASA. Demostrando que el XC y el XCMQV para la adsorción de este tipo de contaminante emergente no son los adecuados, así posean características de porosidad que dan cuenta de la cantidad sitios activos disponibles, los valores máximos de remoción no son mayores a los dados por otros adsorbentes.

Tabla 6. Referencias sobre adsorción de contaminantes con xerogel de carbón

Adsorbente	Contaminante	Q _{exp} (mg/g)	Referencia
Xerogel de carbón tratado con una solución de urea	Cafeína	182.5	
Xerogel de carbón tratado con una solución de urea y H ₂ SO ₄	Diclofenaco	80	[26]
Xerogel de carbón activado durante 16 h	Azul de metileno	650	[71]
	Benceno	68.8	
Xerogel basado en sílice	Tolueno	90	[91]
	Fenol	5	
Xerogel de carbón	Cu(II)	130	[73]
Xerogel de carbón	Colorante reactivo	220	[92]
	Azul de metileno	225	
Xerogel de carbón	Rodamina B	160	[78]

Tabla 7. Comparación de materiales para la adsorción de ASA

Adsorbente	Q _{exp} (mg/g)	Referencia
Nanocomposite N-CNT/ β -CD	71.43	
Nanocomposite Fe/N--CNT/ β -CD	104	[83]
Carbón activado Bologna	243	
Carbón activado Sigma Aldrich	241	[20]
Nanoplaquetas de grafeno	12.72	[84]

3.4 CURVAS DE RUPTURA DE ÁCIDO ACETIL SALICILICO

Las curvas de ruptura de adsorción de ASA empleando xerogel de carbón y xerogel de carbón modificado con las nanopartículas de TiO₂ se realizaron en una microcolumna de lecho fijo variando el flujo volumétrico de entrada, la concentración de alimentación de ASA, y manteniendo una longitud fija del lecho.

En las Figuras 17-20 se muestran los resultados para las curvas de ruptura a las diferentes condiciones de alimentación. De las Figuras 17 y 18 se observa que con el aumento de la concentración de alimentación de ASA el proceso de saturación del lecho es más rápido, debido a que hay un gradiente de concentración mayor, facilitando la transferencia de masa entre el líquido y el material adsorbente. Al comparar el XC y el XCMQV se observa que este último tiene menores tiempos en el cual se alcanza la saturación, esto debido a que el material al estar modificado, disminuye los sitios disponibles para la adsorción y no favorece la retención de las moléculas de ASA.

Por otra parte, las Figuras 19 y 20 muestran que un incremento en el flujo de alimentación conduce a una curva de ruptura más pronunciada, este comportamiento es más evidente en el XCMQV que para el XC. Esto se debe a que el tiempo de contacto entre la solución y el sólido es más corto, lo que conlleva a una reducción en el tiempo de ruptura. Así, el soluto no tiene suficiente tiempo para interactuar con la superficie del material y difundirse en los poros, por

lo que cuando se tienen moléculas grandes, como compuestos orgánicos, la adsorción puede ser limitada [93]

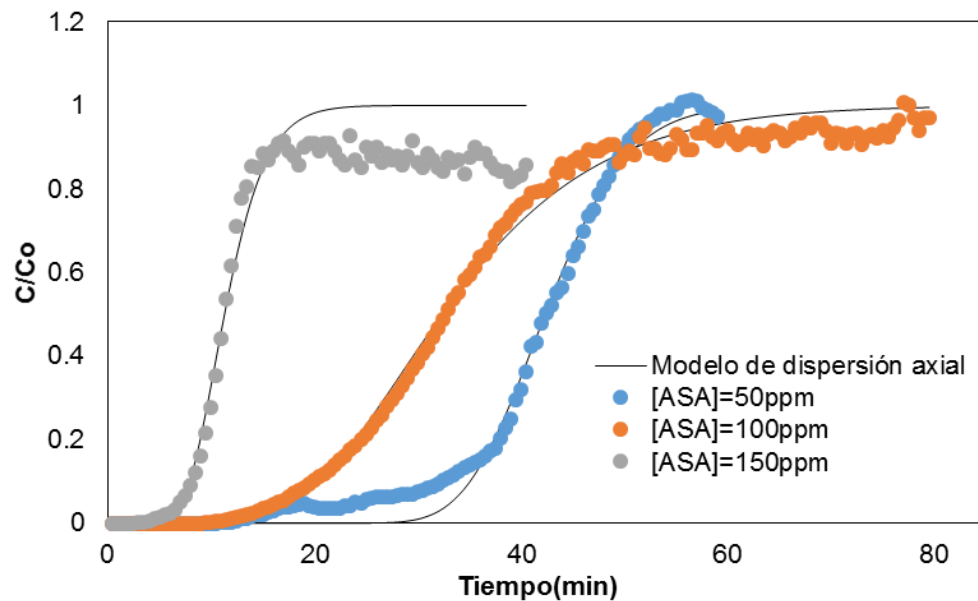


Figura 17. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XC para diferentes concentraciones de alimentación. $C_o = 50, 100, 150$ mg/L, $Q = 0.75$ mL/min.

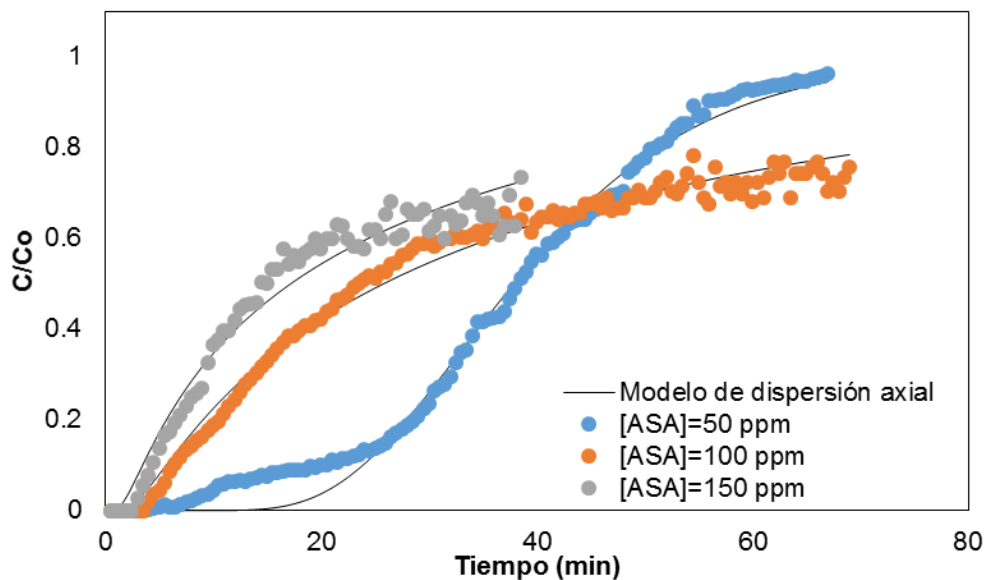


Figura 18. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XCMQV para diferentes concentraciones de alimentación. $C_o = 50, 100, 150$ mg/L, $Q = 0.75$ mL/min.

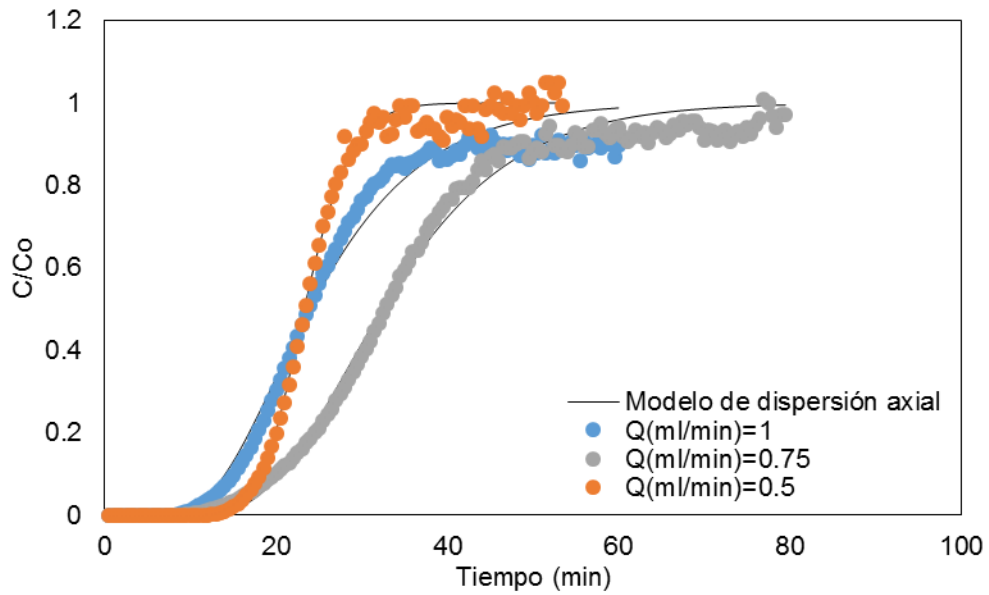


Figura 19. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XC para diferentes flujos volumétricos. $C_0 = 100$ mg/L, $Q = 0.5, 0.75, 1.0$ mL/min.

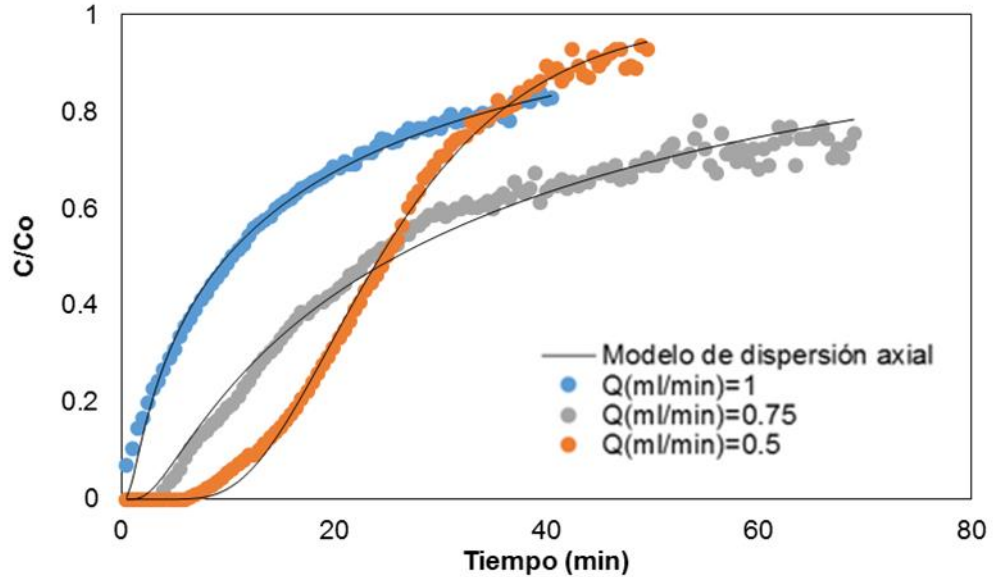


Figura 20. Curvas de ruptura para la adsorción de ASA sobre XCMQV para diferentes flujos volumétricos. $C_0 = 100$ mg/L, $Q = 0.5, 0.75, 1.0$ mL/min.

En la tabla 8 se resumen los resultados experimentales para el tiempo de ruptura, la capacidad de adsorción de la columna calculada a partir de la Ecuación 17, los parámetros del modelo de dispersión axial (D_L y V_{min}) y el coeficiente de correlación (R^2).

Tabla 8. Resultados experimentales del proceso de adsorción en continuo

Flujo volumétrico (ml/min)	Concentración inicial (ppm)	Tiempo de ruptura $C/C_0=0,1$ (min)	Masa del lecho (g)	Capacidad de adsorción de la columna mg/g	V_{min} (mL)	D_L (cm ² /s)	R^2
XC							
1	100,00	15.1	0.900	0.16	23.97	21.06	0.983
0.75	100,00	19.9	0.89	0.07	24.29	13.47	0.994
0.5	100,00	18.17	0.901	0.10	11.64	4.6	0.996
0.75	50	32.4	0.8871	0.02	31.76	5.52	0.992
0.75	150	8.4	0.8825	0.38	8.49	10.37	0.924
XCMQV							
1	100	0.92	0.9014	0.33	9.9	79.11	0.993
0.75	100	6.40	0.9013	0.13	19.39	48.78	0.985
0.5	100	12.88	0.901	0.05	12.18	11.37	0.997
0.75	50	19.9	0.9013	0.01	28.42	13.61	0.992
0.75	150	4.4	0.904	0.32	12.93	51.97	0.962

Como se observa, los valores de la capacidad de adsorción y tiempos de ruptura son mayores para el XCM que para el XCMQV, este comportamiento es consecuencia de que al XCMQV le quedan pocos espacios disponibles, que posteriormente el ASA pueda ocupar. Cuando se tienen valores menores del tiempo de ruptura, esto implica una disminución se disminuyen los fenómenos

intraparticulares, la eficiencia de la columna y la capacidad de adsorción del lecho. Al comparar estos valores con el ensayo en discontinuo, se observa una disminución significativa de la adsorción de ASA, la razón es que en este último el xerogel de carbón con y sin modificar tuvo más tiempo de contacto con la solución de ASA y al tener una agitación constante, las partículas se mueven libremente favoreciendo la interacción con los sitios activos y la velocidad de transferencia de masa. Además para ambos materiales el coeficiente de dispersión axial aumenta con el aumento del caudal, para una concentración de 100 ppm de ASA, esto debido a que el coeficiente se ve afectado por la difusión molecular y la dispersión relacionada con el flujo de fluido [94]. La difusión de poros se vuelve un mecanismo de control cuando hay tiempos de operación de la columna empacada elevados, ya que las partículas del xerogel se saturan con ASA y el acceso a los poros más pequeños es más lento [95].

4. CONCLUSIONES

- La remoción de ASA con xerogel de carbón logró porcentajes de remoción de hasta un 93.3% para una dosis de 4g/L, pH=3 y tiempo de contacto de 3 horas.
- De acuerdo a las caracterizaciones realizadas a los materiales se determinó que con el método de química verde se logra una modificación del xerogel de carbón con las nanopartículas de TiO₂ que si se emplea el método in situ.
- En medios ácidos se favorece la interacción entre la superficie del XC y XCMQV y las moléculas aniónicas.
- La cinética de adsorción para la remoción de ASA se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, logrando un coeficiente de correlación de 0.999.
- Los datos experimentales de equilibrio para el XC y XCMQV se ajustaron a los modelos de Sips respectivamente y para la operación experimental en columnas se ajustó con el modelo de dispersión axial. La capacidad máxima de adsorción de ASA para el XC fue de 17.5 mg/g y para el XCMQV de 12.4 mg/g
- Las curvas de ruptura muestran que al incrementar la concentración y el flujo volumétrico los tiempos de ruptura disminuyen. Además se obtienen capacidades de adsorción en columna entre 0.02 y 0.38 mg/g para el XC y entre 0.01 y 0.33 mg/g para XCMQV.
- Los mecanismos implicados en la remoción de ASA pueden ser las interacciones electrostáticas, tipo π - π y la difusión molecular.
- Modificar el xerogel de carbón con nanopartículas de TiO₂, se vuelve importante sí la etapa siguiente es la fotodegradación.
- Los xerogeles de carbón no son una buena opción para eliminar moléculas como ASA debido a que su porcentaje de adsorción es menor que si se emplea un carbón activado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Marín Sánchez and M. Acosta Medina, "Síntesis de electrodos de xerogeles de carbono en forma de microesferas para el almacenamiento de energía," Universidad Pontificia Bolivariana, 2014.
- [2] M. D. Hernando, E. Heath, M. Petrovic, and D. Barceló, "Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study," (in English), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, no. 6, pp. 985-991, 2006/07/01 2006.
- [3] J. E. Becerril, "Contaminantes emergentes en el agua," *Revista Digital Universitaria*, vol. 10, 2009.
- [4] C. Tejada, E. Quiñonez, and M. Peña, "Contaminantes emergentes en aguas: Metabolitos de Fármacos. Una revisión," *Facultad de Ciencias Básicas*, vol. 10, no. 1, pp. 80-101, 2014.
- [5] C. Jiménez, "Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos," *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 8, no. 2, 2011.
- [6] J. Roig Bondia, "Eliminación de contaminantes emergentes mediante humedales artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional," Máster, Universitat Politècnica de València, 2013.
- [7] M. Gil, A. Soto, J. Usma, and O. Gutiérrez, "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos," *Producción+Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52-73, 2012.
- [8] F. Villacañas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, no. 1, pp. 128-136, 1/1/ 2006.
- [9] P. V. Samant, F. Gonçalves, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Surface activation of a polymer based carbon," *Carbon*, vol. 42, no. 7, pp. 1321-1325, // 2004.
- [10] R. Vijayalakshmi and V. Rajendran, "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods," *Scholars Research Library*, vol. 4, pp. 1183-1190, 2012.
- [11] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 189, no. 1-3, pp. 296-300, 7/6/ 2007.
- [12] E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M. A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez-Cadenas, and F. J. Maldonado-Hódar, "New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 201, pp. 29-40, 2// 2017.

- [13] M.-J. López-Muñoz, A. Arencibia, L. Cerro, R. Pascual, and Á. Melgar, "Adsorption of Hg(II) from aqueous solutions using TiO₂ and titanate nanotube adsorbents," *Applied Surface Science*, vol. 367, pp. 91-100, 3/30/ 2016.
- [14] R. W. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," (in English), *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 9, pp. 3221-3227, 1989/09/01 1989.
- [15] A. Hernández, A. Arenillas, E. Calvo, and J. Menéndez, "Xerogeles de carbono competitivos y a medida de la aplicación," 2012.
- [16] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, and K. László, "Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 86, no. 1-3, pp. 124-133, 11/28/ 2005.
- [17] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, and A. Léonard, "Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions," *Carbon*, vol. 44, no. 12, pp. 2534-2542, 10// 2006.
- [18] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, and H. Tamon, "Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 288, no. 1-3, pp. 46-55, 8// 2001.
- [19] M. S. Contreras *et al.*, "A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides," *Carbon*, vol. 48, no. 11, pp. 3157-3168, 9// 2010.
- [20] S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, "Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 101-114, 2003.
- [21] S. Beninati, D. Semeraro, and M. Mastragostino, "Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons," *Adsorption Science & Technology*, Article vol. 26, no. 9, pp. 721-734, 2008.
- [22] M. Otero, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, "Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, pp. 203-213, 7// 2004.
- [23] V. Rakić, N. Rajić, A. Daković, and A. Auroux, "The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 166, pp. 185-194, 1/15/ 2013.
- [24] T. Mukoko, M. Mupa, U. Guyo, and F. Dziike, "Preparation of rice hull activated carbón for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent," *Environmental & Analytical Toxicology*, vol. S7:008, 2015.
- [25] V. Rakić, V. Rac, M. Krmar, O. Otman, and A. Auroux, "The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 282, pp. 141-149, 1/23/ 2015.
- [26] S. Álvarez, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, J. L. Sotelo, and J. García, "Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of

- caffeine and diclofenac as emerging contaminants," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 95, pp. 229-238, 3// 2015.
- [27] F. Ayyash, M. Khamis, S. Khalaf, A. Mohmoud, and R. Karaman, "Removal of aspirin, salicylic acid, paracetamol, and p-aminophenol by advanced membrane technology activated charcoal and clay micelles complex," *International case studies*, vol. 4, no. 5, pp. 74-111, 2015.
- [28] V. Calisto, C. I. A. Ferreira, J. A. B. P. Oliveira, M. Otero, and V. I. Esteves, "Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons," *Journal of Environmental Management*, vol. 152, pp. 83-90, 4/1/ 2015.
- [29] M. A. Chayid and M. J. Ahmed, "Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 1592-1601, 9// 2015.
- [30] F. J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, M. D. Marqués, L. M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, "Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments," *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 18-30, 11/1/ 2015.
- [31] S. Á. Torrellas, R. García Lovera, N. Escalona, C. Sepúlveda, J. L. Sotelo, and J. García, "Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 788-798, 11/1/ 2015.
- [32] A. Mehrizad, K. Zare, H. Dashti Khavidaki, S. Dastmalchi, H. Aghaie, and P. Gharbani, "Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of 4-chloro-2-nitrophenol on nano-TiO₂," *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, vol. 8, pp. 33-37, 2011.
- [33] M. Ba-Abbad, A. Kadhum, A. Mohamad, M. Takriff, and R. Jalgham, "Comparative study of the adsorption mechanism and photochemical oxidation of Chlorophenols on a TiO₂ nanocatalyst," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 11363-11376, 2012.
- [34] S. V. Martínez Valencia and A. M. Reyes Ramos, "Síntesis de nanopartículas magnéticas modificadas con TiO₂ para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas," Pregrado, Programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, 2013.
- [35] A. Sclafani, L. Palmisano, and E. Davi, "Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ aqueous dispersions: rutile and anatase activity," *New. J. Chem*, vol. 14, pp. 256-268, 1990.
- [36] B. Tryba, A. W. Morawski, and M. Inagaki, "Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41, no. 4, pp. 427-433, 3/31/ 2003.
- [37] F. Hossain, O. J. Perales-Perez, S. Hwang, and F. Román, "Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives," *Science of The Total Environment*, vol. 466-467, pp. 1047-1059, 1/1/ 2014.

- [38] B. Tryba, A. W. Morawski, and M. Inagaki, "A new route for preparation of TiO₂-mounted activated carbon," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, no. 1, pp. 203-208, 10/31/ 2003.
- [39] M. Borges, D. García, T. Hernández, J. Ruiz-Morales, and P. Esparza, "Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, p. 77, 2015.
- [40] E. A. N. Simonetti, L. de Simone Cividanes, T. M. B. Campos, B. R. C. de Menezes, F. S. Brito, and G. P. Thim, "Carbon and TiO₂ synergistic effect on methylene blue adsorption," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 177, pp. 330-338, 7/1/ 2016.
- [41] Y. Zhang, J. Zhu, L. Zhang, Z. Zhang, M. Xu, and M. Zhao, "Synthesis of EDTAD-modified magnetic baker's yeast biomass for Pb²⁺ and Cd²⁺ adsorption," *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 42-49, 9/1/ 2011.
- [42] K. Engates and H. Shipley, "Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion," (in English), *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 18, no. 3, pp. 386-395, 2011/03/01 2011.
- [43] M. Hua, S. J. Zhang, B. C. Pan, W. M. Zhang, L. Lv, and Q. X. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211, pp. 317-331, 2012.
- [44] D. Keane, "Evaluation of the performance of Activated Carbón and Titanium Dioxide composites for pharmaceutical adsorption and photocatalysis in water," School of Biotechnology, Dublin City University, 2013.
- [45] A. L. Giraldo-Aguirre, E. D. Erazo-Erazo, O. A. Flórez-Acosta, E. A. Serna-Galvis, and R. A. Torres-Palma, "TiO₂ photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: Evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by-products," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 311, pp. 95-103, 10/1/ 2015.
- [46] M. Hudlikar, S. Joglekar, M. Dhaygude, and K. Kodam, "Green synthesis of TiO₂ nanoparticles by using aqueous extract of *Jatropha curcas* L. latex," *Materials Letters*, vol. 75, pp. 196-199, 5/15/ 2012.
- [47] M. Sundrarajan and S. Gowri, "Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by nyctanthes arbor-tristis leaves extract," *Chalcogenide Letters*, Article vol. 8, no. 8, pp. 447-451, 2011.
- [48] T. Santhoshkumar *et al.*, "Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Psidium guajava* extract and its antibacterial and antioxidant properties," *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, vol. 7, no. 12, pp. 968-976, 2014/12/01 2014.
- [49] M. T. Kreutzer, P. Du, F. K. Heiszwolf, and J. A. Moulijn, "Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 21–22, 2001.
- [50] N. Kockmann, *Transport phenomena in micro process engineering*. Berlin: Springer, 2008.

- [51] M. Losey, M. Schmidt, and K. Jensen, "Microfabricated multiphase packed-bed reactors: Characterization of mass transfer and reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 2555-2562, 2001.
- [52] V. Hessel, A. Renken, J. C. Schouten, and J. Yoshida, "Micro process engineering: a comprehensive handbook," *WILEY-VCH*, vol. 1, p. 1412, 2009.
- [53] Y. Su, Y. Zhao, G. Chen, and Q. Yuan, "Liquid-liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 13, pp. 3947-3956, 7/1/ 2010.
- [54] F. Li, A. Yuasa, K. Ebie, and Y. Azuma, "Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after precoagulation: effects of pH and pore size distribution," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 262, no. 2, pp. 331-341, 2003.
- [55] B. Tidona, S. Desportes, M. Altheimer, K. Ninck, and P. R. von Rohr, "Liquid-to-particle mass transfer in a micro packed bed reactor," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, no. 4, pp. 522-530, 1/31/ 2012.
- [56] E. N. El-Qada, E. A. Abdelghany, and Y. H. Magdy, "Utilization of activated carbon for the removal of basic dyes in fixed-bed microcolumn," *International Journal of Energy and Environment*, vol. 4, no. 5, pp. 815-824, 2013.
- [57] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, M. N. Ahmad, and S. J. Allen, "Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 316-327, 2007.
- [58] A. H. a. A. R. a. J. Colina-Márquez, "Evaluation of the photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles functionalized with titanium dioxide," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 687, no. 1, p. 012034, 2016.
- [59] D. P. Vargas Delgadillo, "Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂," Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [60] M. Y. d. M. Cantillo Castrillon, "Preparación de materiales porosos a partir de residuos de llantas por activación química y térmica. Comparación de sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [61] H. P. Boehm, "Chemical Identification of surface groups," *Advances in Catalysis*, pp. 179-274, 1966.
- [62] L. M. Henao Castrillón, "Adsorción de Níquel a partir de carbón activado proveniente de neumáticos usados," Facultad de Ingeniería Química, Universidad Pontificia Bolivariana, 2010.
- [63] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, and B. V. Kaludierović, "Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth," *Carbon*, vol. 37, no. 3, pp. 477-481, 2/22/ 1999.

- [64] V. E. Gomez Rengifo, "Adsorción binaria de Cadmio y Níquel empleando lignina de bagazo de caña de azúcar," Universidad Pontificia Bolivariana, 2013.
- [65] Y. Ho, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Research*, vol. 34, no. 3, pp. 735-742, 2000.
- [66] M. L. Correa, J. A. Velásquez, and G. C. Quintana, "Uncommon Crop Residues as Ni(II) and Cd(II) Biosorbents," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 38, pp. 12456-12462, 2012/09/26 2012.
- [67] E. Sánchez, M. T. González, V. Almaguer, I. Sáenz, and A. Montes, "Estudio cinético e isoterma de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga *Chlorella* sp. inmovilizada," *Ciencia UANL*, vol. XI, no. 2, p. 170, 2008.
- [68] M. Martín Lara, "Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados," Universidad de Granada, 2008.
- [69] F. J. Maldonado Hódar, S. Morales Torres, P. C. A.F, and F. Carrasco Marín, Química superficial de los materiales de carbón: Bol. Grupo Español Carbón, 2011. [Online]. Available: http://www.gecarbon.org/Boletines/articulos/boletinGEC_020_art.3.pdf.
- [70] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp, and J. L. Figueiredo, "Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin," *Catalysis Today*, vol. 186, no. 1, pp. 29-34, 6/1/ 2012.
- [71] C. A. Páez *et al.*, "Effect of CO₂ activation of carbon xerogels on the adsorption of methylene blue," *Adsorption*, journal article vol. 18, no. 3, pp. 199-211, 2012.
- [72] L. A. Rodrigues, T. M. B. Campos, M. O. Alvarez-Mendes, A. d. r. Coutinho, K. K. Sakane, and G. P. Thim, "Phenol removal from aqueous solution by carbon xerogel," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, journal article vol. 63, no. 2, pp. 202-210, 2012.
- [73] B. S. Girgis, I. Y. El-Sherif, A. A. Attia, and N. A. Fathy, "Textural and adsorption characteristics of carbon xerogel adsorbents for removal of Cu (II) ions from aqueous solution," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 4, pp. 741-747, 2/15/ 2012.
- [74] N. M. Bitar Castro and R. J. Mejía Meza, "Adsorción de Níquel y Cadmio usando cáscaras de limón y naranja modificadas con nanopartículas de dióxido de titanio y alúmina," Pregrado, Universidad de Cartagena, 2015.
- [75] L. F. Fornaris Lozada, "Modificación de las biomazas *Manihot Esculenta* y *Discorea Alata* con nanopartículas de TiO₂ para la adsorción de plomo y níquel en soluciones acuosas," Pregrado, Universidad de Cartagena, 2015.
- [76] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," (in English), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, 2015-10 2015.
- [77] N. Mahata, A. R. Silva, M. F. R. Pereira, C. Freire, B. de Castro, and J. L. Figueiredo, "Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon

- xerogels," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 311, no. 1, pp. 152-158, 7/1/ 2007.
- [78] B. S. Girgis, A. A. Attia, and N. A. Fathy, "Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges," *Desalination*, vol. 265, no. 1-3, pp. 169-176, 1/15/ 2011.
- [79] W. Zhou, P. Zhang, and W. Liu, "Anatase TiO₂ Nanospindle/Activated Carbon (AC) Composite Photocatalysts with Enhanced Activity in Removal of Organic Contaminant," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, p. 7, 2012, Art. no. 325902.
- [80] M. Mestanza Mateos, "Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes," Departamento de Ingeniería Química I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2012.
- [81] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, and W. Yin, "The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 23, pp. 9254-9258, 9/30/ 2007.
- [82] N. Wetchakun and S. Phanichphant, "Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method," *Current Applied Physics*, vol. 8, no. 3-4, pp. 343-346, 5// 2008.
- [83] R. Leyva Ramos, R. M. Guerrero Coronado, L. Fuentes Rubio, and J. Mendoza Barrón, "Remoción de cromo hexavalente y trivalente de solución acuosa por medio de resinas de intercambio iónico," *Información Tecnológica*, vol. 11, no. 3, pp. 93-100, 2000.
- [84] K. Mphahlele, M. S. Onyango, and S. D. Mhlanga, "Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 4, Part A, pp. 2619-2630, 12// 2015.
- [85] L. A. Al-Khateeb, S. Almotiry, and M. A. Salam, "Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets," *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 191-199, 7/15/ 2014.
- [86] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, and Q.-x. Zhang, "Critical review in adsorption kinetic models," *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 10, no. 5, pp. 716-724, 2009// 2009.
- [87] A. C. Ion, I. Ion, and A. Culetu, I. H. Brezeanu G, Cobianu C, Dascalu D, Ed. *Carbon-based nanomaterials. Environmental applications*. 2012.
- [88] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 10.1039/JR9600003973 no. 0, pp. 3973-3993, 1960.
- [89] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, and A. S. Gomes, "Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno," *Química Nova*, vol. 24, pp. 808-818, 2001.

- [90] Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordóñez, E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, and I. Rodríguez-Ramos, "Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes," *Chemosphere*, vol. 136, pp. 174-180, 10// 2015.
- [91] M. L. N. Perdigoto *et al.*, "Application of hydrophobic silica based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 380, no. 1, pp. 134-140, 8/15/ 2012.
- [92] J. L. Figueiredo, J. P. S. Sousa, C. A. Orge, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Adsorption of dyes on carbon xerogels and templated carbons: influence of surface chemistry," *Adsorption*, journal article vol. 17, no. 3, pp. 431-441, 2011.
- [93] W. A. Cabrera-Lafaurie, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, "Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 282, pp. 174-182, 1/23/ 2015.
- [94] G. Vázquez, R. Alonso, S. Freire, J. González-Álvarez, and G. Antorrena, "Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 133, no. 1-3, pp. 61-67, 5/20/ 2006.
- [95] Y. A. Alhamed, "Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2-3, pp. 763-770, 2009.