



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**CARACTERIZACIÓN Y REVALORIZACIÓN DEL
HUESO DE NANCHE (*BYRSONIMA CRASSIFOLIA*) Y
SU APLICACIÓN COMO MATERIAL ADSORBENTE
PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES
TÓXICOS DEL AGUA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

I. Q. JONATHAN MICHEL SANCHEZ SILVA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DRA. VIRGINIA HIDOLINA COLLINS MARTÍNEZ

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. JULIO 2022



El programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, Registro 00896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 1078765



Caracterización y revalorización del hueso de nanche (*Byrsonima crassifolia*) y su aplicación como material adsorbente para la eliminación de contaminantes tóxicos del agua por Sanchez-Silva Jonathan Michel, se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**CARACTERIZACIÓN Y REVALORIZACIÓN DEL HUESO
DE NANCHE (*BYRSONIMA CRASSIFOLIA*) Y SU
APLICACIÓN COMO MATERIAL ADSORBENTE PARA LA
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES TÓXICOS DEL**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

I. Q. JONATHAN MICHEL SANCHEZ SILVA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DRA. VIRGINIA HIDOLINA COLLINS MARTÍNEZ

SINODALES

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Presidente

Firma

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez

Secretario

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega

Vocal

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Firma

San Luis Potosí S. L. P. México. Julio 2022

**Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas**

Presente:

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de maestría I. Q. Jonathan Michel Sanchez Silva, titulada “*CARACTERIZACIÓN Y REVALORIZACIÓN DEL HUESO DE NANCHE (BYRSONIMA CRASSIFOLIA)* Y SU APLICACIÓN COMO MATERIAL ADSORBENTE PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES TÓXICOS DEL AGUA”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 21 de Julio del 2022 a las 12:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad.

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Presidente

Firma

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez
Secretario

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega
Vocal

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
Vocal

Firma

AGRADECIMIENTOS

A dios por darme existencia

A mis padres, Xochitl y Marcos, por educar y reformar la persona en la que me he convertido, por su apoyo incondicional y por creer en mí. Los amo.

A mi hermana Nichma, por contar siempre con ella, por su apoyo y por alegrar mis días desde hace 22 años. *“Un hermano comparte los recuerdos de la infancia y los sueños de adultos.”*

A Kenia Jiménez por su apoyo incondicional, su paciencia, por creer en mí y alentarme a cumplir mis metas y dar lo mejor de mí.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por sus enseñanzas, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su confianza, por alentarme a explorar y desarrollar ideas, así como, por su apoyo durante estos dos años.

A la Dra. Virginia Collins y al Dr. Alejandro López Ortiz por su apoyo en la realización de este proyecto.

A mis sinodales, Dra. Erika Padilla y Dr. Nahúm Medellín por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis, además de sus consejos en la realización de esta.

A la Dra. Angélica por su apoyo, confianza, paciencia y por alentarme a explorar y desarrollar nuevas ideas.

Al Dr. Ramsés González y al M.C Ángel Fonseca, por su amistad, apoyo, confianza y por alentarme desde un inicio por seguir la investigación. *"Un profesor trabaja para la eternidad: nadie puede decir dónde acaba su influencia"*

A mis compañeros de generación y de laboratorio, Nancy, Sebastián, Cecilia, Charly, Arturo, Samuel, Erick, Elias, Liñan, por su apoyo académico y por hacer los días en las clases y laboratorio más amenas.

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

A la Dra. Virginia Collins por su apoyo y ayuda con la realización de los análisis termogravimétricos y elementales.

Al Dr. Alejandro López Ortiz por su apoyo y ayuda con la realización en la caracterización y análisis isoconvensional de la biomasa.

Al Dr. Nahúm Medellín Castillo por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Ciencias ambientales.

A la Dra. Gladis J. Labrada Delgado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones y los análisis SEM.

A la Dra. Aurora Robledo y a la Dra. Erika Padilla por su ayuda en la realización del análisis de espectroscopia Raman.

A la Dra. Angelica Aguilar por su apoyo en el análisis de espectroscopia infrarroja y química de interacciones.

Al Dr. Azael Gómez por su apoyo en la realización de este proyecto.

A la técnica de laboratorio Olga Dávalos por su confianza y por permitirnos en hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Materiales.

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
CVU No. 1078765

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMA-V)
Departamento de Ingeniería y Química de Materiales

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICYT)
Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología
(LINAN)

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

PUBLICACIONES

Artículos relacionados con la tesis

1. Sanchez-Silva, J. M., Collins-Martínez, V. H., Padilla-Ortega, E., Aguilar-Aguilar, A., Labrada-Delgado, G. J., González-Ortega, O., Palestino-Escobedo, G., & Ocampo-Pérez, R. (2022). Characterization and transformation of nanche stone (*Byrsonima crassifolia*) in an activated hydrochar with high adsorption capacity towards metformin in aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 183, 580–594. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2022.05.054>

CONGRESOS

1. LatinXChem Twitter Conference (2021)
2. International Adsorption Society Twitter Poster Conference (2021)
3. Primer Foro de Adsorción en México (2021)
4. Royal Society of Chemistry Poster Twitter Conference (2022)
5. XV Reunión del Grupo Español del Carbón (2022)
6. Primer Foro Estatal del Agua (2022)
7. VIII Encuentro de Estudiantes de Posgrado en Agua en México (2022)
8. 2° Ciclo de Seminarios Tecnología y Gestión del Agua (2022)
9. Twitter Latin American Conference EnvChemPSE (2022)

RESUMEN

La metformina (MET) es uno de los principales fármacos para tratar la diabetes tipo 2 en humanos, como consecuencia su presencia en el medio ambiente ha aumentado en los últimos años. Por lo tanto, en este trabajo se sintetizaron hidrocarbones a partir de huesos de *Byrsonima crassifolia* (BCS) utilizando carbonización hidrotermal seguida de una activación química fría para mejorar la remoción de MET en solución acuosa. Se empleó un diseño experimental de superficie de respuesta para correlacionar la capacidad de adsorción experimental (q_{MET}) con las condiciones de síntesis (tiempo de hidrocarbonización, tiempo de activación y concentración de NaOH) y las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes. Los resultados mostraron que los tiempos de hidrocarbonización y activación son los factores más significativos que influyen en la remoción de MET. De acuerdo con los análisis texturales y fisicoquímicos, se encontró que la combinación de tratamiento hidrotermal y activación química fría aumentó tanto la presencia de sitios activos ácidos y básicos, así como, la relación O/C, lo que favoreció la remoción de MET en materiales hidrocarbonizados ricos en lignina. Los estudios de equilibrio de adsorción que emplearon el adsorbente HCA₁₃ (T = 9 hr, τ = 90 min, C = 1 M) evidenciaron que su remoción se vio favorecida a pH = 7 debido a la reducción de las interacciones electrostáticas repulsivas que jugaron un papel principal en el mecanismo de adsorción. La capacidad máxima de adsorción obtenida fue de 113.6 mg/g y fue el valor más alto reportado en la literatura. Finalmente, la transformación de BCS sugiere que el hidrocarbón activado sintetizado por el método propuesto en este trabajo da como resultado un adsorbente eficaz para la remoción de MET en solución acuosa.

Palabras clave: Metformina; Carbonización hidrotermal; Activación química fría; Equilibrio de adsorción; *Byrsonima crassifolia*.

ABSTRACT

Metformin (MET) is one of the main drugs to treat type 2 diabetes in humans, consequently its presence in the environment has increased in recent years. Therefore, in this work, hydrochars were synthesized from *Byrsonima crassifolia* stones (BCS) using hydrothermal carbonization followed by cold chemical activation to enhance the removal of MET in aqueous solution. A response surface experimental design was employed to correlate the experimental adsorption capacity (q_{MET}) with the synthesis conditions (Hydrocarbonization time, activation time, and NaOH concentration) and the physicochemical properties of the adsorbents. The results showed that the Hydrocarbonization and activation times are the most significant factors influencing the MET removal. According to the textural and physicochemical analyses, it was found that the combination of hydrothermal treatment and cold chemical activation increased both the presence of acid and basic active sites as the O/C ratio, which favored the removal of MET in lignin-rich hydrocarbonized materials. The adsorption equilibrium studies employing the HCA₁₃ (T = 9 hr, τ = 90 min, C = 1 M) adsorbent evidenced that its removal was favored at pH = 7 due to the reduction of repulsive electrostatic interactions that played a main role in the adsorption mechanism. The maximum adsorption capacity obtained was 113.6 mg/g and it was the highest value reported in the literature. Finally, the transformation of the BCS suggests that the activated hydrochars synthesized by the method proposed in this work results in an effective adsorbent for MET removal in aqueous solution.

Keywords: Metformin; Hydrothermal carbonization; Cold chemical activation; Adsorption equilibrium; *Byrsonima crassifolia*.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Biomasa lignocelulósica	4
2.1.1 Revalorización de biomasa lignocelulósica	6
2.2 Carbonización Hidrotermal	7
2.3 Activación química fría	11
2.4 Diseños de experimentos aplicados en la síntesis de materiales carbonosos activados	12
2.5 Estudios de remoción de contaminantes empleando hidrocarbones	13
2.6 Adsorción	13
2.6.1 Definición de adsorción	13
2.6.2 Factores que influyen en la adsorción en solución acuosa	15
2.7 Contaminantes farmacéuticos en el agua	18
2.8 Metformina (MET)	19
2.8.1 Toxicología de Metformina	20

2.8.2 Presencia de metformina en medios acuáticos	21
2.8.3 Adsorción de Metformina	21
2.9 Nanche (<i>Byrsonima crassifolia</i>)	23
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	27
3.1 Justificación	27
3.2 Hipótesis	28
3.3 Objetivo general	28
3.4 Objetivos específicos	29
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	30
4.1 Reactivos químicos	30
4.2 Hueso de <i>Byrsonima crassifolia</i>	31
4.3 Diseño de superficie de respuesta	32
4.3.1 Carbonización hidrotermal	33
4.3.2 Activación química de los hidrocarbones	34
4.4 Caracterización fisicoquímica y textural de los hidrocarbones	34
4.4.1 Espectroscopia infrarroja	35
4.4.2 Análisis termogravimétrico	35
4.4.3 Análisis elemental (CHNS-O)	36
4.4.4 Adsorción/Desorción de N ₂ a 77 K.	36
4.4.5 Microscopia electrónica de barrido	36

4.4.6 Espectroscopia Raman	37
4.4.7 Punto de carga cero	37
4.4.8 Concentración de sitios activos	37
4.5 Equilibrio de Adsorción	38
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
5.1 Caracterización de huesos de Nanche	41
5.2 Análisis del diseño experimental	44
5.3 Caracterización textural, fisicoquímica y morfológica de los adsorbentes	49
5.4 Isotermas de adsorción de MET en HCA _x	60
5.5 Efecto del pH, la fuerza iónica y la comparación con otros adsorbentes	64
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos estructurales.	5
Tabla 2. Condiciones de síntesis y distribución de productos en procesos termoquímicos.	7
Tabla 3. Propiedades del agua.	8
Tabla 4. Condiciones de reacción y su efecto en las características del hidrocarbón.	10
Tabla 5. Presencia de metformina en medios acuáticos.	18
Tabla 6. Procesos de adsorción aplicados en la remoción de metformina.	19
Tabla 7. Propiedades de la metformina (MET).	27
Tabla 8. Diseño experimental utilizado para la síntesis de hidrocarbones activados.	29
Tabla 9. Caracterización fisicoquímica del BCS.	39
Tabla 10. Análisis de varianza (ANOVA) para q_{MET} .	43
Tabla 11. Caracterización textural y fisicoquímica de los materiales de referencia y de hidrocarbones activados (HCA_x).	47
Tabla 12. Análisis elemental de hidrocarbones activados, materiales de referencia y biomasa.	52
Tabla 13. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción de MET sobre HCA_x .	60
Tabla 14. Comparación entre la capacidad máxima de adsorción de MET de diversos materiales adsorbentes de la literatura y el presente trabajo.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. (a) Condiciones del proceso de conversión hidrotermal, (b) Variación de la constante dieléctrica del agua a diferentes condiciones.	8
Figura 2. Modelo representativo de partículas de hidrocarbón.	9
Figura 3. Ionización de grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado en función del pH del medio.	16
Figura 4. Grupos funcionales presentes en la superficie de carbones activados e hidrocarbones.	17
Figura 5. Racimos del nanche.	24
Figura 6. Fruto del nanche.	25
Figura 7. Distribución de especies de la MET en agua.	31
Figura 8. Diagrama de la síntesis y activación del hidrocarbón activado HCA ₁₃ .	34
Figura 9. Espectro FT-IR de la biomasa (BCS).	43
Figura 10. Curvas TGA y DTG de la biomasa (BCS).	44
Figura 11. Capacidades de adsorción en el equilibrio predichos vs datos experimentales.	47
Figura 12. Superficies de respuesta para la capacidad de adsorción de MET (mg/g) en función de: (a) tiempo de hidrocarbonización y activación, (b) tiempo de hidrocarbonización y concentración de NaOH, y (c) tiempo de activación y concentración de NaOH.	48
Figura 13. Imágenes SEM de los materiales:(a) BCS, (b) HC _{9h} , y (c) HCA ₁₃ .	49
Figura 14. Espectros FT-IR para los materiales: BCS, HC _{3h} , HC _{6h} , HC _{9h} , y HCA ₁₃ .	52
Figura 15. Curvas TGA y DTGA de los materiales: (a) BCS, HC _{3h} , HC _{6h} , y HC _{9h} , y (b) HC _{3h} , HC _{9h} , HCA ₉ , y HCA ₁₃ .	54
Figura 16. Diagrama Van-Krevelen para BCS, HC _{3h} , HC _{6h} , HC _{9h} y hidrocarbones activados (HCA _x).	57
Figura 17. Variación de q _{MET} en función de: (a) relación H/C, (b) relación O/C, (c) sitios ácidos totales, y (d) sitios básicos totales.	58

Figura 18. Espectro FT-IR para los materiales: HCA₁₃, MET and HCA₁₃ + MET a pH 7 y 2. **60**

Figura 19. Isotermas de adsorción de MET utilizando los materiales: HCA_{13, 1, 11, 9, 8}, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de hidrocarbón, 2.5 g/L; 25 °C, y pH = 7.0. Las líneas discontinuas representan el modelo de Langmuir. **61**

Figura 20. Correlación entre las capacidades de adsorción (q_{200} , q_{600} , q_{800} and q_{1000}) y (a) relación H/C y (b) sitios ácidos totales. **62**

Figura 21. Isotermas de adsorción de MET sobre HCA₁₃, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de adsorbente de 2.5 g/L, y Temperatura de 25 °C. Las líneas discontinuas representan el modelo de Langmuir. **65**

Figura 22. Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de MET sobre HCA₁₃ a pH de 2,3, y 7, 25 °C, y $C_0 = 500$ mg/L. **66**

Figura 23. Isotermas de adsorción de diversos materiales adsorbentes de metformina, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de adsorbente de 2.5 g/L, temperatura de 25 °C y pH = 7.0 **67**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La metformina (MET) es uno de los principales fármacos para tratar la diabetes tipo 2; ayuda a controlar los niveles de glucosa sin riesgo de hipoglucemia y aumento de peso. Además, la MET es un compuesto de bajo costo que puede reducir el riesgo de eventos cardiovasculares. La MET también se utiliza para el tratamiento de algunos trastornos endocrinos como el síndrome de ovario poliquístico [1,2]. Debido al aumento de los casos de obesidad y diabetes, se ha producido un aumento en el consumo de MET en los últimos años, solo en los Estados Unidos, se surtieron 81,305,416 recetas en 2016 [3]. Se ha encontrado que, una vez administrado, menos de la mitad del fármaco es metabolizado por el organismo y alrededor del 52% se excreta en la orina [2–4], lo que resulta en su presencia en aguas residuales (100 µg/L) [5,6] y agua potable (160 ng/L) [7]. La presencia de MET en el agua es relevante debido a su persistencia y bioacumulación, ya que puede causar estrés oxidativo y toxicidad reproductiva en varias especies [8,9]. Por lo tanto, la introducción de tecnologías de bajo costo para eliminar la metformina del agua es obligatoria.

La economía circular implica la valorización eficiente de los residuos agrícolas y agroindustriales como factor clave para desarrollar nuevos productos de mayor valor comercial[10]. En la última década, la economía circular ha ganado atención en respuesta al agotamiento de los recursos naturales y la incapacidad de la economía lineal para disminuir los residuos [11]. Esto último es particularmente importante ya que la generación y gestión de residuos promueven una miríada de efectos nocivos para el medio ambiente (incluida la salud humana) tales como: propagación de enfermedades, mal olor por descomposición, reproducción excesiva de insectos y roedores, degradación del paisaje y contaminación del suelo y los cuerpos de agua superficiales [12]. Por lo tanto, para contrarrestar estos impactos, es imperativo el

desarrollo de enfoques novedosos para la conversión de residuos agroindustriales. Estos residuos están constituidos principalmente por lignina (15-25%), celulosa (30-50%) y hemicelulosa (20-40%) [13] que los hacen ideales para su transformación termoquímica en adsorbentes carbonosos para la remoción de MET.

Los procesos de conversión termoquímica representan una alternativa para la transformación de biomasa lignocelulósicas [13–15]. Uno de estos procesos es la carbonización hidrotermal (HTC), que consiste en colocar la biomasa y el agua en un reactor cerrado a temperaturas de 180-300 °C bajo presión autogenerada. En estas condiciones se promueven las propiedades del agua (polaridad y constante dieléctrica) actuando como disolvente y catalizador para la hidrólisis de la biomasa [16,17]. Una vez que concluye el tiempo de referencia, se obtiene una dispersión que contiene compuestos solubles en agua, un pequeño volumen de gas y un producto sólido llamado hidrocarbón [18]. Se ha realizado el análisis de eficiencia energética y costos de la conversión de biomasa a través de HTC, concluyendo que podría representar un enfoque económico y sostenible para revalorizar residuos lignocelulósicos [19]. En general, el hidrocarbón se caracteriza por tener alto contenido de carbono, bajo contenido de cenizas, alto grado de aromatización y rica química superficial [20], lo que puede potenciar su uso como material adsorbente para MET.

En México, *Byrsonima crassifolia* (BC, conocida como "nanche") es una fruta perteneciente a la familia Malpighiaceae, que se distribuye en regiones tropicales y subtropicales [21,22]. Los frutos son drupas amarillas con diámetros que van desde 1.5-2.0 cm y abundante pulpa fibrosa que representa el 64% del peso total, mientras que eso, el peso del hueso de nanche varía de 25-34% [23], lo que la convierte en un candidato ideal para la transformación. En la literatura

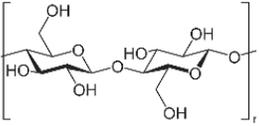
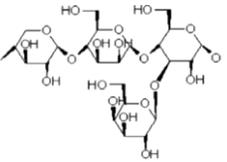
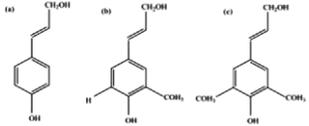
científica, el hueso de nanche (nativa o carbonizada) se ha aplicado para la remoción de plomo [24], cadmio [25] y níquel [26] con capacidades de adsorción de 77.25, 9.73 y 0.95 mg/g, respectivamente. Sin embargo, en la literatura no hay reportes sobre la transformación hidrotermal del hueso de nanche para la remoción de compuestos orgánicos. Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación es sintetizar una serie de materiales derivados del hueso de nanche (*Byrsonima crassifolia*) mediante tratamiento hidrotermal seguido de activación química fría para mejorar la remoción de metformina del agua.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es la materia orgánica más abundante en la tierra y es considerada un recurso energético renovable, ya que, se puede convertir en combustibles: sólidos, líquidos y gaseosos [27,28]. Esta biomasa está constituida principalmente por compuestos estructurales, que son la celulosa, hemicelulosa y lignina, así como de compuestos no estructurales como extractos, proteínas, almidón y cenizas. Generalmente los compuestos estructurales son los más relevantes y se encuentran entrelazados químicamente por fuerzas no covalentes y reticulados entre sí [29,30], las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos se muestran en la Tabla 1. [Ejemplos comunes de biomasa lignocelulósica abundantes son: residuos agrícolas, subproductos agroindustriales, residuos forestales, así como, semillas, hojas, cáscaras, cortezas de árboles, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de cereales como trigo, cebada, maíz, arroz, y sorgo, tallos, paja, pasto, aserrín, etc. [31,32]. Es importante destacar, que la agroindustria es una de las actividades más importantes en México debido a su crecimiento en los últimos años y es la que más genera biomasa lignocelulósica residual que no es aprovechada [10], además, México es un país con gran variedad de suelos, climas y ecosistemas que son ideales para cultivar una amplia variedad de biomasa lignocelulósica, a partir de especies frutales y arbóreas que tienen un alto Potencial para su aprovechamiento para la agroindustria, sin embargo, aún son desconocidas, poco utilizadas y/o subutilizadas [33].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos estructurales [30,34].

	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Estructura química			
Fórmula molecular	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$C_5H_{10}O_5$	(a) $C_9H_{10}O_2$, (b) $C_{10}H_{12}O_3$, (c) $C_{11}H_{14}O_4$
Composición típica en biomasas	Madera dura: 39–54%, Madera blanda: 41–50%, agrícola: 24–50%	Madera dura: 15–36%, Madera blanda: 11–27%, agrícola: 22–35%	Madera dura: 17–29%, Madera blanda: 27–30%, agrícola: 7–29%
Formación estructural	Un homopolímero lineal que consta de unidades de β -glucosa. La celulosa está unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que forman cadenas poliméricas de 1,000 a 10,000 unidades.	Un heteropolímero formado por distintos monosacáridos: hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y pentosas (xilosa, arabinosa, ramnosa). La función estructural de la hemicelulosa es facilitar los enlaces químicos entre la celulosa y la lignina, actuando como agente aglutinante entre las fibras y tiene cadenas poliméricas entre 200 y 300 unidades.	Un heteropolímero formado por tres monómeros de fenilpropano distintos: (a) <i>p</i> -coumaril, (b) coniferil y (c) sinapílico. La función estructural de la lignina es aglomerar las fibras de celulosa, aportándole rigidez y protección de ataques externos, otorgándole a la biomasa carácter hidrofóbico.
Hidrofobicidad	Media	Baja	Alta
Poder calorífico	17–18 MJ/kg	17–18 MJ/kg	23.3–26.6 MJ/Kg
Estabilidad térmica y solubilidad en agua	La celulosa es no soluble en agua bajo condiciones estándar. Es hidrolizada en agua a 180 °C en condiciones subcríticas, y de 300 a 400 °C en condiciones estándar.	Debido a la estructura amorfa de la hemicelulosa, esta se degrada térmicamente fácil. Se hidroliza en agua alrededor de 160 °C en condiciones subcríticas y alrededor de 200 y 300 °C en condiciones estándar.	Es el compuesto estructural más térmicamente estable, y altamente insoluble en agua. La degradación/hidrólisis en agua es cerca de los 600 °C en condiciones subcríticas y estándar.

2.1.1 Revalorización de biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica ha tenido gran impacto medioambiental debido a su enorme producción, esto conlleva a problemas de gestión de residuos, al igual, existen especies frutales no aprovechadas y que generalmente solo son composteadas para su disposición final. Estas materias primas que se consideran “residuos” tienen un enorme potencial biotecnológico, ya que, se pueden generar numerosos productos de valor agregado mediante algún procesamiento químico, físico o enzimático [31]. En las últimas décadas la comunidad científica se ha centrado en buscar y desarrollar nuevas rutas de revalorización de esta biomasa y cada ruta depende de un gran número de factores que afectan su viabilidad económica, entre las diversas rutas se encuentran la conversión química, termoquímica, bioquímica o microbiana, que se utilizan para la producción de alcohol, Diesel, gasolina, energía, metano, aceites, olefinas, adsorbentes, combustibles sólidos y productos químicos finos [35].

Existen diversas complicaciones en el uso de biomasa para su revalorización debido a su naturaleza fibrosa, baja densidad, bajo poder calorífico, alto contenido de humedad y componentes volátiles [36]. En los últimos años, ha aumentado el interés por convertir la biomasa lignocelulósica en adsorbente carbonoso como ruta de revalorización, ya que posee propiedades químicas y físicas útiles como: gran área específica, porosidad, alta cantidad de sitios activos y capacidad de adsorción [37,38]. Los materiales carbonosos generalmente son sintetizados mediante conversión termoquímica de la biomasa como: pirólisis, torrefacción, gasificación y carbonización hidrotermal [39]. Las condiciones de reacción y la distribución de productos en cada proceso termoquímico se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de síntesis y distribución de productos en procesos termoquímicos [39-41].

Proceso:	Pirolisis rápida	Gasificación	Torrefacción	Carbonización Hidrotermal	Pirolisis lenta
Producto predominante:	Líquido	Gas	Sólido	Sólido	Mezcla
Temperatura (°C):	500 - 1000	600 - 900	200 - 300	180 - 260	300 - 650
Tiempo de residencia:	< 2 s	10 - 20 s	10 - 60 min	1 - 16 h	1 - 12 h
Velocidad de calentamiento (°C/min)	500 - 700	50 - 100 °C/s	10 - 15	5 - 10	5 - 7
sólido (%):	12	10	80	50-80	35
líquido (%):	75	5	0	5-20	30
Gas (%):	13	85	20	2-5	35

Es importante mencionar que los procesos termoquímicos como la pirolisis, gasificación y la torrefacción requieren un pretratamiento de secado para la materia prima utilizada, ya que, generalmente las biomásas lignocelulósicas se caracterizan por un alto contenido de humedad [16]. En este contexto, la carbonización hidrotermal juega un papel importante en la revalorización de la biomasa lignocelulósica.

2.2 Carbonización Hidrotermal

La carbonización hidrotermal (HTC) utiliza biomasa seca o con alto contenido de humedad y agua como disolvente/medio de reacción [42], se lleva a cabo a temperaturas entre 180 y 250 °C y presión autógena (10 – 50 bar) en un reactor cerrado [17]. Es importante destacar que la HTC forma parte de la subcategoría de procesos hidrotermales donde se encuentra también la licuefacción hidrotermal (HTL) y la gasificación hidrotermal (HTG) como se muestra en la Figura 1a. Cada uno de estos procesos realiza la conversión de la biomasa generando un producto predominante: HTC (hidrocarbón de alta calidad), HTL (bioaceite oxigenado) y HTG (hidrogeno y metano).

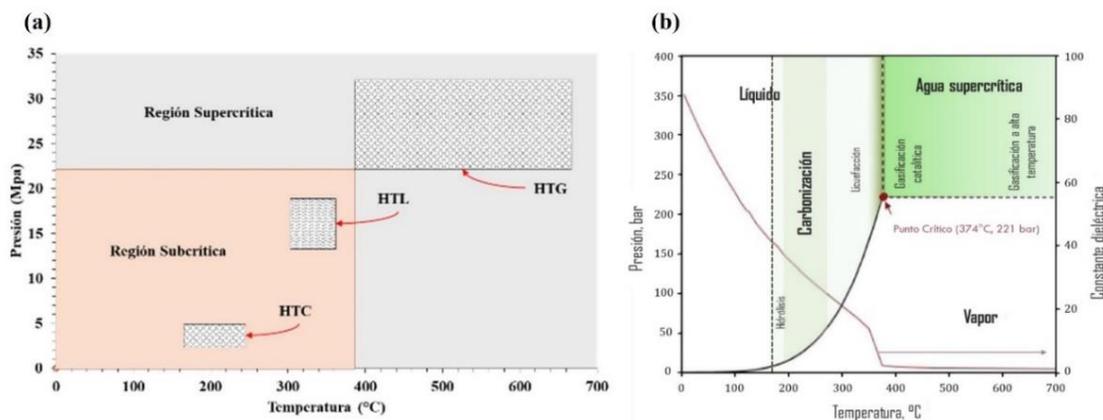


Figura 1. (a) Condiciones del proceso de conversión hidrotermal, (b) Variación de la constante dieléctrica del agua a diferentes condiciones [18,43].

Las propiedades y la dispersión de los productos de reacción dependen de la biomasa utilizada y las condiciones del proceso, generalmente las más importantes son la temperatura de reacción, tiempo de residencia y la relación en peso biomasa/solvente [44]. El mecanismo de degradación térmica de la biomasa es complejo, y se debe principalmente al agua, ya que, sus propiedades cambian como se muestra en la Tabla 3 y en la Fig. 1b. Durante la HTC el agua actúa como reactivo para reorganizar la estructura de la biomasa, y como los compuestos orgánicos son altamente miscibles con el agua en la región subcrítica, se lleva a cabo la degradación por reacciones químicas heterogéneas, que incluyen: deshidratación, hidrólisis, aromatización y polimerización [16].

Tabla 3. Propiedades del agua.

Característica/ Condición	Estándar	Subcrítica
Temperatura (°C)	25	300
Densidad (kg/m ³)	1000	713
Constante dieléctrica	78	19
Solubilidad de compuestos orgánicos	Baja	Alta
Constante de ionización	1×10^{13}	1×10^{11}

A continuación se describe de manera general el mecanismo de degradación de los tres compuestos estructurales de una biomasa; la celulosa se degrada en compuestos de menor peso molecular (oligómeros) y mediante reacciones de deshidratación, condensación y polimerización, se crea una estructura sólida poliaromática [45]. El mecanismo de reacción de la hemicelulosa es similar al de la celulosa, donde primero se hidroliza en sus monómeros (xilosa), seguido de la formación de furfural, y es importante destacar que este compuesto es el principal precursor de la formación de carbón por polimerización [46]. Finalmente, el mecanismo de la lignina es aún más complejo, generalmente la lignina disuelta se descompone por hidrólisis y desaquilación en una reacción homogénea, generando productos fenólicos como siringol, guayacol, catetol y fenoles, posteriormente, estos intermediarios experimentan una reacción de reticulación y se repolimerizan en carbón fenólico [47,48]. Como se mencionó anteriormente, el producto prioritario del proceso HTC es el sólido denominado hidrocarbón con un núcleo hidrofóbico y una cubierta hidrófila como se representa en la Figura 2.

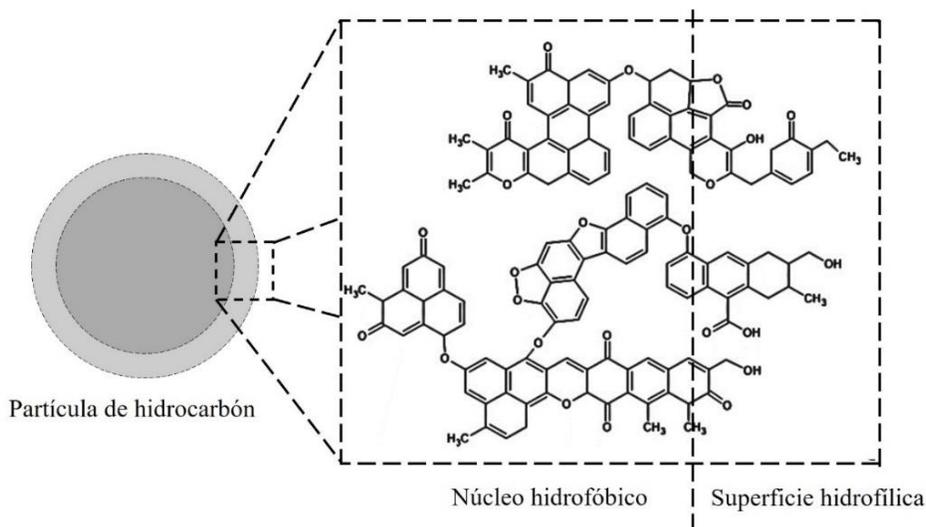


Figura 2. Modelo representativo de partículas de hidrocarbón [45].

Las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento del hidrocarbón están controladas principalmente por la naturaleza de la biomasa y las condiciones de reacción, como se mencionó anteriormente, en la Tabla 4 se muestran diversas condiciones de reacción y su efecto en características importantes del hidrocarbón.

Tabla 4. Condiciones de reacción y su efecto en las características del hidrocarbón [39]

Aumento en el parámetro	Área BET y porosidad	Porcentaje de sólido (%)	Grado de deshidratación y descarboxilación (relaciones C/H & C/O)
Temperatura de reacción alta (HRT)	Aumenta hasta 230 °C, un aumento adicional muestra un efecto negativo	Disminuye	Disminuye
Tiempo de reacción (RRT)	Disminuye	Disminuye	Aumenta (Mecanismo de reacción muy complejo)
Presión (P)	Disminuye (generalmente no controlada).	Aumenta	-
Catalizador (CO ₂ , N ₂ , air, sales, ácidos, etc.)	Aumenta	Disminuye	Aumenta
Contenido de humedad de la materia prima	No afecta	No afecta (el proceso en sí requiere agua)	No afecta
Pretratamiento (tamaño de partícula)	El efecto es relativamente mucho menor que la pirólisis	Disminuye (el efecto es significativo)	-
Carga sólida (relación entre la materia prima y el medio de reacción)	Disminuye	Disminuye (proporciones bajas, se utilizan para la producción de bioaceites)	Disminuye

2.3 Activación química fría

El hidrocarbón obtenido del proceso HTC se caracteriza por un alto contenido de carbono, bajo contenido de cenizas, bajo grado de aromatización y tiene una química superficial con propiedades ácidas debido a grupos oxigenados (hidroxilo, fenólico, carbonilo o carboxílico) [20]. Sin embargo, los hidrocarbones muestran una estructura porosa débilmente desarrollada debido al bloqueo de poros causado principalmente por obstrucción de hidrocarburos generados en la reacción. Por lo tanto, la activación es imprescindible para superar este inconveniente, destacando, la activación química como la más explorada y utilizada [49].

La activación química fría surge como un método de activación simple, eficiente y de bajo costo [20,50]. Principalmente se utiliza hidróxido de sodio o potasio (NaOH o KOH) como agente activante, el cual en solución se pone en contacto con el hidrocarbón a temperatura ambiente durante un determinado tiempo. El NaOH es de bajo costo, tiene mayor capacidad de desarrollar una estructura mesoporosa, aumenta el área superficial por efectos sinérgicos y promueve la generación de grupos funcionales del tipo hidroxilo a través del enlace carbono-oxígeno [51–53]. Hasta el momento, se han realizado pocos estudios de activación álcali fría utilizando NaOH en hidrocarbón, por lo que, es deseable analizar la activación tomando en cuenta la concentración del activante y el tiempo de activación como los principales efectos en el rendimiento, propiedades fisicoquímicas, química superficial y en la capacidad de remoción de un contaminante específico.

2.4 Diseños de experimentos aplicados en la síntesis de materiales carbonosos activados

El diseño de experimentos (DOE) es una técnica de optimización que permite estudiar la influencia de las variables en las respuestas analizadas. A diferencia de otros métodos de experimentación, como son la modificación de factores individuales, el DOE requiere menos experimentos, por ende, menor recursos para llevarlo a cabo, en relación con la cantidad de información obtenida. Al mismo tiempo, la estimación de los efectos de las variables es mucho más precisa. Un diseño de experimentos de superficie de respuesta ayuda a comprender y encontrar las condiciones operativas que optimizan una respuesta. Existen diferentes tipos de diseños de experimentos de superficie de respuesta, *e. g.* el diseño central compuesto (DCC) y el diseño Box-Behnken, donde este último se caracteriza por ser menos costoso al tener menor cantidad de puntos en su diseño experimental, además, el diseño Box-Behnken es útil cuando se conoce la zona de operación del proceso (experimentación previa) y en comparativa con el DCC no tiene puntos axiales fuera del “cubo” de experimentaciones, los cuales, en ocasiones no se encuentran en la región de interés o es difícil ejecutarlos. Por lo tanto, se seleccionó el diseño Box-Behnken para el desarrollo del proyecto de Tesis.

En este sentido, existen algunas investigaciones reportadas en las cuales se emplearon diseños experimentales de superficie de respuesta para evaluar la síntesis de materiales carbonosos activados. Jais et al. [20] emplearon un diseño experimental DCC para investigar los efectos de los parámetros del proceso de activación química fría para la síntesis del hidrocarbón activado derivado de bagazo de caña de azúcar: concentración de NaOH, relación de masa del adsorbente y tiempo de activación, y las variables de respuesta fueron el rendimiento del hidrocarbón, remoción de tetraciclina (TC) y la remoción de cristal violeta (CV). Además, el método de

síntesis propuesto logró aumentar el área específica del hidrocarbón y grupos funcionales hidroxilo, lo que resultó en una mayor remoción de TC y CV. Spessato et al. [54] utilizaron un diseño experimental de superficie de respuesta del tipo simplex-centroide para obtener un carbón activado de alta área superficial BET usando activación química utilizando los reactivos: KOH, K_2CO_3 y $K_2C_2O_4$. Obtuvieron un carbón activado con un área específica de $1984 \text{ m}^2/\text{g}$, además, los equilibrios de adsorción y los estudios termodinámicos evidenciaron que la adsorción de rodamina está gobernada por quimisorción, mientras que la adsorción de metformina está controlada por fisorción, obteniendo capacidades máximas de adsorción de 630.94 y 103.83 mg/g respectivamente.

2.5 Estudios de remoción de contaminantes empleando hidrocarbones

Durante años, numerosos investigadores han usado hidrocarbones como adsorbente para el tratamiento de aguas residuales, los hidrocarbones han demostrado la capacidad de remover contaminantes del agua como metales pesados como Pb (II) [55], Zn (II) [56], Cu (II) [57,58], Ni (II) [56] y Cr (VI) [56]. Colorantes como azul de metileno [59], verde malaquita [60,61], cristal violeta [20] y rojo congo [58,59]. Así como contaminantes emergentes como triclosán [62], paracetamol [63], Ibuprofeno [62], diclofenaco [64,65], carbamazepina [63], bisfenol-A [66], tetraciclina [67], sulfadiazina y sulfametoxazol [68].

2.6 Adsorción

2.6.1 Definición de adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que se define como el aumento en la concentración de un componente particular (adsorbato) en la superficie (adsorbente) o en la interfaz entre dos

fases. En cualquier sólido o líquido, los átomos en la superficie están sujetos a fuerzas de atracción desequilibradas normales al plano de la superficie, y son estas fuerzas las responsables del fenómeno de adsorción. Es útil distinguir entre la adsorción física que involucra solo fuerzas intermoleculares relativamente débiles, y la quimisorción que implica la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, a pesar de que esta distinción es útil, no siempre es posible categorizar un sistema adecuadamente [69]. La adsorción física se puede distinguir de la quimisorción de acuerdo con los siguientes criterios [70]:

1. La adsorción física no implica compartir o transferir electrones y, por lo tanto, siempre mantiene la individualidad de las especies que interactúan. Las interacciones son completamente reversibles, lo que permite una fácil desorción a la misma temperatura. La quimisorción implica enlaces químicos y es irreversible.
2. La adsorción física no es específica del sitio activo; las moléculas adsorbidas quedan libres para cubrir toda la superficie. Esto permite medir el área de superficie de los adsorbentes sólidos por fisisorción. Por el contrario, la quimisorción es específica del sitio; las moléculas quimisorbidas se fijan en sitios activos específicos.
3. El calor de la adsorción física es bajo en comparación con el de la quimisorción; sin embargo, el calor de adsorción no suele ser un criterio definitivo. El valor del calor de adsorción física puede ser superior a 20 kcal/mol, y el calor de quimisorción va desde más de 100 kcal/mol hasta menos de 20 kcal/mol. Por lo tanto, solo los calores de adsorción muy altos o bajos pueden usarse como criterio.

Una de las grandes aplicaciones de la adsorción, es la adsorción en fase líquida, esta se debe a interacciones entre el adsorbato y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido y los principales factores que afectan a la adsorción son los siguientes [71,72]:

1. Las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de los poros; las propiedades fisicoquímicas como la carga de la superficie, concentración y tipo de sitios activos; y la composición química del adsorbente, entre otros.
2. Las características químicas y físicas del adsorbato, entre estas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.
3. Las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura y fuerza iónica.

2.6.2 Factores que influyen en la adsorción en solución acuosa

La adsorción en fase líquida principalmente se debe a interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos en la superficie del adsorbente, de los factores mencionados anteriormente, se destacan los siguientes que se consideran los que más afectan/describen la adsorción en fase líquida.

Carga superficial del adsorbente y punto de carga cero: Al agregar un adsorbente sólido de cualquier tipo en una solución acuosa se genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La carga está en función del tipo de iones presentes, las características de la superficie y del pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de

la solución ayuda a explicar la adsorción de iones y a elucidar el mecanismo de adsorción [71]. Generalmente la carga de la superficie se determina utilizando diversos métodos de titulación ácido-base [73] y se relaciona con el punto de carga cero (pH_{pzc}) del adsorbente y el pH de la solución. Cuando el valor de pH_{pzc} es mayor que el valor del pH de la solución, la carga promedio superficial del adsorbente es positiva, lo que conduce a una atracción de compuestos aniónicos de la solución. Por el contrario, cuando el valor del pH_{pzc} es menor que el valor del pH de la solución, la carga promedio superficial es negativa, lo que conduce a la atracción de compuestos catiónicos [74,75], esto se debe a la ionización de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del carbón como se muestra en la Figura 3.

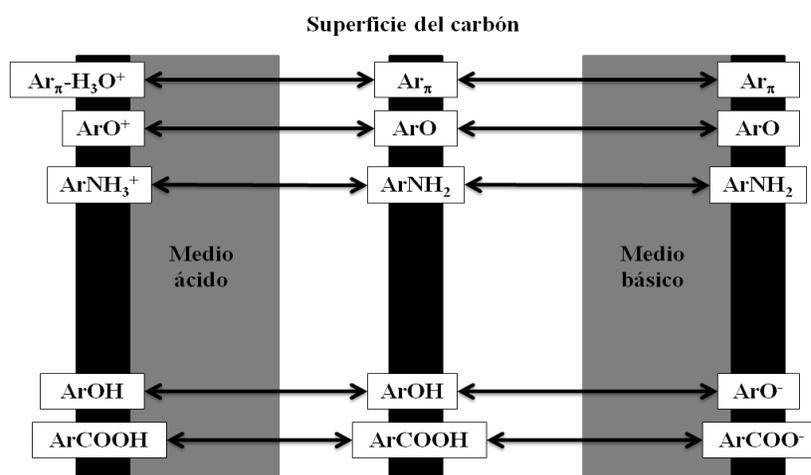


Figura 3. Ionización de grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado en función del pH del medio.

Sitios activos del adsorbente: Las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre los grupos funcionales superficiales y el agua. Dependiendo del pH de la solución, donde algunos grupos funcionales ceden y otros aceptan protones. Los primeros se les conoce como sitios ácidos y los segundos como básicos. En un adsorbente carbonoso se encuentran diversos grupos funcionales oxigenados como: carboxilo, carboxílico y fenólico,

carbonilo, los cuales son del tipo ácidos los cuales son los que le imparten carga negativa a la superficie del adsorbente. Al contrario, los sitios básicos al aceptar protones son los responsables de impartir carga positiva al adsorbente [71,76], a manera de ejemplo en la Figura 4. Se muestran los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie del carbón o hidrocarbon.

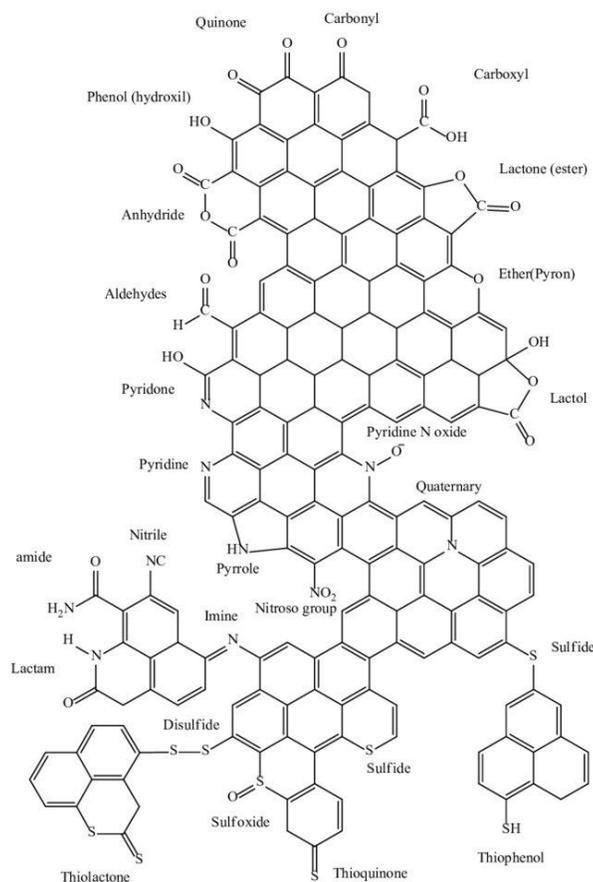


Figura 4. Grupos funcionales presentes en la superficie de carbones activados e hidrocarbones.

pH de la solución: El pH de la solución es de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción de un adsorbente en solución acuosa. El pH influye considerablemente, ya que, la carga de la superficie del adsorbente está en función del pH de la solución como se detalló anteriormente. Además, algunos compuestos se ionizan en solución acuosa por reacciones de aceptación y donación de protones, por lo que, las interacciones entre la superficie y el adsorbato

en solución acuosa dependen de la especie iónica presente en la solución acuosa [29,77]. Los adsorbatos en solución acuosa se pueden encontrar en forma iónica y no iónica. Los compuestos orgánicos aromáticos de muy baja solubilidad como el benceno y tolueno están en forma no iónica, así como algunos compuestos orgánicos se pueden encontrar en forma iónica, no iónica o ambas dependiendo del pH de la solución, finalmente los metales pesados se pueden encontrar en forma aniónica, o bien, en forma catiónica. Generalmente esta distribución de especies depende del valor de la constante de equilibrio de disociación (pK_a) [78].

2.7 Contaminantes farmacéuticos en el agua

Durante las últimas décadas, la aparición de contaminantes emergentes se ha convertido en un motivo de preocupación mundial, dichos contaminantes consisten en sustancias de origen antrópico que incluyen productos farmacéuticos, de cuidado personal, hormonas, esteroides y agroquímicos [33]. Los contaminantes emergentes se consumen en grandes cantidades y la principal característica de este grupo de contaminantes es que, generalmente no son degradados por plantas de tratamiento de agua residual convencionales, y su impacto es que debido a su presencia en los recursos hídricos de forma individual o en mezcla con otros contaminantes emergentes pueden actuar como disruptores endocrinos de organismos humanos y acuáticos [79]. Uno de los contaminantes emergentes encontrados en los recursos hídricos y cada vez de mayor uso, es la Metformina, y ha sido considerado como uno de los más críticos de los 33 fármacos identificados, debido a su alta concentración en efluentes de plantas de tratamiento, así como alta concurrencia en cuerpos de agua [80].

2.8 Metformina (MET)

La diabetes mellitus es un trastorno metabólico que ocurre cuando el cuerpo no es capaz de producir suficiente insulina, lo que lleva a una hiperglucemia constante [81], Se estima que a nivel mundial 451 millones de personas tiene diabetes y el 91 % padecen diabetes tipo 2 [82]. En este sentido, la metformina es el medicamento de primera línea más comúnmente recetado para la diabetes tipo 2 [1]. Además, se espera que el consumo de MET aumente de manera constante en los próximos años, ya que numerosos estudios sugieren utilizar MET como agente anticanceroso [2]. Por su alto consumo, bajo coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) y su metabolismo parcial en el cuerpo humano [4], se espera que la MET esté presente en todo el mundo, principalmente en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) donde principalmente el MET se transforma biológicamente en Guanilurea (GUA) [83], sin embargo, la concentración de GUA es significativamente más baja que las concentraciones de MET [84,85].

Como se mencionó anteriormente, una de las principales vías hacia el medio ambiente es el consumo de MET por personas con diabetes tipo 2, sin embargo, una vez administrado, el MET se excreta de forma inalterada [4], por lo que, ingresa al sistema de alcantarillado y la MET se transforma parcialmente en GUA por acción de bacterias en las tuberías de alcantarillado, finalmente, puede ser recolectado por PTARs y se le da un tratamiento parcial, por lo cual se liberan grandes cantidades de MET y GUA hacia algún medio acuático, es importante destacar que los lodos de depuradora contienen MET, y representa una nueva ruta de contaminación, ya que, generalmente se utiliza como fertilizante y acondicionador de suelo [86,87].

2.8.1 Toxicología de Metformina

La alta persistencia de MET puede causar estrés oxidativo y toxicidad reproductiva, a través de alteraciones endocrinas en diversos organismos *e.g.* peces [8,9,88]. Se ha encontrado MET en tejidos vegetales aceitosos [86], en branquias de salmón [89], pez esculpin [90], además se han encontrado diversos efectos en diversos organismos como: anfibios [91], Crustáceos [84], Rotíferos [92], Mejillones [93], caracoles [94], plantas acuáticas [95] y Algas [96]. Por lo que, la metformina puede considerarse un peligro potencial para la salud humana y los ecosistemas.

Tabla 5. Presencia de metformina en medios acuáticos [3].

país	Concentración (µg/L) (min – max)		
	PTAR Influyente	PTAR efluente	Efluente hospitalario
Groenlandia	n.d	3.58 – 6.8	n.d
Canadá	n.d	0.067 – 10.608	n.d
México	40.7 – 94.6	3.01 – 3.77	n.d
	13.4 – 32.1	0.0576 – 0.21	n.d
Islandia	1.79 – 59	0.234 – 5.59	n.d
Islas Feroe	4.15 – 9.66	7.42 – 7.56	n.d
Polonia	3.8187 – 16.7907	0.0075 – 0.0629	n.d
Alemania	86.2 – 142.3	3.4 – 6.4	n.d
	14 – 95	0.7 – 6.5	n.d
España	n.d – 5.927	n.d – 1.252	n.d
Portugal	70 – 325	0.05 – 58	n.d
Grecia	0.0251 – 1.167	0.0167 – 0.026	n.d
Arabia Saudí	4.02 – 31.2	3 – 4.51	n.d
China	21 – 35	0.01 – 0.64	n.d
Egipto	n.d	0.168 – 5.61	n.d
Sudáfrica	3.585 – 9.228	0.167 – 0.566	n.d
	36.1 – 73.3	2.6 – 9.6	n.d
USA	n.d	29.3 – 82.7	n.d
	6.06 - 720	0.401 – 58.9	0.009 – 630
México	n.d	n.d	1.29 – 1.33
	n.d	n.d	1.36 – 1.48
Brasil	n.d	n.d	1.7 – 2.3
Camerún	n.d	n.d	n.d – 0.154

n.d : no disponible

2.8.2 Presencia de metformina en medios acuáticos

La MET tiene un coeficiente de partición octanol-agua de -2.6 [85], por lo que, la distribución en fase acuosa de ambos es alto, lo que demuestra su presencia en cuerpos de agua como en influentes de una PTAR, así como en efluentes de una PTAR y hospitalario, en la Tabla 5 se resume la persistencia de MET y sus CD en diversos medios acuáticos.

2.8.3 Adsorción de Metformina

Existen diversos métodos para remover MET como la adsorción, fotodegradación y biodegradación, sin embargo, este último, es un proceso que requiere días para degradar completamente la MET, por lo que, para tratar grandes caudales de agua contaminada no es factible, y el proceso de adsorción tiene características y gran capacidad para remover este contaminante emergente, en la Tabla 6, se muestran diversos adsorbentes utilizados para la remoción de metformina en soluciones acuosas.

Tabla 6. Procesos de adsorción aplicados en la remoción de metformina.

Adsorbente	q_{MET} (mg/g)	T (°C)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH	Referencia
Biocarbón de hojas de alcachofa	36.5 ^a	-	0.5	-	[5]
Composito Silica-Alumina	46 ^a	25	1	9	[97]
Organoarcilla	14 ^a				[98]
Oxido de grafeno	96.7 ^b	30	0.15		[98]
Nano-Adsorbente Fe-ZSM	15.1 ^a	25	0.5	8.3	[99]
Carbón activado de <i>Sterculia Striata</i>	45.5 ^a	25	1	-	[100]
Polímeros impresos (MIPs)	80 ^b	25	1		[101]
Carbón activado de Sibipiruna	103.8 ^a	30	1	6	[54]
MOM-Fe3O4	65.0 ^b	25	1	7	[102]
Compositos magnéticos de carbón: (M-PAC, M-GNP, M-MWCNT)	18.7 ^b 13.3 ^b 26.1 ^b	45	0.1 0.25 0.1	5.8	[103]
Biocarbón de Macroalga	14.5 ^a	25	0.03	7	[104]
Biocarbón de Microalga	16.5 ^a				

a) Experimental, b) Modelo de Langmuir

Mahmoud et al. [5] sintetizaron biocarbones de hojas de alcachofa utilizando pirólisis en una atmosfera de oxígeno (Artich-Bch), así como su modificación química con hidróxido de sodio (Artich-Bch-NaOH), obtuvieron una mayor remoción de metformina utilizando el biocarbón activado sugiriendo que la activación química utilizada potencia la cantidad de grupos oxigenados (FT-IR), sin embargo, las capacidades de adsorción son bajas (17.1 – 36.5 mg/g) y disminuyen (~50 %) cuando se utilizan sales disueltas como cloruro de sodio y cloruro de calcio. Quesada et al. [100] sintetizaron carbones activados utilizando cáscaras de *Sterculia striata*, la pirólisis aumentó el contenido de carbono, así como una mayor grafitización, posterior a la activación química con KOH se logró aumentar el área específica hasta un valor de 1273.6 m²/g, al comparar el biocarbón (C-CH) y el biocarbón activado (K-CH) la capacidad máxima de adsorción fue de 33.75 mg/g y 45.5 mg/g respectivamente, este aumento en la q_{MET} puede estar asociado al aumento de grupos funcionales oxigenados (FT-IR). Zhu et al. [98] utilizaron óxido de grafeno (GO) para remover metformina de soluciones acuosas, el tiempo de equilibrio de adsorción fue de 160 min y la capacidad máxima de Langmuir fue de 96.748 mg/g, obtuvieron un efecto negativo por la presencia de diversos iones como Na⁺, K⁺ y Ca⁺². Además, establecieron que existen interacciones π - π y los enlaces de hidrógeno como las responsables de la adsorción de Metformina en GO.

Como se ha discutido brevemente, para que la adsorción de metformina sea eficiente, se requiere de un material adsorbente con un gran número de sitios activos, y esto se ha logrado con rutas de síntesis extremas aplicado a biocarbones, por lo que, la adsorción es considerada una de las mejores alternativas para la remoción de contaminantes orgánicos, debido a su bajo costo, simplicidad de diseño y facilidad de operación, además, durante este proceso no se forman

productos peligrosos, situación que se obtienen en otros tratamientos [105]. Además, la gran generación de biomasa lignocelulósica representa una oportunidad para revalorizarlos mediante el desarrollo de adsorbentes de bajo costo, como es el caso del fruto de Nanche, el cual, mediante la aplicación de la carbonización hidrotermal al endocarpio, se obtendría un hidrocarbón para su aplicación en la remoción de contaminantes emergentes en el agua, específicamente, removiendo metformina de soluciones acuosas.

2.9 Nanche (*Byrsonima crassifolia*)

En México, la *Byrsonima crassifolia* se distribuye desde Tamaulipas hasta Quintana Roo en el golfo mexicano y desde Sinaloa hasta Chiapas en el Pacífico. Es un árbol caducifolio (árbol que pierde su follaje durante un periodo de tiempo al año), que habita en bosques secos, es de rápido crecimiento ya que alcanza tamaños de 5 a 10 m de altura. Las flores son amarillas, y se agrupan en racimos terminales de 5 a 15 cm de largo como se muestra en la Figura 5. Los frutos son drupas (Fruto simple de mesocarpio fibroso que rodea un endocarpio leñoso) de aproximadamente 2 cm de diámetro, amarillas a ligeramente anaranjadas, con abundante fruto fibroso (Figura 6) que representa el 64% del peso total, mientras que eso, el peso del hueso de nanche varía de 25-34% [23,106,107].



Figura 5. Racimos del nanche.

El fruto (Figura 6) se produce desde agosto hasta septiembre, *Byrsonima crassifolia*. es conocida comúnmente como: Nanchi(e) (Yucatán, Nayarit), nandzin (Chiapas), nance agrio (Tabasco), peralejo (cuba), y muricí (Brasil) [108]. El uso más conocido de esta especie es el alimentario, el fruto es ligeramente agridulce debido al alto contenido de vitamina C (369 mg/100 g fruto), superando en primer lugar al limón (*Citrus xaurantifolia*), mandarina (*Citrusxtangerina*) y fresa (*Fragaria sp.*) con un aroma característico [109]. En la mayoría de los estados el nanche es parte importante de la tradición gastronómica, generalmente se consumen crudos, en jalea, almibares, licores o como saborizante para helados, además la cáscara del fruto por ser rica en taninos y sustancias colorantes se emplea también para curtir pieles. Finalmente, por sus múltiples cualidades medicinales es muy común utilizar el nanche entre la población de escasos recursos económicos [110]. En México se ha reportado un aumento en su producción durante el periodo de 2016-2019 [111] y como el endocarpio conocido como “hueso” corresponde entre el 25-34

% del peso total de la muestra [23] es considerado un residuo agroindustrial, convirtiéndolo en un candidato ideal para evaluar su conversión térmica.



Figura 6. Fruto del nanche.

[112] determinaron componentes volátiles en la pulpa y la semilla del nanche, encontraron en la pulpa; ésteres (50 %), ácidos carboxílicos (9.4 %), alcoholes (6.1 %), aldehídos (10.4 %), lactonas (4.1 %), terpenoides (8.3 %) , compuestos con azufre (4.1 %) y otros compuestos (7.6 %), además en la semilla se encontró ácido hexanoico y butanoico en pequeñas cantidades. Así como: ácidos grasos *e. g.* ácido oleico (53.5 %), ácido esteárico (6.3 %), ácido linoleico (34.9 %) y metil ésteres (5.3 %). [26] realizaron un estudio de sorción de Cd^{+2} y Ni^{+2} en solución acuosa empleando hueso de nanche modificado con ácido cítrico, obtuvieron una capacidad máxima de sorción de 1.71 y 0.95 mg/g para Cd^{+2} y Ni^{+2} respectivamente, bajo las siguientes condiciones; 30°C, pH 5.0 y una relación adsorbente/volumen de solución de 1.5 g/L, Sin modificación con ácido cítrico. además, caracterizaron el endocarpio encontrando una composición de 42.4% celulosa, 10.5 hemicelulosa, 36.7% lignina y 10.3% de componentes solubles. Los grupos funcionales encontrados en el endocarpio con y sin modificación son

capaces de adsorber metales pesados mediante diversos mecanismos de adsorción. [24] realizaron un estudio de adsorción de Pb^{+2} utilizando el hueso de nanche natural, modificado con ácido cítrico y como carbón activado con $ZnCl_2$, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 8.53, 18.78 y 84.38 mg/g respectivamente. Bajo las siguientes condiciones: pH 4.0, 25 °C, y una relación adsorbente/volumen de solución de 20 g/L. Además, obtuvieron el punto de carga cero de los tres materiales sintetizados, encontrado valores de 6.0, 5.6 y 5.9 respectivamente. La implementación de biomasa lignocelulósica como precursor de hidrocarbón para su aplicación en procesos de tratamiento de agua es potencialmente sostenible, ya que, (1) se revalorizarían los subproductos agroindustriales, (2) se crearían nuevas rutas para el aprovechamiento de especies frutales poco utilizadas, (3) la carbonización hidrotermal presenta una ruta alternativa para obtener un material carbonoso de bajo costo de obtención y (4) representaría nuevos adsorbentes para mejorar la calidad del agua [32,113]. Como se mencionó anteriormente el hueso de nanche actualmente no cuenta con ningún valor comercial y es considerado un subproducto agroindustrial, por lo que, tiene el potencial para la generación de adsorbentes carbonosos y su aplicación en la remoción de diversos contaminantes del agua, como lo es la metformina.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3.1 Justificación

El impacto ambiental de los contaminantes emergentes en los recursos hídricos se ha convertido en un motivo de preocupación mundial, uno de estos contaminantes cada vez más utilizado y encontrado en el agua es la metformina, el cual es el medicamento de primera línea más utilizado en personas que padecen diabetes tipo 2, tan solo en 2016 se realizaron 81,305,416 prescripciones de este fármaco en los estados unidos, y dado que la metformina administrada se excreta de forma inalterada, esta ingresa a los recursos hídricos y en ocasiones a una planta de tratamiento de aguas residuales para su degradación, sin embargo, solo recibe un tratamiento parcial y en el efluente final se liberan grandes cantidades de MET en algún medio acuático. La presencia de MET en el agua es relevante debido a su persistencia y bioacumulación, ya que puede causar estrés oxidativo y toxicidad reproductiva en varias especies. Por lo tanto, la introducción de tecnologías de bajo costo para eliminar la metformina del agua es obligatoria.

Asimismo, la gran generación de residuos agroindustriales conlleva un impacto medioambiental, importante ya que la generación y gestión de residuos promueven una miríada de efectos nocivos para el medio ambiente (incluida la salud humana). Por lo tanto, para contrarrestar estos impactos, es imperativo el desarrollo de enfoques novedosos para la conversión de residuos agroindustriales, como su transformación termoquímica en adsorbentes carbonosos para la remoción de MET. En este sentido, el fruto de nanche (*Byrsonima Crassifolia*) como precursor de hidrocarbón, surge como una estrategia de revalorización, ya que, existe producción no aprovechada, en México se ha reportado un aumento en su producción durante el periodo de 2016-2019 y como el endocarpio conocido como “hueso” corresponde

entre el 25-34 % del peso total de la muestra es considerado un residuo agroindustrial, convirtiéndolo en un candidato ideal para evaluar su conversión térmica mediante HTC.

3.2 Hipótesis

A partir de la implementación del proceso de carbonización hidrotermal seguido de un proceso de activación química fría se logrará desarrollar un material con características fisicoquímicas idóneas para adsorber metformina del agua. La activación química fría potenciara la generación de grupos funcionales oxigenados, los cuales son los que pueden interaccionar con la metformina, favoreciendo así la capacidad de adsorción de los hidrocarbones activados.

3.3 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es sintetizar una serie de materiales adsorbentes derivados de *Byrsonima crassifolia* mediante carbonización hidrotermal seguido de activación química fría para mejorar la remoción de metformina del agua. Implementar una metodología de superficie de respuesta para evaluar la capacidad de adsorción en función del tiempo de hidrocarbonización, tiempo de activación y concentración del activante. Además, caracterizar fisicoquímica y texturalmente los materiales para correlacionar la capacidad de adsorción con las propiedades de los adsorbentes y a su vez elucidar el mecanismo de adsorción sobre el mejor adsorbente.

3.4 Objetivos específicos

- Realizar la caracterización fisicoquímica el hueso de nanche (*Byrsonima crassifolia*).
- Implementar un diseño de experimentos Box-Behnken para la síntesis de los hidrocarbones activados evaluando el tiempo de hidrocarbonización, el tiempo de activación y la concentración del activante.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los hidrocarbones estratégicos sintetizados.
- Estudiar el equilibrio de adsorción de MET de los hidrocarbones estratégicos.
- Estudiar el efecto del pH y la fuerza iónica utilizando el hidrocarbón con la mejor capacidad de adsorción.
- Elucidar el mecanismo de adsorción de MET sobre el mejor hidrocarbón sintetizado.
- Comparar la capacidad de adsorción de los hidrocarbones con otros materiales adsorbentes.

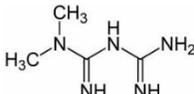
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos químicos

El hidróxido de sodio, el ácido clorhídrico y el cloruro de sodio fueron suministrados por J. T. Baker, la Metformina ($C_4H_{11}N_5 \cdot HCl$) con pureza $\geq 97\%$ fue suministrada por Sigma-Aldrich. La Tabla 7 muestra algunas de sus propiedades fisicoquímicas destacando su alta solubilidad en agua, en consecuencia, su bajo coeficiente de reparto octanol/agua. El diagrama de especiación de la MET (Figura 7) se construyó utilizando los valores pK_a reportados en la Tabla 7. La Figura 5. exhibe que la MET se encuentra principalmente como un catión de doble carga a $pH < 2.8$, catión de carga simple predomina en el rango de $pH 5.0-10.0$, mientras que la molécula neutra domina a $pH > 11.5$.

La concentración de MET en solución acuosa se determinó por medio de espectroscopia UV-visible en un espectrofotómetro (Shimadzu, modelo: Uv1900). La concentración se cuantificará utilizando una curva de calibración (absorbancia vs concentración), la cual se preparó con 8 soluciones estándar de MET en un intervalo de concentración de 0.5 a 20 mg/L. El análisis se llevará a cabo a una longitud de onda de 232 nm, seleccionada a partir de la absorbancia máxima encontrada en los espectros de absorbancia de las soluciones estándar de MET.

Tabla 7. Propiedades de la metformina (MET).

Compuesto	Estructura molecular	Formula molecular	Peso molecular	$pK_a^{a)}$	$\log Pow^{b)}$	Solubilidad en agua (mg/mL) ^{c)}
MET		$C_4H_{11}N_5$	129.17	2.8, 11.5	-2.6	>300

[114] b) [115], c) [116]

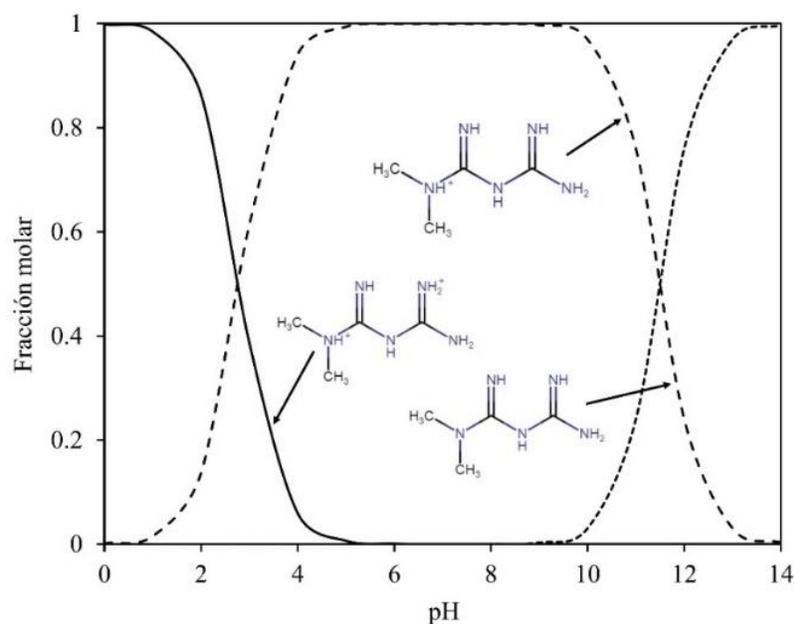


Figura 7. Distribución de especies de la MET en agua.

4.2 Hueso de *Byrsonima crassifolia*

Los huesos de *Byrsonima crassifolia* (BCS) fueron recolectados en un mercado ubicado en Nayarit, México. La muestra se secó en una estufa (BINDER, modelo: ED 400) durante 12 horas a una temperatura de 110 °C, se trituroó en un molino de cuchillas (IKA, modelo: M-20) y se tamizó para obtener un rango de tamaño de partícula entre 0.84 y 1.68 mm. El análisis elemental de la biomasa y del contenido de cenizas (CHNS-O) se determinó utilizando un analizador elemental (Carlo Erba, Ea-1110). El contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa se determinó siguiendo las técnicas gravimétricas descritas en ASTM (E 1756-95, D 1106-95 y D 1103-60). El contenido de humedad, material volátil, carbón fijo y el contenido de cenizas se determinó utilizando las técnicas estandarizadas ASTM E 871-82, ASTM D 872-82, ASTM E 870 y ASTM E 1755-95 respectivamente. El poder calorífico se determinó mediante una bomba calorimétrica adiabática (Parr-1341 Oxygen Bomb Calorimeter). Los grupos funcionales

superficiales se identificaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Thermo Scientific, Nicolet iS20), mientras que el análisis termogravimétrico se obtuvo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de Argón (TA Instruments, Q500).

4.3 Diseño de superficie de respuesta

Los hidrocarbones activados utilizados en este trabajo se obtuvieron mediante un diseño experimental de superficie de respuesta (Box-Behnken). El diseño fue desarrollado utilizando el software Design Expert (11.0). Como variables de entrada se seleccionaron el tiempo de hidrocarbonización (T, 3-9 h), el tiempo de activación (τ , 30-90 min) y la concentración del agente activador (C, 0.5-1.5 M). La Tabla 8 muestra los 15 experimentos resultantes junto con las condiciones de síntesis para cada experimento. Los materiales se etiquetaron como HCA_x, donde el subíndice x corresponde al número de hidrocarbón activado. Los datos experimentales resultantes se interpretaron utilizando un modelo polinómico de segundo orden según la Ecuación 1.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 \tau + \beta_3 C + \beta_4 T\tau + \beta_5 TC + \beta_6 \tau C + \beta_7 T^2 + \beta_8 \tau^2 + \beta_9 C^2 \quad (1)$$

Donde β_{0-9} son los coeficientes de regresión y corresponde a la variable de respuesta evaluada, es decir, la capacidad Y experimental de adsorción MET (q_{MET} mg/g).

Tabla 8. Diseño experimental utilizado para la síntesis de hidrocarbones activados.

HCA	Ejecución	Tiempo de hidrocarbonización (T, hr)	Tiempo de activación (τ , min)	Concentración de NaOH (C, M)	q_{MET} (mg/g)
1	2	9	30	1	75.51 ± 2.07
2	7	3	60	1.5	43.25 ± 0.53
3	14	6	60	1	67.67 ± 4.99
4	10	6	90	0.5	49.77 ± 3.92
5	5	3	60	0.5	39.94 ± 0.39
6	12	6	90	1.5	47.60 ± 2.16
7	9	6	30	0.5	43.76 ± 5.37
8	1	3	30	1	39.48 ± 0.72
9	3	3	90	1	43.83 ± 2.36
10	13	6	60	1	51.01 ± 0.88
11	15	6	60	1	68.05 ± 3.07
12	8	9	60	1.5	90.95 ± 0.25
13	4	9	90	1	89.28 ± 2.44
14	11	6	30	1.5	48.70 ± 2.15
15	6	9	60	0.5	85.52 ± 4.17

4.3.1 Carbonización hidrotermal

Un diagrama esquemático para la síntesis y activación de los materiales HCA_x se muestra en la Figura 8. La hidrocarbonización se realizó en un reactor de teflón de 100 mL con una carcasa de acero inoxidable a una temperatura de 210 °C en una mufla precalentada (Novatech, Modelo: MD-12-ESP), con una relación biomasa/agua de 0.2 g/mL, y el tiempo de hidrocarbonización reportado en la Tabla 8. Al finalizar el tiempo de hidrocarbonización, los hidrocarbones se filtraron y lavaron con agua desionizada utilizando un extractor Soxhlet para su posterior activación. Los hidrocarbones no activados se secaron a 110 °C durante 12 h y se etiquetaron como HC_{3h}, HC_{6h} y HC_{9h} para su uso como materiales de referencia. Después de la carbonización hidrotermal el proceso de hidrocarbonización provoca una disminución significativa en el tamaño de partícula debido a la degradación de la celulosa, hemicelulosa y parte de la lignina, lo que resulta en partículas muy pequeñas y / o polvo, lo que dificulta su uso

en la adsorción en fase líquida. Por esta razón, se utilizó un tamaño de partícula inicial en el rango de 0.84 a 1.68 mm para obtener un tamaño de partícula final entre 0.7 – 1.0 mm.

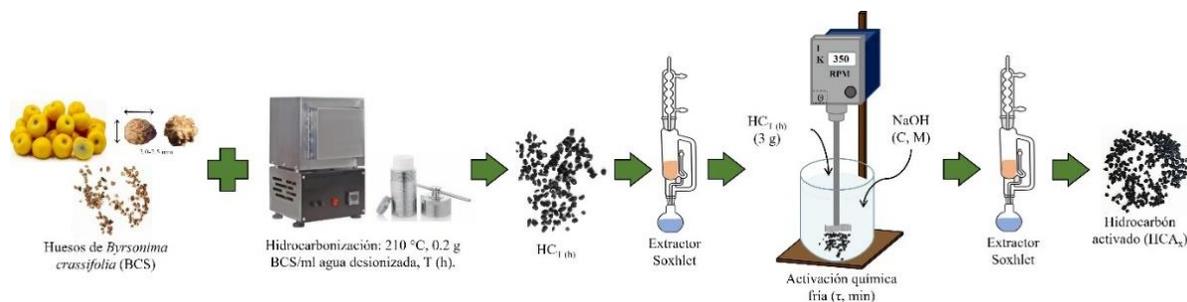


Figura 8. Diagrama de la síntesis y activación del hidrocarbón activado HCA₁₃.

4.3.2 Activación química de los hidrocarbones

La modificación química de los materiales estudiados se llevó a cabo utilizando el método de activación química fría [20,50]. Se contactaron 3 g de hidrocarbón (HC_{3h}, HC_{6h} y HC_{9h}) con 300 ml de una solución de NaOH a diferente concentración en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos bajo agitación constante de 350 rpm (IKA, Modelo: Eurostar 40) en un baño a temperatura constante (25 °C) controlada mediante un recirculador de inmersión (PolyScience, Modelo: MX). Al final del tiempo de activación, los hidrocarbones activados (HCA_x) se filtraron y lavaron en un extractor Soxhlet hasta que la solución de lavado fuera incolora con un valor de pH constante. Finalmente, los HCA_x se secaron en un horno a 110 °C durante 12 h.

4.4 Caracterización fisicoquímica y textural de los hidrocarbones

Los hidrocarbones no activados (HC_{3h}, HC_{6h} y HC_{9h}) y activados (HCA₁₋₁₅) se caracterizaron fisicoquímica y texturalmente por: (i) espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, Thermo Fischer Scientific, Nicolet, iS20), (ii) análisis termogravimétrico (TA

Instrument, Q500) bajo una atmósfera Ar con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 35 y 980 °C, (iii) análisis elemental (CHNS-O) con un analizador elemental (Carlo Erba, Ea-1110), (iv) adsorción/desorción N₂ a 77 K utilizando un analizador Micromeritics (ASAP 2020), (v) microscopía electrónica de barrido (SEM) de ultra alta resolución (Thermo Fisher Scientific, Helios Nanolab 600), (vi) Espectroscopia Raman utilizando un espectrofotómetro (Thermo Scientific, DXR), (vii) punto de carga cero (pH_{pzc}) de los hidrocarbones y la (viii) concentración de grupos funcionales se determinaron utilizando las siguientes metodologías.

4.4.1 Espectroscopia infrarroja

Los grupos funcionales de la superficie de la materia prima y de los hidrocarbones sintetizados se identificaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrómetro FTIR de la marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS20 equipado con un accesorio ATR de diamante. El análisis se realizó en la región de número de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, mediante el uso de 32 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹, obteniendo espectros de fondo entre cada muestra. Para el análisis FTIR, las muestras se trituraron después de lo cual se secaron a 110 °C durante la noche.

4.4.2 Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico de la materia prima y los hidrocarbones sintetizados para estudiar el comportamiento térmico de la biomasa, utilizando un analizador termogravimétrico de la marca TA Instruments, modelo TGA Q500. Se usaron entre 30 y 10 mg de muestra, con un tamaño de partícula entre 0.84 y 1.68 mm. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera inerte empleando un flujo de Ar de 100 cm³/min y una rampa de

temperatura de 5 °C/min hasta alcanzar 900 °C. A partir de los datos de pérdida de peso contra la temperatura se graficó también su derivada para visualizar de una mejor manera la pérdida de masa en función de la temperatura.

4.4.3 Análisis elemental (CHNS-O)

Este análisis se llevó cabo en un analizador Elemental (CARLO ERBA, modelo 1110) que cuantifica el contenido de carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre en porcentaje w/w presente en la muestra. Esta técnica de caracterización se basa en la oxidación completa de la muestra a 1000 °C en oxígeno puro, cuyos productos de reacción son separados, analizados y correlacionan el contenido de C, O, H, N y S en la muestra

4.4.4 Adsorción/Desorción de N₂ a 77 K.

Se determinó el área superficial y el volumen del poro del hidrochar del hidrochar optimizado mediante un equipo de fisisorción de nitrógeno (Micromeritics, modelo: ASAP 2020), mediante el método de fisisorción de nitrógeno a 77 K y mediante el método propuesto por Brunauer-Emmet-Tellet (BET) se calculó el área superficial específico.

4.4.5 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para obtener imágenes del tamaño de partícula y la morfología de la superficie. Se obtuvieron las imágenes con electrones secundarios a través de un equipo UHR SEM HELIOS NANOLAB

600. Para el análisis las muestras fueron secadas previamente a 110 °C por 12 horas, y se empleó un montaje directo sobre los portamuestras.

4.4.6 Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se empleó para examinar la estructura molecular, conocer y comparar el grado de grafitización de los materiales sintetizados por HTC. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific, láser DXR 780. Los espectros Raman se obtuvieron en el rango de número de onda de 0 a 3000 cm^{-1} , con potencia 3 mW y apertura 50 pinhole.

4.4.7 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{pzc}) se refiere al valor de pH en el que se neutraliza la carga superficial del material, esta se determinó por el método de adición de sólido. Se colocaron 6 tubos de centrífuga con 50 ml de NaCl 0.01 M con un ajuste de pH de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 utilizando HCl y NaOH según sea el caso, posteriormente se agregó a cada tubo 0.1 g del adsorbente, y se agitará hasta llegar al equilibrio durante 48 horas con agitación intermitente, al término del tiempo de contacto se registró el pH del sobrenadante mediante un potenciómetro (Orion Star, Modelo: A111) [117].

4.4.8 Concentración de sitios activos

Los sitios ácidos y básicos totales se cuantifican mediante la neutralización ácido-base. Se agregaron 0.1 g de hidrocarbón en un tubo de centrífuga, el cual contendrá 50 ml de una solución neutralizante: NaOH 0.1 M, HCl 0.1 M. La solución neutralizante y el adsorbente se dejarán en

contacto durante 7 días hasta que se alcance el equilibrio, durante este periodo el tubo de centrífuga se agitará mediante un agitador (IKA, Modelo: KS 501) a 280 rpm durante 30 min, una o dos veces al día. Al finalizar el tiempo de contacto se tomarán 20 ml de la solución y se titulará con soluciones 0.1 N de HCl o NaOH según sea el caso de manera potenciométrica utilizando un potenciómetro (Orion Star, Modelo: A111) [117]. Las concentraciones de los sitios activos en la superficie se calcularon mediante la ecuación 2 siguiente:

$$C_{SA} = \frac{V_i(C_i - C_f)}{m} \quad (2)$$

Donde, C_{SA} es la concentración de los sitios activos (M/g); V_i es el volumen inicial de la solución neutralizante (L); m es la masa del adsorbente utilizado (g), C_i es la concentración inicial de la solución neutralizante (M), y C_f es la concentración final de la solución neutralizante (M) y está se calcula con la ecuación 3 tomando en cuenta los datos de la titulación.

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (3)$$

Donde, C_T es la concentración de la solución titulante (M), V_T es el volumen utilizado de la solución titulante (L) y V_m es el volumen de muestra de la solución neutralizante (M).

4.5 Equilibrio de Adsorción

Se obtuvieron isotermas de adsorción de MET sobre los diferentes materiales estudiados mediante un adsorbedor por lotes equipado con un tubo centrífugo de 50 mL, donde se contactó con una solución de MET con concentración inicial conocida y 100 mg de adsorbente. La concentración inicial de MET varió de 100 a 1000 mg/L, mientras que la masa adsorbente se mantuvo constante. El adsorbente se colocó en un baño de temperatura constante controlada mediante un recirculador de inmersión (PolyScience, Modelo: MX), hasta que el adsorbato

alcanzó el equilibrio entre la solución y el material adsorbente. Durante el proceso de adsorción, el pH de la solución se mantuvo constante agregando gotas de 0.01 M HCl o NaOH según sea necesario. El efecto del pH se estudió mediante la obtención de isothermas de adsorción a valores de pH de 2, 3 y 7. No se obtuvieron isothermas a pH básico debido a la inestabilidad química de los materiales. El efecto de la fuerza iónica se investigó mediante la adición de NaCl al medio hasta alcanzar concentraciones entre 0.01 y 0.10 M. Los adsorbentes de lote se agitaron con un agitador (IKA, Modelo: KS 501) a 280 rpm durante 30 min, una o dos veces por día para promover el contacto entre el adsorbente y la solución. Finalizando el tiempo de adsorción se tomará una muestra de 0.5 ml y se llevará a un aforo de 25 ml para ajustar la concentración en el rango de 0.5 a 20 mg/L para determinar la concentración de equilibrio de MET. La masa adsorbida MET en equilibrio por gramo de adsorbente se calculó utilizando la siguiente masa de equilibrio.

$$q_e = \frac{V(C_{A0} - C_{Ae})}{m} \quad (4)$$

Donde q_e es la masa de MET adsorbida en equilibrio, mg/g; C_{A0} es la concentración inicial de MET, mg/L; C_{Ae} es la concentración de MET en equilibrio, mg/L; m es la masa del adsorbente, g; y V es el volumen de la solución, L. Los modelos de isothermas de adsorción utilizados para

describir los datos experimentales fueron las isothermas de Freundlich y Langmuir. Estos modelos están representados matemáticamente por las ecuaciones 5 y 6, respectivamente.

$$q_e = K_F C_{Ae}^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{Ae}}{1 + K_L C_{Ae}} \quad (6)$$

Donde K_F es la constante de equilibrio de la isoterma de Freundlich, $L^{1/n} \text{ mg}^{1-1/n} \text{ g}^{-1}$; y n es una constante relacionada con la intensidad de la adsorción, q_m es la capacidad máxima de adsorción, mg/g ; K_L es la constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir, L/mg ; . Los parámetros de las isothermas de adsorción se optimizaron ajustando el modelo a los datos experimentales utilizando el método de Levenberg-Marquardt. Para seleccionar la isoterma de adsorción que mejor se ajusta a los datos, se utilizó un porcentaje de desviación (%D, Ecuación 7).

$$\%D = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right|_i \quad (7)$$

Donde N es el número de puntos de datos; $q_{e,exp}$ es la capacidad experimental de adsorción, mg/g ; $q_{e,calc}$ es la capacidad de adsorción calculada por el modelo isotérmico, mg/g .

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización de huesos de Nanche

La Tabla 9 muestra el análisis elemental y la composición química de BCS. Presentó un alto contenido de carbono que es ligeramente superior al contenido de carbono reportado para la cáscara de coco (48.6 %) [118], el aserrín de bambú (49.29 %) [50], el aserrín (43.13 %) la paja de trigo (44.75 %) y el tallo de maíz (45.18 %) [119]. Además, es evidente que existe un bajo contenido de cenizas (2.2 %), un alto contenido de volátiles (71.7 %) y una importante cantidad de carbón fijo (14.8 %) que es característico de biomasa lignocelulósicas, lo que hace que esta biomasa residual sea atractiva para los procesos de degradación térmica y generación de hidrocarbón [120]. El contenido de oxígeno es comparable a los reportados en la literatura para cáscara de cacao (34.9 %) [121] y aserrín de bambú (44.29 %) [50], su valor es importante cuando una biomasa es valorizada por HTC, porque disminuye significativamente dependiendo de la hidrocarbonización. condiciones, y también es un parámetro importante en los estudios de adsorción utilizando hidrocarbónes [18,119]. De la composición estructural, se puede destacar el contenido de lignina (responsable de la dureza de esta biomasa), siendo superior a los valores medidos para almendra (27.5%), coco (28%), y cáscaras de maní (30.2%) [120]. En cuanto a la composición mineral de la ceniza, los mayores aportes provienen de metales alcalinos como el potasio (76.38 %), sodio (7.95 %) y calcio (6.66 %). Finalmente, los contenidos de celulosa y hemicelulosa son típicos de la biomasa dura, como los tallos de madera de picea y maíz [122].

Tabla 9. Caracterización fisicoquímica del BCS.

Análisis elemental (%)	
C	49.88
H	5.65
N	1.52
O ^a	42.95
S	N.D.
Análisis composicional (%)	
Celulosa	44.16
Hemicelulosa	21.17
Lignina	34.67
Análisis proximal (%)	
Humedad	11.3
Materia volátil	71.7
Carbón fijo	14.8
Cenizas	2.2
Composición de ceniza (%)	
B	0.23
Ba	0.42
Ca	6.66
Co	0.02
Cr	0.21
Cu	0.34
Fe	1.41
K	76.38
Mg	1.59
Mn	0.61
Mo	0.03
Na	7.95
Ni	0.26
Si	2.49
Sr	0.83
Ti	0.16
Zn	0.40
Propiedades físicas	
Densidad (kg m ³)	980
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	14.929

a; Calculado por diferencia; N.D: No detectado

Para identificar los grupos de superficiales de BCS, se registró un espectro FT-IR y se presenta en la Figura 9. Una banda ancha de 3200-3600 cm⁻¹ puede ser atribuible a la vibración de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ debido a la presencia de celulosa. A 3296 cm⁻¹, existe una vibración de

estiramiento de los grupos hidroxilo y carboxilo de la lignina. La banda entre 2800 y 3000 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento y flexión de $\nu(\text{C-H})$ de los grupos metilo alifático. La banda observada alrededor de 1743 cm^{-1} se asignó a la vibración $\nu(\text{C=O})$ indicando la presencia de partes carbonilo de ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres. Finalmente, se puede observar una banda a 1030 cm^{-1} asociada al $\nu(\text{C-O})$ de celulosa y lignina [123,124].

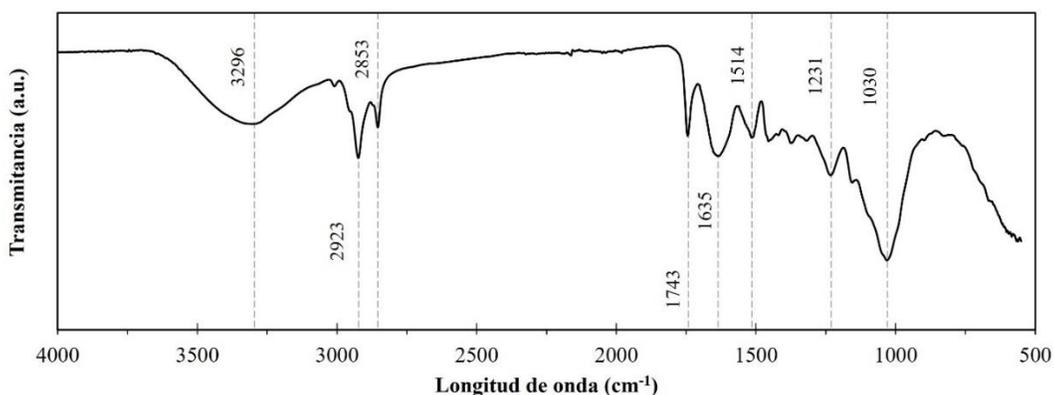


Figura 9. Espectro FT-IR de la biomasa (BCS).

Las curvas de pérdida de peso [TG y TG diferencial (DTG)] de BCS se muestran en la Figura 10, donde se visualizan tres etapas principales. La primera etapa (etapa de secado, 30-150 $^{\circ}\text{C}$) muestra la deshidratación de la biomasa con una pérdida de peso del 2.03%, la segunda etapa denominada etapa pirolítica activa (150-500 $^{\circ}\text{C}$) es característica de la biomasa lignocelulósica [125,126], y la tercera etapa (etapa pirolítica pasiva, 500-900 $^{\circ}\text{C}$) que corresponde a la degradación de la lignina y la formación de carbono [127]. La segunda etapa se puede dividir en dos subetapas, la primera se encuentra entre 260 y 300 $^{\circ}\text{C}$ y corresponde a la degradación de la hemicelulosa, mientras que la segunda existe entre 330 y 380 $^{\circ}\text{C}$ y corresponde a la degradación de la celulosa (junto con cierta degradación de la lignina). Esta última subetapa contribuye con el mayor porcentaje de pérdida de peso.

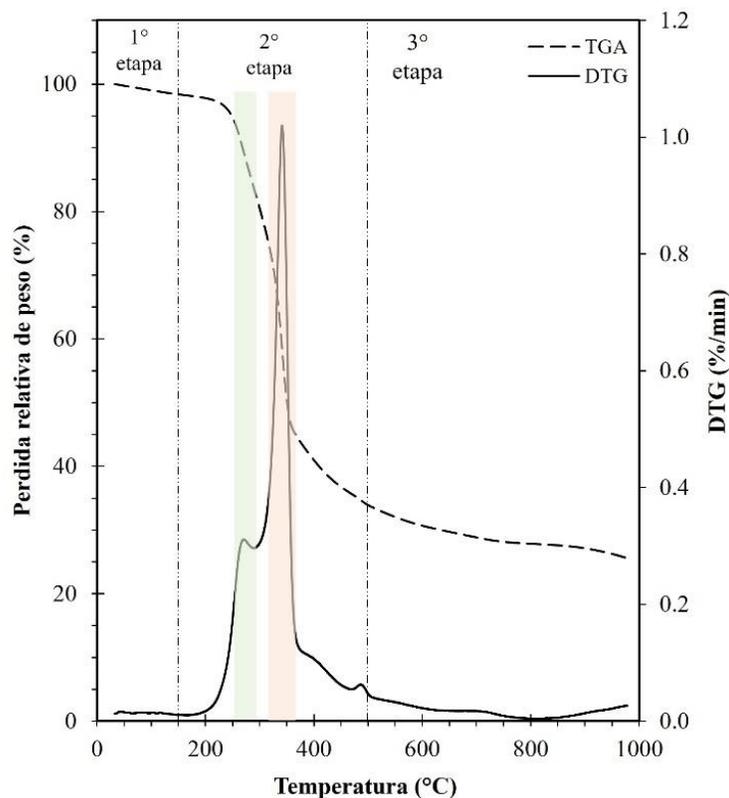


Figura 10. Curvas TGA y DTG de la biomasa (BCS).

5.2 Análisis del diseño experimental

Los valores experimentales de q_{MET} para los materiales sintetizados (junto con los materiales de referencia: HC_{3h}, HC_{6h}, HC_{9h} y BCS) se obtuvieron mediante experimentos con una concentración inicial de MET de 500 mg/L, relación masa/volumen de 2.5 g/L, pH = 7 y 25 °C. Estos experimentos se realizaron por triplicado y los resultados se resumen en la Tabla 8. Los valores de q_{MET} para los materiales de referencia fueron 15.95 ± 0.18 , 16.91 ± 2.47 , 22.57 ± 1.47 y 7.34 ± 2.5 mg/g para HC_{3h}, HC_{6h}, HC_{9h} y BCS, respectivamente. Es evidente que para los cuatro materiales de referencia se obtuvieron bajas capacidades de adsorción, lo que puede atribuirse a la baja presencia o indisponibilidad de grupos funcionales (ácidos y básicos) [119,128] en la superficie de los materiales de referencia. Por lo tanto, con esta información se

observa la relevancia de la carbonización hidrotermal de BCS ya que se obtiene un aumento máximo de 3.1 veces en el valor q_{MET} al comparar materiales $\text{HC}_{9\text{h}}$ y BCS. Después del tratamiento de activación química fría, los valores de q_{MET} aumentaron considerablemente hasta alcanzar capacidades de adsorción de 90.95 mg/g. Así, se obtuvo un aumento de 12.4 veces al comparar HCA_{12} o HCA_{13} con la biomasa BCS. Analizando el valor de la q_{MET} para los 15 hidrocarburos activados, se puede observar que variaron entre 43.25 ± 0.53 y 90.95 ± 0.25 mg/g. Estos valores son similares o superiores a los valores reportados en la literatura utilizando óxido de grafeno (47.1 mg/g) [98], compuestos de sílice-alúmina (46 mg/g) [97] y carbón activado (45.5 mg/g) [100]. Este hallazgo puede atribuirse a la generación de sitios activos adecuados para la adsorción de metformina o a las características fisicoquímicas logradas con ambos tratamientos utilizados en este trabajo. Ambos aspectos se discutirán en detalle en las siguientes secciones.

Los valores experimentales de q_{MET} reportados en la Tabla 8 se utilizaron para ajustar un modelo de regresión polinómica de segundo orden (ecuación 1). Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para evaluar la significancia del modelo y los valores de los coeficientes (β_{0-9} , $\alpha = 0.05$). Los factores o interacciones con $p \leq 0.05$ son estadísticamente significativos, lo que implica que la respuesta es sensible a su variación. Los resultados se presentan en la Tabla 10, donde se puede observar que los factores significativos fueron los términos lineales: T y τ los términos cuadráticos: T^2 , τ^2 y C^2 , mientras que los parámetros de interacción ($T\tau$, TC y τC) no fueron significativos. A partir de los valores de F y p reportados en la Tabla 10, el tiempo de hidrocarbonización es el factor que más influye en la capacidad de adsorción dado que muestra el mayor valor F y el menor valor p. Finalmente, el modelo mostró un valor de p menor que

0.05 sin falta significativa de ajuste, lo que indica que el modelo puede describir significativamente el cambio de q_{MET} en función de los factores estudiados. El modelo final para describir la capacidad de adsorción, después de un proceso de depuración y considerando la jerarquía de factores, se representa mediante la siguiente ecuación 8.

$$q_{MET} = 62.242 + 21.847T + 2.879\tau + 8.620T^2 - 8.836\tau^2 - 5.950C^2 \quad (8)$$

Tabla 10. Análisis de varianza (ANOVA) para q_{MET} .

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	p
Modelo	9284.30	6	1547.38	53.87	< 0.0001
T	7636.42	1	7636.42	265.87	< 0.0001
τ	132.68	1	132.68	4.62	0.0424
C	33.11	1	33.11	1.15	0.2941
T^2	548.76	1	548.76	19.11	0.0002
τ^2	576.63	1	576.63	20.08	0.0002
C^2	261.42	1	261.42	9.10	0.0061
Residual	660.61	23	28.72		
Prueba de ajuste	159.24	6	26.54	0.8999	0.5174
Error puro	501.37	17	29.49		
Total	9944.91	29			
Desviación estándar	5.36	R^2 ajustado	0.9162	R^2	0.9336

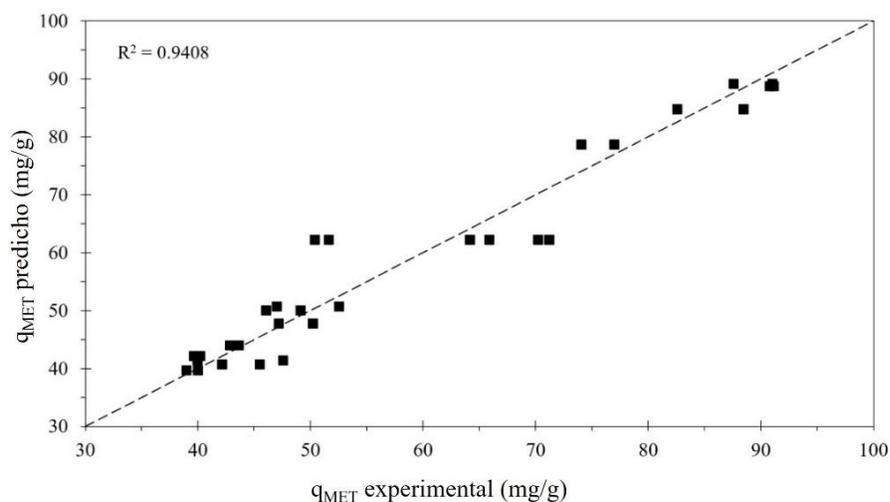


Figura 11. Capacidades de adsorción en el equilibrio predichos vs datos experimentales.

La Figura 11 muestra la correlación entre el valor experimental de q_{MET} y los predichos por la Ecuación 8 donde se puede observar una distribución aleatoria sobre la línea de 45° . Además, el valor de R^2 para el modelo fue de 0.9336, lo que indica que la ecuación 8 puede predecir la respuesta con confianza. Para comprender mejor el comportamiento de la Ecuación 8 en función de las variables de entrada, se construyeron superficies de respuesta (Figura 12a-c). La Figura 12a muestra la interacción entre el tiempo de hidrocarbonización y el tiempo de activación versus q_{MET} , mientras que la Figura 12b hace lo mismo para el tiempo de hidrocarbonización y la concentración de NaOH. En ambos casos, se puede observar que q_{MET} es altamente dependiente del tiempo de hidrocarbonización. A modo de ejemplo, un aumento de esta variable de 3 a 9 h mejora la capacidad de adsorción de 43.83 ± 2.36 a 89.28 ± 2.44 (HCA₉ a HCA₁₃), mientras que un aumento en el tiempo de activación o concentración de NaOH produce una curvatura suave, independientemente del tiempo de hidrocarbonización. Esta curvatura se asocia con los términos cuadráticos C^2 y τ^2 , indicando la presencia de un máximo en la variable de respuesta a $\tau = 68$ min y $C = 1.06$ M. Figura 12c muestra la evolución de q_{MET} en función del

tiempo de activación y la concentración de NaOH, encontrando una ligera dependencia de ambos factores con un valor mínimo de 43.76 mg/g ($T = 6$ h, $\tau = 30$ min, y $C = 0.5$ M) y un valor máximo de 67.67 mg/g ($T = 6$ h, $\tau = 60$ min, y $C = 1$ M), es decir, un aumento de 0.5 veces. Finalmente, la zona amarilla en las tres figuras representa la existencia de una región con altas capacidades de adsorción MET.

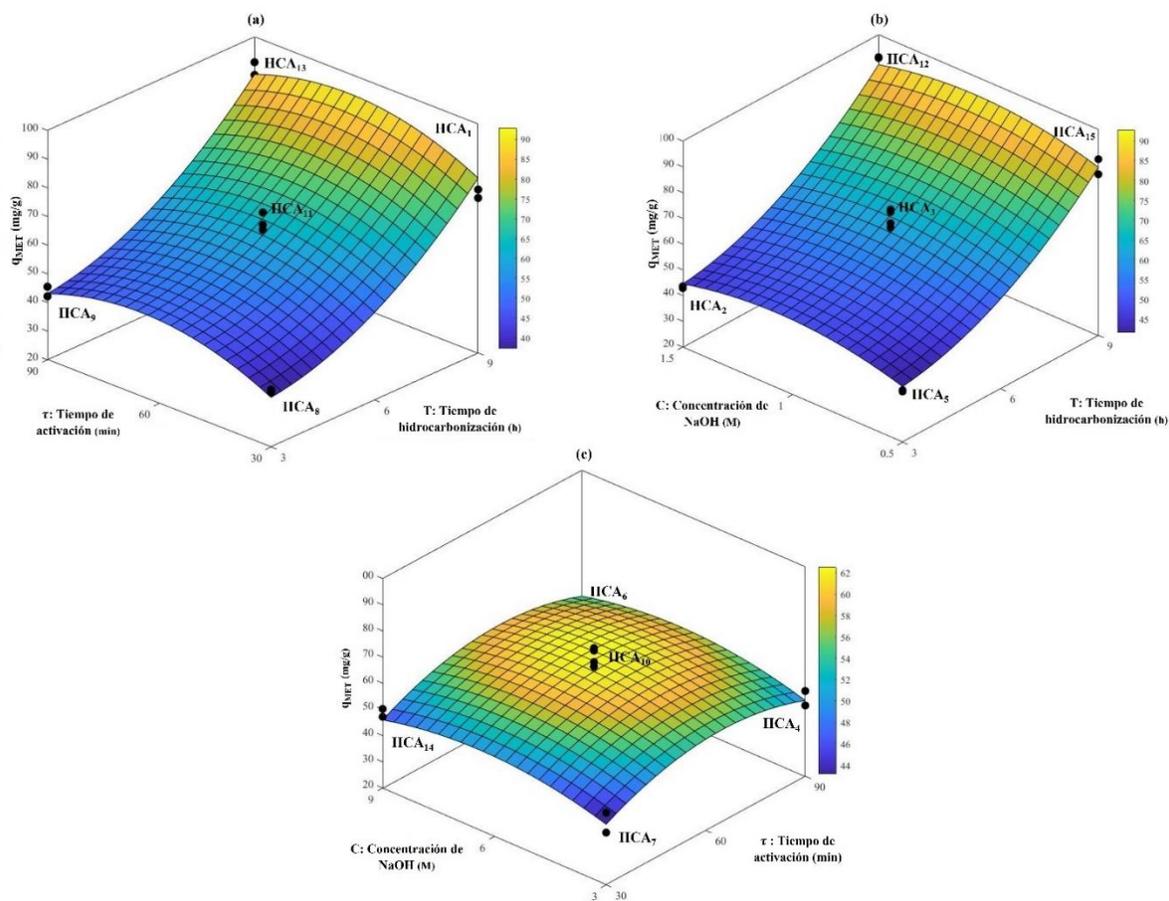


Figura 12. Superficies de respuesta para la capacidad de adsorción de MET (mg/g) en función de: (a) tiempo de hidrocarbonización y activación, (b) tiempo de hidrocarbonización y concentración de NaOH, y (c) tiempo de activación y concentración de NaOH.

5.3 Caracterización textural, fisicoquímica y morfológica de los adsorbentes

La Figura 13 muestra micrografías SEM de BCS, HC_{9h} y HCA₁₃ como ejemplos de los materiales estudiados. La superficie de la materia prima (BCS) es lisa con algunas ondas y deformaciones desiguales (Figura 13a). Después del tratamiento hidrotérmal durante 9 h (Figura 13b), se obtiene una superficie arrugada con material fragmentado en forma de bloques. Vale la pena mencionar que en este hidrocarbón no se observan microesferas. Estas microesferas se producen a partir de la degradación de la hemicelulosa [124], lo que indica que la superficie de esta muestra es principalmente lignina hidrocarbonizada. Finalmente, cuando se activa la muestra HC_{9h} (Figura 13c) se genera una superficie menos fragmentada, lo que implica que el NaOH actuó como limpiador de impurezas superficiales [119].

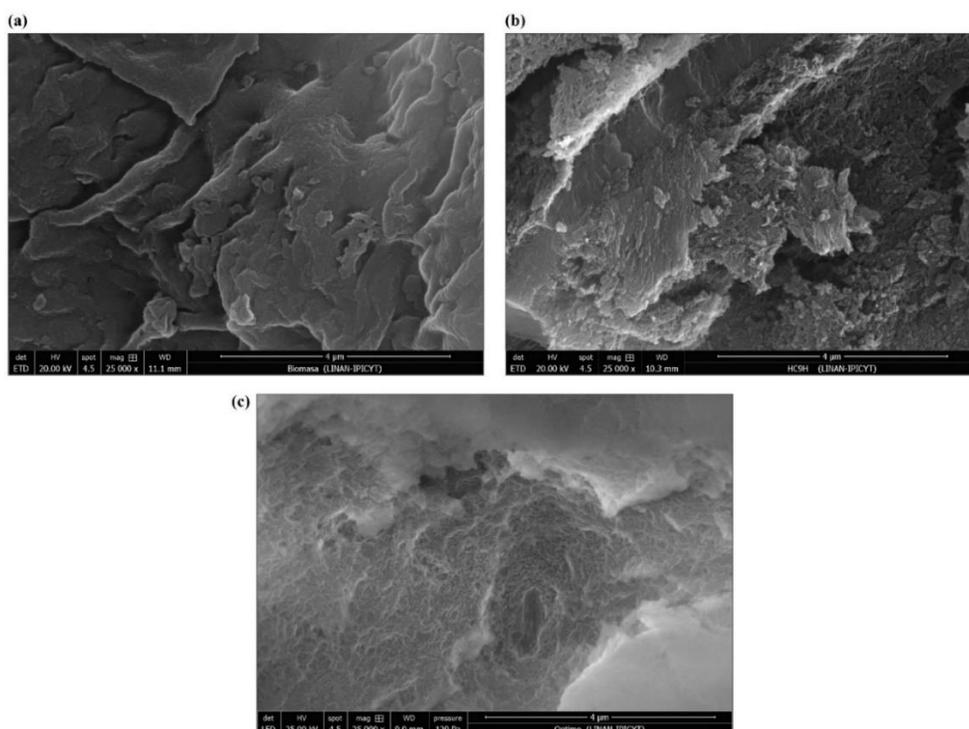


Figura 13. Imágenes SEM de los materiales:(a) BCS, (b) HC_{9h}, y (c) HCA₁₃.

Los valores de S_{BET} para los materiales de referencia $\text{HC}_{3\text{h}}$, $\text{HC}_{6\text{h}}$ y $\text{HC}_{9\text{h}}$ y algunos de los hidrocarburos activados se muestran en la Tabla 11, donde un aumento en el tiempo de hidrocarbonización promueve un aumento sustancial en el área específica hasta $43.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, después del proceso de activación, los valores de S_{BET} disminuyeron drásticamente debido a la destrucción y/u obstrucción de la estructura porosa del material de referencia [53], este comportamiento también se ha observado en la activación química fría de diversos hidrocarburos [50,119,129]. Cabe mencionar que el material con mayor valor de S_{BET} ($\text{HC}_{9\text{h}}$) mostró baja capacidad de adsorción, lo que sugiere que el área específica no es un factor relevante en la adsorción de MET.

Tabla 11. Caracterización textural y fisicoquímica de los materiales de referencia ($\text{HC}_{3\text{h}}$, $\text{HC}_{6\text{h}}$, $\text{HC}_{9\text{h}}$) y de hidrocarburos activados (HCA_x).

Material	S_{BET} (m^2/g)	$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ratio	Sitios ácidos totales (mmol/g)	Sitios básicos totales (mmol/g)	pH_{pzc}
$\text{HC}_{3\text{h}}$	0.9	0.38	0.12	~ 0.00	3.6
$\text{HC}_{6\text{h}}$	4.0	0.56	0.17	~ 0.00	3.3
$\text{HC}_{9\text{h}}$	43.3	0.66	0.18	~ 0.00	7.2
HCA_8	0.3	0.44	0.16	0.26	7.3
HCA_9	0.5	0.40	0.16	0.27	7.1
HCA_{11}	0.7	0.63	0.24	0.34	6.7
HCA_1	1.6	0.70	0.29	0.28	6.4
HCA_{13}	0.5	0.40	0.27	0.34	6.9

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización utilizada para estudiar las diferencias estructurales en los materiales de carbono. En estos materiales existen dos bandas principales: la banda G ($\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$) y la banda D ($\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$), que se asocian con orden grafítico y defectos estructurales, respectivamente [45]. La relación de intensidad de ambas bandas es un parámetro útil para comparar el grado de orden estructural de varios materiales carbonosos [130]. A su vez, el grado de grafitización se puede calcular utilizando la relación $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$, es decir,

una relación I_D/I_G más grande indica un grado de grafitización más bajo y más desorden estructural [100]. La Tabla 11 muestra que el material de referencia tiene una estructura desordenada (amorfa) con gran número de defectos. El comportamiento de la relación I_D/I_G también se ha encontrado en hidrocarbones generados a partir de cáscaras de avellana y olivo [131]. Del mismo modo, la relación I_D/I_G de los hidrocarbones activados muestra que la activación química fría provoca diversos cambios en función de T y τ , por ejemplo, un aumento en el tiempo de activación para HC_{3h} y HC_{6h} genera más desorden estructural (un material más amorfo), mientras que en HC_{9h} se alcanza más grafitización. Según [98] esta característica puede conducir al establecimiento de interacciones π - π entre la metformina y la superficie del adsorbente mejorando la capacidad de adsorción.

La Figura 14 muestra espectros IR de BCS, HC_{3h} , HC_{6h} , HC_{9h} y HCA_{13} donde el efecto de hidrocarbonización con respecto a BCS es evidente. En general, se reduce la intensidad de las bandas a 2923 y 2853 cm^{-1} asociadas con los grupos metilo alifáticos $\nu(C-H)$, junto con la desaparición de la banda ubicada en 1743 cm^{-1} que está relacionada con los grupos carbonilo $\nu(C=O)$ de la celulosa y la hemicelulosa debido a las reacciones de deshidratación durante la hidrocarbonización (el contenido de oxígeno en la biomasa se reduce como se mencionara más adelante) . Además, una banda más pronunciada ($\nu(C=O)$ a 1697 cm^{-1}) surge al aumentar el tiempo de hidrocarbonización; esta banda se asocia con grupos pirona, carboxílico y cromona [132]. Al mismo tiempo, aumentan las intensidades de las bandas a 1600 , 1508 y 780 cm^{-1} , que se asocian con grupos nitrógeno ($C=N$), doble enlace ($C=C$) de anillos aromáticos y enlace carbono-hidrógeno $\gamma(C-H)$ de moléculas aromáticas [133–135]. Finalmente, el hidrocarbón tratado durante 9 h mostró una reducción dramática en la banda a 1030 cm^{-1} , que se asocia con

grupos $\nu(\text{C-O})$ de celulosa [136], junto con la aparición de una banda a 1208 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace carbono-oxígeno de un grupo fenólico $\nu(\text{C-OH})$ [137,138], que se asocia a un efecto de aromatización menor del material $\text{HC}_{9\text{h}}$ [139]. Una vez que se realiza el proceso de activación química fría en los materiales de referencia, se producen ligeros cambios en los espectros infrarrojos. Como ejemplo, la Figura 14 muestra el espectro infrarrojo para HCA_{13} ; al compararlo con su precursor $\text{HC}_{9\text{h}}$, se observa una reducción en la amplitud de las bandas ubicadas en $2923\text{-}2899$ y 1209 cm^{-1} (asociadas con grupos metilo alifáticos $\nu(\text{C-H})$) es decir que ocurren reacciones de desmetilación durante el tratamiento de activación química fría, junto con un ligero aumento de amplitud de la banda característica de los grupos pireno, carboxílico y cromona ubicados en 1697 cm^{-1} , por lo que existe un aumento en los compuestos oxigenados en los hidrocarbones activados.

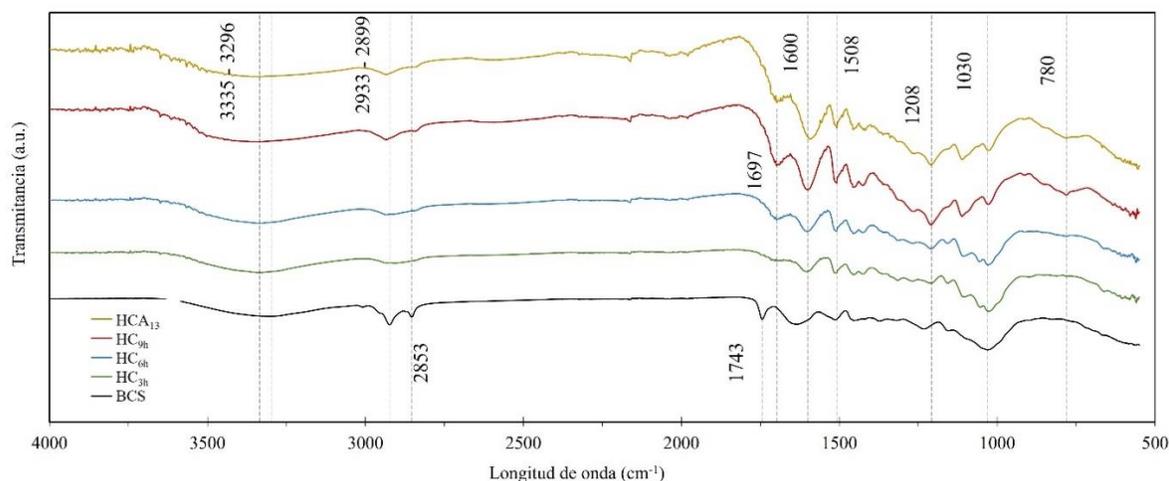


Figura 14. Espectros FT-IR para los materiales: BCS, $\text{HC}_{3\text{h}}$, $\text{HC}_{6\text{h}}$, $\text{HC}_{9\text{h}}$, y HCA_{13} .

La Figura 15a muestra como ejemplo, la curva de pérdida de peso (línea continua) y su derivada (línea discontinua) para BCS, $\text{HC}_{3\text{h}}$, $\text{HC}_{6\text{h}}$ y $\text{HC}_{9\text{h}}$. Esta figura visualiza 3 etapas principales de la pérdida de peso. La primera corresponde a la etapa de secado ($30\text{-}150\text{ °C}$), la segunda se

refiere a la pirólisis de biomasa (150-500 °C), y la tercera corresponde a la degradación de la lignina y la fijación de carbono (500-900 °C). Se puede observar que un aumento en el tiempo de hidrocarbonización promueve la desaparición completa del hombro que corresponde a la hemicelulosa (~ 274.4 ° C) y una reducción gradual del pico asociado con la celulosa (344.8-353.1 ° C). Finalmente, el aumento del tiempo de hidrocarbonización induce una disminución del peso total del 72 al 52%, es decir, aumenta la estabilidad térmica de los hidrocarburos. El efecto de activación química fría en la pérdida de peso se puede apreciar en la Figura 15b para las muestras HCA₁₃ y HCA₉, junto con sus respectivos materiales de referencia HC_{3h} y HC_{9h}. Se puede observar que el método de activación utilizado provoca degradación de celulosa aún existente en el material HC_{3h} y una degradación parcial de la lignina presente en el HC_{9h}. Esta degradación está relacionada con la disminución del contenido de carbono e hidrógeno tras la activación química teniendo reacciones de desmetilación como probable responsables de esta pérdida de peso. Los resultados obtenidos están de acuerdo con lo evidenciado por la espectroscopia IR, donde la hidrocarbonización durante 9 h disminuyó las bandas asociadas a la matriz de celulosa y hemicelulosa del material de partida.

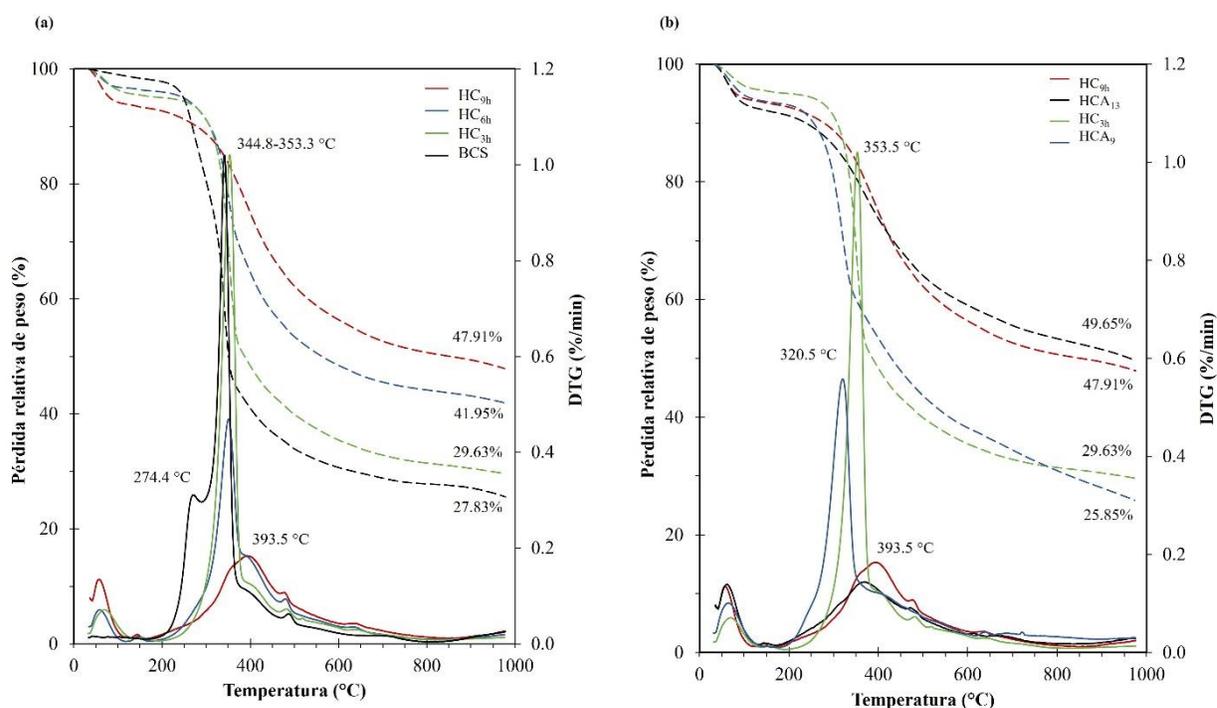


Figura 15. Curvas TGA y DTGA de los materiales: (a) BCS, HC_{3h}, HC_{6h}, y HC_{9h}, y (b) HC_{3h}, HC_{9h}, HCA₉, y HCA₁₃.

Los valores de pH_{pzc} y la concentración total de sitios totales básicos y ácidos para algunos materiales se muestran en la Tabla 11. Los resultados demuestran un aumento significativo en la concentración de sitios básicos y el valor de pH_{pzc} cuando se aplica la activación química fría sobre los materiales de referencia. Este comportamiento puede estar asociado con el aumento del contenido de oxígeno que existe en los hidrocarburos activados, y como se mencionó anteriormente, los grupos funcionales presentes en los hidrocarburos son de suma importancia para la adsorción de MET.

Finalmente, el análisis elemental de los 15 materiales sintetizados y los 4 materiales de referencia (HC_{3h}, HC_{6h}, HC_{9h} y BCS) se resume en la Tabla 12. A partir de esta información, se obtuvieron las relaciones O/C y H/C y se incluyeron en la Tabla 12. Se puede observar que

la carbonización hidrotermal tiene una fuerte influencia en los elementos estructurales de las muestras HC_{3h}, HC_{6h} y HC_{9h} en comparación con la materia prima. Además, el aumento del tiempo de hidrocarbonización de 3 a 9 h promueve un marcado aumento en el contenido de carbono (21.2%) y una disminución en el contenido de hidrógeno (12.6%) y oxígeno (26.7%). Estas reducciones en el contenido de H y O se asocian a reacciones de deshidratación de la biomasa durante su procesamiento, lo que resulta en la producción de H₂O y CO₂ durante la hidrocarbonización [140,141], mientras que las reacciones de aromatización son responsables del aumento del contenido de carbono [139,142]. Para los diferentes tiempos de activación química y las concentraciones de NaOH, la activación química fría causó reducciones en el contenido de carbono e hidrógeno y un aumento en el contenido de oxígeno. Como ejemplo, para el caso de HC_{6h}, la activación química fría redujo el contenido de carbono en el rango de 0.6-11.1% y el contenido de hidrógeno en el rango de 2.4-19.7%, lo que se puede atribuir a un efecto de desmetilación que ocurre durante la activación. Sin embargo, se produce un aumento en el contenido de oxígeno durante la activación (que oscila entre el 3,5 y el 19.6%) debido a la inserción de grupos oxigenados en la superficie de los materiales. Se han encontrado resultados similares en elementos estructurales en la activación química fría de varios hidrocarburos generados a partir de polvo de sierra, paja de trigo y tallo de maíz [119].

Tabla 12. Análisis elemental de hidrocarburos activados, materiales de referencia y biomasa.

Material	% C	% N	% H	% O	H/C	O/C
HCA ₁	61.712	0.266	3.659	34.363	0.059	0.557
HCA ₂	50.347	0.148	4.894	44.611	0.097	0.886
HCA ₃	57.341	0.225	4.244	38.19	0.074	0.666
HCA ₄	58.711	0.24	4.251	36.798	0.072	0.627
HCA ₅	52.563	0.133	4.86	42.444	0.092	0.807

HCA ₆	58.529	0.197	4.27	37.004	0.073	0.632
HCA ₇	52.475	0.164	4.843	42.518	0.092	0.810
HCA ₈	51.442	0.155	5.024	43.379	0.098	0.843
HCA ₉	55.879	0.273	4.936	38.912	0.088	0.696
HCA ₁₀	54.813	0.302	4.733	40.152	0.086	0.733
HCA ₁₁	56.018	0.243	4.06	39.679	0.072	0.708
HCA ₁₂	57.58	0.324	4.363	37.733	0.076	0.655
HCA ₁₃	61.428	0.295	3.622	34.655	0.059	0.564
HCA ₁₄	55.256	0.309	4.932	39.503	0.089	0.715
HCA ₁₅	59.739	0.326	4.306	35.629	0.072	0.596
HC _{3h}	53.767	0.253	5.421	40.559	0.101	0.754
HC _{6h}	59.054	0.335	5.054	35.557	0.086	0.602
HC _{9h}	65.144	0.371	4.738	29.747	0.073	0.457
BCS	51.096	1.475	6.408	41.021	0.125	0.803

El diagrama de Van-Krevelen que se muestra en la Figura 16 se utiliza comúnmente para correlacionar los cambios en los elementos estructurales de los hidrocarbones y sus precursores [141] utilizando las relaciones O/C y H/C. La Figura 16 muestra que un aumento en el tiempo de hidrocarbonización de 3 a 9 h disminuye ambas proporciones principalmente debido a reacciones de deshidratación, mientras que el proceso de activación causa una disminución en la relación H/C y un aumento en la relación O/C debido al proceso de desmetilación mencionado anteriormente [98,143].

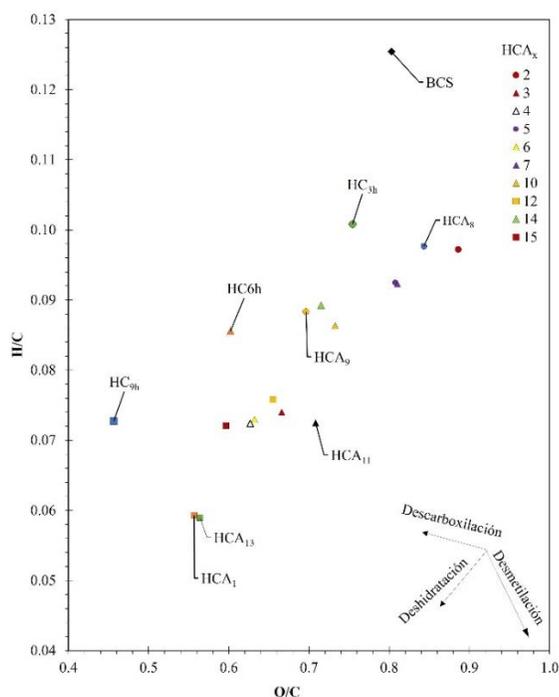
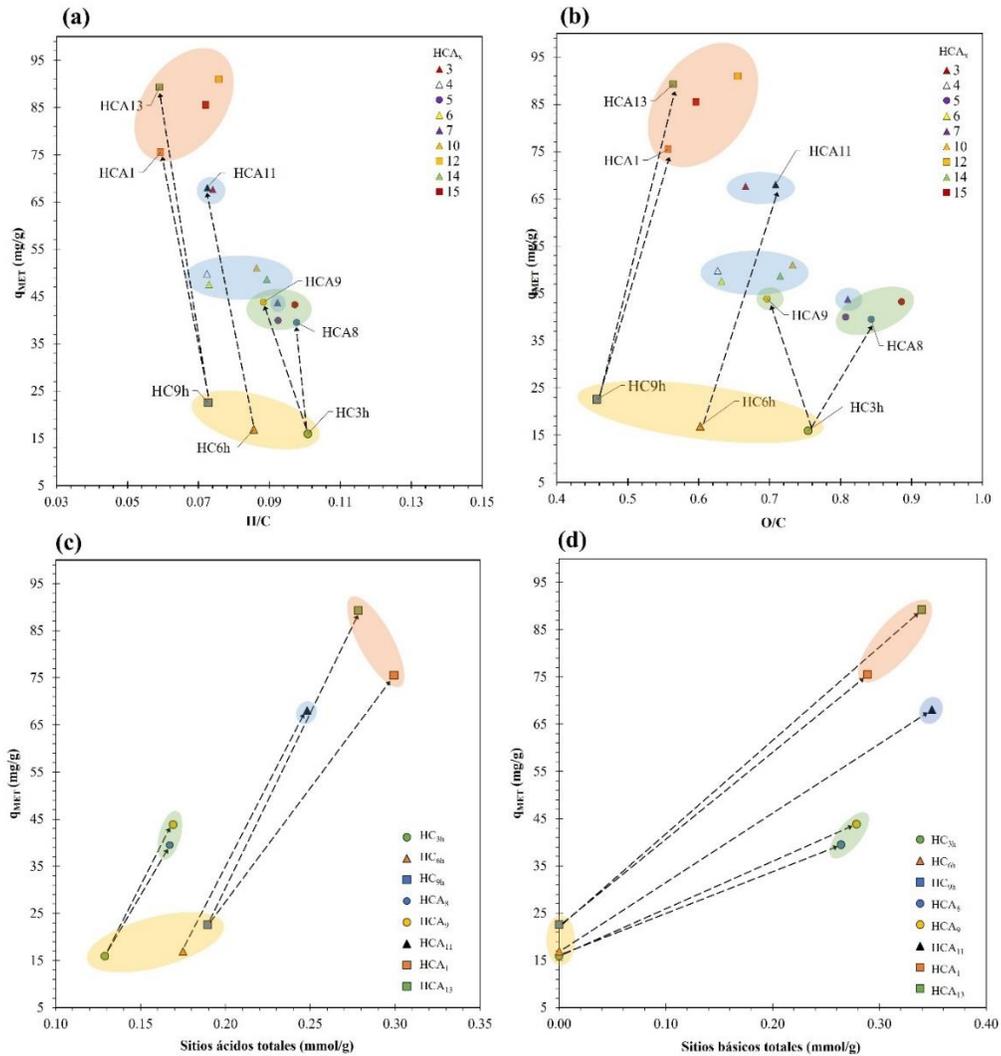


Figura 16. Diagrama Van-Krevelen para BCS, HC_{3h}, HC_{6h}, HC_{9h} y hidrocarbones activados (HCA_x).

Con el fin de aclarar la razón de la alta capacidad de adsorción para algunos materiales obtenidos en este trabajo, la Figura 17a muestra la relación entre q_{MET} y la relación H/C, mientras que la Figura 17b lo hace para la relación O/C. En ambas figuras, la zona naranja representa los materiales con una estructura rica en lignina hidrocarbonizada procedentes de la muestra HC_{9h}; la zona azul representa una estructura con celulosa-lignina hidrocarbonizada (de HC_{6h}), y la zona verde representa una estructura de hemicelulosa-celulosa-lignina hidrocarbonizada (de HC_{3h}). Finalmente, la zona amarilla representa los materiales de referencia. En ambas figuras se nota que la mayor capacidad de adsorción se obtiene cuando los valores de H/C y O/C disminuyen. Además, la capacidad de adsorción se maximiza si los materiales están constituidos de lignina hidrocarbonizada, lo que se logra elevando la temperatura de carbonización de 3 a 9 horas. Además, las Figuras 17c y 17d trazan la cantidad de ácido y grupos funcionales básicos

para algunos materiales en función de la capacidad de adsorción, mostrando que un aumento en ambos tipos de sitios provoca un aumento en la capacidad de adsorción. Por lo tanto, se puede afirmar que, para aumentar la capacidad de adsorción, se requieren biomásas ricas en lignina junto con mayores cantidades de sitios activos totales ácidos y básicos.



La zona naranja representa una estructura rica en lignina hidrocarbonizada, la zona azul representa una estructura con celulosa-lignina hidrocarbonizada, la zona verde representa estructuras con hemicelulosa-celulosa-lignina hidrocarbonizada, y la zona amarilla representa los materiales de referencia.

Figura 17. Variación de q_{MET} en función de: (a) relación H/C, (b) relación O/C, (c) sitios ácidos totales, y (d) sitios básicos totales.

Considerando esto, podemos establecer que la superficie del adsorbente actúa como aceptor de electrones y/o donante, lo que puede asociarse a la presencia de grupos funcionales oxigenados (por ejemplo, grupos carbonilo y carboxílico $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1700 cm^{-1} e hidroxilo fenólico $\nu(\text{C}-\text{OH})$ a 1210 cm^{-1}) en la superficie de los materiales. Este aumento de grupos funcionales se atribuye principalmente a la activación química fría ya que los materiales de referencia tienen estructuras con poca o nula presencia de ácido y sitios básicos. Por lo tanto, los sitios ácidos activos (por ejemplo, grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos) adquieren una carga negativa en función del pH que mejora la capacidad de adsorción a través de atracciones electrostáticas [71]. En este sentido, dado que la metformina existe como especie monoprotonada a $\text{pH} < \text{pK}_{a2}$; es un buen candidato para estabilizar las cargas negativas en la superficie de los materiales que muestra una alta capacidad de adsorción de MET (HCA_{12} y HCA_{13}). Este resultado fue confirmado por el espectro IR de HCA_{13} con MET adsorbido (Figura 18), que mostró la modificación de diversas bandas. Por ejemplo, existe una reducción de amplitud en las bandas correspondientes a carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1695 cm^{-1} y un cambio significativo en la banda característica de los grupos nitrógeno ($\text{C}=\text{N}$) a 1558 cm^{-1} y esta banda de región también se asocia con deformaciones de enlaces N-H de la metformina [144] sugiriendo la formación de enlaces de hidrógeno entre estos grupos oxigenados y las aminas de metformina [98], además, la banda característica de ($\text{C}=\text{C}$) a 1508 cm^{-1} muestra un ligero desplazamiento a 1504 cm^{-1} que corresponde a interacciones π - π entre MET y HCA_{13} , según lo informado en estudios de adsorción por [98]. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, la activación química fría es un procedimiento adecuado para el tratamiento químico de hidrocarbones obtenidos a partir de biomasa rica en celulosa y lignina, además, el hidrocarbón activado requiere un alto contenido de oxígeno que se refleja en la

cantidad de grupos funcionales que favorecen sustancialmente la capacidad de adsorción de MET.

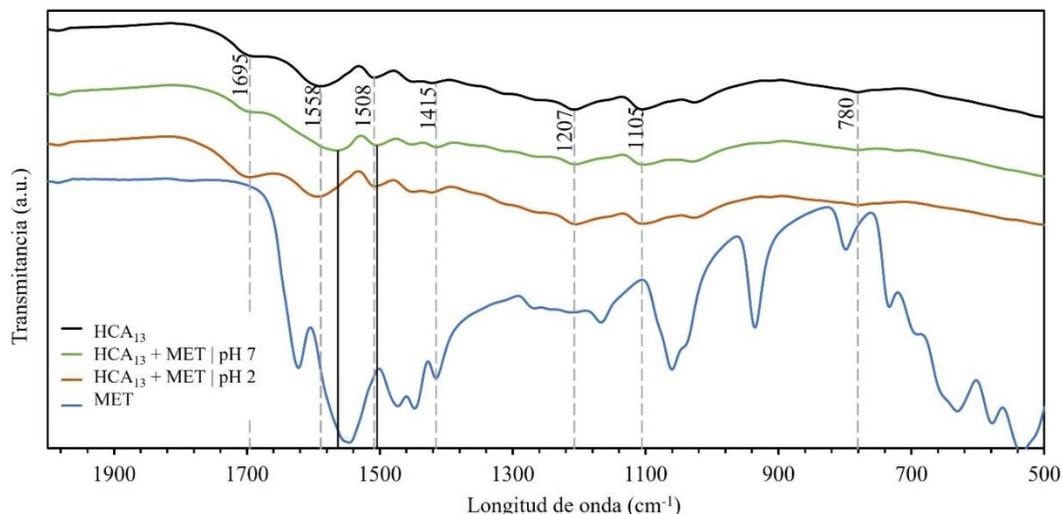


Figura 18. Espectro FT-IR para los materiales: HCA₁₃, MET and HCA₁₃ + MET a pH 7 y 2.

5.4 Isotermas de adsorción de MET en HCA_x

Para evaluar la efectividad de los materiales en función de concentración de MET en el equilibrio se obtuvieron isotermas de adsorción a pH 7 y 25 °C. La Figura 19 muestra los datos experimentales del equilibrio de adsorción MET en los hidrocarbónes activados HCA₁₃, HCA₁, HCA₁₁, HCA₉ y HCA₈. Estos materiales corresponden a los puntos extremos y centrales de la superficie de respuesta que se muestran en la Figura 12a. Todas las isotermas mostraron el tipo L de acuerdo con la clasificación de Giles [145], lo que indica que no existe una competencia importante entre las moléculas MET y las moléculas de agua por los centros de adsorción activos en la superficie de hidrocarbón. La Figura 19 también muestra que la capacidad de adsorción del MET depende de las condiciones de síntesis, como se estableció anteriormente. En todo el rango de concentraciones de equilibrio, la capacidad de adsorción MET siguió el orden HCA₁₃

> HCA₁ > HCA₁₁ > HCA₉ > HCA₈. Además, a una concentración en el equilibrio de 1000 mg/L, la muestra de HCA₁₃ mostró capacidades de adsorción de metformina 2.64, 2.32, 1.53 y 1.35 veces más altas que HCA₈, HCA₉, HCA₁₁ y HCA₁, respectivamente, lo que está directamente relacionado con i) el tiempo de hidrocarbonización de la materia prima que afecta el contenido final de O/C, H/C, celulosa, hemicelulosa y lignina; y ii) el tratamiento de activación que aumenta la cantidad de sitios activos ácidos y básicos en la superficie de los hidrocarburos.

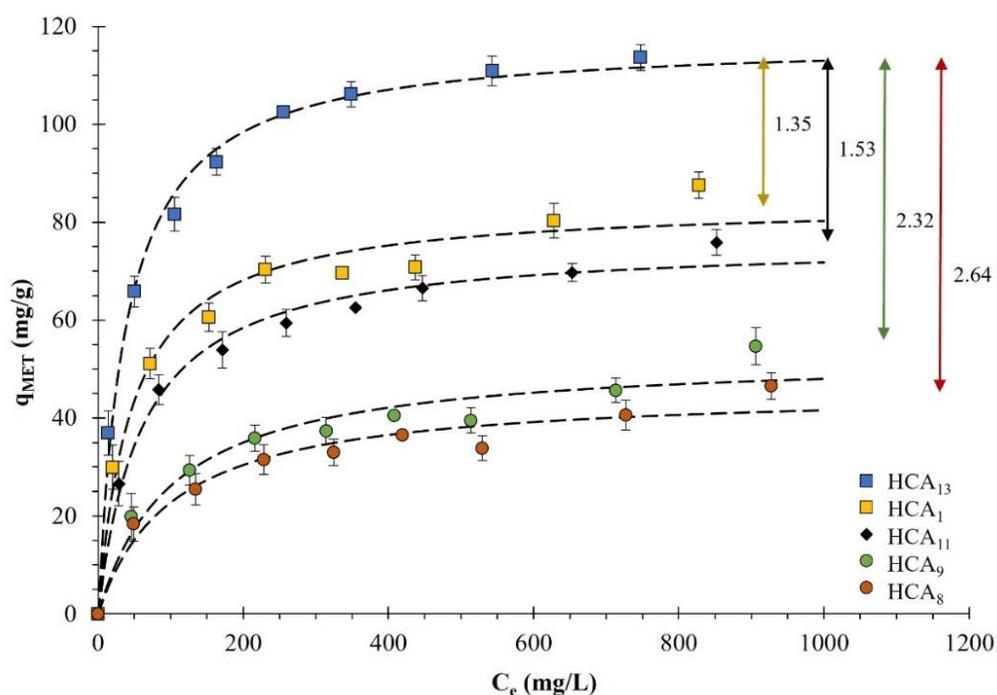


Figura 19. Isotermas de adsorción de MET utilizando los materiales: HCA₁₃, HCA₁, HCA₁₁, HCA₉, HCA₈, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de hidrocarbón, 2.5 g/L; 25 °C, y pH = 7.0.

Las líneas discontinuas representan el modelo de Langmuir.

Para confirmar la relevancia de ambos aspectos en función de la concentración de MET, se definieron las capacidades de adsorción q_{200} , q_{600} , q_{800} y q_{1000} . Estos valores se obtuvieron a concentraciones de equilibrio de 200, 600, 800 y 1000 mg/L, respectivamente y se graficaron en la Figura 20 en función de la relación H/C y los sitios ácidos totales. En ambas figuras se

puede observar que, independientemente de la concentración de MET en equilibrio, la capacidad de adsorción se mejoró a una baja relación H/C y un alto contenido de sitios ácidos que es similar a los obtenidos en Figures 8a y 8c. Estos resultados corroboran que, independientemente de la concentración en equilibrio, las propiedades químicas juegan un papel principal durante la adsorción de MET en la solución acuosa.

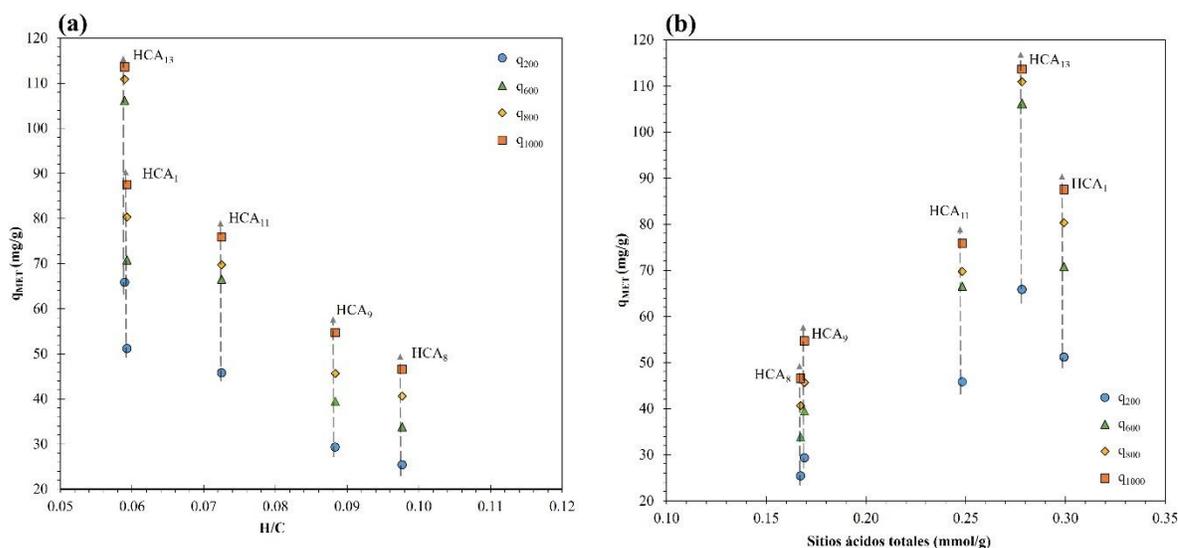


Figura 20. Correlación entre las capacidades de adsorción (q_{200} , q_{600} , q_{800} and q_{1000}) y (a) relación H/C y (b) sitios ácidos totales.

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción se interpretaron con los modelos isotérmicos de Freundlich y Langmuir (Ecuaciones 5 y 6, respectivamente). Los valores obtenidos para los parámetros de ajuste, junto con el porcentaje de desviación (%D) se resumen en la Tabla 13. Se puede observar que ambos modelos interpretan eficazmente los datos experimentales ya que el %D siempre fue inferior al 10%. Sin embargo, se seleccionó el modelo de isoterma de Langmuir ya que mostró porcentajes de desviación más pequeños en comparación con el modelo de Freundlich. Por lo tanto, la Figura 19 incluye la predicción de la isoterma de Langmuir (líneas discontinuas) donde se observa una buena predicción de los datos.

Tabla 13. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción de MET sobre HCA_x.

Adsorbente	pH	Isoterma de Freundlich				Isoterma de Langmuir			
		K _F (mg/g)(L/mg=)1/n	1/n	% D	K _L (mg/L)	q _m (mg/g)	% D		
HCA ₁₃	7.0	26.773 ± 4.232	0.229 ± 0.027	8.038	0.026 ± 0.002	117.273 ± 2.177	3.601		
HCA ₁	7.0	17.395 ± 2.366	0.240 ± 0.020	5.752	0.021 ± 0.004	83.995 ± 3.240	6.183		
HCA ₁₁	7.0	13.960 ± 1.847	0.253 ± 0.020	5.736	0.016 ± 0.002	76.124 ± 2.016	4.058		
HCA ₉	7.0	6.593 ± 1.195	0.301 ± 0.020	4.573	0.009 ± 0.002	52.851 ± 3.567	7.558		
HCA ₈	7.0	6.058 ± 1.048	0.292 ± 0.020	3.952	0.009 ± 0.002	45.795 ± 2.905	7.224		
HCA ₁₃	2.0	0.114 ± 0.100	0.806 ± 0.133	21.982	0.0002 ± 0.0003	162.160 ± 219.870	27.896		
	3.0	9.056 ± 1.715	0.220 ± 0.030	5.901	0.014 ± 0.002	41.117 ± 1.461	4.543		
	7.0	26.773 ± 4.232	0.229 ± 0.027	8.038	0.026 ± 0.002	117.2733 ± 2.177	3.601		

5.5 Efecto del pH, la fuerza iónica y la comparación con otros adsorbentes

La carga superficial del adsorbente y la distribución de especies del adsorbato dependen notablemente del pH del medio. En combinación, ambos factores son responsables del establecimiento de interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas [146]. Para evaluar estos efectos, se obtuvieron isothermas de adsorción en el material HCA₁₃ a valores de pH de 2, 3 y 7. No se obtuvieron experimentos a pH más alto debido a la inestabilidad del material debido a su alto contenido de lignina. La Figura 21 muestra que la capacidad de adsorción siguió el orden: pH 2 < pH 3 << pH 7. Por ejemplo, a una concentración de equilibrio de 500 mg/L correspondía una masa adsorbida de MET de 14.56, 34.94 y 102.57 mg/g a valores de pH de 2, 3 y 7, respectivamente. Además, se observa que las isothermas a pH 3 y pH 7 mostraron nuevamente el tipo L de la clasificación de Giles, pero a pH 2 se obtuvo un comportamiento lineal. Estos resultados indican una afinidad muy débil entre la superficie adsorbente y el adsorbato a pH 2 que se atribuye a las interacciones repulsivas adsorbente-adsorbato de largo alcance, además, esta baja capacidad de adsorción a pH 2 se muestra en el espectro HCA₁₃ IR con MET adsorbido (Figura 18), en el que no hay cambios en las bandas en comparación con el espectro de pH 7, donde hay cambios visibles en las bandas del material adsorbente.

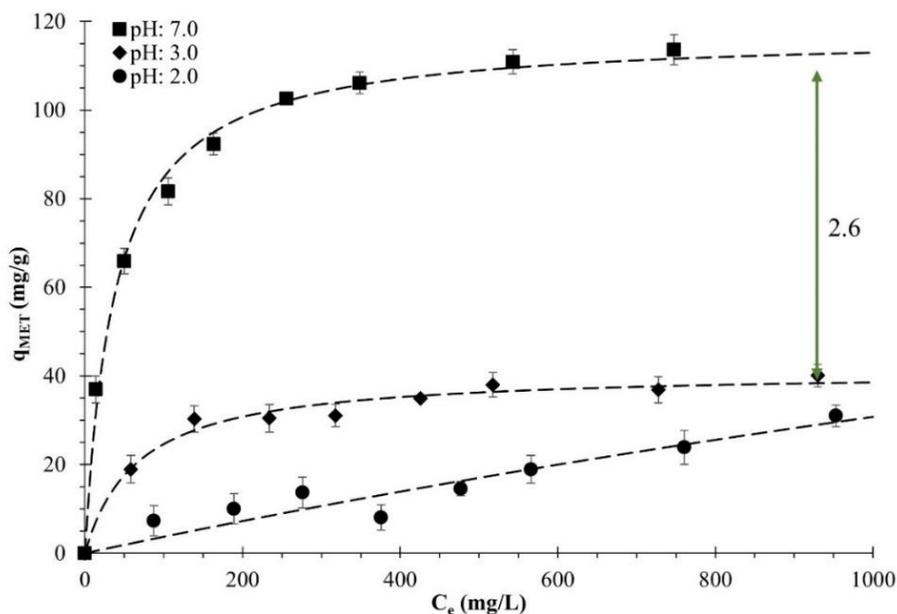


Figura 21. Isothermas de adsorción de MET sobre HCA₁₃, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de adsorbente de 2.5 g/L, y Temperatura de 25 °C. Las líneas discontinuas representan el modelo de Langmuir.

Por lo tanto, cuando el valor de pH está por debajo del pK_{a1} de la MET; existe principalmente (86.3%) como especie biprotonada mientras que la superficie de HCA₁₃ está cargada positivamente ($pH_{pzc} = 6.9$); por lo tanto, existen interacciones repulsivas que terminan promoviendo bajas capacidades de adsorción de MET (7.33-31.22 mg/g). Cuando el valor de pH se eleva a 3, el porcentaje de especies biprotonadas se reduce al 39 % disminuyendo las interacciones repulsivas electrostáticas y promoviendo un ligero aumento en la capacidad de adsorción de MET. Por último, con un pH igual a 7, la superficie del adsorbente es ligeramente negativa; por lo tanto, las interacciones repulsivas dejan de existir generando atractivas interacciones electrostáticas que contribuyen a la obtención de altas capacidades de adsorción MET.

Se estudió el efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de metformina para examinar la importancia de las interacciones electrostáticas en el proceso de adsorción. Se

ha reportado que la presencia de electrolitos en solución puede influir significativamente en la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente debido a efectos de apantallamiento y/o adsorción competitiva [147,148]. La Figura 22 muestra la capacidad de adsorción de MET a valores de pH de 2, 3 y 7 con concentraciones iónicas de 0.00, 0.01, 0.05 y 0.10 M. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de MET se reduce cuando aumenta la fuerza iónica de la solución, reduciendo esta capacidad de 92.32 a 40.25 mg/g en presencia de una fuerza iónica de 0.10 M. Con este resultado podemos corroborar que las interacciones electrostáticas influyen notablemente en la adsorción de metformina la muestra HCA₁₃, este fenómeno puede atribuirse a efectos competitivos entre los iones Na⁺ y la metformina, lo que termina dificultando la capacidad de adsorción MET [98].

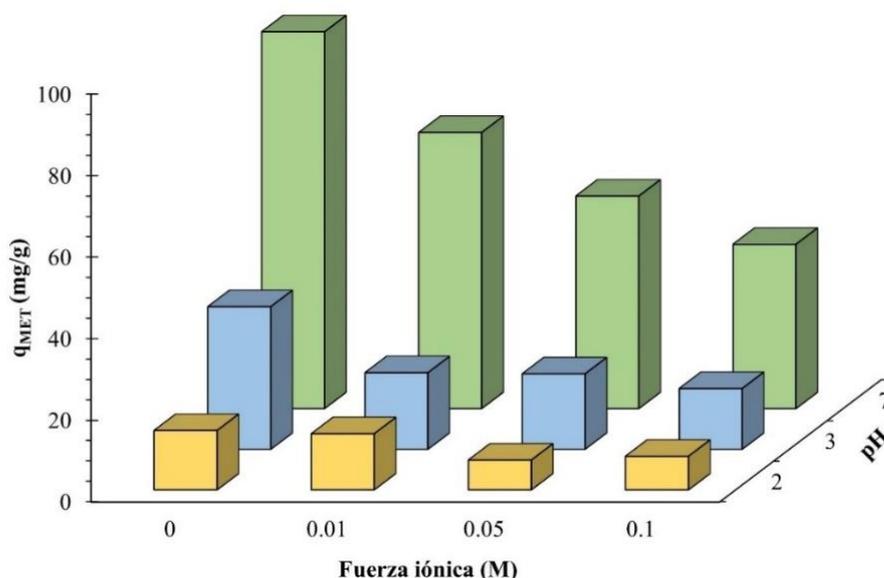


Figura 22. Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de MET sobre HCA₁₃ a pH de 2,3, y 7, 25 °C, y Co = 500 mg/L.

Finalmente, para evaluar la eficiencia del material HCA₁₃ para la adsorción de MET con respecto a otros materiales adsorbentes, se realizó un estudio comparativo utilizando adsorbentes comunes utilizados en la literatura: i) Filtrasorb de Calgon Carbon Corporation,

USA (carbón activado granular, F400) [149]; ii) Fija Fluor de APELSA, México (Biocarbón óseo de ganado) [150]; iii) ACN 211-15 de Kynol, Alemania (tela de carbón activado tipo fieltro) [151]; iv) Nanoarcilla de Halloysita (Sigma-Aldrich, número CAS: 1332-58-7); y v) Zeolita (Clinoptilolita) de IMD, México. La Figura 23 resume las isotermas de adsorción obtenidas con los diferentes adsorbentes junto con la isoterma del material HCA₁₃ obtenida en este trabajo. Se observa claramente que el material HCA₁₃ excede drásticamente las capacidades de adsorción de los materiales tradicionalmente utilizados para remover los contaminantes del agua. Además, F400 y ACN 211-15 son adsorbentes con áreas superficiales altas (686 y 1039 m²/g) que corroboran que las características texturales juegan un papel secundario durante la adsorción de MET del agua.

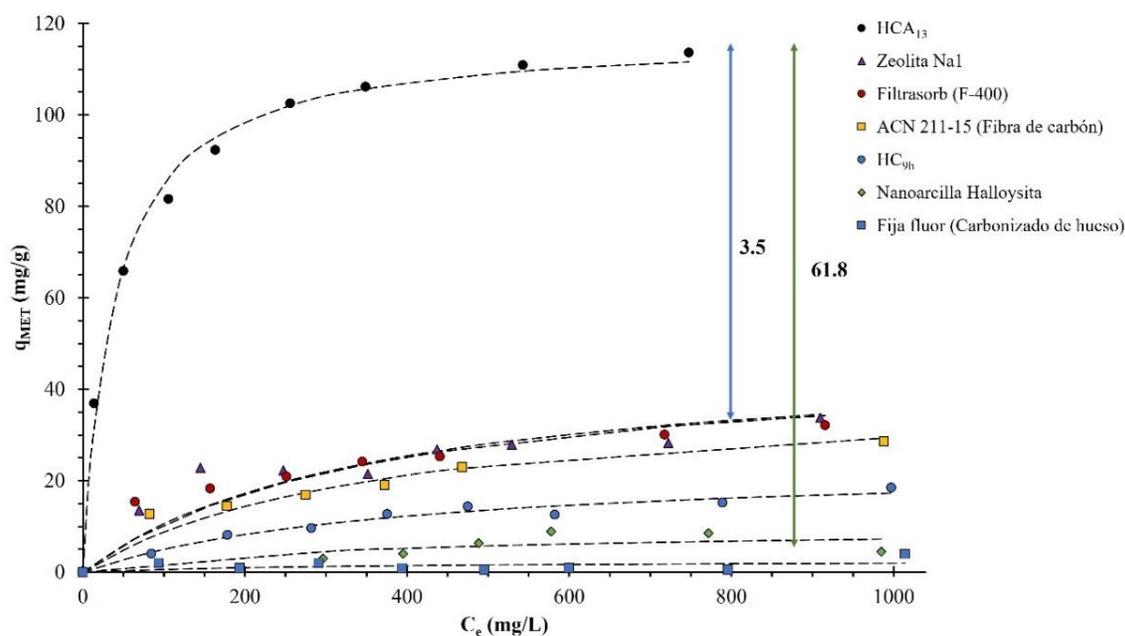


Figura 23. Isotermas de adsorción de diversos materiales adsorbentes de metformina, bajo las siguientes condiciones: 7 días de contacto, dosis de adsorbente de 2.5 g/L, temperatura de 25 °C y pH = 7.0

Además, la capacidad de adsorción MET de HCA₁₃ se comparó con la capacidad de adsorción reportada en la literatura para adsorbentes adicionales. La Tabla 14 resume los valores encontrados junto con las condiciones de operación. Sorprendentemente, la muestra de HCA₁₃ exhibió la mayor capacidad de adsorción de MET reportada en la literatura. Por lo tanto, el proceso de hidrocarbonización para materiales lignocelulósicos seguido de un tratamiento de activación química fría producido representa una alternativa competitiva, entre otros adsorbentes, para la remoción de MET de soluciones acuosas.

Tabla 14. Comparación entre la capacidad máxima de adsorción de MET de diversos materiales adsorbentes de la literatura y el presente trabajo.

Adsorbente	q _{MET} (mg/g)	T (°C)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH	Referencia
Biocarbón de hojas de alcachofa	36.5 ^a	-	0.5	-	[5]
Composito Silica-Alumina	46 ^a	25	1	9	[97]
Organoarcilla	14 ^a				
Oxido de grafeno	96.7 ^b	30	0.15		[98]
Nano-Adsorbente Fe-ZSM	15.1 ^a	25	0.5	8.3	[99]
Carbón activado de <i>Sterculia striata</i>	45.5 ^a	25	1	-	[100]
Polimeros impresos (MIPs)	80 ^b	25	1		[101]
Carbón activado de Sibipiruna	103.8 ^a	30	1	6	[54]
MOM-Fe ₃ O ₄	65.0 ^b	25	1	7	[102]
Compositos magnéticos de carbón: (M-PAC, M-GNP, M-MWCNT)	18.7 ^b		0.1		
	13.3 ^b	45	0.25	5.8	[103]
	26.1 ^b		0.1		
Biocarbón de Macroalga	14.5 ^a	25	0.03	7	[104]
Biocarbón de Microalga	16.5 ^a				
Hidrocarbón de huesos de <i>Byrsonima crassifolia</i>	113.6 ^a	25	2.5	7	Este trabajo
	117.0 ^b				

^aExperimental, ^bModelo de Langmuir

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En este trabajo, se implementó una metodología para sintetizar adsorbentes a base de biomasa utilizando un tratamiento hidrotermal seguido de una activación fría con altas capacidades de adsorción de MET. A partir del diseño de la superficie de respuesta, se demostró que la hidrocarbonización y el tiempo de activación son los principales factores que afectan la remoción de MET. Una variación de las condiciones de hidrocarbonización y activación permitió la generación de materiales con altas capacidades de adsorción MET que representan un aumento de 12.4 veces con respecto a la materia prima (BCS). Además, una comparación entre los adsorbentes utilizados en la literatura para la remoción de MET reveló que los materiales sintetizados en este trabajo mostraron las mayores capacidades de adsorción.

El análisis de las propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales mostró que el tratamiento hidrotermal afecta directamente a la estructura compositiva de la biomasa, provocando una degradación parcial o total de celulosa, hemicelulosa o lignina en función del tiempo de tratamiento. por otro lado, la activación química fría aumentó los grupos funcionales ácidos y básicos en la superficie de los materiales mejorando significativamente la capacidad de adsorción MET. Por lo tanto, se puede afirmar que para aumentar la capacidad de adsorción de MET, se requieren biomosas ricas en lignina junto con mayores cantidades de ácido y grupos funcionales básicos.

La adsorción de equilibrio MET evidenció que el pH afecta directamente a su remoción debido a la presencia de interacciones electrostáticas repulsivas entre la carga superficial del adsorbente y las respectivas especies catiónicas de la MET. Del mismo modo, el aumento de la fuerza iónica causa una reducción importante (~ 56.4%) de la capacidad de adsorción

MET, que puede asociarse a un efecto competitivo para los sitios de adsorción entre Na^+ y MET. Por último, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de MET para el adsorbente HCA_{13} (113.6 mg/g a $\text{pH} = 7$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$) que se sintetizó a 9 horas de hidrocarbonización, 90 minutos de tiempo de activación y concentración del agente activador de 1 M.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fortes M, Guigas B, Bertrand L, Pollak M, Viollet B. Metformin: From mechanisms of action to therapies. *Cell Metabolism* 2014;20. <https://doi.org/10.1016/j.cmet.2014.09.018>.
- [2] Mallik R, Chowdhury TA. Metformin in cancer. *Diabetes Research and Clinical Practice* 2018;143. <https://doi.org/10.1016/j.diabres.2018.05.023>.
- [3] Elizalde-Velázquez GA, Gómez-Oliván LM. Occurrence, toxic effects and removal of metformin in the aquatic environments in the world: Recent trends and perspectives. *Science of the Total Environment* 2020;702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134924>.
- [4] Gong L, Goswami S, Giacomini KM, Altman RB, Klein TE. Metformin pathways: Pharmacokinetics and pharmacodynamics. *Pharmacogenetics and Genomics* 2012;22. <https://doi.org/10.1097/FPC.0b013e3283559b22>.
- [5] Mahmoud ME, El-Ghanam AM, Saad SR, Mohamed RHA. Promoted removal of metformin hydrochloride anti-diabetic drug from water by fabricated and modified nanobiochar from artichoke leaves. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2020;18. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100336>.
- [6] de Jesus Gaffney V, Cardoso VV, Cardoso E, Teixeira AP, Martins J, Benoliel MJ, et al. Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research* 2017;24. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9012-7>.
- [7] Briones RM, Sarmah AK, Padhye LP. A global perspective on the use, occurrence, fate and effects of anti-diabetic drug metformin in natural and engineered ecosystems. *Environmental Pollution* 2016;219. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.040>.
- [8] Niemuth NJ, Klaper RD. Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere* 2015;135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>.
- [9] Lee JW, Shin YJ, Kim H, Kim H, Kim J, Min SA, et al. Metformin-induced endocrine disruption and oxidative stress of *Oryzias latipes* on two-generational condition. *Journal of Hazardous Materials* 2019;367. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.084>.
- [10] Valdez-Vazquez I, Acevedo-Benítez JA, Hernández-Santiago C. Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.034>.
- [11] Zvimba JN, Musvoto E v., Nhamo L, Mabhaudhi T, Nyambiya I, Chapungu L, et al. Energy pathway for transitioning to a circular economy within wastewater services. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2021;4. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100144>.
- [12] Babu R, Prieto Veramendi PM, Rene ER. Strategies for resource recovery from the organic fraction of municipal solid waste. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2021;3. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100098>.

- [13] Azzaz AA, Khiari B, Jellali S, Ghimbeu CM, Jeguirim M. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020;127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>.
- [14] Naeem MA, Imran M, Amjad M, Abbas G, Tahir M, Murtaza B, et al. Batch and column scale removal of cadmium from water using raw and acid activated wheat straw biochar. *Water (Switzerland)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/w11071438>.
- [15] Lucaci AR, Bulgariu D, Ahmad I, Lisa G, Mocanu AM, Bulgariu L. Potential use of biochar from various waste biomass as biosorbent in Co(II) removal processes. *Water (Switzerland)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/w11081565>.
- [16] Ischia G, Fiori L. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling. *Waste and Biomass Valorization* 2021;12. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01255-3>.
- [17] Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011;2. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>.
- [18] Khan TA, Saud AS, Jamari SS, Rahim MHA, Park JW, Kim HJ. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy* 2019;130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
- [19] Lucian M, Fiori L. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. *Energies (Basel)* 2017;10. <https://doi.org/10.3390/en10020211>.
- [20] Jais FM, Chee CY, Ismail Z, Ibrahim S. Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104829>.
- [21] Agredano-De la Garza CS, Balois-Morales R, Berumen-Varela G, León-Fernández AE, Bautista-Rosales PU, López-Guzmán GG, et al. Physicochemical characterization and dietary fiber of 15 Nance (*Byrsonima crassifolia* L.) fruits selections from Nayarit. *Scientia Horticulturae* 2021;289. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2021.110460>.
- [22] Garza C, Lopez G, Balois-Morales R, León-Fernández A, Bautista-Rosales P, Hermosillo YA, et al. Compuestos de interés funcional del nanche (*Byrsonima crassifolia* (L.) H.B.K.). *Acta Agrícola y Pecuaria* 2021;7. <https://doi.org/10.30973/aap/2021.7.0071013>.
- [23] Roque-Caballero A, Vela G, Pérez J, Escobar R, Ballinas J. Uso de nanche (*Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth) en gelatina artesanal para niños. *Etnobiología* 2012;10:50–5.
- [24] Bernal-Jácome LA, Olvera-Izaguirre L, García MG, Delgado-Delgado R, Rodríguez MÁE. Adsorption of lead (Ii) from aqueous solution using adsorbents obtained from nanche stone (*Byrsonima crassifolia*). *J Mex Chem Soc* 2020;64. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i4.1201>.
- [25] Espinosa-Rodríguez MÁ, Hidalgo-Millán A, Delgado-Delgado R, Olvera-Izaguirre L, Bernal-Jácome LA. Adsorption of cd(Ii) and pb(Ii) present in aqueous solution with nanche stone

- (*Byrsonima crassifolia*). Revista Colombiana de Química 2020;49. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.80633>.
- [26] Monroy-Figueroa J, Mendoza-Castillo DI, Bonilla-Petriciolet A, Pérez-Cruz MA. Chemical modification of *Byrsonima crassifolia* with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water. International Journal of Environmental Science and Technology 2015;12. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0685-x>.
- [27] Özbay N, Pütün AE, Uzun BB, Pütün E. Biocrude from biomass: Pyrolysis of cottonseed cake. Renewable Energy 2001;24. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(01\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(01)00048-9).
- [28] Persson H, Han T, Sandström L, Xia W, Evangelopoulos P, Yang W. Fractionation of liquid products from pyrolysis of lignocellulosic biomass by stepwise thermal treatment. Energy 2018;154. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.150>.
- [29] Vázquez GB, Leos AG, Rodríguez-Duran L v., Santos RT. Characterization of Lignocellulosic Biomass and Processing for Second-Generation Sugars Production. Lignocellulosic Biorefining Technologies, 2020. <https://doi.org/10.1002/9781119568858.ch3>.
- [30] Demirbaş A. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples. Energy Sources 2005;27. <https://doi.org/10.1080/00908310490450971>.
- [31] Diwan B, Mukhopadhyay D, Gupta P. Recent trends in biorefinery-based valorisation of lignocellulosic biomass. Biovalorisation of Wastes to Renewable Chemicals and Biofuels, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817951-2.00011-0>.
- [32] Sanchez-Silva JM, González-Estrada RR, Blancas-Benitez FJ, Fonseca-Cantabrana Á. Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas 2020;23. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261>.
- [33] Quesada HB, Baptista ATA, Cusioli LF, Seibert D, de Oliveira Bezerra C, Bergamasco R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. Chemosphere 2019;222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- [34] Ebringerová A. Structural diversity and application potential of hemicelluloses. Macromolecular Symposia, vol. 232, 2005. <https://doi.org/10.1002/masy.200551401>.
- [35] Vu HP, Nguyen LN, Vu MT, Johir MAH, McLaughlan R, Nghiem LD. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. Science of the Total Environment 2020;743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>.
- [36] Yip K, Tian F, Hayashi JI, Wu H. Effect of alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity and syngas compositions during steam gasification. Energy and Fuels, vol. 24, 2010. <https://doi.org/10.1021/ef900534n>.
- [37] Abdelhadi SO, Dosoretz CG, Rytwo G, Gerchman Y, Azaizeh H. Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. Bioresource Technology 2017;244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.013>.

- [38] Liu Z, Han G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel* 2015;158. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.032>.
- [39] Kambo HS, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>.
- [40] Bridgwater A v. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2012;38. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- [41] Zhang Z, Zhu Z, Shen B, Liu L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy* 2019;171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>.
- [42] Wilk M, Magdziarz A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*. *Energy* 2017;140. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.031>.
- [43] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2010;4. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>.
- [44] Zhang S, Zhu X, Zhou S, Shang H, Luo J, Tsang DCW. Hydrothermal carbonization for hydrochar production and its application. *Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00015-7>.
- [45] Sevilla M, Fuertes AB. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon N Y* 2009;47. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>.
- [46] Paksung N, Matsumura Y. Decomposition of Xylose in Sub- and Supercritical Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2015;54. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01623>.
- [47] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Li C, Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;90. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>.
- [48] Fang Z, Sato T, Smith RL, Inomata H, Arai K, Kozinski JA. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology* 2008;99. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.008>.
- [49] Islam MA, Ahmed MJ, Khanday WA, Asif M, Hameed BH. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management* 2017;203. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>.
- [50] Qian WC, Luo XP, Wang X, Guo M, Li B. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2018;157. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>.
- [51] Liu J, Yang X, Liu H, Cheng W, Bao Y. Modification of calcium-rich biochar by loading Si/Mn binary oxide after NaOH activation and its adsorption mechanisms for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020;601. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124960>.

- [52] Wu FC, Tseng RL. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2008;152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.109>.
- [53] Hayati B, Mahmoodi NM. Modification of activated carbon by the alkaline treatment to remove the dyes from wastewater: Mechanism, isotherm and kinetic. *Desalination and Water Treatment* 2012;47. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.696429>.
- [54] Spessato L, Duarte VA, Viero P, Zanella H, Fonseca JM, Arroyo PA, et al. Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. *Journal of Hazardous Materials* 2021;411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125166>.
- [55] Zhou N, Chen H, Feng Q, Yao D, Chen H, Wang H, et al. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. *Journal of Cleaner Production* 2017;165:221–30. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.07.111>.
- [56] Ramesh S, Sundararaju P, Banu KSP, Karthikeyan S, Doraiswamy U, Soundarapandian K. Hydrothermal carbonization of arecanut husk biomass: fuel properties and sorption of metals. *Environmental Science and Pollution Research* 2019;26:3751–61. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3888-8>.
- [57] Jian X, Zhuang X, Li B, Xu X, Wei Z, Song Y, et al. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation* 2018;10:27–35. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2018.01.004>.
- [58] An L, Si C, Bae JH, Jeong H, Kim YS. One-step silanization and amination of lignin and its adsorption of Congo red and Cu(II) ions in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020;159:222–30. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.05.072>.
- [59] Islam MA, Benhouria A, Asif M, Hameed BH. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;52:57–64. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.02.010>.
- [60] Wu J, Yang J, Feng P, Huang G, Xu C, Lin B. High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere* 2020;246:125734. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125734>.
- [61] Zhu X, Liu Y, Zhou C, Zhang S, Chen J. Novel and High-Performance Magnetic Carbon Composite Prepared from Waste Hydrochar for Dye Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014;2:969–77. <https://doi.org/10.1021/sc400547y>.
- [62] Delgado-Moreno L, Bazhari S, Gasco G, Méndez A, el Azzouzi M, Romero E. New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes. *Science of The Total Environment* 2021;752:141838. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141838>.

- [63] Han L, Ro KS, Sun K, Sun H, Wang Z, Libra JA, et al. New Evidence for High Sorption Capacity of Hydrochar for Hydrophobic Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology* 2016;50:13274–82. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02401>.
- [64] Fernandez ME, Ledesma B, Román S, Bonelli PR, Cukierman AL. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology* 2015;183:221–8. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.02.035>.
- [65] Hayoun B, Escudero-Curiel S, Bourouina M, Bourouina-Bacha S, Angeles Sanromán M, Pazos M. Preparation and characterization of high performance hydrochar for efficient adsorption of drugs mixture. *Journal of Molecular Liquids* 2022;353:118797. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.118797>.
- [66] de Lima HHC, Llop MEG, dos Santos Maniezzo R, Moisés MP, Janeiro V, Arroyo PA, et al. Enhanced removal of bisphenol A using pine-fruit shell-derived hydrochars: Adsorption mechanisms and reusability. *Journal of Hazardous Materials* 2021;416:126167. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126167>.
- [67] Qu J, Lin X, Liu Z, Liu Y, Wang Z, Liu S, et al. One-pot synthesis of Ca-based magnetic hydrochar derived from consecutive hydrothermal and pyrolysis processing of bamboo for high-performance scavenging of Pb(II) and tetracycline from water. *Bioresource Technology* 2022;343:126046. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126046>.
- [68] Zhang X, Zhang Y, Ngo HH, Guo W, Wen H, Zhang D, et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar. *Science of The Total Environment* 2020;716:137015. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137015>.
- [69] Ruthven DM. Principle of adsorption and Adsorption Process. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* 1984;19.
- [70] Lowell S, Shields JE. Powder Surface Area and Porosity. 1984. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5562-2>.
- [71] Leyva-Ramos R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones* 2007.
- [72] de Andrade JR, Oliveira MF, da Silva MGC, Vieira MGA. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2018;57. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>.
- [73] Babić BM, Milonjić SK, Polovina MJ, Kaludierović B v. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon N Y* 1999;37. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4).
- [74] Xiao W, Jiang X, Liu X, Zhou W, Garba ZN, Lawan I, et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *Journal of Cleaner Production* 2021;284. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>.

- [75] Bautista-Toledo MI, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Carrasco-Marín F, Sánchez-Polo M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon N Y* 2014;73. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.073>.
- [76] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon N Y* 1994;32. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- [77] Leyva Ramos R, Díaz Flores PE, Guerrero Coronado RM, Mendoza Barrón J, Aragón Piña A. Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. *Revista de La Sociedad Química de México* 2004;48:196–202.
- [78] Mojiri A, Zhou JL, Robinson B, Ohashi A, Ozaki N, Kindaichi T, et al. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* 2020;253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>.
- [79] Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Matsuura T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 2009;239. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [80] Asghar MA, Zhu Q, Sun S, Peng Y, Shuai Q. Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS. *Science of the Total Environment* 2018;635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.179>.
- [81] Chellappan DK, Yap WS, Bt Ahmad Suhaimi NA, Gupta G, Dua K. Current therapies and targets for type 2 diabetes mellitus. *Panminerva Medica* 2018;60. <https://doi.org/10.23736/S0031-0808.18.03455-9>.
- [82] Cho NH, Shaw JE, Karuranga S, Huang Y, da Rocha Fernandes JD, Ohlrogge AW, et al. IDF Diabetes Atlas: Global estimates of diabetes prevalence for 2017 and projections for 2045. *Diabetes Research and Clinical Practice* 2018;138. <https://doi.org/10.1016/j.diabres.2018.02.023>.
- [83] Tisler S, Zwiener C. Formation and occurrence of transformation products of metformin in wastewater and surface water. *Science of the Total Environment* 2018;628–629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.105>.
- [84] Markiewicz M, Jungnickel C, Stolte S, Białk-Bielińska A, Kumirska J, Mroziak W. Ultimate biodegradability and ecotoxicity of orally administered antidiabetic drugs. *Journal of Hazardous Materials* 2017;333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.030>.
- [85] Kosma CI, Lambropoulou DA, Albanis TA. Comprehensive study of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanylurea in Greek wastewaters. *Water Research* 2015;70. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.010>.
- [86] Eggen T, Lillo C. Antidiabetic II drug metformin in plants: Uptake and translocation to edible parts of cereals, oily seeds, beans, tomato, squash, carrots, and potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2012;60. <https://doi.org/10.1021/jf301267c>.
- [87] Lesser LE, Mora A, Moreau C, Mahlke J, Hernández-Antonio A, Ramírez AI, et al. Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated

- wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere* 2018;198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>.
- [88] Niemuth NJ, Jordan R, Crago J, Blanksma C, Johnson R, Klaper RD. Metformin exposure at environmentally relevant concentrations causes potential endocrine disruption in adult male fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2015;34. <https://doi.org/10.1002/etc.2793>.
- [89] Lee Doujet T. Uptake, organ distribution and physiological effects of an anti-diabetic II drug (metformin) in Atlantic salmon (*Salmo salar*). Norwegian University of Science and Technology, 2016.
- [90] Meador JP, Yeh A, Young G, Gallagher EP. Contaminants of emerging concern in a large temperate estuary. *Environmental Pollution* 2016;213. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.088>.
- [91] Melvin SD, Habener LJ, Leusch FDL, Carroll AR. ¹H NMR-based metabolomics reveals sub-lethal toxicity of a mixture of diabetic and lipid-regulating pharmaceuticals on amphibian larvae. *Aquatic Toxicology* 2017;184. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.01.012>.
- [92] García-García G, Reyes-Carrillo GI, Sarma SSS, Nandini S. Population level responses of rotifers (*Brachionus calyciflorus* and *Platyonus patulus*) to the anti-diabetic drug, metformin. *Journal of Environmental Biology* 2017;38. [https://doi.org/10.22438/jeb/38/6\(SI\)/06](https://doi.org/10.22438/jeb/38/6(SI)/06).
- [93] Koagouw W, Ciocan C. Impact of Metformin and Increased Temperature on Blue Mussels *Mytilus edulis* - Evidence for Synergism. *Journal of Shellfish Research* 2018;37. <https://doi.org/10.2983/035.037.0301>.
- [94] Jacob S, Köhler HR, Tisler S, Zwiener C, Triebkorn R. Impact of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanylurea on the health of the big ramshorn snail (*Planorbis corneus*). *Frontiers in Environmental Science* 2019;7. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00045>.
- [95] Godoy AA, Domingues I, Arsénia Nogueira AJ, Kummrow F. Ecotoxicological effects, water quality standards and risk assessment for the anti-diabetic metformin. *Environmental Pollution* 2018;243. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.031>.
- [96] Cummings BM, Needoba JA, Peterson TD. Effect of metformin exposure on growth and photosynthetic performance in the unicellular freshwater chlorophyte, *Chlorella vulgaris*. *PLoS ONE* 2018;13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0207041>.
- [97] Alnajjar M, Hethnawi A, Nafie G, Hassan A, Vitale G, Nassar NN. Silica-alumina composite as an effective adsorbent for the removal of metformin from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019;7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102994>.
- [98] Zhu S, Liu Y guo, Liu S bo, Zeng G ming, Jiang L hua, Tan X fei, et al. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere* 2017;179. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.071>.
- [99] Adel Niaei H, Rostamizadeh M. Adsorption of metformin from an aqueous solution by Fe-ZSM-5 nano-adsorbent: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2020;142. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.106003>.

- [100] Quesada HB, de Araújo TP, Cusioli LF, de Barros MASD, Gomes RG, Bergamasco R. Evaluation of novel activated carbons from chichá-do-cerrado (*Sterculia striata* St. Hil. et Naud) fruit shells on metformin adsorption and treatment of a synthetic mixture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104914>.
- [101] Kyzas GZ, Nanaki SG, Koltsakidou A, Papageorgiou M, Kechagia M, Bikiaris DN, et al. Effectively designed molecularly imprinted polymers for selective isolation of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanilurea from aqueous media. *Analytica Chimica Acta* 2015;866. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.045>.
- [102] Cusioli LF, Quesada HB, de Brito Portela Castro AL, Gomes RG, Bergamasco R. Development of a new low-cost adsorbent functionalized with iron nanoparticles for removal of metformin from contaminated water. *Chemosphere* 2020;247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125852>.
- [103] Çavuşoğlu FC, Bayazit ŞS, Secula MS, Cagnon B. Magnetic carbon composites as regenerable and fully recoverable adsorbents: Performance on the removal of antidiabetic agent metformin hydrochloride. *Chemical Engineering Research and Design* 2021;168. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.01.034>.
- [104] de Bhowmick G, Briones RM, Thiele-Bruhn S, Sen R, Sarmah AK. Adsorptive removal of metformin on specially designed algae-lignocellulosic biochar mix and techno-economic feasibility assessment. *Environmental Pollution* 2022;292. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118256>.
- [105] Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2008;143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>.
- [106] Kunth. *Byrsonima crassifolia*. *Nova Genera et Species Plantarum* 1822;5:138–40.
- [107] Medina-Torres R, Salazar-García S, Gómez-Aguilar JR. Fruit quality indices in eight nance [*Byrsonima crassifolia* (L.) H.B.K.] selections. *HortScience* 2004;39. <https://doi.org/10.21273/hortsci.39.5.1070>.
- [108] Avilés-Peraza G. Rico y popular: Importancia y usos tradicionales del nance (*Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth). *Herbario CICY* 2015;7:157–60.
- [109] Moreno-Martínez JL, Ruiz-Bello C, Villarreal-Fuentes JM, Jasso-García Y, Moreno-Ruiz M. VALOR AGREGADO DEL NANCHE (*Byrsonima crassifolia* (L.) H.B.K.). *Agro Productividad* 2016;9.
- [110] Medina-Torres R, Ortíz-Catón M, Valdivia-Bernal R. Propiedades Medicinales y otros usos del Nanche [*Byrsonima crassifolia* (L.) HBK]. *Nueva Época* 2012;4:16–22.
- [111] SIAP. *ierre de la producción Agrícola* 2019. Obtenido de <https://NubeSiapGobMx/Cierreagricola/> 2022.
- [112] Rezende CM, Fraga SRG. Chemical and aroma determination of the pulp and seeds of murici (*Byrsonima crassifolia* L.). *J Braz Chem Soc* 2003;14. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000300014>.

- [113] Yaashikaa PR, Kumar PS, Varjani S, Saravanan A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports* 2020;28. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.
- [114] Desai D, Wong B, Huang Y, Ye Q, Tang D, Guo H, et al. Surfactant-mediated dissolution of metformin hydrochloride tablets: Wetting effects versus ion pairs diffusivity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2014;103. <https://doi.org/10.1002/jps.23852>.
- [115] Chhetri HP, Thapa P, van Schepdael A. Simple HPLC-UV method for the quantification of metformin in human plasma with one step protein precipitation. *Saudi Pharmaceutical Journal* 2014;22. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2013.12.011>.
- [116] Nanjwade BK, Mhase SR, Manvi F v. Formulation of extended-release metformin hydrochloride matrix tablets. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 2011;10. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v10i4.2>.
- [117] Segovia-Sandoval SJ, Ocampo-Pérez R, Berber-Mendoza MS, Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Medellín-Castillo NA. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). *Journal of Water Process Engineering* 2018;25. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.007>.
- [118] Azeta O, Ayeni AO, Agboola O, Elehinafe FB. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. *Sci Afr* 2021;13. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00909>.
- [119] Sun K, Tang J, Gong Y, Zhang H. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environmental Science and Pollution Research* 2015;22. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4849-0>.
- [120] White JE, Catallo WJ, Legendre BL. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011;91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.
- [121] Sangaré D, Bostyn S, Moscota Santillán M, García-Alamilla P, Belandria V, Gökalp I. Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process. *Bioresource Technology* 2022;346. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126598>.
- [122] Mankar AR, Pandey A, Modak A, Pant KK. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology* 2021;334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>.
- [123] Hospodarova V, Singovszka E, Stevulova N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry* 2018;09. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>.
- [124] Parra-Marfíl A, Ocampo-Pérez R, Collins-Martínez VH, Flores-Vélez LM, Gonzalez-Garcia R, Medellín-Castillo NA, et al. Synthesis and characterization of hydrochar from industrial *Capsicum annum* seeds and its application for the adsorptive removal of methylene blue from water. *Environmental Research* 2020;184. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109334>.

- [125] Kumar M, Shukla SK, Upadhyay SN, Mishra PK. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using iso-conversional models. *Bioresource Technology* 2020;310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123393>.
- [126] Singh RK, Patil T, Sawarkar AN. Pyrolysis of garlic husk biomass: Physico-chemical characterization, thermodynamic and kinetic analyses. *Bioresource Technology Reports* 2020;12. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100558>.
- [127] Gajera B, Panwar NL. Pyrolysis and kinetic behaviour of black gram straw using thermogravimetric analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1662138>.
- [128] Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2011;59. <https://doi.org/10.1021/jf104206c>.
- [129] Román S, Valente Nabais JM, Ledesma B, González JF, Laginhas C, Titirici MM. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013;165. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.006>.
- [130] Cuesta A, Dhamelinourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Materials Chemistry* 1998;8. <https://doi.org/10.1039/a805841e>.
- [131] Donar YO, Çağlar E, Sinağ A. Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel* 2016;183. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.108>.
- [132] Barroso-Bogeat A, Alexandre-Franco M, Fernández-González C, Gómez-Serrano V. FT-ir analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon. *Energy and Fuels* 2014;28. <https://doi.org/10.1021/ef5004733>.
- [133] Przepiórski J, Skrodzewicz M, Morawski AW. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Applied Surface Science* 2004;225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.006>.
- [134] Liu HM, Xie XA, Li MF, Sun RC. Hydrothermal liquefaction of cypress: Effects of reaction conditions on 5-lump distribution and composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012;94. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.007>.
- [135] Shafeeyan MS, Daud WMAW, Houshmand A, Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010;89. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [136] Mihajlović M, Petrović J, Maletić S, Isakovski MK, Stojanović M, Lopičić Z, et al. Hydrothermal carbonization of *Miscanthus × giganteus*: Structural and fuel properties of hydrochars and organic profile with the ecotoxicological assessment of the liquid phase. *Energy Conversion and Management* 2018;159. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.003>.

- [137] Ryczkowski J, Pasieczna S, Figueiredo JL, Pereira MFR, Borowiecki T. Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD. *Journal De Physique. IV : JP*, vol. 117, 2004. <https://doi.org/10.1051/jp4:2004117009>.
- [138] Burg P, Cagniant D. Characterization of carbon surface chemistry. *Chemistry and Physics of Carbon* 2008;30. <https://doi.org/10.1201/9781420042993.ch3>.
- [139] Volpe M, Wüst D, Merzari F, Lucian M, Andreottola G, Kruse A, et al. One stage olive mill waste streams valorisation via hydrothermal carbonisation. *Waste Management* 2018;80. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.021>.
- [140] Cai J, Li B, Chen C, Wang J, Zhao M, Zhang K. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology* 2016;220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>.
- [141] Shen R, Lu J, Yao Z, Zhao L, Wu Y. The hydrochar activation and biocrude upgrading from hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2021;342. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125914>.
- [142] Chen X, Lin Q, He R, Zhao X, Li G. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology* 2017;241. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>.
- [143] Enaime G, Baçaoui A, Yaacoubi A, Wichern M, Lübken M. Hydrothermal carbonization of the filter bed remained after filtration of olive mill wastewater on olive stones for biofuel application. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2022;12. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00743-9>.
- [144] Sheela NR, Muthu S, Sampath Krishnan S. FTIR, FT raman and UV-visible spectroscopic analysis on metformin hydrochloride. *Asian Journal of Chemistry* 2010;22.
- [145] Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid And Interface Science* 1974;47. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [146] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon* 2000;27. <https://doi.org/10.1201/9781482270129-11>.
- [147] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons. *Carbon N Y* 2002;40. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00182-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00182-3).
- [148] Salazar-Rabago JJ, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Perez R, Cerino-Cordova FJ. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Sustainable Environment Research* 2017;27. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.009>.
- [149] Hernández-Padilla ES, Zárate-Guzmán AI, González-Ortega O, Padilla-Ortega E, Gómez-Durán A, Delgado-Sánchez P, et al. Elucidation of adsorption mechanisms and mass transfer controlling resistances during single and binary adsorption of caffeic and chlorogenic acids.

Environmental Science and Pollution Research 2022;29. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17737-3>.

- [150] Medellín-Castillo NA, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, Perez RO, Flores-Cano J v., Berber-Mendoza MS. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2014;20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>.
- [151] García-Hernández E, Aguilar-Madera CG, Herrera-Hernández EC, Ocampo-Pérez R, Bailón-García E, Cortés FB. Hydrodynamic effects on the overall adsorption rate of phenol on activated carbon cloth through the advection-diffusion model application. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2021;93. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.003>.