



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS BY CHEMICAL ACTIVATION OF
ARGAN SEED SHELL WASTE. APPLICATION FOR THE REMOVAL OF
PARACETAMOL AND AMOXICILLIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

SAFA BENJEDIM

Granada, XXXX 2022

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Safa Benjedim
ISBN: 978-84-1117-514-2
URI <https://hdl.handle.net/10481/77148>

Preparation of activated carbons by chemical activation of Argan seed shell waste. Application for the removal of Paracetamol and Amoxicillin from aqueous solutions

SAFA BENJEDIM

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

por la Universidad de Granada

Fdo.: Safa Benjedim

Licenciado en Química

Los Directores de la Tesis

Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín

Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica
Universidad de Granada

Prof. Dr. Agustín Francisco Pérez

Cadenas

Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica
Universidad de Granada

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Química por

SAFA BENJEDIM

Realizada bajo la dirección de los Catedráticos de Química Inorgánica Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín y Prof. Dr. Agustín Francisco Pérez Cadenas en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y juzgada por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE:

Profa. Dra. María de los Ángeles Ferro García

VOCALES:

Prof. Dr. Vicente Gómez Serrano

Prof. Dr. Miguel Ángel Álvarez Merino

Prof. Dr. Daouda Kouotou

SECRETARIA:

Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Este Trabajo de Investigación ha sido realizado gracias a la financiación recibida por parte de distintas entidades: Junta de Andalucía, grupo de investigación RNM-172 y el proyecto “Transformación de residuos agrícolas en productos de alto valor añadido. Electrodo para supercondensadores y electro-catalizadores para ORR” B-RNM-566-UGR20.



JUNTA DE ANDALUCIA

CONTENIDO

CONTENIDO.....	11
PREFACIO.....	16
CHAPTER I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES; Error! Marcador no definido.	
1. INTRODUCTION	25
1.1. Emerging contaminants in aquatic systems.....	25
1.2. Sources of emerging contaminants.....	26
1.2.1. Pharmaceutical industry	27
1.2.2. Personal care products.....	28
1.2.3. Pesticides	28
1.2.4. Human health	28
1.3. Adsorption for water treatment.....	30
1.3.1. Activated carbon for adsorption.....	31
1.3.2. Bioadsorption for water treatment.....	34
1.4. Photocatalysis for water treatment.....	37
1.4.1. Mechanism of TiO ₂ photocatalyst.....	39
1.4.2. Disadvantages of the TiO ₂ photocatalysis	45
1.4.3. Black TiO ₂	45
1.5. REFERENCES	56
2. OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS DOCTORAL	65
CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	69
CAPÍTULO III. Eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua mediante una biopelícula de E. coli soportada sobre carbones activados preparados a partir de residuos de argán: estudios de adsorción en régimen estático y dinámico.....	75

1. INTRODUCCIÓN.....	77
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	78
2.1. Preparación de Carbones Activados (ACs).....	78
2.2. Biopelícula soportada sobre carbones activados.....	79
2.3. Caracterización fisicoquímica de los carbones activados (AC)...	79
2.4. Estudios de Adsorción	80
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
3.1. Caracterización de los materiales	84
3.2. Estudios de adsorción en régimen estático.....	94
3.3. Estudios de adsorción en flujo continuo.....	103
4. CONCLUSIONES	106
5. REFERENCIAS	106
CAPÍTULO IV. Materiales compuestos carbón activado – nanopartículas de titanio coloreado (TiO ₂) con alta capacidad de adsorción en el visible y excelente foto-actividad para la degradación de fármacos emergentes en aguas residuales.....	
	115
1. RESUMEN.....	117
2. INTRODUCCIÓN.....	118
3. EXPERIMENTAL	122
3.1. Preparación de los catalizadores.....	122
3.2. Caracterización de los catalizadores	123
3.3. Pruebas foto-catalíticas	124
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	126
4.1. Caracterización textural y química de foto-catalizadores.....	126
4.2. Ensayos fotocatalíticos	145
5. CONCLUSIONES	154

6. REFERENCIAS	155
CAPÍTULO V. Synthesis of magnetic adsorbents based carbon highly efficient and stables for its use in the removal of Pb(ii) and cd(ii) in aqueous solution.....	167
1. ABSTRACT.....	169
2. INTRODUCTION	170
3. MATERIALS AND METHODS	171
3.1. Preparation of activated carbon impregnated with magnetite and cobalt ferrite: Magnetic adsorbents.....	171
3.2. Characterization of the materials	172
3.3. Adsorption studies	173
3.3.2. Adsorption isotherms	175
3.3.3. <i>Reuse of the materials in repeated cycles of adsorption</i>	176
3.4 Statistical analysis	176
4. RESULTS AND DISCUSSION.....	177
4.1. Characterization of the carbon materials	177
4.2. Adsorption studies	187
5. CONCLUSIONS.....	196
6. REFERENCES.....	196
7. Appendix 1	204
CHAPTER VI. CONCLUSIONES GENERALES	215

¡Error! Marcador no definido.

PREFACIO

Este trabajo se ha desarrollado en el Grupo de Investigación de Materiales de Carbón, RNM172, Laboratorio de Adsorción y Catálisis, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada. se enmarca dentro de los proyectos de investigación que se desarrollan en el grupo. Así, esta tesis ha sido financiada por FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades / Proyecto (B-RNM-566-UGR20).

En esta Tesis Doctoral, se han preparado varias series de materiales basados en carbono tales como carbones activados y materiales compuestos de carbón activado y óxidos metálicos con diferente composición y fase cristalina. Igualmente se ha estudiado la formación de un biofilm sobre la superficie del carbón activado y su influencia en las capacidades de adsorción de estos materiales. Todos estos materiales se han caracterizado exhaustivamente y se han relacionado sus propiedades con su potencial de adsorción y actividad fotocatalítica para la eliminación de compuestos farmacéuticos. Los resultados obtenidos en la eliminación de contaminantes muestran que los sistemas diseñados mejoran los obtenidos con sistemas comerciales utilizados como referencia.

Los materiales sintetizados se caracterizaron para conocer su morfología, química superficial y textura porosa, empleándose como adsorbentes, soportes para la creación de un biofilm de *Escherichia Coli* y como fotocatalizadores usados en la reacción de degradación de contaminantes emergentes.

El trabajo desarrollado durante la realización de esta Tesis Doctoral se ha organizado en diferentes Capítulos:

Capítulo I. Introducción y Objetivos.

Se presenta una introducción y revisión bibliográfica sobre los distintos materiales de carbón y su aplicación para los procesos de descontaminación ambiental, así como, un estudio de los parámetros que influyen o que son determinantes en estas aplicaciones como la presencia de diferentes grupos superficiales y de óxidos de metales. Por otra parte, se presenta una revisión bibliografía sobre los procesos de eliminación de contaminantes por diferentes métodos, bioadsorción, fotocatalisis y adsorción sobre compuestos magnéticos.

Por otra parte, se hace una revisión de los tipos de materiales usados para esta aplicación junto con las características de los materiales usados.

Capítulo II. Materiales y métodos experimentales

Se describen métodos de preparación, caracterización textural y química de los diferentes materiales preparados y también las técnicas usadas en los procesos de las aplicaciones.

Capítulo III. Eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua utilizando un biofilm de e-coli soportado en carbones activados preparados a partir de residuos de argán: estudios de adsorción en régimen estático y dinámico en lecho fijo.

Con el fin de mejorar las tasas de eliminación de paracetamol y amoxicilina presentes en el agua, se diseñaron carbones activados preparados a partir de residuos de argán como soporte de una biopelícula basada en *E. coli*. dando lugar a materiales microporosos con elevadas áreas superficiales, de forma que la fijación de la biopelícula pudiera realizarse de forma homogénea en la superficie interna y externa del material. Los estudios de adsorción sin la presencia del biofilm mostraron una cinética rápida con constantes de adsorción $k_{PCT} = 0,06$ y $k_{AMX} = 0,007 \text{ min}^{-1}$. Las isothermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir alcanzando una capacidad máxima de adsorción de $q_{PCT} = 502$ y $q_{AMX} = 319 \text{ mg g}^{-1}$. Por el contrario, los resultados obtenidos para los materiales que presentan la biopelícula mostraron una cinética lenta ($k_{PCT} = 0,007$ y $k_{AMX} = 0,003 \text{ min}^{-1}$) y un cambio notable en la forma de las isothermas de adsorción, ya que los datos experimentales están mejor representados por un modelo combinado Langmuir-Freundlich, en el que se observan tres etapas importantes (i) En una primera etapa, la adsorción se lleva a cabo en aquellos espacios disponibles tras el soporte del biofilm en la superficie de los CA. Una vez saturados estos espacios, se presenta una segunda etapa (ii) con un comportamiento exponencial típico de la isoterma de Freundlich, atribuido a la adsorción de los compuestos farmacéuticos en la biopelícula, Finalmente se observa una tercera etapa (iii) donde ya se aprecia el comportamiento asintótico típico de la saturación del adsorbente según el modelo de Langmuir ($q_{PCT} = 504$ y $q_{AMX} = 465 \text{ mg g}^{-1}$)

Capítulo IV. Nanopartículas de titania coloreada soportadas en carbón activado con alta absorción de radiación visible y excelente fotoactividad en la degradación de fármacos emergentes de aguas residuales.

Se sintetizaron nanopartículas de carbón activado/Ti_xO_y (CTi) mediante un método de hidrólisis controlada en condiciones suaves de temperatura (170-210 °C) y presión (8 bar). Estos nuevos materiales se presentan como fotocatalizadores activos con luz visible con alto rendimiento en la degradación de fármacos emergentes en aguas residuales, como la amoxicilina y el paracetamol. La presencia de Ti³⁺ en la red del TiO₂ fue corroborada por XPS y Raman. La eficacia de reducción del TiO₂ y, en consecuencia, la actividad fotocatalítica, está influenciada por la temperatura de tratamiento y la presencia de la matriz de carbono. El band-gap disminuye de 3,1 a 1,7 eV por la adición de carbono durante la síntesis de titania coloreada a 210 °C y de 3,0 a 1,7 eV por el aumento de la temperatura solvotérmica de 170 a 210 °C en la preparación de nanopartículas de titania coloreada soportadas en carbono activado. La presencia de carbono también mejora la transferencia de electrones desde las nanopartículas de titania al carbono (confirmado por XPS) minimizando la recombinación electrón-hueco. Todos estos factores mejoran el rendimiento fotocatalítico de los materiales sintetizados bajo irradiación visible proporcionando un método rentable para la degradación de contaminantes persistentes de las aguas residuales.

Capítulo V. Síntesis de adsorbentes magnéticos basados en carbón altamente eficaces y estables para su uso en la eliminación de pb(ii) y cd(ii) en solución acuosa

En este estudio se evaluaron dos rutas alternativas de síntesis de adsorbentes con propiedades magnéticas para la eliminación de Pb(II) y Cd(II) en solución acuosa. En primer lugar, se preparó carbón activado a partir de cáscaras de argán (C). Una parte se dopó con magnetita (Fe₃O₄+C) y la otra con ferrita de cobalto (CoFe₂O₄+C). Los estudios de caracterización mostraron que el C tiene una elevada área superficial (1635 m² g⁻¹) debido, fundamentalmente, al desarrollo de la microporosidad. En el caso del Fe₃O₄+C las partículas magnéticas son de tamaño nanométrico y penetran en el retículo poroso del material, saturando los microporos. Por el contrario, el CoFe₂O₄+C conserva la mesoporosidad

desarrollada porque la mayoría de las partículas de ferrita de cobalto se adhirieron a la superficie externa del material. La capacidad de adsorción para el Pb(II) fue de 389 mg g^{-1} ($1,88 \text{ mmol g}^{-1}$) y 249 mg g^{-1} ($1,20 \text{ mmol g}^{-1}$); mientras que para el Cd(II) fue de 269 mg g^{-1} ($2,39 \text{ mmol g}^{-1}$) y 264 mg g^{-1} ($2,35 \text{ mmol g}^{-1}$) para el $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{C}$ y el $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{C}$, respectivamente. El mecanismo de adsorción predominante es la interacción entre los grupos $-\text{FeOH}$ con los cationes de la solución, que son la principal razón por la que estas capacidades de adsorción se mantienen elevadas en repetidos ciclos de adsorción tras la regeneración con HNO_3 . Los resultados obtenidos mejoran notablemente a los recogidos en la bibliografía disponible, lo que convierte a estos nuevos materiales en una alternativa prometedora para los procesos de tratamiento de aguas residuales a gran escala utilizando reactores de lecho fijo.

Capítulo VI. Conclusiones generales

CHAPTER I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

1. INTRODUCTION

In this chapter, an introduction and an exhaustive bibliographic review about the different carbon materials and their applications in the elimination of contaminants will be made, on the other hand, an in-depth study of the most influential parameters in these applications such as the presence of bacteria, different surface groups and the presence of metal oxides deposited on the carbon materials will be described. On the other hand, a bibliographic review is presented about the removal by adsorption/bioadsorption or photodegradation of contaminants and the types of materials used for this application, as well as the characteristics of the materials used.

1.1. *Emerging contaminants in aquatic systems*

Rising standards of living and changing production and consumption in patterns are leading to the emergence of new substances. Among these substances, pharmaceuticals such as antibiotics, analgesics, and non-steroidal anti-inflammatory drugs are mainly used in hospitals and health clinics. These compounds are synthetic or natural molecules that are known to have a particular mode of action in human and animal bodies.

Advancement in medical technology has contributed to the development of various synthetic therapeutic compounds. With the enhancement in the detection and the sensitivity of analytical techniques (e.g., the advent of HPLC–MS), thousands of pharmaceuticals have been detected in the aquatic environments and their number continues to increase steadily [1].

Pharmaceuticals are continuously introduced into the environment and are prevalent at small concentrations [2]. The pollution produced by pharmaceutical products in surface and ground waters has been acknowledged by many countries as an environmental problem and has led to the establishment of a research field known as Pharmaceuticals in the Environment. The pharmaceutical industry uses

the designation Active Pharmaceutical Ingredients to describe products that are pharmacologically active, resistant to degradation, highly persistent in an aqueous medium, and potentially able to produce adverse events in water organisms and have a negative impact on humans health.

At present, different modification methods are used to screen efficient carbonous materials to treat emergent pharmaceutical compounds, such as antibiotics and endocrine disruptors [3]. A large number of preparation methods and adsorption behaviors and mechanisms of different modified carbonous materials for different ECs have been carried out [4]. Recent advances in nanotechnology have offered broad opportunities to develop next-generation water treatment processes. Compared with traditional materials in the forms of bulk or large particles, some nanomaterials have shown better potential in removing emerging contaminants in lab-scale studies, owing to their unique size-dependent properties. Many nanotechnology studies are centered on the adsorption, photocatalysis, membrane filtration, monitoring, disinfection, and microbial control in treating water and wastewater. Especially, adsorption and photocatalysis by nanomaterials have been extensively studied for potential applications. Adsorption is a widely recognized surface phenomenon that is also a method for equilibrium separation as well as an effective process for removal of contaminants from the wastewater [5][6]. Photocatalytic oxidation is an advanced oxidation process for removing trace contaminants, which can be a polishing step to treat emerging and recalcitrant organic compounds [7].

1.2. Sources of emerging contaminants

The major sources of emerging contaminants are the pharmaceutical industry, personal care products, fertilizer industry, pesticide, hormones, antibiotics, surfactants, artificial sweeteners, flame retardants, illegal drugs, antibacterial, per-fluorinated compounds, cleaning solvents, clothing adhesives, cushions of foam, ointments, sun protection, cosmetics, beauty care, meals and

drinks and packaged food.[1] The major sources of the emerging contaminants are given in Figure 1.[2]

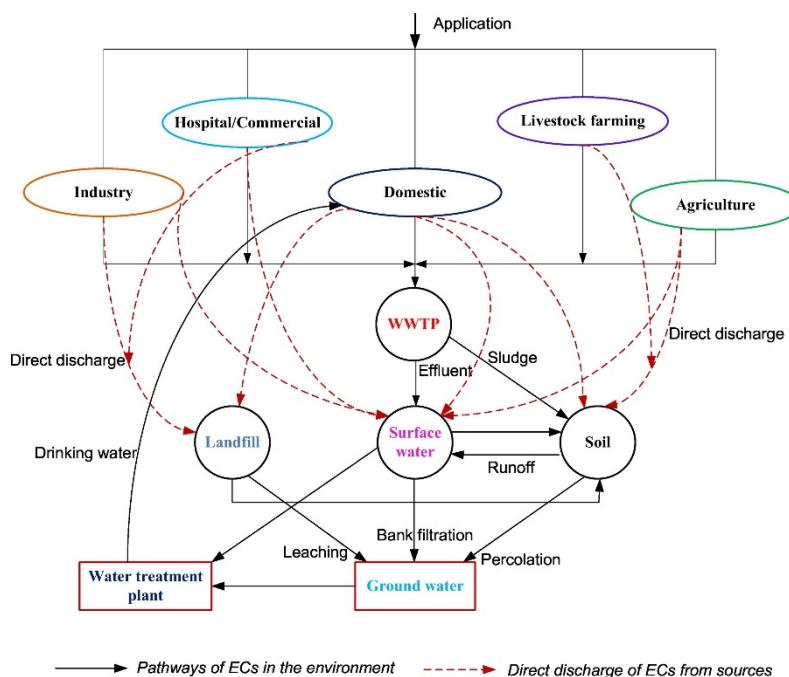


Figure 1: Major sources and pathways of ECs in the aquatic and subsurface environments. Reprinted with permission from [2].

1.2.1. Pharmaceutical industry

Therapeutic groups most commonly detected in water are (i) anti-inflammatories and analgesics (paracetamol, acetylsalicylic acid, ibuprofen, and diclofenac); (ii) antidepressants (benzodiazepine- pines); (iii) Antiepileptics (carbamazepine); (iv) lipid-lowering drugs (fibrates); (v) b-blockers (atenolol, propranolol, and metoprolol); (vi) antiulcer drugs and antihistamines (ranitidine and famotidine); (vii) antibiotics (tetracyclines, macrolides, β -lactams, penicillin, quinolones, sulfonamides, fluoroquinolones, chloramphenicol and imidazole derivatives); (viii) other substances (cocaine, barbiturates, methadone, amphetamines, opiates, heroin, and other narcotics) [10][11].

1.2.2. Personal care products

Personal care products are a variety of ordinary household chemicals that are utilized for health, beauty, and cleaning. Ornamental cosmetics, skin products, hair care products, cleaning products, and perfumes covered personal care products. Skincare and personal care items were utilized in massive quantities around the globe; as a consequence of their daily usage, these are discharged into the air in quite huge volumes constantly.[3] Most of these materials are bioactive and categorized by their capacity for retention and bioaccumulation, creating a danger to the environment and public health.[4]

The most possible emerging pollutants in personal care products have been listed: polydimethylsiloxane, nano titanium dioxide, butylated hydroxyanisole, UV filters, insect repellents, microplastics, butylated hydroxytoluene, disinfectants pollutants like triclosan and triclocarban, fragrances pollutants like galaxolide, tonalide, celestolide and phonolite, preservatives diethyl phthalate, nano zinc oxide, benzophenone, parabens, octinoxate methoxycinnamate, and butylparaben.[4][5]

1.2.3. Pesticides

Pesticides contain a wide variety of substances with specific physical and chemical properties which can be used in farming activities to restrict or inhibiting the spread of dangerous insects, weeds and microorganism such as fungi and bacteria. In general, pesticides are categorized into four classes: insecticides, fungicides, herbicides, and bactericides. Its transition to the marine ecosystems is achieved through runoff from its site of application and these pollutants may bioaccumulate in living things, vegetation or sediments depending on the substance solubility [6].

1.2.4. Human health

Humans are exposed to certain emerging organic pollutants, such as modern brominated flame retardants, phthalate replacements, organo phosphate

flame retardants, triclosan, bisphenol-A, synthetic muscels, perchlorate and polycyclic siloxanes may adversely affect the human health. Bisphenol A is illustrated the most used plasticizers. It contributes over many endocrine disorders in various systems. Bisphenol A generate the hormone impacts that boost the menace of breast cancer in humans and also perform as an antiandrogen causing feminizing adverse effects in males[7] . The harmful effects of Brominated flame retardants like such as pulmonary, impervious, neuroprotective, endocrine activity and cancer growth. Tetrabromodiphenyl ether can cause the endocrine disruption, hormone imbalance, damaged DNA and mitochondria; Pentabromodiphenyl ether and Hexabromodiphenyl ether can cause damage in neuro development and mitochondria; Decabromodiphenyl ether are carcinogenic in nature which can affect Thyroid function, brain formation, neuronal function, fertility, and overall growth. These are the significant health belongings of emerging contaminants and other effects depicted in Figure 2:

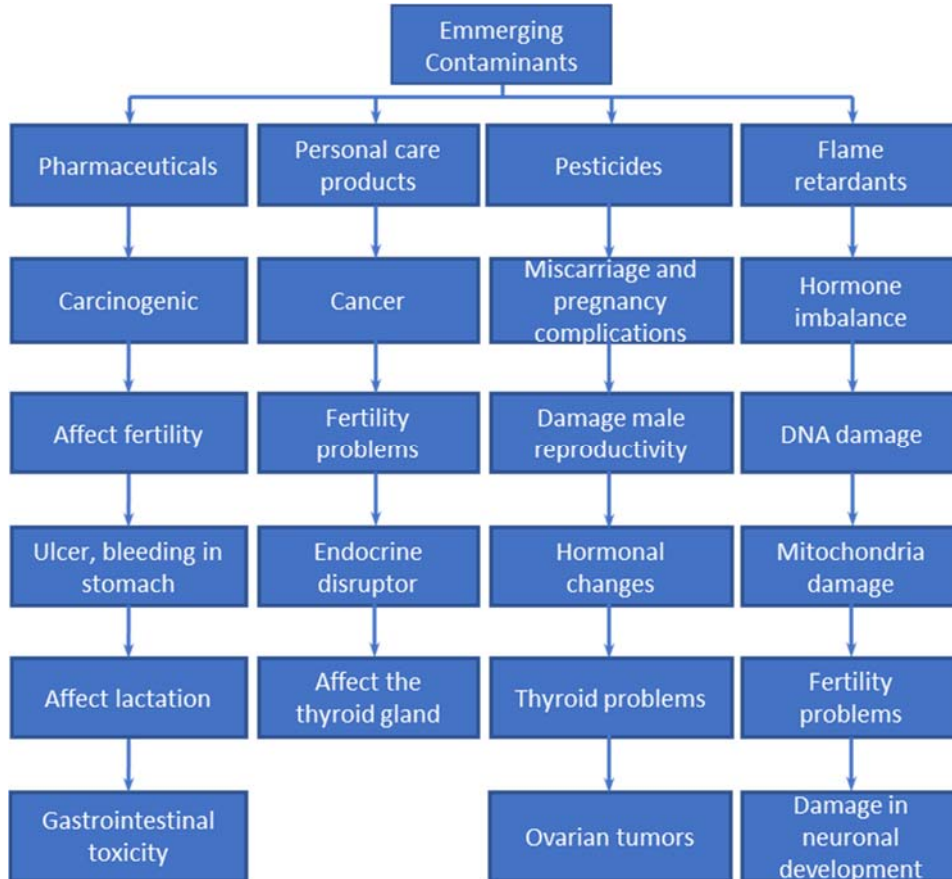


Figure 2: Effects of emerging contaminants on human.[7].

1.3. Adsorption for water treatment

Adsorption is the most common, cheapest, fastest, and the oldest method employed in water purification. It is a surface phenomenon based on a phase transfer process, it assists in transfer of substances from either the liquid or gaseous phase onto a solid surface. It is an exothermic process. In general, the adsorbate (pollutant) containing solution is shaken with the adsorbent, and the former adheres onto the surface of the adsorbent, via chemical or physicochemical interactions, under specific conditions, until equilibrium is established. Adsorption is further divided into two types, based on the interactions between the adsorbent and adsorbate: chemisorption and physisorption[8]. Adsorption is further divided into two types, based on the interactions between the adsorbent and adsorbate:

chemisorption and physisorption. Chemisorption is an irreversible process, and the driving factor is strong chemical interactions via the exchange of electrons between the adsorbate and the adsorbent surface. In contrast, physisorption is a reversible process, and the forces involved are weak intermolecular physical forces such as π - π interactions, dipole-dipole interactions, van der Waals forces, hydrogen bonding, etc., between the adsorbate and adsorbent. Batch process methods are often used for laboratory scale optimization of adsorption conditions, and small and medium sized water applications. They are favored by researchers due to their low-cost, simplicity (need only a mixing tank), and smooth operation. In contrast, continuous process methods are principally exploited in large-sized/industrial applications. They are expensive processes as they require more equipment. Continuous process methods allow contact of an almost constant concentration of adsorbate with adsorbent, longer residence times, and better mass and heat transfer behavior. Several factors, including the surface area of the adsorbent, temperature, pH, interactions between adsorbate and adsorbent, contact time, adsorbent dosage, etc., significantly influence the adsorption efficiency and contribute to the removal of hazardous substances from effluent help to provide new directions in this active research area[9].

1.3.1. Activated carbon for adsorption

Activated carbon (AC) is the most largely used material because of its sizeable porosity and specific surface area[10]. These features make AC highly adsorptive and effective in removing a range of contaminants. Using AC for removal of emergent pollutants shows greater than 90% removal for a wide variety of compounds and confirms that it will selectively remove some ECs in water. Figure 3 shows an example of the different removal efficiencies for a group of Emerging Contaminants (Lincomycin, levofloxacin, diclofenac, ibuprofen, trimethoprim, ciprofloxacin, erythromycin, carbamazepine, caffeine, primidone and N, N-diethyl-m-toluamide (DEET)) using granular activated carbon in an advanced wastewater reclamation plant. Figure 3 displays the removal efficiency of different ECs by AC.[11]

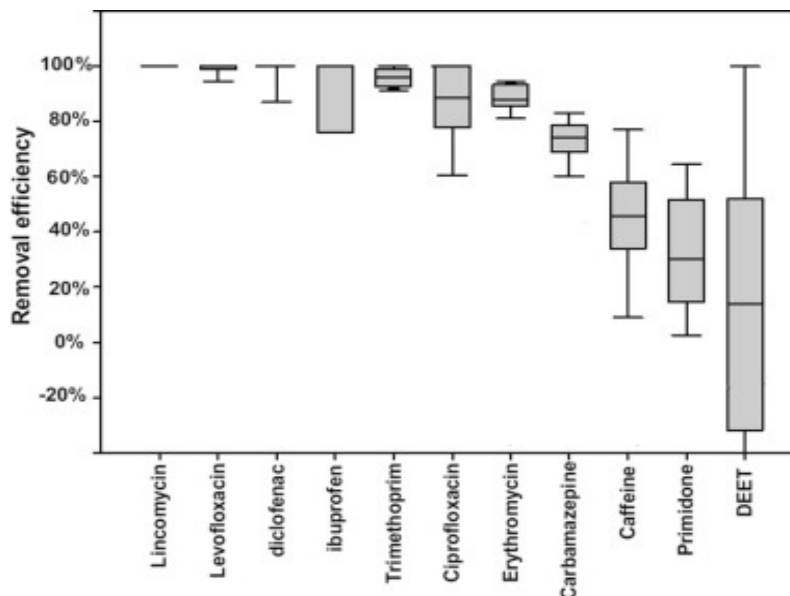


Figure 3: Removal efficiency of different ECs by AC[19].

Understanding the mechanism of the adsorption process is an important and challenging step, which can directly suggest improvements in adsorption feasibility through advances in adsorbent design, adsorption/desorption conditions. Improved feasibility motivates further improvement in economic sustainability, reaction environment, regeneration, recyclability of the adsorbent, and overall practicality of the adsorption process. Therefore, determination and study of the adsorption mechanism are essential. Adsorption is an exothermic process, and the mechanisms can be broadly divided into three categories, i.e. physisorption, chemisorption, and ion exchange.

Adsorption by means of efficient and low-cost adsorbents has demonstrated to be among the most appropriate for the regulation of pharmaceuticals discharge, which are expected to arise in the near future. Modified carbon adsorbents for the removal of pharmaceuticals from water has recently emerged with the aim of broadening the functional perspectives of these materials. Among all, there has been a great interest in the intercalation of activated carbon (AC), with ferromagnetic metal oxides. The carbon matrix offers a large surface

area and can act as a stable support to anchorage the magnetic nanoparticles in its porous framework. [20] [21].

On the other hand, the magnetic metal oxides provide magnetic maneuverability and facilitate controlled navigation of the composite during its application [22]. The magnetization of AC is a suitable solution to overcome one of the major drawbacks of the powdered carbon absorbents, their difficult recovery and separation from the treated water after use. [23]

The synthesis methods adopted to produce MCM are fundamental for the successful magnetization of the materials, several metallic precursors can be used, such as iron (Fe), nickel (Ni) and cobalt (Co) based compounds. Due to the relatively low-cost, great availability and the capacity to introduce magnetic properties, iron-based compounds are commonly used, in particular iron salts. Magnetite, the most magnetic of both, is a crystalline oxide with cubic structure of inverse spinel type composed of a mixture of ferric (FeIII) and ferrous (FeII) iron, while maghemite (considered a fully oxidized form of magnetite), with identical structure, is mainly composed of FeIII[12]. Typically, the following synthesis routes can be used to produce MCM[13] [14], [15][14].

- Co-precipitation
- Oxidative hydrolysis of ferrous salts
- Thermochemical methods: pyrolysis and calcination
- Mechanical milling
- Preparation of composite MCM

The co-precipitation of metal oxides is the conventional method used to produce magnetic particles due to its simplicity, productivity and cost. Magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are the most commonly produced nanoparticles. The reaction begins with the precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$, with very fast rates, followed by the transformation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to FeOOH at slower reaction

rates. Finally, a solid state reaction takes place between FeOOH and $\text{Fe}(\text{OH})_2$, due to the low water activity of the solution, resulting in the formation of Fe_3O_4 [16]. In the presence of oxygen and depending on pH (e.g. pH 7), magnetite can be oxidized to its isomorphic form, i.e. maghemite. [17]

Several parameters play an important role in the size of the Fe_3O_4 nanoparticles obtained, namely: the concentration of FeII and FeIII salts, the concentration of OH^- (the alkaline conditions), the water activity in the solution [16] and the temperature. The successful production of MCM by the co-precipitation method depends on the selection of the above-mentioned experimental parameters.

The magnetization of carbonaceous precursors by co-precipitation can be achieved using two different experimental approaches: in-situ or ex-situ. The in-situ method relies on the simultaneous formation of Fe_3O_4 nanoparticles and their impregnation in the framework of carbon-based materials at a certain pH (between 11 and 12), temperature (below 100 °C) and under shaking conditions [16][13][8]. In the ex-situ method, the magnetic oxide nanoparticles are first synthesized by the co-precipitation method (or purchased) and afterwards are dispersed in a solution containing the carbon-based material, under controlled pH and temperature.[18]. Based on the work of it is essential to decrease the point of zero charge (pHpzc) of the carbon precursor to ca. 2 (attained by treating the AC with concentrated nitric acid), in order to promote its attraction to the magnetite nanoparticles, which pHpzc is around 6. This will guarantee the attraction between the opposite charges of AC and magnetite in the ex-situ method.

1.3.2. Bioadsorption for water treatment

In recent years, biosorption has emerged as a viable option for developing an eco-friendly wastewater treatment through metabolically induced or physicochemical pathways of uptake [19]. Biosorption is the ability of biological materials to accumulate ions, atoms or molecules from wastewater or aqueous solutions through physicochemical pathways of uptake [19] It is the property of

certain biomaterials to bind and concentrate selected ions or other molecules from aqueous solutions.

The biosorption process involves a solid phase (sorbent or bio sorbent; adsorbent; biological material) and a liquid phase (solvent, normally water) containing a dissolved species (sorbate; adsorbate) to be sorbed (adsorbed; biosorbed). The adsorbent has high affinity for the adsorbate, thereby attracting it through a series of mechanisms. The process continues till equilibrium is reached and established between the amount of adsorbent-bound adsorbate and its proportion remaining in solution. The degree of affinity that the adsorbent has for the adsorbate determines the amount of adsorbate that will be removed [20].

The presence of microorganisms has a major influence on the effectiveness of activated carbon in water treatment because they can be adsorbed on the carbon and form bacteria colonies on its surface (biological activated carbon) [21].

The establishment of these micro-organisms in biologically activated carbon (BAC) beds during water treatment can have some beneficial effects. The life of the carbon beds is prolonged because the micro-organisms can convert biodegradable organic matter into biomass, carbon dioxide, and residual products, thus preventing saturation of the carbon [22]. The biofilm that forms on the carbon when the micro-organisms are adsorbed produces changes in the porous texture of the carbon and in its surface charge, which in some cases can affect the adsorption of different contaminants on the carbon bed [23]. Since the average dimensions of individual bacterium microorganisms generally fall in the range $\sim 0.3\text{--}30\ \mu\text{m}$ [21], [22], their adsorption on carbons could only effect direct changes on the largest macropores, and indirect changes through the blockage of entrances to smaller pores.

In a previous study, it was noted that the adsorption of *Escherichia coli* (*E. coli*) on activated carbons modified their surfaces, basically by blocking a certain amount of their porosity and increasing their negative surface charge density.

These changes in the surface of the carbon must play an important role in the bioadsorption of contaminants, in general, and of heavy metals, in particular.

The establishment of these micro-organisms in biologically activated carbon (BAC) beds during water treatment can have some beneficial effects. The life of the carbon beds is prolonged because the micro-organisms can convert biodegradable organic matter into biomass, carbon dioxide, and residual products, thus preventing saturation of the carbon. [24]

The formation of bacteria colonies on the activated carbon, depend on : (1) the adsorptive properties of carbon, which produce an increase in the concentration of nutrients and oxygen as well as the removal of disinfectant compounds; (2) the porous structure of the carbon particles, which provides the bacteria with a protective environment; and (3) the presence of a large variety of functional groups on the surface of the carbon, which enhances the adhesion of the micro-organisms.[24][25][26]

Furthermore, the biofilm formed on the activated carbon can change the surface charge density of the activated carbon, mainly increasing its negative value, which could enhance its adsorption capacity against some positively charged pollutant species, such as most of the emergent pollutants.

The rate and extent of biofilm formation depends on many factors including water quality (particularly the concentration of growth-promoting substrates), type of GAC, hydraulic conditions, temperature, backwashing regime, among others.

The effects of these factors on biofilm growth have not been extensively researched and are still not well known. Most past studies have, moreover, been limited to bench-scale experiments run under tightly controlled conditions.[27]

The surface charge density of the carbon is changing when the bacteria were adsorbed. This can be explained considering that *E. coli* is a Gram- negative bacterium with a pH value of around 3 PZC. According to these data, when the *E. coli* is adsorbed on the activated carbon, the pH range of the solution media for

which the carbon has a negative charge increases. This is accompanied by an increase in the negative surface charge density of the carbon that augments its capacity to adsorb positively charged species, such. Due to an increase in adsorbent–adsorbate electrostatic attractions. On the other hand, the blocking of porosity caused by the bacteria must negatively influence the adsorption of any species on the carbon.

1.4. Photocatalysis for water treatment

The scarcity environmental pollution and destructionists is a major problem faced by the world today. It is estimated that 1.2 billion people do not have clean water to drink and 2.6 billion people do not have water for their basic sanitation necessities.[28]

The majority of the population facing pure water scarcity live in Asia and Africa. Conventional water treatment methods like coagulation, sedimentation, filtration, disinfection, decontamination and desalination are chemically and operationally intensive. They require large systems, infrastructure and engineering expertise, which make them time consuming, costly and ineffective when immediate demand arise. In this scenario nanotechnology is found to be promising. Photocatalysis deals with matter at the nanometer scale to create novel structures, devices and systems. The nanoscale level particles have different chemical, physical, biological, optical, magnetic and electrical properties while compared to macro-particles. Photocatalysis showed greater potential as an ideal photocatalyst for different environmental applications because of its chemical stability, nontoxicity, and high reactivity. In particular, photocatalysts have been employed for significant applications such as purification of polluted water and air, self-cleaning glasses, tiles, and tents coated with TiO₂ materials.[29][30]

Photocatalysis has grabbed great attention of researchers across the globe in tackling energy and environmental problems through photocatalytic air and water treatment, hydrogen production by water splitting, organic synthesis etc. In recent years, photocatalysis has also been actively used in environmental applications,

since the semiconductor can be photoexcited to form electron-donor sites (reducing sites) and electron-acceptor sites (oxidizing sites). Photocatalytic destruction of organic contaminants like pharmaceutical compounds has several important advantages rendering it an attractive process for the treatment of aqueous and gaseous wastes[29]. First, the reaction is nonspecific capable of degrading / destroying wide variety of organic molecules. This advantage is not available in biological processes in which organic degradation are dependent upon compound-specific enzymes. Second, photocatalytic reaction is immune to organic toxicity. Therefore, the process can be used to treat high strength wastes without any concern of process inhibition or upset. Third, the rate of photocatalytic oxidation is very fast; thereby, a high throughput is possible even for high strength wastes. Fourth, the reaction is so powerful that organic molecules are often destroyed completely, or mineralized, leaving no intermediates beside without forming polycyclic products. Fifth, the agent of treatment (UV and catalyst) can be removed easily leaving no residues in the effluent. Finally, highly active catalyst adaptable to specially designed reactor system.

Titanium dioxide (TiO_2) has been proved to be leading semiconductor photocatalyst for the degradation of pollutants, the photocatalytic splitting of water into hydrogen and oxygen under ultraviolet (UV) irradiation on TiO_2 electrodes was discovered by Fujishima and Honda in 1972. TiO_2 is the most UV active photocatalyst, followed by ZnO , since TiO_2 is highly stable chemically, and highly oxidizing. Other metal oxides, such as ZrO_2 , SnO_2 , WO_2 , and MoO_2 are much less active and do not have the same application prospects as TiO_2 . However, it suffers from low photocatalytic activity under visible light activation because of its intrinsic wide band gap. Various strategies have been developed to enhance TiO_2 efficiency in the visible light region. Among them TiO_2 modification with carbonaceous nanomaterials is very effective route for excellent photocatalytic activity. The advantages of using TiO_2 photocatalysts in drinking water include [31][32].

- a) Readily available and relatively inexpensive.

- b) Highly stable in a broad range of pH and no addition of other chemicals.
- c) Requirement of mild reaction conditions, non-toxic and resistance to the corrosion.
- d) Little or no inhibitory effects by common water ions.
- e) Strong oxidative and reductive potentials at the TiO₂ surface may lead to simultaneous oxidation and reduction of organic species.
- f) Lower disinfectant dosages compared to traditional water treatment methods, which require massive usage of chemicals like chlorine.
- g) Trace organics such as pesticides, hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, and taste and odor compounds may be mineralized.
- h) Pathogenic bacteria can be removed by photocatalytic reactions.
- i) Solar activation of the catalyst may be possible, (there is a small UV portion in solar energy, which can be utilized to trigger photocatalytic reactions).
- j) The TiO₂ photocatalytic process is characterized by high reaction rates and short treatment

1.4.1. Mechanism of TiO₂ photocatalyst

a) Dark Processes in TiO₂

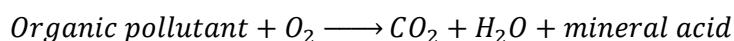
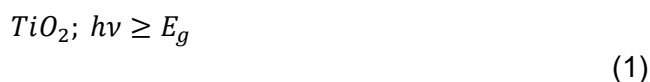
Before discussing the mechanism of photocatalysis occurring in TiO₂ under illumination, first of all, it is necessary to understand the situation before exposure to UV light. At any interface, the electronic structure of the semiconductor will experience considerable interference due to charge transfer processes that give rise, for example, to band bending phenomena. Even for a clean surface, i.e. of a crystalline semiconductor under vacuum, surface states are formed that drastically alter the electronic structure. In general, two types of surface states are distinguished, ionic states (Tamm states) and covalent surface states (Shockley

states). The first type is mostly found in semiconductors with strong ionic interactions, such as CdS or ZnS. In these materials, the heteronuclear splitting of the bonds, that is, the formation of strongly polarized bonds, leads to the formation of such surface states, which are located close to the band edges, and thus no band bending appears. The Shockley states are mainly distributed at the surfaces of covalently bound semiconductors, such as Ge and Si, and can be described as dangling bonds. These surface states introduce additional energy levels in the middle of the bandgap. To achieve electronic equilibrium between the surface and the bulk, a positively charged space charged layer is formed just beneath the surface of an n-type semiconductor because some of the mi bandgap electrons are transferred to its surface states. Accordingly, the energy distance between the Fermi level and the conduction band increases at the surface, leading to a corresponding band bending.[33]

b) Photocatalytic mechanism occurring in TiO₂ under illumination

b.1. Electron hole generation

When a photocatalyst such as TiO₂ is irradiated with light of sufficient energy equal to or larger than photocatalyst band gap ($h\nu \geq E_g$), an electron is excited from valence band (VB) to conduction band (CB), leaving an electron vacancy (“hole”) in VB. The holes generated are very oxidative, so they can directly attack and oxidize substrate molecules, or can oxidize hydroxyl groups into hydroxyl radical; the electron-hole pair generated is able to participate in chemical reactions with the adsorbed molecules. The photocatalytic decomposition reaction can be summarized in Equation 1. A schematic overview of the photocatalytic mechanism is depicted in Figure 4 [34]



The key of photocatalysis is the electron-hole pair. According to Mills, in order to photo reduce a chemical species, the CB of the semiconductor must be more

negative than the reduction potential of the chemical species; to photo-oxidize a chemical species, the potential of VB of the semiconductor must be more positive than the oxidation potential of the chemical species[35]. The VB hole is an excellent oxidant (+1.0 to +3.5 V versus the normal hydrogen electrode (NHE) depending on pH and the oxide) compared to the smaller reducing capability of the CB electron (+0.5 to -1.5 V vs. NHE).

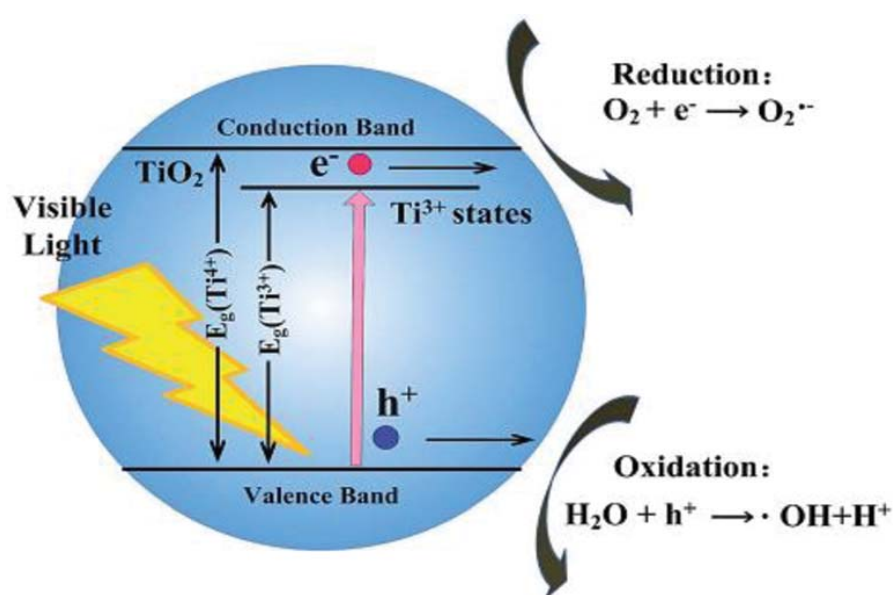


Figure 4: Schematic representation of photocatalytic reaction over a semiconductor nanoparticle [34].

Wide bandgap metal oxides have been extensively analyzed for water splitting due to their good stability, non-toxicity, low cost and catalytic activity. Figure 5 demonstrating the band gap energy of different oxide materials and relative energies with respect in terms of vacuum level and normal hydrogen electrode level in electrolyte of pH = 2[36]. TiO₂ has high bandgap (3.2 eV). In addition, TiO₂ is an earth abundant metal, non-toxic and non-expensive. Several photoelectrochemical studies have demonstrated that TiO₂ could be used as photoanode for water oxidation. However, the efficiency of these TiO₂ electrodes is still low. One of the most important factors that are limiting the efficiency is the fast electron-hole recombination. With a better charge-carrier collection, the

probability that the electron and hole could be used for water splitting before they recombine is high.

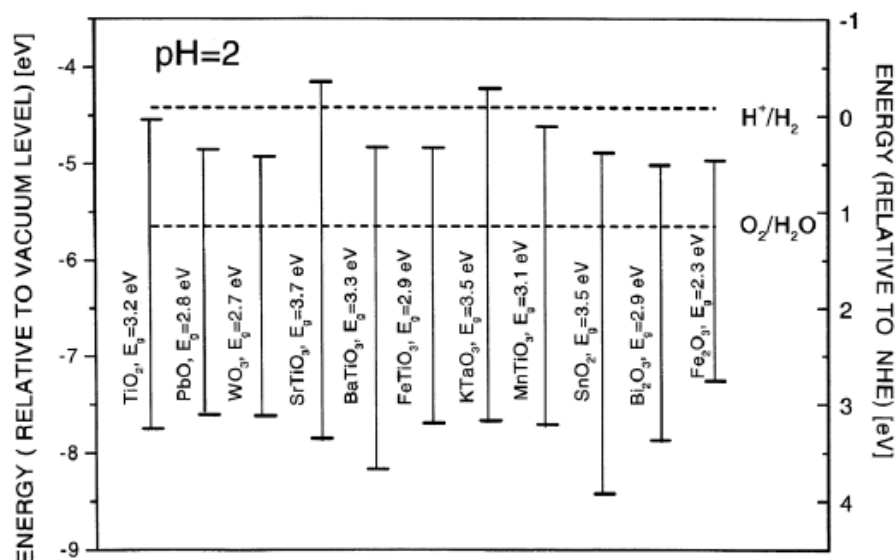
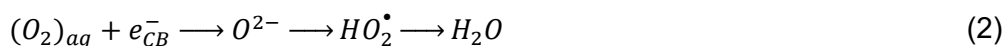


Figure 5: Diagram showing band gap energy of different oxide materials and relative energies with respect in terms of vacuum level and normal hydrogen electrode level in electrolyte of pH = 2.5. [36]

Many studies have been performed to establish the nature of the trapping sites for photogenerated holes in titanium dioxide[37]. It is assumed that holes can be trapped either at a bridging O_2^- or they can be transferred to surface-bound OH^- anions resulting in the formation $O^{\bullet-}$ or/and OH^{\bullet} centers, respectively. The formation of OH^{\bullet} radicals during the photocatalytic process cannot be completely excluded, because OH^{\bullet} radical species can be formed either through the electroreduction of dissolved oxygen by photogenerated electrons via reactions 1–5 or/and in acidic solution via the trapping of the holes by lattice bound O_5^{2-} :

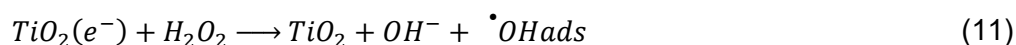




According to the results discussed above, the trapped holes are considered to be localized at certain surface sites. Some studies even predict that the OH_S^\bullet radicals exhibit different transient absorption features as compared to $O_S^{\bullet-}$, with the former absorbing primarily light in the ultraviolet range, while the latter absorb photons in the visible range.

b.2. Electron transferring from CB

Most reducible species are not as efficient as adsorbed oxygen at trapping the photogenerated electrons. Electron scavengers can be molecular oxygen, O_2 , or hydrogen peroxide, H_2O_2 , and ozone O_3 trap a photogenerated electrons e^{-cb} to produce more hydroxyl radicals OH^\bullet . The electron from the excited dye molecule is injected into the CB of the TiO_2 and the cation radical formed at the surface quickly undergoes degradation to yield stable products as shown in equation. Oxygen adsorbed on the surface of TiO_2 prevents the recombination process by trapping the electrons according to the reaction are showed in equation (6-9). The superoxide radical, formed when oxygen is reduced by a CB electron via equation (10), is highly reactive and can act as both a reducing and oxidizing agent. It is highly active and can attack either organic molecules or adsorbed intermediates or, after, can provide an additional source of surface bound hydroxyl radical.



b.3. Oxidation of organic compounds

A hydroxyl radical attacks an organic compound by either removing an available hydrogen atom to form water or adding itself to any unsaturated carbon bonds. Mao et al. found that the rate of oxidation of organics correlated with the C-H bond strength, proving that H atom abstraction by hydroxyl radical may be a rate-limiting step. The subsequent radical transformations and radical-to-radical interactions lead to an array of intermediate products, eventually resulting in CO₂ and H₂O.[38].

b.4. Charge carrier recombination

The photocatalytic activities of TiO₂ photocatalysts are usually limited by the fast recombination of the photogenerated electron-hole pairs. The recombination of the charge carriers can occur upon heat evolution via nonradiative pathways or be accompanied by light emission via irradiative routes[33]. The photogenerated charge carriers recombine subsequently; however, this recombination can proceed via different pathways due to the presence of trap states. TiO₂ exhibits only very weak bandgap emission upon the recombination of conduction band electrons with valence band holes, while the irradiative recombination involving trap states is optically allowed.

The photogenerated charge carriers recombine however, this recombination can proceed via different pathways due to the presence of trap states. The recombination kinetics of the photogenerated charge carriers have also been studied using time-resolved absorption spectroscopy. According to the reported results, the electron-hole recombination can be affected by many factors such as the sample preparation, the reaction temperature, the charge trapping, the interfacial charge transfer, and the excitation light intensity. Consequently, the lifetime of the charge carrier recombination in TiO₂ extends from the picosecond to the millisecond time scale. Generally speaking, from irradiation on TiO₂ photocatalyst to reduction of contaminants, the process undergoes five steps: (i) electron-hole generation; (ii) hole trapping from VB; (iii) electron transferring from

the CB; (iv) oxidation of organic contaminants; and (v) charge carriers' recombination.

1.4.2. Disadvantages of the TiO₂ photocatalysis

The first challenge, is to improve the low photo-quantum efficiency of TiO₂ which is the ratio of the number of moles of contaminants degraded to the number of moles of irradiation photons, which is very low (usually less than 5 %) in aqueous reactions that arises from high band gap energy and the fast recombination of photo-generated electrons and holes [14]. The second one, is to further extend its photo response into visible light regions since its 3.2 eV band gap results in only a small overlap of its action spectrum (<400 nm) with the solar spectrum. Thirdly, easy and cheap liquid – solid separation and recovery, due to very difficult photocatalyst separation from solution after reaction [14]. Fourth, this technology is now only efficient for low contaminant in ppm to ppb levels in the area of water treatment, which is why its research has been more focused on drinking water purification [15]. Finally prevent ultrafine powders will agglomerate into larger particles, resulting in an adverse effect on catalyst performance.

1.4.3. Black TiO₂

TiO₂ have four types of crystal phases, tetragonal rutile, tetragonal anatase, orthorhombic brookite, and monoclinic TiO₂(B), with large electronic bandgaps of 3.0-3.2 eV.[49] This wide gap restricts the optical absorption of TiO₂ in the ultraviolet (UV) region, which only accounts for less than 5% of solar energy, leading to the insufficient utilization of solar energy. Therefore, it is of crucial importance to improve the optical absorption of TiO₂ in visible region for enhanced photocatalytic and PEC activities.[49] To this end, numerous strategies have been attempted to regulate the electronic energy band structure of TiO₂ for the expansion of its optical response from UV to visible and infrared region.[50][51]

Nevertheless, the impurity energy levels created by doping in the forbidden band of TiO₂ could always serve as recombination centers for photo-excited charges, which gave rise to greatly decreased photoactivities of doped TiO₂ [49].

Different from the traditional strategy of element doping, Chen et al. developed a novel hydrogenation approach to synthesize surface disordered black TiO₂. It was revealed that the disordered surface could yield midgap states and upshift the valence band edge of TiO₂ nanocrystals, boosting the visible and infrared absorption and then the photocatalytic activity [52]. Generally, during these synthetic processes for obtaining black TiO₂ nanomaterials, oxygen vacancies, Ti³⁺ or H atom dopants were introduced into the TiO₂ lattice structures by reduction or oxidation reactions at various atmospheres. In the reduction methods, hydrogen (H₂) gas is the most common reducing agent/atmosphere for the hydrogenation of TiO₂. Chen et al. initially synthesized black TiO₂ by calcining pure white TiO₂ nanoparticles under a 20.0-bar pure H₂ atmosphere at about 200°C for 5 days [52]. In recent times, novel green synthesis methods which are easy, fast and eco-friendly have been developed. A brief summary of such recent methods for black TiO₂ synthesis is given in Ref. [39]. Many more novel techniques for synthesis of black TiO₂ are likely to be developed in the coming years due to its immense potential for harvesting visible light region of solar spectrum. The diverse synthesis routes uncovered so far definitely widen the horizon on how black TiO₂ can be synthesized. As will be seen in the later sections, the properties of black TiO₂ change immensely with the synthesis route and synthesis conditions like reduction atmosphere, reduction temperature and pressure, reductant dosage, precursor used etc. This diversity in the preparation methodologies offer numerous ways to induce defects in pristine TiO₂ and alter the physicochemical properties so as to benefit the intended applications. However, the biggest challenge in understanding the intricacies of black TiO₂ probably lies in comprehending the diverse behavior reported in those varying experimental setups.[39]

a) Synthesis of black Titania

a.1. Hydrogenation

Hydrogenation is a simple and straightforward method. It has been used to introduce Ti^{3+} or other reduction states, and other physical/chemical properties changes. Interaction between hydrogen and TiO_2 was investigated a long time ago [53]. The recent hydrogenation at a high pressure Ti_xO_y nanoparticles were synthesized by a controlled hydrolysis method under mild conditions of temperature (170 and 210 °C) and pressure (8 bar).

These new materials are presented as visible-light driven photocatalysts with high performance in the degradation of emerging drugs in wastewater, like amoxicillin and paracetamol.[54] The hydrogenated TiO_2 exhibited a larger absorption with increased hydrogenation temperature and the band gap decreased with the treated temperature. The remarkable absorption was attributed to electrons trapped below the conduction band minimum.

Synthesis of black TiO_2 was first reported by Chen et al. using hydrogenation of crystalline TiO_2 at a high pressure of 20 bar. The synthesized white TiO_2 nanocrystals were hydrogenated in a 20 bar H_2 atmosphere at 200 °C for 5 days [52]. The reduction in effective band gap was (Figure 6A) due to the disordered layer on the surface of black TiO_2 induced by hydrogenation, which was beneficial for carrier trapping. The extended disorder present in the nanocrystal creates mid-gap states, instead of discrete donor levels, which will effectively overlap with the conduction band edge. The crystalline state of pristine TiO_2 and the disordered surface of black TiO_2 (Figure 6B) were also visible from HRTEM images (Figure 6C and D) [52].

Sun et al. reported the hydrogen incorporation into anatase TiO_2 nanocrystals under high hydrogen pressure and they obtained hydrogenated black TiO_2 -(1,0,1)[40]. They synthesized anatase TiO_2 nanocrystals predominantly having (0 0 1) and (1 0 1) separately. Hydrogen adsorption and desorption properties were analyzed by an automated Sievert's apparatus. TiO_2 with (1 0 1)

and (0 0 1) surfaces have a hydrogen storage capacity of 1.4% and 1.0% respectively as represented [40] in Figure 7.

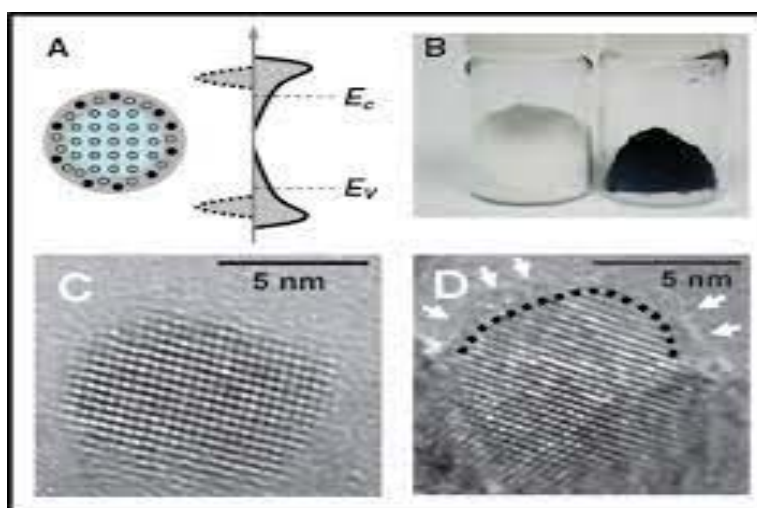


Figure 6: A) Structure and electronic DOS of black TiO₂ B) photographs of white and black TiO₂ C) HRTEM of TiO₂ and D) disordered black TiO₂ [52].

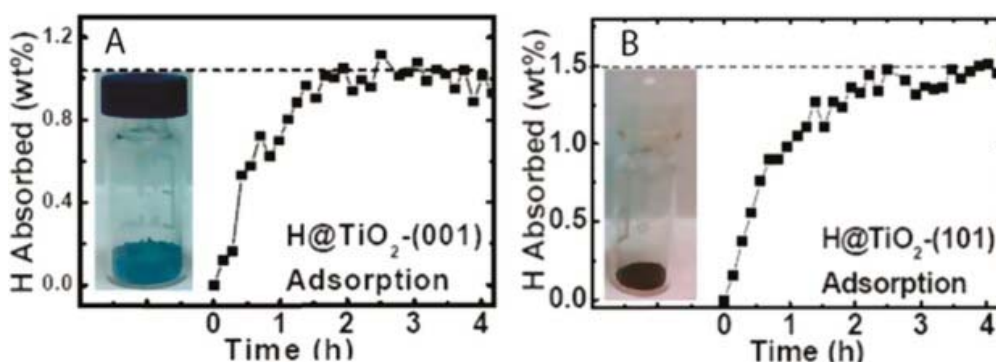


Figure 7: Hydrogen adsorption profile for A) TiO₂ (0 0 1) and B) TiO₂ (1 0 1) [40]

a.2. Chemical reduction

The synthesis route influences the physicochemical properties and photocatalytic performance of black TiO₂. A significant number of studies highlight the formation of black TiO₂ by hydrogen thermal treatment when the samples had

surface and bulk defects comparing with plasma treatment under Ar (95%)/H (5%) atmosphere where the bulk defects were revealed [41]. The reduction strategy can be generally explained in Equation 6, where Red represents the reductant:



The noble gas atmosphere has been considered as reductant due to defective TiO_{2-x} formation in argon, nitrogen atmosphere, and the disordered layer forms only if crystallization is performed in an oxygen-free environment.

In recent studies, active metals such as magnesium, lithium, aluminum and zinc were used for the synthesis of black TiO with oxygen-deficient metal oxides.[41] Ou et al. developed a room-temperature lithium reduction strategy removing oxygen, and generating oxygen vacancies into the titanium dioxide nanoparticles lattice. Lithium metal with a high reductive capacity can reduce a significant number of metal oxides at room temperature (TiO_2 , ZnO, SnO, CeO). TiO_2 Degussa P25 and lithium powders (0.5% wt%) were mixed with a dispersant (dimethyl carbonate), then washed with diluted hydrochloric acid to remove lithium oxide, centrifugate and washing. The dried powders appear in different colors ranging from blue to black, and shift with the increase in lithium content.[42]

Yu and co-workers reduced TiO_2 nanoparticles with magnesium to get black TiO_2 . Mixed TiO_2 and magnesium powders were heated at 650 °C for 5 h under a 5% H_2/Ar atmosphere, followed by washing and drying. A series of reduced black TiO_2 were prepared by varying the molar ratio of TiO_2 and Mg (BT-X). Extended absorbance to the infrared region was obtained and increased with the amount of Mg used in the reduction. Extended absorbance to the infrared region was obtained and increased with the amount of Mg used in the reduction us seen in Figure 8 [43]

Wang et al prepared black TiO_2 nanoparticles using melted Al in an evacuated two-zone vacuum furnace. Their crystalline core-amorphous shell structure ($\text{TiO}_2@ \text{TiO}_{2-x}$) induced a significant enhancement of visible-light and

near-infrared absorption. Zhu et al prepared black brookite TiO_2 through Al reduction at different temperatures with oxygen vacancies and Ti^{3+} states introduced in the distorted shell, which increased the light absorption and the photocatalytic activity. Cui et al made black TiO_2 nanotube arrays (B-TNTs) with the melted Al reduction. They first prepared TiO_2 nanotube arrays (TNTs) via electrochemical anodization and annealing, and then reduced with Al at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. The B-TNTs showed a dramatically enhanced light absorption from the visible-light to the near-infrared region.[44]

b) Properties of black Titania

Black TiO_2 has presented excellent photocatalytic performances, as resulted from structural and compositional modification, such as disordered surface structure, Ti^{3+} /oxygen vacancies, Ti-OH and Ti-H groups, which will enhance the optical absorption as well as charge carrier separation.

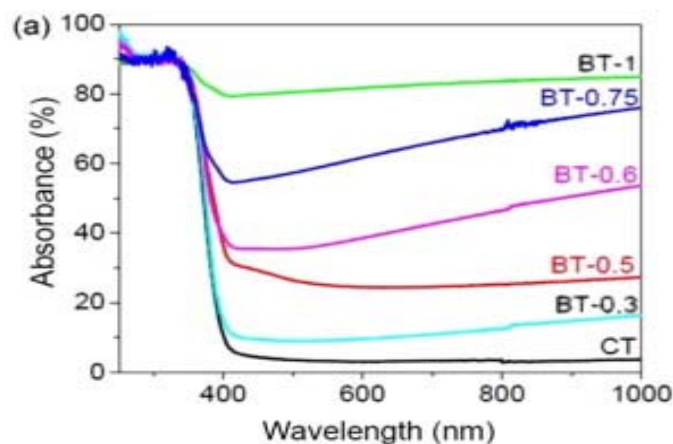


Figure 8: Absorption spectra of Mg-treated TiO_2 samples. CT: commercially nano TiO_2 . BT-X: X is the molar ratio of Mg with respect to TiO_2 .

The disordered structures of black titania, were introduced into the near-surface region of hydrogenated TiO_2 nanoparticles, forming a crystalline-disordered core-shell structure, by different methods. This colored titania is commonly obtained from white titania by hydrogenation, but high temperatures

and pressures are required and the hydrogenation of amorphous titania precursors cannot ensure a good photocatalytic activity.

The chemical composition and structure of the disordered shell in black TiO_2 remain poorly understood. In 2015, Tian et al. studied the chemical composition and the atomic and electronic structure of the disordered shell in black TiO_2 using advanced transmission electron microscopy methods[45]. As shown in Figure 9, the measurements show a transition region that connects the disordered Ti_2O_3 shell to the perfect rutile core consisting first of four to five monolayers of defective rutile (marked by the white dashed rectangle), containing Ti interstitial atoms (marked by yellow arrows), and then followed by an ordered reconstruction layer of interstitial Ti atoms.

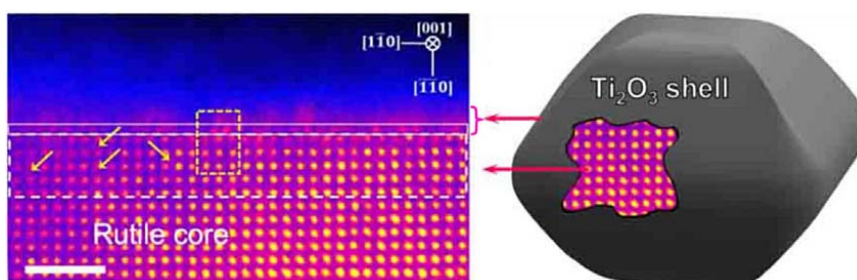


Figure 9: Atomic-resolution high-angle annular dark-field (HAADF) image (left) and the schematic of the surface of black rutile TiO_2 nanocrystal (right), which was derived from the amorphous TiO_2 nanoparticle annealed in Ar atmosphere.[45]

Some advanced techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and Raman spectroscopy were employed to characterize the existence of Ti^{3+} and oxygen vacancies. The Raman spectra (Figure 10 a and b) of hydrogenated TiO_2 nanosheets with exposed $\{001\}$ facets by calcining the pristine TiO_2 under a high pressure (10 bar) H_2 atmosphere at 400°C for 2 h prepared by Wang et al, showed that the peak intensities of hydrogenated TiO_2 nanosheets was lower than that of TiO_2 , and its Raman modes at 144 cm^{-1} and 636 cm^{-1} were shifted to a higher frequency, indicating that the formation of oxygen vacancies by hydrogen treatment. [46]

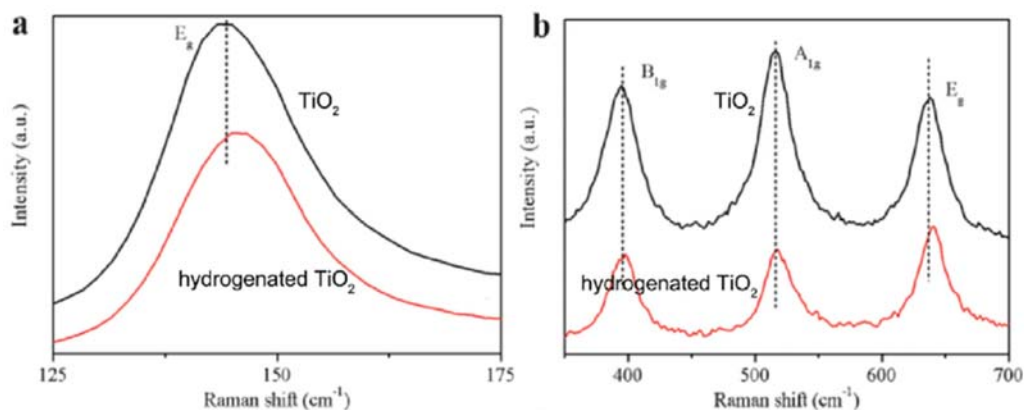


Figure 10: Raman spectra of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-H}$. Adapted from Hamad, et al. [46]

Hamad, et al. found that Ti^{3+} and oxygen vacancies were introduced in the bulk and surface of TiO_{2-x} nanoparticles synthesized by controlled hydrolysis method to produce black TiO_2 in mild conditions of temperature (180 °C) and pressure (8 bar)[46]. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) corroborated the presence of Ti^{3+} . Figure 11 displays the Ti_{2p} XPS region. Only a peak centered at 459.5 eV is observed for white TiO_2 which is attributed to Ti^{4+} , whereas Ti^{3+} is the main component in colored TiO_2 (peak centered at 458.5 eV).[46].

Grabstanowicz et al. prepared black TiO_2 by oxidizing TiH_2 in H_2O_2 oxidation followed by calcinations in Ar at 630 °C[47]. The low temperature (4.2 K) electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were conducted to characterize the presence of Ti^{3+} . Two paramagnetic signals with $g=1.975$ and $g=1.943$, which were consistent with the perpendicular and parallel components of the axially symmetric lattice Ti^{3+} centers, were detected, suggesting the existence of Ti^{3+} in the black TiO_2 .

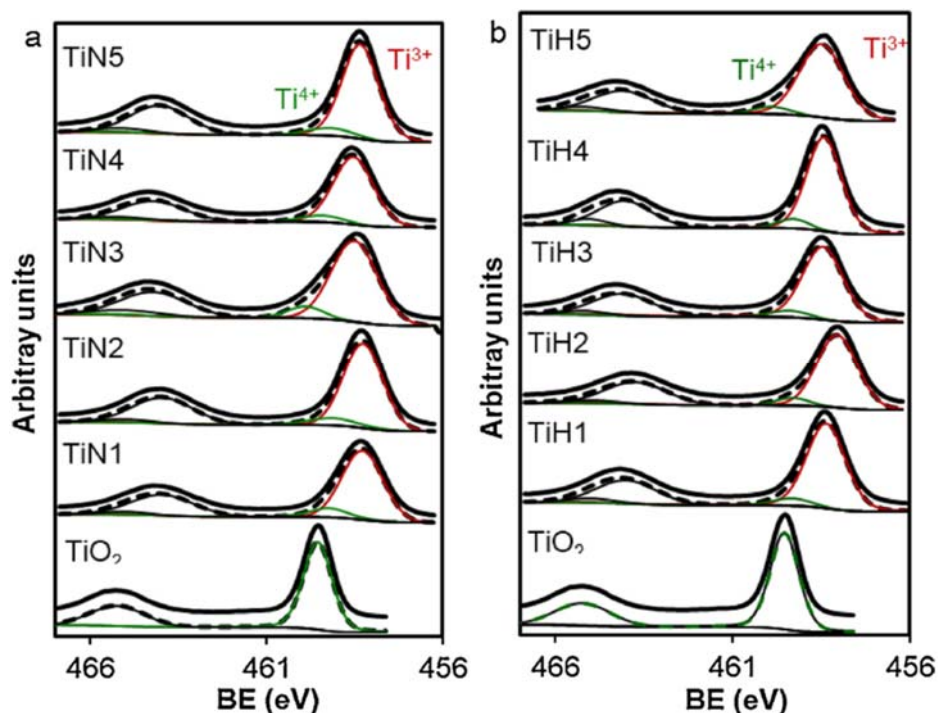


Figure 11 : Ti_{2p} region of XPS spectra for a) TiN_x and b) TiH_x samples [46]

$Ti-OH$ and $Ti-H$ groups were often reported in the black TiO_2 nanomaterials [48]. Similar results have also been reported in the studies of hydrogenated TiO_2 nanowires[49] and hydrogenated TiO_2 nanotubes [49]. In the black TiO_2 nanomaterials treated with hydrogen, the OH content changed after the hydrogenation treatment. Chen et al. found a shoulder peak of $Ti-OH$ in the O_{1s} XPS spectrum was found in hydrogenated black TiO_2 nanoparticles treated at $200^\circ C$ for 5days [50]. Similar results have been reported in the studies about the hydrogenated TiO_2 nanowires [42] and the hydrogenated TiO_2 nanotubes with ultrahigh purity H_2 atmosphere at $200 - 600^\circ C$ for 1 h[49]. Wang et al. found an additional broad Ti_{2p} peak centered at $457.1 eV$ and a slightly broader O_{1s} peak at about $531.8 eV$ in black $TiO_{2-x}H_x$, which were attributed to the surface $Ti-H$ bonds and $Ti-OH$ bonds, respectively. They also characterized the $Ti-OH$ groups by Fourier transform infrared (FTIR) spectra, and observed extra peaks at $3685, 3670, 3645,$ and $3710 cm^{-1}$ in the FTIR spectra of hydrogenated TiO_2 prepared by H_2 -plasma treatment [51]. The former three peaks were characteristic of the

tetrahedral coordinated vacancies, and the last peak at 3710 cm^{-1} corresponded to the terminal OH groups, which could be attributed to the H atoms embedded in the TiO_2 network [51]. They also analyzed the Ti–OH groups in hydrogenated TiO_2 microspheres treated at 500 °C for 4 h under a flow of H_2 (5 % in N_2), the intensity of the OH peak was much lower than pure TiO_2 [52]. Ti–H bonds were suggested to cover the surface of hydrogenated TiO_2 nanosheets obtained at 400 °C for 2 h under 10-bar pure H_2 atmosphere [53]. The formation of Ti–H bond was also suggested from the diffraction peak at approximately 59.28° in the X-ray diffraction (XRD) pattern of hydrogenated TiO_2 nanotubes treated in ultrahigh purity H_2 atmosphere at $200\text{--}600\text{ °C}$ for 1 h [54].

The color of hydrogenated TiO_2 could change depending on the preparation methods and conditions. Chen et al. reported that optical absorption of the black hydrogenated TiO_2 nanocrystals was redshifted to 1200 nm corresponding to the band gap of about 1.0 eV, as shown in Figure 12 [50]. The sudden change in the absorbance spectra at approximately 806.8 nm pointed out that the optical gap of the black TiO_2 nanocrystals was significantly reduced by hydrogenation. It was additionally proven that the valence band maximum energy of black TiO_2 nanocrystals shifted toward the vacuum level (Figure 12B), and the optical transition from the blue shifted valence band edge to the disorder-induced conduction band tail states was presumably responsible for the much narrowed band gap of black TiO_2 , as shown in Figure 12C.

As is known, the photocatalysis process contains three main steps: photon absorption and excitation of electrons and holes, charge separation and migration to the photocatalysts' surface, and then charge transfer between the photogenerated carriers and the reactant. Owing to the unique optical and charge transport properties of black TiO_2 mentioned above, it has exhibited superior performances in various photocatalytic reactions compared to the pristine white TiO_2 , including photocatalytic removal of contaminants, photocatalytic hydrogen production and photoelectrochemical water splitting, photoelectrochemical sensor and photocatalytic CO_2 reduction. In this section, the recent progresses in these

photocatalytic applications of black TiO₂ will be reviewed And the related photovoltaic application of black TiO₂ will also be involved [55].

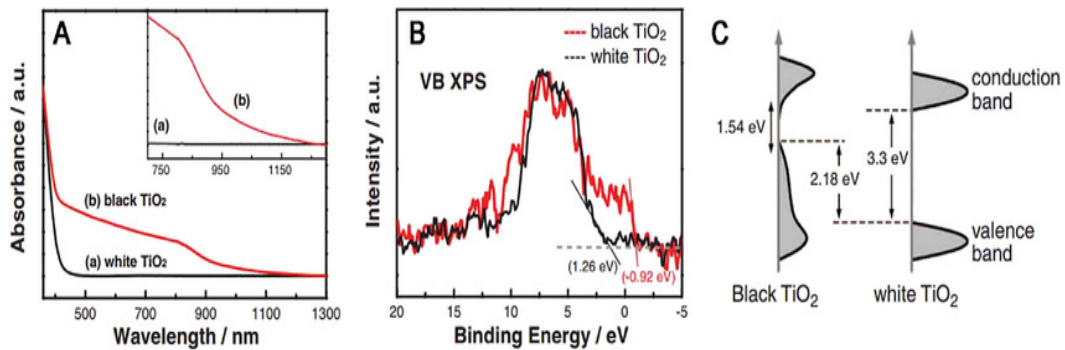


Figure 12: A) Spectral absorbance and B) Valence-band XPS spectra of the white and black TiO₂ nanocrystals. The inset in A enlarges the absorption spectrum in the range from approximately 750 to 1200 nm. C) Schematic illustration of the DOS of disorder-engineered black TiO₂ nanocrystals and pristine TiO₂ nanocrystals.[50]

The principle of the semiconductors photocatalysis consists of the following components: photon absorption, carriers' separation, carrier diffusion simultaneously with carrier transport, catalytic efficiency and mass transfer of reactants and products.

Photon absorption: if the semiconductor has energy equal to or greater than E and consequent excitation of electrons (e^-) to the CB leaving positively charged vacancies, holes (h), in the VB.

Carriers' separation: The heterojunction between nanoparticles can better band gap arrangement, to improve the separation of photo-generated charge carriers, which is advantageous of improving the photocatalytic performance. The oxygen vacancy defects and Ti³⁺ centers on the surface of TiO₂ favor the separation of charge carriers (electrons and holes) and can trap the hole.

The transfer of electron/hole pairs to the interface initiates the redox reaction: The lifetime of the photo-generated charge carrier determines the efficiency of photocatalytic processes. Hence increasing the efficiency of charge separation/transport in semiconductor nanoparticles is one of the major problems in photocatalysis to be addressed by the black TiO₂. [55].

1.5. REFERENCES

- [1] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 229–246, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [2] P. R. Rout, T. C. Zhang, P. Bhunia, and R. Y. Surampalli, "Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141990, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141990.
- [3] Y. Li, G. Zhu, W. J. Ng, and S. K. Tan, "A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism," *Sci. Total Environ.*, vol. 468–469, pp. 908–932, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.018.
- [4] C. Juliano and G. A. Magrini, "Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern. A mini-review," *Cosmetics*, vol. 4, no. 2, 2017, doi: 10.3390/cosmetics4020011.
- [5] B. S. Rathi, P. S. Kumar, and P. L. Show, "A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research," *J. Hazard. Mater.*, vol. 409, no. October 2020, p. 124413, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413.
- [6] B. S. Rathi, P. S. Kumar, and P. L. Show, "A review on effective removal of

- emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research," *J. Hazard. Mater.*, vol. 409, no. September 2020, p. 124413, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413.
- [7] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 229–246, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [8] R. Gusain, N. Kumar, and S. S. Ray, "Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 405, no. November, p. 213111, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213111.
- [9] N. Kumar, H. Mittal, V. Parashar, S. S. Ray, and J. C. Ngila, "Efficient removal of rhodamine 6G dye from aqueous solution using nickel sulphide incorporated polyacrylamide grafted gum karaya bionanocomposite hydrogel," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 26, pp. 21929–21939, 2016, doi: 10.1039/c5ra24299a.
- [10] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review," *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [11] X. Yang, R. C. Flowers, H. S. Weinberg, and P. C. Singer, "Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant," *Water Res.*, vol. 45, no. 16, pp. 5218–5228, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.07.026.
- [12] L. S. Rocha, D. Pereira, É. Sousa, M. Otero, V. I. Esteves, and V. Calisto, "Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 718, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137272.

- [13] M. Wang, Z. Zhao, and Y. Zhang, "Magnetite-contained biochar derived from fenton sludge modulated electron transfer of microorganisms in anaerobic digestion," *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, no. July 2020, p. 123972, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123972.
- [14] I. Ahmad, W. A. Siddiqui, and T. Ahmad, "Synthesis and characterization of molecularly imprinted magnetite nanomaterials as a novel adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 4239–4252, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.034.
- [15] D. Shan *et al.*, "Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 305, pp. 156–163, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.047.
- [16] M. Yegane Badi, A. Azari, H. Pasalari, A. Esrafil, and M. Farzadkia, "Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 261, pp. 146–154, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.04.019.
- [17] K. R. Thines, E. C. Abdullah, N. M. Mubarak, and M. Ruthiraan, "Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 257–276, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.057.
- [18] M. Baghdadi, E. Ghaffari, and B. Aminzadeh, "Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 3309–3321, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.06.034.
- [19] H. K. Alluri, S. R. Ronda, V. S. Settalluri, B. Jayakumar Singh, V. Suryanarayana, and P. Venkateshwar, "Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal," *African J. Biotechnol.*, vol. 6, no. 25, pp.

- 2924–2931, 2007, doi: 10.5897/ajb2007.000-2461.
- [20] I. Ismail and T. Moustafa, “Biosorption of heavy metals,” *Heavy Met. Sources, Toxic. Remediat. Tech.*, no. October, pp. 131–174, 2016.
- [21] J. Rivera-Utrilla, C. V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. J. López-Peñalver, and R. Ocampo-Pérez, “Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents,” *J. Environ. Manage.*, vol. 131, pp. 16–24, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.09.024.
- [22] J. D. Méndez-Díaz, M. M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, and I. Bautista-Toledo, “Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 369, no. 1, pp. 358–365, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.11.073.
- [23] S. Benjedim, L. A. Romero-Cano, A. F. Pérez-Cadenas, M. I. Bautista-Toledo, E. M. Lotfi, and F. Carrasco-Marín, “Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed,” *Sci. Total Environ.*, vol. 720, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137491.
- [24] “Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions,” vol. 41, pp. 323–330, 2003.
- [25] M. H. Stewart, R. L. Wolfe, and E. G. Means, “Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 56, no. 12, pp. 3822–3829, 1990, doi: 10.1128/aem.56.12.3822-3829.1990.
- [26] A. K. Camper, M. W. LeChevallier, S. C. Broadaway, and G. A. McFeters, “Bacteria associated with granular activated carbon particles in drinking water,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 52, no. 3, pp. 434–438, 1986, doi:

10.1128/aem.52.3.434-438.1986.

- [27] O. Gibert *et al.*, "Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production," *Water Res.*, vol. 47, no. 3, pp. 1101–1110, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.026.
- [28] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Recent Patents Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, 2008, doi: 10.2174/187221208786306289.
- [29] A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [30] N. R. Khalid, A. Majid, M. B. Tahir, N. A. Niaz, and S. Khalid, "pollutants : A review," vol. 43, no. June, pp. 14552–14571, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.143.
- [31] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [32] S. Sébastien, "Les soignants face à la mort," *Rev. Infirm.*, vol. 1, no. 180, pp. 39–41, 2012.
- [33] J. Schneider *et al.*, "Schneider et al. - 2014 - Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials(2).pdf," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 9, p. 9919–9986, 2014.
- [34] K. Vinodgopal and P. V. Kamat, "Photochemistry on surfaces. Photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 12, pp. 5053–5059, 1992, doi: 10.1021/j100191a058.
- [35] J. L. H., "International Commission on Atomic Weights," *Science (80-.)*, vol. 12, no. 296, pp. 346–347, 1900, doi: 10.1126/science.12.296.346-a.

- [36] K. R. R. Gil, J. M. Spurgeon, and N. S. Lewis, "Silicon and tungsten oxide nanostructures for water splitting," no. July 2014, 2009, doi: 10.1117/12.825545.
- [37] M. A. Henderson, "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 6–7, pp. 185–297, 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- [38] Q. Wang *et al.*, "Study of the degradation of trimethoprim using photo-Fenton oxidation technology," *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 2, 2019, doi: 10.3390/w11020207.
- [39] T. S. Rajaraman, S. P. Parikh, and V. G. Gandhi, "Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends," *Chem. Eng. J.*, vol. 389, no. July 2019, p. 123918, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123918.
- [40] X. Chen, L. Liu, and F. Huang, "Correction: Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 2019–2019, 2015, doi: 10.1039/c5cs90019k.
- [41] L. Andronic and A. Enesca, "Black TiO₂ Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications," *Front. Chem.*, vol. 8, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.565489.
- [42] G. Ou *et al.*, "Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03765-0.
- [43] A. Sinhamahapatra, J. Jeon, and J. Yu, "Environmental Science stable black titania for visible light-assisted," pp. 3539–3544, 2015, doi: 10.1039/c5ee02443a.
- [44] Y. Liu, L. Tian, X. Tan, X. Li, and X. Chen, "Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials," *Sci. Bull.*, vol. 62, no. 6, pp. 431–441, 2017, doi: 10.1016/j.scib.2017.01.034.

- [45] Mengkun, T. *et al.*, “Structure and Formation Mechanism of Black TiO₂ Nanoparticles” *ACS Nano* 2015, 9, 10, 10482–10488, doi: 10.1021/acsnano.5b04712
- [46] H. Hamad, E. Bailón-garcía, F. J. Maldonado-hódar, A. F. Pérez-cadenas, F. Carrasco-marín, and S. Morales-torres, “Applied Catalysis B : Environmental Synthesis of Ti_xO_y nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 241, no. July 2018, pp. 385–392, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.016.
- [47] L. R. Grabstanowicz *et al.*, “Facile Oxidative Conversion of TiH₂ to High-Concentration Ti³⁺-Self-Doped Rutile TiO₂ with Visible-Light Photoactivity,” 2013.
- [48] B. Wang, S. Shen, and S. S. Mao, “Black TiO₂ for solar hydrogen conversion,” vol. 3, pp. 96–111, 2017, doi: 10.1016/j.jmat.2017.02.001.
- [49] G. Wang *et al.*, “Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 3026–3033, 2011, doi: 10.1021/nl201766h.
- [50] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, “Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals,” *Science* (80-.), vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, 2011, doi: 10.1126/science.1200448.
- [51] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, and D. Wan, “H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance,” no. November, 2013, doi: 10.1002/adfm.201300486.
- [52] Z. Zheng *et al.*, “Hydrogenated titania: Synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 46, pp. 5733–5735, 2012, doi: 10.1039/c2cc32220j.

- [53] Z. W. Heng, W. C. Chong, Y. L. Pang, and C. H. Koo, "Journal of Environmental Chemical Engineering An overview of the recent advances of carbon quantum dots / metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, p. 105199, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105199.
- [54] C. Zhang *et al.*, "Supported noble metals on hydrogen-treated TiO₂ nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 4, pp. 659–666, 2013, doi: 10.1002/cssc.201200828.
- [55] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, and F. Huang, "Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 17, pp. 1–29, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600452.

2. OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS DOCTORAL

En la presente tesis doctoral se recoge la preparación y caracterización de una serie de carbones activados a partir de cáscaras de argán, un residuo agrícola muy abundante en Marruecos. Estos materiales han sido utilizados como soporte de bacterias, titania no estequiométrica y óxidos magnéticos. Los materiales compuestos sintetizados se han empleado en diferentes procesos de eliminación de contaminantes tales como adsorción de cationes metálicos, bioadsorción de contaminantes emergentes y degradación fotocatalítica de fármacos.

Así se presenta por primera vez la síntesis de nanopartículas de titania coloreada soportada sobre carbón activado (composites AC/Ti_xO_y) como método para la obtención de fotocatalizadores altamente sensibles a la luz visible, a base de TiO₂, con alto rendimiento en la degradación de fármacos emergentes, amoxicilina y paracetamol, en aguas residuales. Estos nuevos materiales compuestos de AC/Ti_xO_y se sintetizaron siguiendo un método solvotermal bajo atmósfera de hidrógeno en reactor de tanque agitado y en presencia de carbón activado. Igualmente se ha estudiado el efecto de la temperatura de tratamiento solvotermal sobre las propiedades de los materiales sintetizados.

Por otra parte, se ha realizado el estudio de la viabilidad del uso de los carbones activados obtenidos a partir de residuos de argán como soportes de biopelículas de *E. coli* como estrategia para aumentar la adsorción de contaminantes emergentes. Una vez preparados estos materiales compuestos, fueron caracterizados y se han realizado estudios de adsorción para dilucidar el mecanismo de adsorción con el fin de mejorar las tasas de eliminación de paracetamol y amoxicilina presentes en el agua.

Finalmente, el tercer objetivo del presente trabajo consistió en la obtención de carbones magnéticos que conserven sus propiedades en repetidos ciclos de adsorción-desorción, para ello se ha desarrollado una nueva alternativa para la preparación de estos materiales. Se espera que la incorporación de nanopartículas magnéticas a un carbón activado mejore las capacidades de

adsorción, haciendo posible su uso en repetidos ciclos de adsorción-desorción. Por ello, en una primera etapa, se sintetizó carbón activado con una elevada área superficial, para lo cual se utilizaron cáscaras de argan como material precursor. Como segunda etapa, se estudió la dispersión de partículas de magnetita y ferrita de cobalto en su superficie. Para obtener información de los materiales, se llevó a cabo su caracterización fisicoquímica así como estudios de adsorción de Pb(II) y Cd(II) para evaluar el mecanismo de adsorción y proyectar su uso en procesos de tratamiento de aguas residuales a gran escala

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta Tesis se han preparado materiales compuestos para su uso como fotocatalizadores, adsorbentes y bioadsorbentes. Estos materiales se clasifican en tres grupos: i) carbones activados para la inmovilización de bacterias; ii) carbones activados y sus compuestos híbridos de carbono/Titania y iii) compuestos de carbones activados magnéticos.

Los carbones activados utilizados se prepararon a partir de cáscaras de semillas de argán. Las semillas se obtuvieron de frutos de argán cosechados en la región suroeste de Marruecos. Para ello, las cáscaras de las semillas de argán (AS) fueron previamente molidas, lavadas con agua destilada y secadas a 100 °C antes de su uso. Los carbones activados se prepararon por dos métodos diferentes, utilizando KOH o H₃PO₄. Una descripción más detallada de la preparación se dará en capítulos posteriores.

Se ha estudiado la su morfología, química superficial, porosidad y área superficial de los materiales obtenidos. La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión y de barrido. La química superficial se estudió mediante análisis termogravimétrico para determinar el contenido en cenizas del material lignocelulósico y de los materiales compuestos de carbón activado, y para determinar la química superficial se utilizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) en una región comprendida entre 4000 y 400 cm⁻¹. El potencial zeta se midió dispersando primero los materiales compuestos de carbón activado/óxidos metálicos en una solución de NaCl de 1 mmol L⁻¹ mediante sonicación, y analizando el sobrenadante con un Zetasizer Nano ZS (Malvern).

La cristalinidad de las muestras se estudió mediante difracción de rayos X (DRX) en polvo en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance (radiación CuK α a una longitud de onda (λ) de 1,541 Å). Se realizó un barrido de ángulos 2 θ de 10 a 80°. Los tamaños medios de los cristalitas (D) se estimaron mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Los espectros Raman se registraron con un espectrofotómetro de dispersión Micro-Raman JASCO NRS-5100 con una

radiación láser de 532 nm. Las propiedades magnéticas de los materiales se estudiaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) utilizando un equipo VersaLab, Quantum a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-vis de doble haz (CARY 5E de VARIAN) equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRS) Praying Mantis. El band-gap (E_g) de las muestras se calculó a partir de los espectros de reflectancia según el método de Kubelka-Munk (KM).

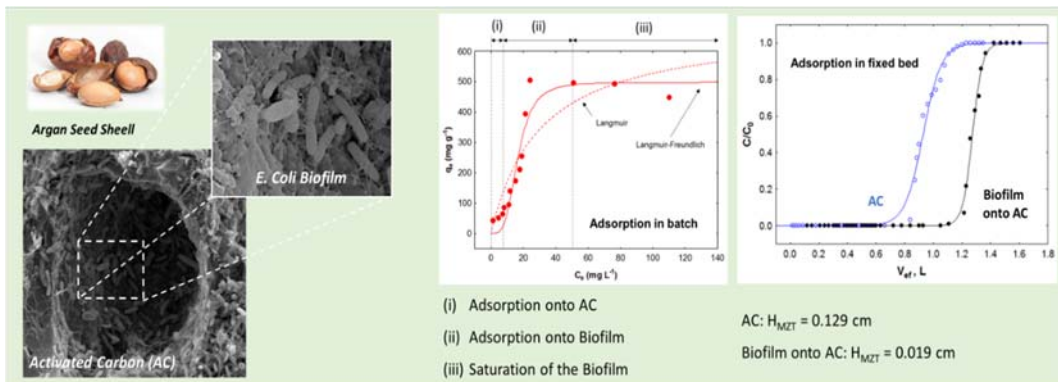
La porosidad y el área superficial se estudiaron mediante la obtención y el análisis de las isothermas de adsorción de N_2 a -176 °C y de CO_2 a 0 °C . Para ello se aplicó la ecuación Dubinin-Raduskevich a ambas isothermas para conocer el volumen y el tamaño de los microporos. El volumen total de los poros se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 0,95 de presión relativa. El volumen de mesoporos se obtuvo a partir de la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos obtenido con N_2 . Cuando se obtuvieron isothermas de tipo IV, se aplicó el método BJH para determinar la distribución y el volumen de los mesoporos. Para determinar la distribución del tamaño de los poros se utilizó la Teoría Funcional Densidad (QSDFT) aplicada a las isothermas de adsorción de N_2 . El área superficial se obtuvo aplicando la ecuación BET a las isothermas de adsorción de N_2 .

Se realizaron estudios de adsorción de paracetamol y amoxicilina utilizando carbones activados y biofilm soportado sobre carbones activados (cepa *Escherichia Coli* ATCC 25922). Se examinó la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos carbón/titania en la fotodegradación de dos fármacos emergentes: amoxicilina (AMX) y paracetamol (PAR) bajo luz visible. Se estudió la adsorción de Pb(II) y Cd(II) en soluciones acuosas utilizando los carbones activados y los carbones activados magnéticos.

En los siguientes capítulos de esta tesis se ofrece información más detallada sobre todos estos métodos experimentales.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN EL AGUA MEDIANTE UNA BIOPELÍCULA DE E. COLI SOPORTADA SOBRE CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE ARGÁN: ESTUDIOS DE ADSORCIÓN EN RÉGIMEN ESTÁTICO Y DINÁMICO



1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, muchas moléculas de uso farmacéutico se han clasificado como contaminantes emergentes (Brack et al., 2015). Según la bibliografía consultada el paracetamol (PCT) y la amoxicilina (AMX) se encuentran con frecuencia en las aguas (Rivera-Utrilla et al., 2013). Para abordar este problema, en los últimos años se han desarrollado diferentes técnicas para minimizar su presencia en el agua, entre ellas han destacado la fotodegradación (Shi et al., 2019; Trovó et al., 2008), la degradación por irradiación UV (Baeza et al., 2019), degradación mediante procesos foto-Fenton (Hinojosa Guerra et al., 2019; Perini et al., 2018; Trovó et al., 2011), ozonización (Andreozzi et al., 2005) y los procesos de adsorción utilizando carbones activos (Lima et al., 2019; Sellaoui et al., 2017; Sophia A. and Lima, 2018; Liu et al., 2018; Wang et al., 2018). Si bien los procesos de oxidación muestran altas eficiencias de eliminación de contaminantes, la principal desventaja que surge es que la reacción no es selectiva, por lo que la degradación de las moléculas puede inducir la generación de subproductos no deseados, que pueden ser incluso más tóxicos que los contaminantes originales.

Por todo ello la adsorción se muestra como una de las estrategias más prometedoras por ser un proceso eficiente y amigable con el medio ambiente, sin embargo, el reto actual radica en diseñar materiales adsorbentes con propiedades específicas para incrementar las capacidades de adsorción de este tipo de moléculas complejas. En este sentido, estudios previos han demostrado que la presencia de bacterias en el efluente favorece la adsorción de compuestos orgánicos, debido a que las bacterias se adhieren a la superficie del adsorbente aumentando su hidrofobicidad y modificando las propiedades texturales del material (López-Ramón et al., 2019; Rivera-Utrilla et al., 2001). Tomando en consideración todo lo anterior, el presente estudio propone como estrategia desarrollar una biopelícula de *E. coli* sobre carbones activados preparados a partir de residuos de argán, como estrategia para aumentar la adsorción de

contaminantes emergentes. Una vez preparado este nuevo material, fue caracterizado, y los correspondientes estudios de adsorción se llevaron a cabo con el fin de dilucidar el mecanismo de adsorción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de Carbones Activados (ACs)

Los carbones activados se prepararon a partir de cáscaras de semillas de argán. Las semillas se obtuvieron de la fruta de argán cosechada en la región suroeste de Marruecos. Para este propósito la cáscara de argán (AS) fue previamente molida, lavada con agua destilada y secada a 100 °C antes de su uso. Los carbones activados se prepararon por tres métodos diferentes, usando KOH o H₃PO₄. Las activaciones con KOH se realizaron como sigue. Por un lado, la muestra AS se carbonizó en un horno a 500 °C (10 °C min⁻¹) durante 2 h bajo flujo de N₂ (300 cm³ min⁻¹), denominándose la muestra resultante como ASC. Luego, ambas muestras (AS y ASC) fueron activadas químicamente con KOH (85 %). Para ello, una cantidad de muestra ASC se mezcló con KOH en una relación másica de 1:2 mientras que la muestra AS se impregnó con KOH utilizando una relación en peso KOH/AS igual a 2. La mezcla se trató en flujo de N₂ (300 cm³ min⁻¹) a 300 °C durante 1 h y luego a 800 °C (10 °C min⁻¹) durante 2 h. Posteriormente, las muestras se lavaron con una solución de HCl 0,1 N y con agua ultrapura hasta que no se detectaron iones de cloruro en el agua de lavado. Finalmente, estas muestras fueron designadas como **ASCK** y **ASK**, respectivamente.

Por otro lado, el tercer carbón activado se preparó por carbonización de la materia prima bajo flujo de nitrógeno durante 1 hora a 300 °C. Luego, la muestra carbonizada se impregnó con H₃PO₄ (85 %) en una relación másica de 1:2, y la suspensión se secó y activó bajo N₂, 300 cm³ min⁻¹ durante 2 horas a 500 °C. Finalmente, esta muestra se lavó con agua ultrapura hasta que no se detectaron iones de fosfato en el agua de lavado. Esta muestra se denominó como **ASCP**.

Con el fin de evaluar el uso potencial de carbones activados como soporte para el desarrollo de biopelículas, se determinó la toxicidad de estos materiales mediante la medición de la inhibición de la bacteria *Vibrio Fischeri*, Strain Passport: NRRL-B-11177, de acuerdo con la directriz europea ISO 11348-2:2007.

2.2. Biopelícula soportada sobre carbones activados

Estos experimentos se llevaron a cabo como siguiendo un método previamente descrito (López-Ramón et al., 2019; Rivera-Utrilla et al., 2002, 2001). Brevemente, la cepa *E. coli* ATCC 25922 se cultivó durante la noche a 310 K en un medio de Tryptic Soy Broth (TSB) (Difco Lab) a pH 7. Esta suspensión de bacterias se centrifugó y se lavó varias veces con agua destilada esterilizada, y luego se redispersó en 20 mL de esta agua. Esta suspensión se utilizó como blanco. En los experimentos de adsorción en muestras se utilizaron 0,15 g de carbón activado suspendidos en 5 ml de la suspensión bacteriana, agitándose con un mezclador vórtex, y posteriormente manteniéndose en un agitador orbital (45 rpm) a temperatura ambiente. Se contó el número de unidades formadoras de colonias (CFUs) en suspensión. Para el recuento de CFUs se diluyeron suspensiones a diferentes tiempos de contacto, contándose las bacterias en placas utilizando como medio de cultivo Agar (Tryptone Soy Agar, TSA). Las CFUs sobre las muestras de carbón activado varió según el número de bacterias adsorbidas. El estado estacionario se alcanzó después de 300 min (5.0×10^7 CFU cm^{-3}).

2.3. Caracterización fisicoquímica de los carbones activados (AC)

La caracterización textural de las muestras sintetizadas se realizó por adsorción de N_2 y CO_2 a -196 y 0 °C, respectivamente, utilizando un equipo Quadrosorb, Quantachrome. El tamaño, la forma y la textura de los carbones activados se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo *JEOL JSM-840*. La caracterización de la estructura cristalina de los ACs se realizó mediante difracción de rayos X (XRD; X'Pert MPD). El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinó utilizando un analizador elemental

THERMO SCIENTIFIC modelo *Flash 2000*. El punto cero de carga (PZC; pH_{PZC}) de las muestras se determinó mediante el método de la variación del pH.

Finalmente, se estudió la química superficial de los carbones activados mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). XPS se realizó usando un equipo *Escalab 200R* (VG Scientific Co.) con una fuente de rayos X $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) y un analizador de electrones hemisférico. Se registraron los espectros generales, así como los de las diferentes regiones específicamente estudiadas: C_{1s} , O_{1s} , K_{1s} , y P_{2p}

2.4. Estudios de Adsorción

Los estudios de adsorción se realizaron utilizando paracetamol, PCT, (peso molecular: 151,1626 g mol⁻¹; pKa = 9.8) y amoxicilina, AMX, (peso molecular: 365,4 g mol⁻¹; pKa₁ = 2.7, pKa₂ = 7.5; pKa₃ = 9.6) como moléculas modelo, suministradas por *Sigma-Aldrich* (pureza 98%). Para estudiar la cinética de adsorción, un volumen de 100 mL de solución de compuesto farmacéutico ($C_0 = 100$ mgL⁻¹) se añadió a 10 mg de adsorbente en viales de vidrio. Los viales se sellaron, se colocaron en un baño termostático a 298,15 K y se agitaron a 150 rpm en un plato de agitación multipunto. Las muestras se recogieron entre 5 min y 720 min. Después de la filtración, se determinó la cantidad de adsorbato que quedaba en solución mediante espectrofotometría UV-Vis. (Behera, 2012; Giang and Hoang, 2010) empleando un espectrofotómetro *PerkinElmer* modelo *Lambda 25* a su máxima longitud de onda ($\lambda_{\text{PCT}} = 228$ nm and $\lambda_{\text{AMX}} = 240$ nm). La capacidad de adsorción de los adsorbentes se calculó a partir de un balance de masa. Para investigar el efecto del tiempo en el proceso de adsorción, se han utilizado modelos cinéticos para probar los datos experimentales. Estos modelos cinéticos fueron: el pseudo-primer orden (Kavitha, 2016), the pseudo-segundo orden (Ho and McKay, 1999), y Elovich (Zeldowitsch, 1934), Tabla 1.

Tabla 1. Modelos matemáticos utilizados para describir el proceso de adsorción en modo batch y en flujo continuo

Modelo matemático	Ecuación	Parámetros
Balance de masa	$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W}$	C_o y C_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio (mg L^{-1}), V es el volume de disolución (L) y W es la masa de adsorbente empleado (g).
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e (mmol g^{-1}) y q_t (mmol g^{-1}) son las cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio, y a tiempo t , y k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer-orden.
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$) es la constante de velocidad de equilibrio de la adsorción de pseudo segundo orden.
Elovich	$q_t = \frac{2.3}{\alpha} \times \log(1 + \alpha \beta t)$	α ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de sorción, y el parametro β (g mmol^{-1}) está relacionado con la extensión de la cobertura superficial y la energía de activación para la quimisorción.

Modelo matemático	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e}$	<p>q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción del biosorbente y K es la constante de Langmuir que indica una afinidad por el sitio activo.</p>
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	<p>K_f es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad.</p>
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}}$	<p>q_e es la cantidad de contaminante por unidad de peso de carbon (mg g^{-1}), y C_e es la concentración de equilibrio del contaminante en solución (mg L^{-1}), y K_{LF} y a_{LF} son constantes empíricas.</p>
Adams-Bohart	$\frac{C}{C_0} = e^{K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{v}}$	<p>K_{AB} es la constante cinética de Adams-Bohart ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), N_0 es la capacidad de sorción por unidad de volumen de lecho (mg L^{-1}), Z es la longitud del lecho de columna (cm) y v es la velocidad lineal de flujo (cm min^{-1}).</p>
Thomas	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q} (q_0 m - C_0 V_{ef})\right)}$	<p>K_{Th} es la velocidad de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) y q_0 se corresponde con la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg g^{-1}).</p>

Una vez determinado el tiempo en que se alcanzó el equilibrio, y éste fue alcanzado, se construyeron las correspondientes isothermas de adsorción, y se procedió al ajuste de los datos experimentales a los modelos Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1909) y Langmuir-Freundlich (Cheung et al., 2001) (Tabla 1).

Para obtener información sobre el mecanismo de adsorción, se estudió el efecto del pH (rango 3 a 11) sobre la capacidad máxima de adsorción de los materiales. Para lo cual se realizaron estudios de adsorción similares a los descritos en el primer párrafo del apartado 2.4 pero controlando el pH de las soluciones durante todo el experimento. El efecto de la temperatura sobre la isoterma de adsorción se investigó determinando la isoterma de paracetamol y amoxicilina sobre los materiales de carbono a las temperaturas de 298,15, 303,15 y 308,15 K en modo discontinuo.

Los estudios de adsorción llevados a cabo en columna de lecho fijo se realizaron utilizando el material que presentó mejores capacidades de adsorción en los estudios en modo discontinuo. Para ello, el sistema experimental consistió en un recipiente de 2 L de capacidad, una bomba peristáltica, una columna de vidrio y un automuestreador instalado a la salida de la columna. La columna tenía una altura de 14 cm y un diámetro interno de 12 mm; se llenó con una cantidad fija de adsorbente (0,52 g = 1,5 cm de altura). Se colocaron esferas de vidrio inerte en la parte superior e inferior del lecho fijo para inducir una dispersión homogénea de la solución. El caudal se fijó en 1,5 mL min⁻¹. La solución de PCT o AMX de concentración conocida ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) se cargó por la parte superior de la columna. Las muestras de efluentes se recolectaron automáticamente. Por último, la concentración de contaminantes se determinó mediante espectroscopia UV-Vis. Se aplicaron los modelos de Adams-Bohart y Thomas a las curvas de avance para analizar la cinética de adsorción de contaminantes en modo continuo. (Romero-Cano et al., 2018, 2017) (Tabla 1).

Todos los modelos matemáticos fueron probados realizando el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones no lineales utilizando como método de estimación el algoritmo de Gauss-Newton, con un criterio de convergencia de 1.0×10^{-6} en el software estadístico, *STATISTICA 10.0*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los materiales

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución QSDFT del tamaño de poro obtenidas para cada muestra.

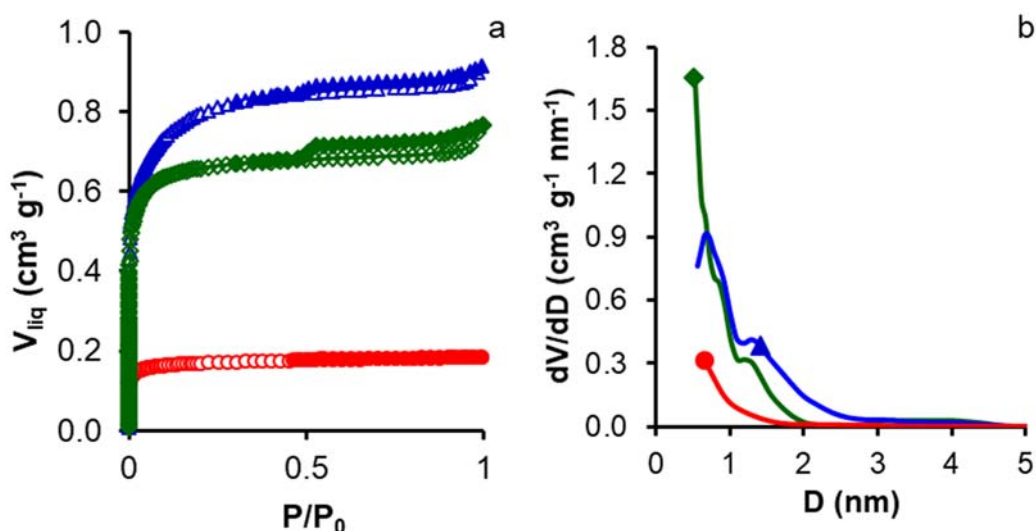


Figura 1. (a) Isotermas de nitrógeno obtenidas a -196 °C, símbolos abiertos - adsorción; símbolos cerrados - desorción. (b) Distribución de tamaños de poro QSDFT obtenida a partir de las isotermas de adsorción de N_2 . Muestras: \blacklozenge , ASK; \blacktriangle , ASCK; \bullet , ASP

Las propiedades texturales de los ACs sintetizados se muestran en la Tabla 2. Para las muestras activadas con KOH los valores $W_0(N_2)$ son mayores que los correspondientes $W_0(CO_2)$, evidenciando el alto grado de activación en los materiales. Estas muestras también muestran una amplia distribución de tamaño de microporos, Fig. S1b. Debido al desarrollo de la microporosidad los materiales

presentan altas áreas superficiales BET (S_{BET}), las cuales aumentan en el orden: ASCK > ASK > ASP. Al comparar materiales que han sido activados con KOH (ASCK vs. ASK), se observa que ASCK tiene la mayor superficie BET ($1908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), atribuible a una microporosidad más amplia desarrollada durante la pre-carbonización de la materia prima, así como una mayor mesoporosidad: $0,189$ vs $0,103 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Por el contrario, la muestra de ASP mostró un área superficial BET baja y una distribución de tamaño de poro estrecha, lo que indica que el tratamiento con ácido fosfórico no fue lo suficientemente fuerte para la activación de este tipo de material. El análisis elemental y el pH_{pzc} de los ACs se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2. Caracterización de los ACs mediante adsorción de gases.

ACs	N_2					CO_2	
	S_{BET}	L_0	W_0	$V_{0.95}$	V_{meso}	L_0	W_0
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	nm	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	nm	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
ASK	1635	1,00	0,612	0,715	0,103	0,78	0,440
ASCK	1908	1,21	0,686	0,875	0,189	0,82	0,420
ASP	420	0,97	0,163	0,184	0,021	0,61	0,191

Tabla 3. Análisis elemental y pH_{pzc} de los ACs

ACs	C%	O%	N%	H%	S%	pH_{pzc}
ASK	85,6	13,3	0,4	0,6	0,0	8,02
ASCK	81,0	18,2	0,2	0,7	0,0	8,32
ASP	75,5	21,8	0,2	2,5	0,0	7,02

Los contenidos relativos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno observados en las muestras, se deben a la naturaleza del residuo utilizado como precursor en la elaboración de los ACs, ya que al ser un material natural tiene predominantemente unidades celulósicas (Elmouwahidi et al., 2012). Como consecuencia del tratamiento con KOH utilizado como agente activador, los materiales conservan un carácter básico, ya que todos presentan un $\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$, por lo que la superficie de los materiales será negativa durante los estudios de adsorción a $\text{pH}=7$, favoreciendo la adsorción de compuestos farmacéuticos porque las moléculas están protonadas (pK_a PCT=9,8 y pK_a AMX=2,68; 7,49; 9,63) (Leyva-Ramos, 2007).

La Figura 2 muestra las micrografías obtenidas por SEM. Inicialmente los residuos de argán se pueden describir como superficies cerradas e irregulares, sin embargo, tras la activación del material, se observa como principal característica la presencia de canales ordenados y poros con un diámetro de 10 μm en promedio, independientemente del tipo de agente químico utilizado durante la preparación. También se puede observar que todas las muestras han desarrollado una morfología superficial externa apropiada para albergar bacterias. La viabilidad para el desarrollo de una biopelícula adecuada sobre los sustratos de carbono depende principalmente de la naturaleza química de la superficie del carbono, así como de la extensión de su superficie externa, ya que las bacterias no pueden alcanzar la porosidad más estrecha, sino los poros más grandes.

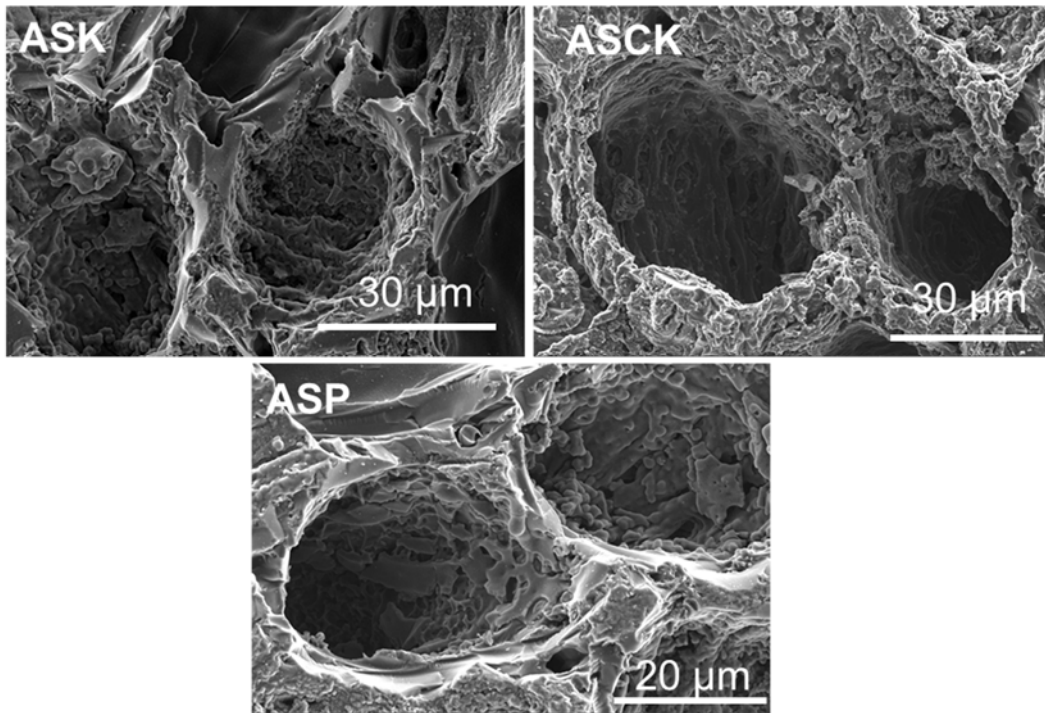


Figura 2. Imágenes de SEM de los ACs.

Una de las características a tener en cuenta de los materiales que se utilizan como soportes de biopelículas es su toxicidad potencial. En este trabajo se estudió la toxicidad de los materiales de carbono a través de la inhibición de la luminosidad de la bacteria *Vibrio fischeri*. Los resultados obtenidos se recopilan en la Figura 3. Se puede observar que en ningún caso la inhibición alcanza el 50% por lo que, según la bibliografía, nuestros carbones activados preparados son mayoritariamente no tóxicos. La Figura 4a muestra los patrones XRD de los ACs.

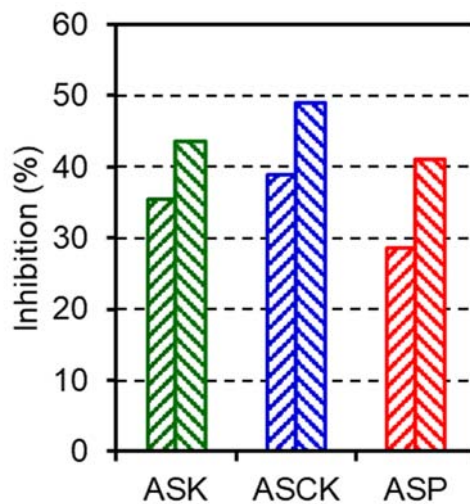


Figura 3. Porcentaje de inhibición de la luminosidad de la bacteria *Vibrio Fischeri* a 15, 30, y 30 minutos de tiempo de contacto con las muestras ASK, verde; ASCK, azul and ASP rojo.

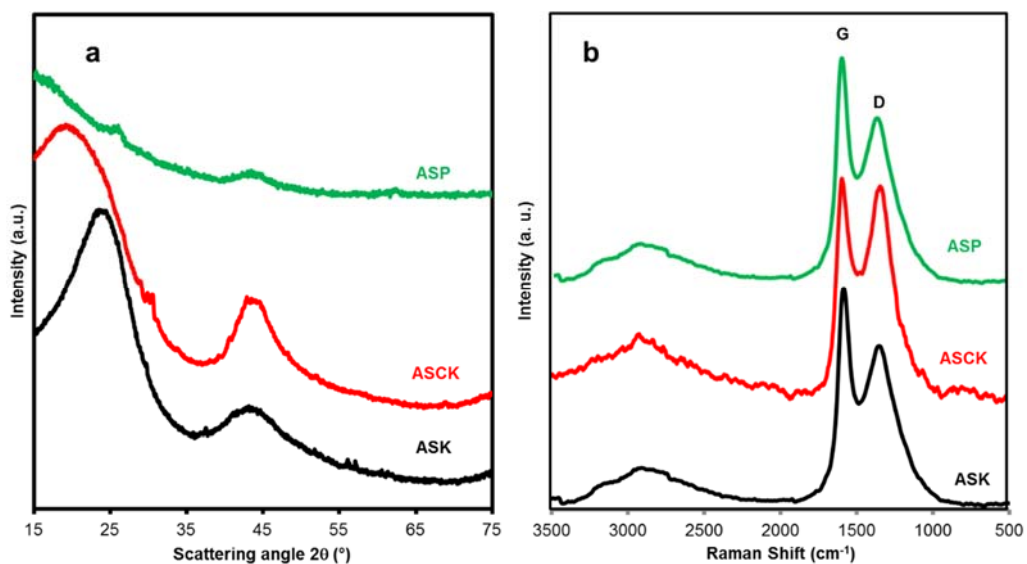


Figura 4. (a) Espectro de DRX y (b) espectro RAMAN de los ACs.

Como se muestra, para los ACs preparados con KOH se observan dos picos de difracción a $2\theta \sim 25^\circ$ y $2\theta \sim 45^\circ$, respectivamente. Estos resultados indican la existencia de clústeres de grafito (Xie et al., 2014). De modo que toda la pared de los ACs está compuesta por dichos clústeres de grafito que disminuyen la escala, lo que puede conducir a un ensanchamiento o a una estructura interna desordenada, para formar un área de superficie específica más grande. Adicionalmente, debido a la forma de los difractogramas, es posible concluir que los ACs están compuestos por partículas ultrafinas que tienen una estructura porosa, ya que, a menor cristalinidad, mayor es el área de la superficie específica. Estos resultados se correlacionan correctamente con los resultados obtenidos por espectroscopía RAMAN, Figura 4b, en la que podemos observar la presencia de defectos topológicos en todas las muestras, de tal forma que la estructura de los carbones está mayormente desordenada (Irisarri et al., 2015). Los resultados obtenidos al relacionar las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) arrojaron valores entre 0,7 - 0,96.

La química superficial de los ACs se estudió mediante espectroscopia XPS. La deconvolución de cada uno de los picos obtenidos para las diferentes regiones estudiadas en alta resolución se presenta en la Figura 5, así mismo, los resultados obtenidos posteriormente del análisis matemático se muestran en la Tabla 4.

La deconvolución del espectro C1s, mostró seis picos (Fig. 5a). El primero, centrado en 284,6 eV, corresponde a enlaces C=C. A energías de enlace más altas, se observan dos picos centrados en 285,8 eV y 287,0 eV, correspondientes a enlaces C-O y C=O, respectivamente. Finalmente, los picos centrados en 288,5 eV y 290,0 eV se atribuyen a las especies O=C-OR y CO_3^{2-} (Biniak et al., 1997a; Elmouwahidi et al., 2017; Figueiredo et al., 1999; Moreno-Castilla et al., 2000; Zielke et al., 1996). Este análisis está de acuerdo con la desconvolución de los espectros de O_{1s}, que muestran dos picos (Fig. 5b). El primero de ellos a 531,5 eV correspondiente a la presencia de grupos oxígeno con doble enlace C=O y/o P=O (para el caso de la muestra ASP) y el segundo a 533,0 eV que está relacionado

con la presencia de grupos de oxígeno con enlace simple (C-O) y/o C-O-P (para el caso de la muestra ASP)(Biniak et al., 1997b; Figueiredo et al., 1999; Zielke et al., 1996). En la muestra activada con ácido fosfórico (ASP) se observó la presencia de 1,6% de fósforo (Fig. 5c). Tras la desconvolución de su espectro correspondiente, la presencia de este elemento se relaciona con el compuesto de fósforo reducido como C-P (pico a 132,1 eV) y con átomos de P enlazados a un átomo de C y tres átomos de oxígeno, C-PO₃ (pico a 133,4 eV) (Elmouwahidi et al., 2017; Hulicova-Jurcakova et al., 2009; Puziy et al., 2008; Rosas et al., 2012).

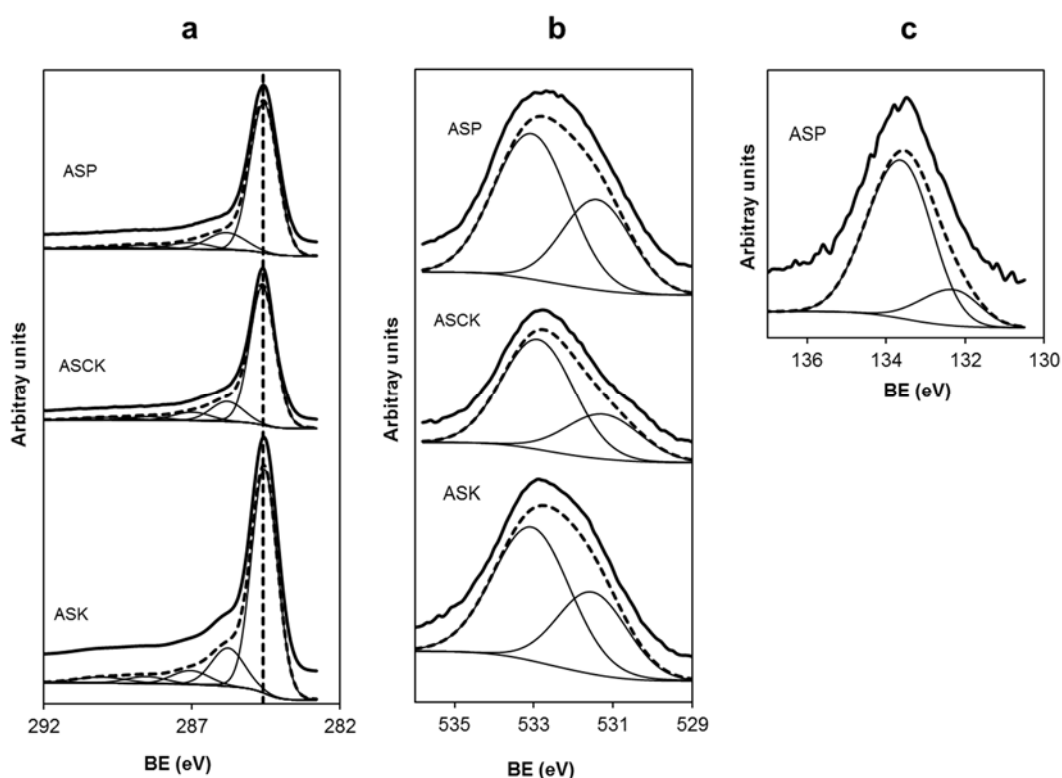


Figura 5. Deconvolución de las regiones espectrales XPS estudiadas de los ACs: (a) C_{1s}, (b) O_{1s} y (c) P_{2p},

Tabla 4. Energías de enlace, BE, (eV) de las regiones C_{1s}, O_{1s}, y P_{2p}, en los ACs

ACs	C _{1s}	FWHM (eV)	% pico	O _{1s}	% pico	% O	P _{2p}	% pico	% P
ASK	284,6	1,02	71	531,5	35	6,7			
	285,8		16	533,1	65				
	287,0		6						
	288,5		3						
	290,1		4						
ASCK	284,6	1,01	74	531,3	29	7,7			
	285,8		14	532,9	71				
	287,0		6						
	288,5		3						
	289,9		3						
ASP	284,6	1,09	78	531,4	36	10,3	132,1	17	1,6
	285,8		12	533,1	64		133,4	83	
	287,1		5						
	288,7		3						
	290,0		2						

El primer paso para la creación de una biopelícula sobre carbón es la adsorción de bacterias sobre la superficie del soporte. La Figura 6 muestra la adsorción total de *E. coli* en las dos muestras seleccionadas. Ambas muestras son capaces de fijar más del 90% de *E. coli* de la suspensión inicial tras 70 min de tiempo de contacto, y por tanto se obtiene una biopelícula adecuada en la superficie de las muestras.

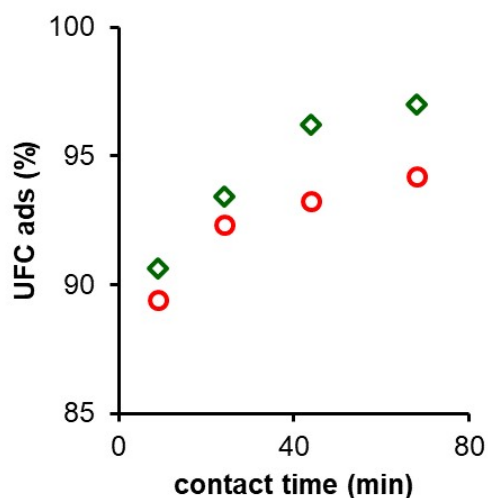


Figura 6. Adsorción de *E. coli* (UFC) en función del tiempo de contacto sobre los ACs: ○, ASK and ◇, ASP.

Las imágenes SEM de las Figuras 7a y 7b muestran que la biopelícula está presente en la superficie externa y en la porosidad más ancha de los materiales. Esta biopelícula está formada por bacilos rectos de 0,4 a 1 μm de diámetro, en los que se observan finos filamentos con espesores en torno a los 50 nm. Como se puede observar, la biopelícula es más uniforme y está mejor desarrollada para la muestra ASP (Fig. 7b) según lo predicho por las pruebas de toxicidad. Estos filamentos están asociados a los flagelos de la especie *E. coli*, de manera que su presencia permite la adhesión de la biopelícula en la estructura de carbón. Como se muestra en la Figura 1, las propiedades texturales de los materiales se ven modificadas por la obstrucción de la porosidad por la presencia de microorganismos. Las Figuras 7c y 7d muestran sendas biopelículas después de la adsorción de amoxicilina en las muestras ASCK y ASP, respectivamente. Como se puede observar, en ambos casos las bacterias están presentes, lo que indica que la cantidad total de amoxicilina adsorbida no fue suficiente para deteriorar todas las bacterias.

Sin embargo, algunas bacterias fueron destruidas por el efecto antibiótico de la amoxicilina y aparecen residuos de paredes celulares junto a células vivas.

Por el contrario, cuando se adsorbe el paracetamol las colonias de bacterias permanecen prácticamente inalterables, Figuras 7e y 7f. Las muestras con la biopelícula de *E. Coli* se denominaron ASK-B; ASCK-B y ASP-B.

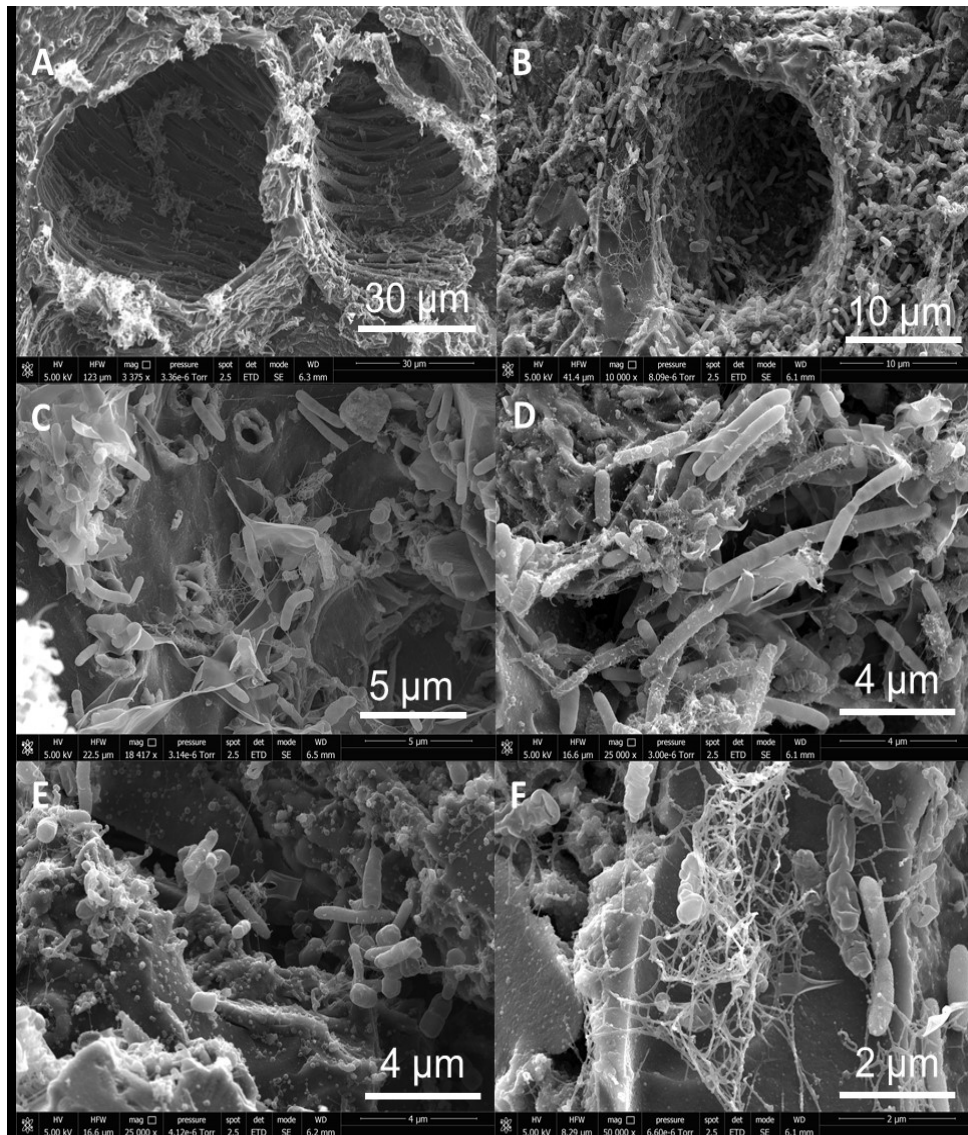


Figura 7. Imágenes de SEM de la biopelícula desarrollada sobre los ACs; (a) ASCK y (b) ASP. Biopelícula después de la adsorción de AMX sobre los ACs: (c) ASCK and (d) ASP. Biopelícula después de la adsorción de PCT sobre los ACs: (e) ASCK y (f) ASP.

3.2. Estudios de adsorción en régimen estático

En este estudio se usó la cepa de *Escherichia coli* ATCC® 25922™ porque los análisis preliminares mostraron que esta cepa fue incapaz de biodegradar significativamente el paracetamol y la amoxicilina, de acuerdo con la ausencia de datos reportados en este sentido en la literatura.

Debido a las características de la cepa, el proceso de eliminación de los compuestos farmacéuticos utilizados en nuestro estudio se puede atribuir principalmente a un proceso de sorción sobre la biopelícula y la superficie de los materiales carbonados. En este sentido, el efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de Paracetamol y Amoxicilina sobre la biopelícula soportada sobre los carbones activados se recoge en la Figura 8. Se puede observar que la velocidad de adsorción para la eliminación de los compuestos farmacéuticos, para todos los carbones activados, es más rápida al inicio del proceso y se ralentiza a medida que se acerca al equilibrio, por lo que la adsorción se realiza rápidamente de manera temprana en la superficie externa que se encuentra fácilmente accesible, y lentamente en la estructura porosa interna que es menos accesible. La Tabla 5 muestra los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos probados para describir el proceso de adsorción. Se observa que los modelos que mejor representan el proceso de adsorción son el modelo de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, ya que tienen el coeficiente de correlación mayor a 0.99. Sin embargo, las capacidades de adsorción calculadas por el modelo de pseudo-primero orden son muy cercanas a las capacidades de adsorción determinadas experimentalmente. Por lo tanto, la adsorción se debe a la interacción entre la superficie sólida y el contaminante en una solución, similar a un fenómeno de absorción física entre la carga negativa de la superficie de los ACs y la especiación del contaminante presente en la solución. Para todos los ACs, alrededor del 95% de la capacidad de adsorción se alcanza en 60 min para paracetamol y 400 min para amoxicilina.

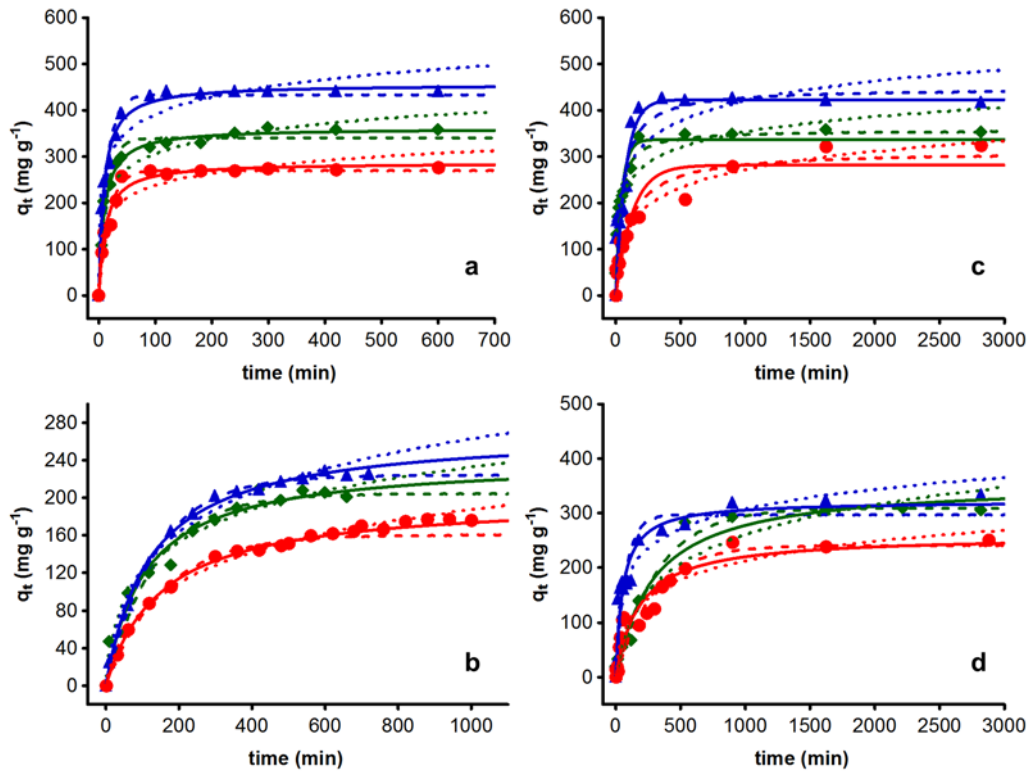


Figura 8. Aproximación de los datos experimentales a los modelos cinéticos para describir la adsorción de (a) PCT, y (b) AMX en \blacklozenge ASK, \blacktriangle ASCK, \bullet ASP; (c) PCT y (d) AMX en \blacklozenge ASK-B, \blacktriangle ASCK-B, \bullet ASP-B. Modelos testados: - - - pseudo-primer-orden, ___ pseudo-segundo-orden, y Elovich

Tabla 5. Constantes cinéticas de los modelos ensayados para la adsorción de compuestos farmacéuticos en los diferentes carbones activados y sobre las biopelículas de *E-coli* soportadas sobre los CAs preparados a partir de residuos de argán

Adsorbente	Adsorbato	$q_{e,exp}$ mg g ⁻¹	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			Elovich		
			k_1 min ⁻¹	$q_{e,cal}$ mg g ⁻¹	R	k_2 g mg ⁻¹ min ⁻¹	$q_{e,cal}$ mg g ⁻¹	R	α	β	R
ASK	Paracetamol	357,51	0,069	339,69	0,986	0,0029	361,53	0,995	0,049	142,47	0,972
	Amoxicilina	200,75	0,007	204,51	0,976	0,0003	241,02	0,983	0,045	2,16	0,988
ASCK	Paracetamol	440,59	0,069	433,08	0,982	0,0025	456,08	0,994	0,042	324,91	0,971
	Amoxicilina	224,64	0,007	224,19	0,998	0,0003	271,84	0,998	0,035	1,63	0,994
ASP	Paracetamol	276,78	0,056	270,41	0,986	0,0031	286,84	0,987	0,059	81,28	0,958
	Amoxicilina	176,02	0,006	160,35	0,996	0,0003	199,59	0,999	0,044	0,83	0,997
ASK-B	Paracetamol	357,40	0,022	336,94	0,942	0,0009	357,39	0,978	0,48	33,66	0,946
	Amoxicilina	305,30	0,003	309,17	0,988	0,0000	357,51	0,984	0,02	0,834	0,974
ASCK-B	Paracetamol	426,10	0,013	423,04	0,937	0,0004	447,68	0,938	0,03	24,69	0,927
	Amoxicilina	333,57	0,013	297,09	0,947	0,0005	322,04	0,973	0,04	8,24	0,974
ASP-B	Paracetamol	324,70	0,007	281,46	0,937	0,0003	312,37	0,966	0,04	2,98	0,987
	Amoxicilina	250,70	0,003	240,63	0,938	0,0002	259,27	0,953	0,04	1,42	0,966

El efecto de observar capacidades de adsorción más rápidas para los estudios de adsorción de paracetamol (Fig. 8a) puede estar asociado con el hecho de que es una molécula menos compleja, por lo que la adsorción solo se realiza en la superficie de los materiales. Por otro lado, la adsorción de la amoxicilina (Fig. 8b) es más lenta, debido a la participación de fenómenos de quimisorción entre los sitios ácidos activos de los materiales y los grupos nitrogenados presentes en la molécula. Una vez realizados los estudios de adsorción sobre la biopelícula soportada sobre carbones activados (muestras ACs-B), se observan cambios significativos en la velocidad de adsorción. Para ambos contaminantes, la adsorción se vuelve más lenta y aumenta la capacidad de adsorción hasta alcanzar el equilibrio. Alrededor del 95% de la capacidad de adsorción se alcanza en 500 min para paracetamol (Fig. 8c) y 800 min para amoxicilina (Fig. 8d). Estos cambios modificaron la constante de velocidad (k_1), la cual disminuye para todos los casos alrededor de un 50%, mientras que la capacidad de adsorción aumenta alrededor de 100 mg g⁻¹. Estas modificaciones favorables se deben a la presencia de la biopelícula soportada en las muestras, como se discutirá más adelante. Los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich probados para la adsorción de paracetamol y amoxicilina se presentan en la Tabla 6. Los datos experimentales se ajustan bien a la isoterma de Langmuir para el rango de concentración estudiado en los ACs (Figura 9); por lo tanto, la adsorción de los compuestos farmacéuticos tiene lugar como una monocapa. Lo anterior se corrobora con el hecho de que las capacidades máximas de adsorción de los materiales muestran una tendencia lineal con respecto al área superficial (S_{BET}).

Tabla 6. Parámetros obtenidos con los modelos ensayados para el estudio de las isothermas de adsorción a 298 K, sobre los carbones activados, y sobre las biopelículas de *E-coli* soportadas sobre los CAS preparados a partir de residuos de argán.

Adsorbente	Adsorbato	q _m mg g ⁻¹	Langmuir			Langmuir-Freundlich			
			q _m mg g ⁻¹	K L mg g ⁻¹	R	K _{LF}	n	a _{LF}	R
ASK	Paracetamol	453,39	645,90	0,0341	0,984	4,833	0,610	0,0095	0,995
	Amoxicilina	228,39	354,14	0,0180	0,948	0,015	0,343	0,0006	0,986
ASCK	Paracetamol	502,26	579,22	0,1162	0,952	2,620	0,323	0,0053	0,992
	Amoxicilina	282,42	426,49	0,0193	0,963	0,049	0,371	0,0017	0,995
ASP	Paracetamol	318,84	365,33	0,0673	0,966	2,845	0,492	0,0092	0,985
	Amoxicilina	198,73	310,94	0,0128	0,938	0,000	0,229	0,0000	0,991
ASK-B	Paracetamol	504,49	685,17	0,0334	0,890	0,017	0,273	0,0003	0,958
	Amoxicilina	465,68	1036,21	0,0095	0,912	0,009	0,257	0,0000	0,968
ASCK-B	Paracetamol	498,04	724,57	0,0254	0,905	0,016	0,279	0,0003	0,966
	Amoxicilina	414,83	651,58	0,0201	0,880	0,006	0,261	0,0001	0,959
ASP-B	Paracetamol	426,48	563,43	0,0427	0,956	1,525	0,455	0,0034	0,984
	Amoxicilina	397,88	1269,94	0,0043	0,909	0,409	0,560	0,0076	0,922

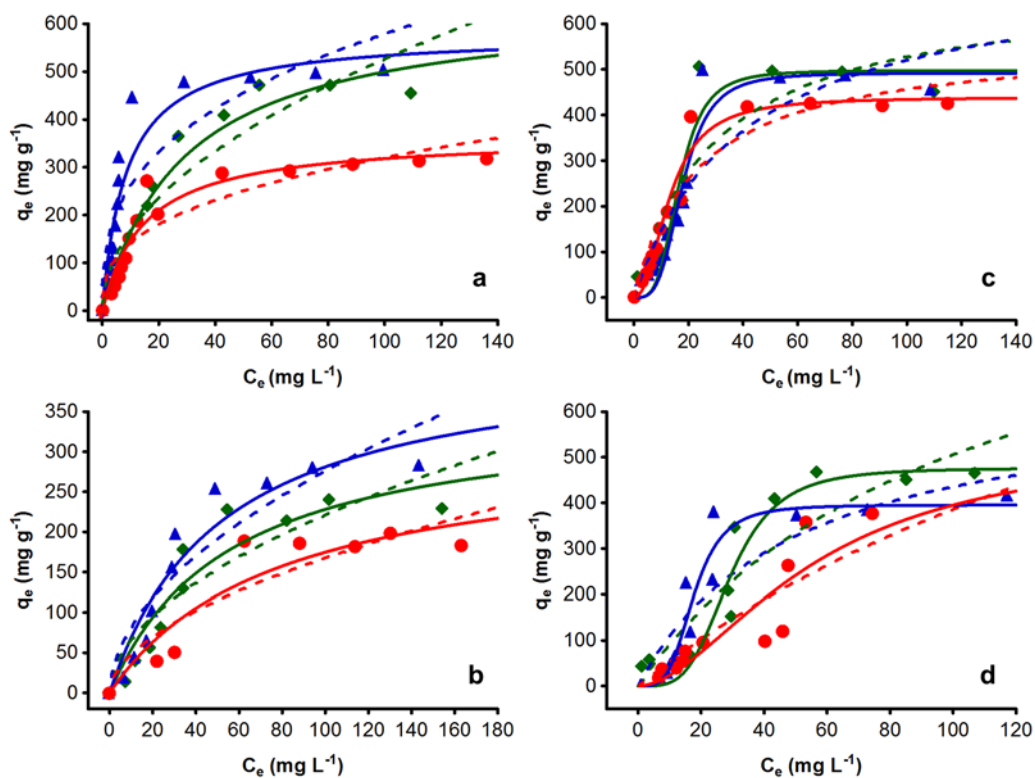


Figura 9. Aproximación de los datos experimentales a los modelos de equilibrio para describir la adsorción de (a) PCT, y (b) AMX con \blacklozenge ASK, \blacktriangle ASCK, \bullet ASP, (c) PCT, y (d) AMX sobre \blacklozenge ASK-B, \blacktriangle ASCK-B, \bullet ASP-B.

Los resultados indican áreas de superficie en el orden: ASCK = $1908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ > ASK = $1635 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ > ASP = $420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en comparación con las capacidades de adsorción de paracetamol y amoxicilina que están en el orden: ASCK_{PCT} = $502,25 \text{ mg g}^{-1}$ > ASK_{PCT} = $453,39 \text{ mg g}^{-1}$ > ASP_{PCT} = 318 mg g^{-1} ($R^2 = 0,991$); ASC_{AMX} = $282,42 \text{ mg g}^{-1}$ > ASK_{AMX} = $228,39 \text{ mg g}^{-1}$ > ASP_{AMX} = $198,73 \text{ mg g}^{-1}$ ($R^2 = 0,747$). Para la adsorción de paracetamol, el coeficiente de la regresión lineal es alto, en caso contrario, para la adsorción de amoxicilina se observa una capacidad de adsorción menor a la esperada para ASK. Esta observación se puede explicar porque para la muestra ASK existen constricciones en la porosidad que impide el acceso del compuesto farmacéutico. Por otro lado, se observa con el paracetamol,

en todos los CAs estudiados, mayores capacidades de adsorción en comparación con la amoxicilina. Esto se puede atribuir al tamaño de la molécula, debido a que la adsorción se realiza mediante la formación de una monocapa del contaminante sobre la superficie de los adsorbentes. Un indicador del tamaño de la molécula es su peso molecular, por lo que, como se mencionó anteriormente, el paracetamol tiene un peso molecular más bajo ($151,16 \text{ g mol}^{-1}$) en comparación con la amoxicilina ($365,4 \text{ g mol}^{-1}$) y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción. (ejemplo: $ASK_{\text{PCT}} = 453,39 \text{ mg g}^{-1}$ vs $ASK_{\text{AMX}} = 228,29 \text{ mg g}^{-1}$).

El efecto de la temperatura sobre la isoterma de adsorción se investigó determinando las isotermas de los contaminantes farmacéuticos en los ACs a las temperaturas de 298,15, 303,15 y 398,15 K. Los resultados se presentan en la Figura 10, se puede observar que la adsorción aumenta al aumentar la temperatura. Este efecto se debe a que la adsorción de las moléculas de amoxicilina y paracetamol está gobernada térmicamente y la temperatura genera energía de activación responsable de los fenómenos de agregación, en los que a mayor temperatura las moléculas comienzan a formar dímeros y trímeros. (Sellaoui et al., 2017).

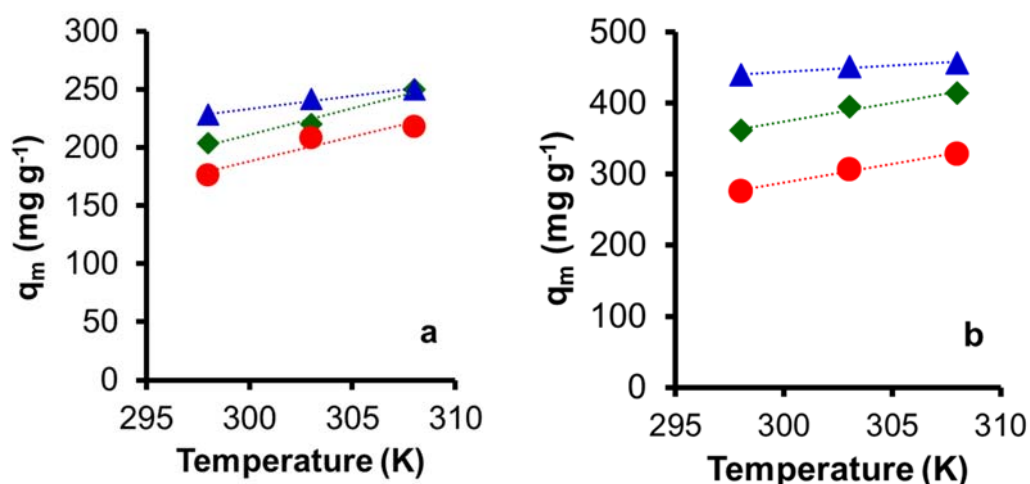


Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de (a) paracetamol y (b) amoxicilina sobre los ACs: ◆ ASK, ▲ ASCK, ● ASP.

El efecto del pH sobre la isoterma de adsorción se estudió en un rango de 3 a 11. Los resultados se presentan en la Figura 11. Los resultados muestran que la adsorción de ambos contaminantes es baja a valores bajos de pH. A medida que aumenta el pH también lo hace la capacidad de adsorción, alcanzando su valor máximo a pH neutro (pH = 7). A partir de este valor, la capacidad de adsorción de ambos compuestos farmacéuticos comienza a disminuir.

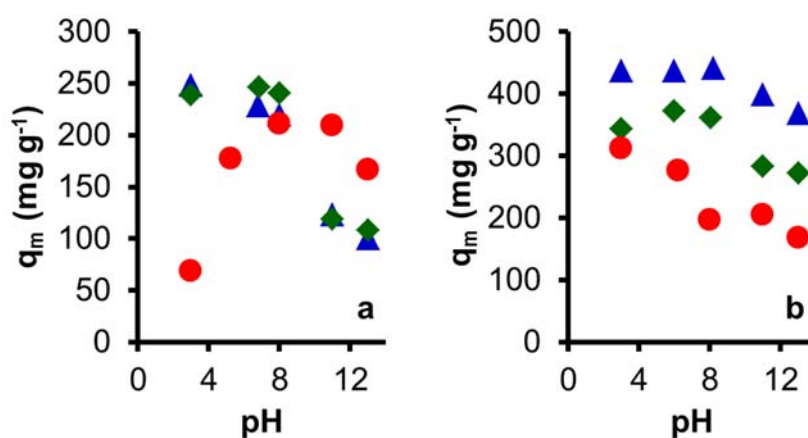


Figura 11. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de (a) paracetamol and (b) amoxicilina sobre los ACs: ◆ ASK, ▲ ASCK, ● ASP.

Los resultados obtenidos son consistentes con la especiación de las moléculas de paracetamol y amoxicilina. De tal forma que cuando la superficie de los ACs está cargada negativamente (valores de pH superiores a pH_{pzc}) y las moléculas del contaminante con carga positiva, se favorece la adsorción por fenómenos de atracción de fuerzas electrostáticas (Leyva-Ramos, 2007). Debido a lo anterior, se decidió realizar los estudios de adsorción sobre la biopelícula soportada en los ACs en las condiciones de operación de 25 °C y pH 7. En las Figuras 9c y 9d, se muestran los estudios de equilibrio de la adsorción de paracetamol y amoxicilina sobre la biopelícula soportada en los AC. Para todos los casos se observan incrementos en la capacidad de adsorción, siendo más evidente para las muestras ASK ($\text{ASK}_{\text{AMX}} = 228.39 \text{ mg g}^{-1}$ vs $\text{ASK-B}_{\text{AMX}} = 465.68 \text{ mg g}^{-1}$) y ASP ($\text{ASP}_{\text{AMX}} = 198.73 \text{ mg g}^{-1}$ vs $\text{ASP-B}_{\text{AMX}} = 397.88 \text{ mg g}^{-1}$). Un efecto a destacar para todas las muestras estudiadas es el hecho de que las isotermas

de adsorción de ambos compuestos farmacéuticos cambian de forma. Con todos los ACs las isothermas son de tipo I, y pueden ser bien descritas mediante el modelo de Langmuir, atribuyendo la adsorción de los compuestos farmacéuticos a la formación de una monocapa en la superficie de los materiales. Sin embargo, una vez que la biopelícula se ha adherido a los CAs, las isothermas de adsorción de los compuestos farmacéuticos cambian su forma a isothermas de tipo V, que pueden describirse mediante un modelo matemático que combina los modelos de Langmuir y Freundlich. En la Figura 12 se observa claramente este efecto. Los datos experimentales presentan un mal ajuste al modelo de Langmuir ($R = 0,90$ de media) y un ajuste satisfactorio al modelo de Langmuir-Freundlich ($R = 0,96$ de media). La nueva forma de isothermas de adsorción se puede describir en tres etapas: (i) en la primera, la adsorción se lleva a cabo en aquellos espacios (poros) que han quedado disponibles después de soportar la biopelícula en la superficie de los CAs.

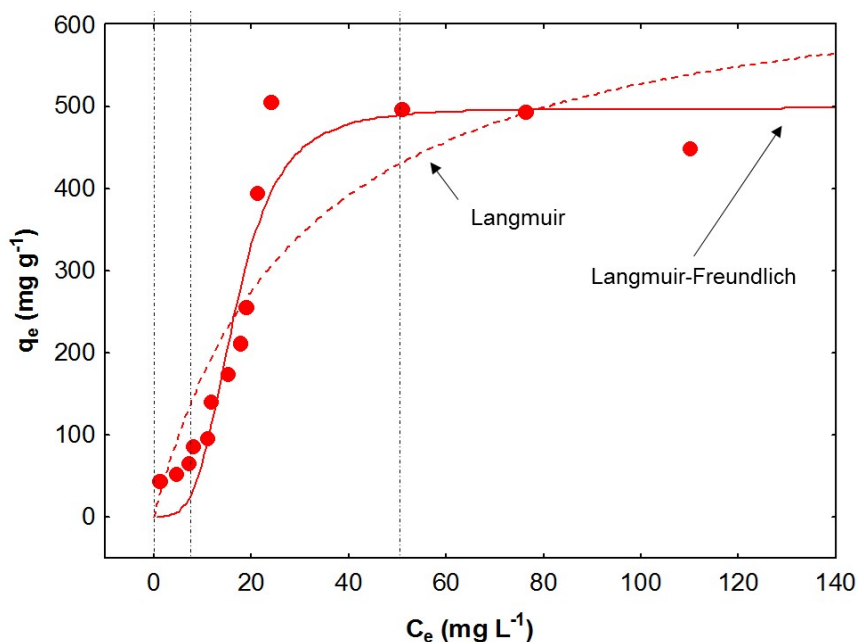


Figura 12. Comparación de las isothermas de Langmuir y Langmuir-Freundlich para la adsorción de Paracetamol en las biopelículas de *E-coli* soportadas el carbón ASK (ASK-B).

Este efecto se puede observar en las isotermas como un primer comportamiento asintótico a bajas concentraciones de equilibrio (0 a 10 mg L⁻¹). Una vez saturados estos espacios, se presenta una segunda etapa (ii) con un comportamiento exponencial típico de la isoterma de Freundlich (10 mg L⁻¹ < C_e < 50 mg L⁻¹), que atribuimos a la adsorción del fármaco en la biopelícula, de tal forma que las colonias de bacterias comienzan a crecer hasta alcanzar la saturación, lo que podemos observar en la tercera etapa de la isoterma, (iii) donde ya se aprecia el comportamiento típico asintótico de la saturación del adsorbente según el modelo de Langmuir (C_e > 50 mgL⁻¹).

3.3. Estudios de adsorción en flujo continuo

Las curvas de ruptura obtenidas a C₀ = 50 mg L⁻¹ se realizaron con una altura de lecho de 12 mm a 28 °C, (Figura 13). Los experimentos se realizaron hasta saturación de la columna, y se detuvieron cuando C/C₀ > 0,9. El tiempo de ruptura se designó para la condición C/C₀ > 0,1. Se calculó el volumen de efluente tratado y la capacidad de adsorción del lecho (Tabla 7). Una vez construidas las curvas de ruptura, se determinó la capacidad de adsorción del lecho fijo (q_{total}), el tiempo de ruptura (T_b) y la altura de la zona de transferencia de masa (H_{MZT}) para las condiciones experimentales ensayadas. Como era de esperar, las capacidades de adsorción continua son inferiores a las obtenidas en modo discontinuo. Esto se debió a las limitaciones de transferencia de masa que ofrece el lecho fijo en comparación con un reactor discontinuo de la mezcla completa; sin embargo, las capacidades alcanzadas aún son considerablemente altas, > 120 mg g⁻¹ para ambos contaminantes utilizando el material ASCK-B. Asimismo, se siguen observando las diferencias con respecto al carbón activado que no presenta biopelícula (ASCK), al realizar la adsorción en modo continuo, ya que los tiempos de penetración de ASCK-B son mayores para ambos contaminantes estudiados. Este comportamiento puede atribuirse, a que la presencia de la biopelícula sobre el carbón activado, disminuye la altura de la zona de transferencia de masa, en un 85% para la adsorción de paracetamol, y en un 29% para la adsorción de amoxicilina, debido a las modificaciones en el mecanismo de

adsorción descrito en la sección anterior. Finalmente, se estudió el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de Adams-Bohart y Thomas. El modelo de Thomas representó mucho mejor el proceso de adsorción ($R^2 > 0.99$) obteniendo valores de capacidades de adsorción (q) muy similares a los obtenidos experimentalmente.

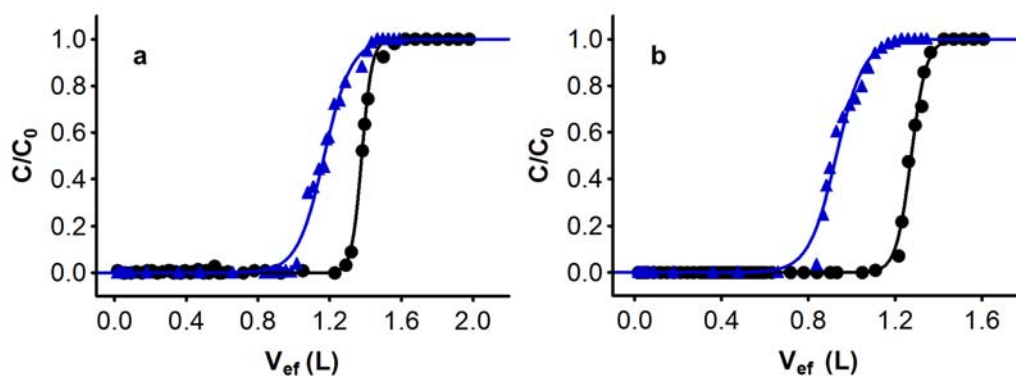


Figura 13. Datos experimentales ajustados al modelo de Thomas para la construcción de las curvas de ruptura en la adsorción de (a) Paracetamol and (b) Amoxicilina sobre ▲ ASCK y ● ASCK-B en modo continuo. Condiciones experimentales: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$, Altura de lecho = 1,5 cm (0,52 g).

Por tanto, los resultados obtenidos para la adsorción continua corroboran los resultados en modo discontinuo, ya que el modelo de Thomas asume una cinética de segundo orden y considera que la adsorción no está controlada por la reacción química, sino por la transferencia de masa en la interfase.

Tabla 7. Parámetros de los modelos estudiados de curvas de ruptura, para Paracetamol y Amoxicilina, en lecho fijo en columna.

ACs	Adsorbato	Zona de transferencia de masa			Adams-Bohart			Thomas		
		q_{total}	T_b	H_{MZT}	K_{AB}	N_0	R	K_{TH}	q	R
		mg g ⁻¹	min	cm	L mg ⁻¹ min ⁻¹	cm min ⁻¹		mL mg ⁻¹ min ⁻¹	mg g ⁻¹	
ACSK	PCT	110,73	720	0,129	0,80x10 ⁻⁴	4,42x10 ⁴	0,932	0,398	112,43	0,999
ACSK-B	PCT	128,81	920	0,019	0,59 x10 ⁻⁴	5,38 x10 ⁴	0,909	1,067	132,60	0,996
ACSK	AMX	87,48	580	0,114	0,66 x10 ⁻⁴	3,68 x10 ⁴	0,930	0,470	89,30	0,994
ACSK-B	AMX	122,89	820	0,080	0,97 x10 ⁻⁴	4,48 x10 ⁴	0,933	0,862	122,52	0,998

4. CONCLUSIONES

Es posible preparar carbones activados a partir de residuos de argán con propiedades texturales específicas, y ser utilizados como materiales soporte de biopelículas de *E. Coli*. El biomaterial diseñado tiene características excepcionales para ser utilizado en procesos de eliminación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua, tanto en flujo discontinuo como continuo, debido a que se modifica el mecanismo de adsorción agregando una etapa de adsorción exponencial. Como consecuencia de las modificaciones en el mecanismo de adsorción, la altura de la zona de transferencia de masa disminuye hasta un 85% alcanzando altas capacidades de adsorción en flujo continuo. Los resultados obtenidos muestran el uso potencial de estos materiales en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

5. REFERENCIAS

1. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. J. Hazard. Mater. 122, 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.004>
2. Baeza, P., Aballay, P., Matus, C., Camú, E., Fernanda Ramirez, M., Eyzaguirre, J., Ojeda, J., 2019. Degradation of Paracetamol Adsorbed on Inorganic Supports Under UV Irradiation. Water. Air. Soil Pollut. 230. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4095-z>
3. Behera, S., 2012. UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. J. Anal. Bioanal. Tech. 03. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000151>
4. Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., Świątkoski, A., 1997a. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface

- groups. *Carbon*. 35, 1799–1810. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1)
5. Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., Świątkoski, A., 1997b. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*. 35, 1799–1810. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1)
6. Brack, W., et al., 2015. The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. *Sci. Total Environ.* 503–504, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.143>
7. Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2001. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.* 35, 605–612. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
8. Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., Carrasco-Marín, F., 2017. Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta* 229, 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>
9. Elmouwahidi, A., Zapata-Benabith, Z., Carrasco-Marín, F., Moreno-Castilla, C., 2012. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresour. Technol.* 111, 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.010>
10. Figueiredo, J., Pereira, M.F., Freitas, M.M., Órfão, J.J., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 37, 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
11. Freundlich, H., 1909. *Kapillarchemie*. Kapillarchemie. Akad. Verlagsgesellschaft, Ger. Leipzig.

12. Giang, D.T., Hoang, V.D., 2010. Comparative study of RP-HPLC and UV spectrophotometric techniques for the simultaneous determination of amoxicillin and cloxacillin in capsules. *J. Young Pharm.* 2, 190–195. <https://doi.org/10.4103/0975-1483.63168>
13. Hinojosa Guerra, M.M., Oller Alberola, I., Malato Rodriguez, S., Agüera López, A., Acevedo Merino, A., Egea-Corbacho Lopera, A., Quiroga Alonso, J.M., 2019. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. *Water Res.* 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.055>
14. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
15. Hulicova-Jurcakova, D., Seredych, M., Lu, G.Q., Kodiweera, N.K.A.C., Stallworth, P.E., Greenbaum, S., Bandosz, T.J., 2009. Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance. *Carbon.* 47, 1576–1584. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.006>
16. Irisarri, E., Ponrouch, A., Palacin, M.R., 2015. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 162, A2476–A2482. <https://doi.org/10.1149/2.0091514jes>
17. Kavitha, D., 2016. Adsorptive removal of phenol by thermally modified activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Environ. Biotechnol. Res.* 3, 24–34.
18. Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/doi:10.1021/ja02242a004>

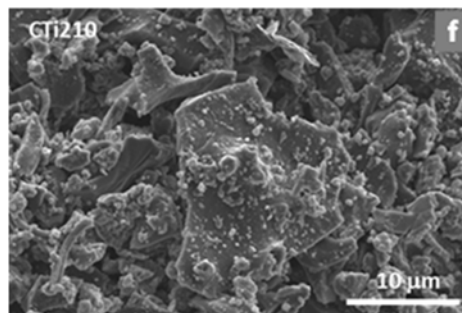
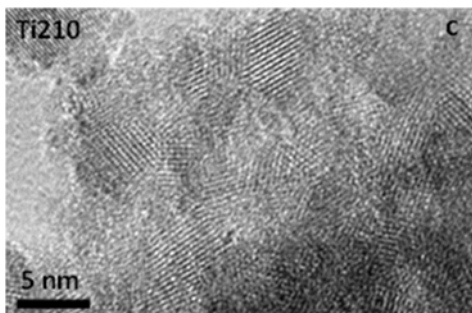
19. Leyva-Ramos, R., 2007. Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida, in: Moreno-Piraján, J.C. (Ed.), Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones. Bogotá, Colombia, pp. 155–207.
20. Lima, D.R., Lima, E.C., Umpierrez, C.S., Thue, P.S., El-Chaghaby, G.A., da Silva, R.S., Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Biron, C., 2019. Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>
21. Liu, S.H., Tang, W.T., Yang, Y.H., 2018. Adsorption of nicotine in aqueous solution by a defective graphene oxide. *Sci. Total Environ.* 643, 507–515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.205>
22. López-Ramón, M.V., Ocampo-Pérez, R., Bautista-Toledo, M.I., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Sánchez-Polo, M., 2019. Removal of bisphenols A and S by adsorption on activated carbon clothes enhanced by the presence of bacteria. *Sci. Total Environ.* 669, 767–776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.125>
23. Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., Carrasco-Marín, F., 2000. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon.* 38, 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-8)
24. Perini, J.A.L., Tonetti, A.L., Vidal, C., Montagner, C.C., Nogueira, R.F.P., 2018. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 224, 761–771. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>
25. Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Socha, R.P., Gurgul, J., Wisniewski, M., 2008. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon.* 46, 2113–2123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>

26. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garca, M.A., Moreno-Castilla, C., 2001. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 1209–1215. <https://doi.org/10.1002/jctb.506>
27. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C., 2002. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon.* 41, 323–330. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00293-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00293-2)
28. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
29. Romero-Cano, L.A., García-Rosero, H., del Olmo-Iruela, M., Carrasco-Marín, F., González-Gutiérrez, L.V., 2018. Amino-functionalized material from a bio-template for silver adsorption: process evaluation in batch and fixed bed. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1002/jctb.5806>
30. Romero-Cano, L.A., González-Gutiérrez, L.V., Baldenegro-Pérez, L.A., Carrasco-Marín, F., 2017. Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu(II) uptake from wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92. <https://doi.org/10.1002/jctb.5161>
31. Rosas, J.M., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2012. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons. *Carbon.* 50, 1523–1537. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.030>
32. Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lamine, A. Ben, 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *J. Mol. Liq.* 234, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.111>

33. Shi, E., Xu, Z., Wang, W., Xu, Y., Zhang, Y., Yang, X., Liu, Q., Zeng, T., Song, S., Jiang, Y., Li, L., Sharma, V.K., 2019. Ag₂S-doped core-shell nanostructures of Fe₃O₄@Ag₃PO₄ ultrathin film: Major role of hole in rapid degradation of pollutants under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 366, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.018>
34. Sophia A., C., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
35. Trovó, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P., 2008. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.011>
36. Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Malato, S., 2011. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. *Water Res.* 45, 1394–1402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.029>
37. Wang, W., Xu, Z., Zhang, X., Wimmer, A., Shi, E., Qin, Y., Zhao, X., Zhou, B., Li, L., 2018. Rapid and efficient removal of organic micropollutants from environmental water using a magnetic nanoparticles-attached fluorographene-based sorbent. *Chem. Eng. J.* 343, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.101>
38. Xie, Z., Guan, W., Ji, F., Song, Z., Zhao, Y., 2014. Production of Biologically Activated Carbon from Orange Peel and Landfill Leachate Subsequent Treatment Technology. *J. Chem.* 2014, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/491912>
39. Zeldowitsch, J., 1934. Über den mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO₂. *Acta Physicochim* 1, 364–449.

-
40. Zielke, U., Hüttinger, K.J., Hoffman, W.P., 1996. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*. 34, 983–998.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00032-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00032-2)

CAPÍTULO IV. MATERIALES COMPUESTOS CARBÓN ACTIVADO – NANOPARTÍCULAS DE TITANIA COLOREADA (TiO₂) CON ALTA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN EL VISIBLE Y EXCELENTE FOTO-ACTIVIDAD PARA LA DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES



1. RESUMEN

Las nanopartículas de Ti_xO_y / carbón activado (CTi) se sintetizaron mediante un método de hidrólisis controlada en condiciones suaves de temperatura (170-210 °C) y presión (8 bar). Estos nuevos materiales se presentan como fotocatalizadores que utilizan luz visible con un alto rendimiento en la degradación de fármacos emergentes en aguas residuales, como la amoxicilina y el paracetamol. La presencia de Ti^{3+} en TiO_2 modificado estructuralmente fue corroborada por XPS y Raman. La efectividad en la reducción de TiO_2 y, en consecuencia, la actividad fotocatalítica, está influenciada por la temperatura de tratamiento y la presencia de la matriz de carbono. La banda prohibida disminuye de 3,1 a 1,7 eV por la adición de carbono durante la síntesis de titania coloreada a 210 °C, y de 3,0 a 1,7 eV aumentando la temperatura solvotérmica de 170 a 210 °C en la preparación del composite de nanopartículas de titania coloreada y carbón activado. La presencia de carbono también mejora la transferencia de electrones de las nanopartículas de titania al carbón (confirmado por XPS) minimizando la recombinación de huecos y electrones. Todos estos factores mejoran el rendimiento foto-catalítico de los materiales sintetizados bajo irradiación visible, proporcionando un método rentable para la degradación de los contaminantes persistentes de las aguas residuales

2. INTRODUCCIÓN

El agua va camino de convertirse en un recurso escaso, y cada vez más inaccesible debido al aumento de la población y del nivel de vida, la creciente contaminación del agua y el crecimiento industrial. Así, la descontaminación y reutilización del agua es uno de los retos globales más serios [1–3].

Se han utilizado varias tecnologías en las plantas de tratamiento de aguas residuales para su descontaminación hasta la calidad del agua potable. Sin embargo, en los últimos años han aparecido en las aguas residuales contaminantes nuevos y más estables, denominados contaminantes emergentes (EPs) [4]. Estos contaminantes consisten principalmente en compuestos orgánicos que incluyen esteroides y hormonas, compuestos perfluorados, medicamentos, productos para el cuidado personal, disruptores endocrinos, subproductos de la desinfección y pesticidas [5–7]. Estos contaminantes emergentes no pueden ser eliminados de manera efectiva en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, por lo que la mayoría de ellos escapan de estas plantas y llegan a ecosistemas acuáticos como ríos y lagos [5]. A pesar de su baja concentración, pueden bioacumularse debido a su persistencia con consecuencias peligrosas para la salud humana y la flora y fauna. Por tanto, se requiere de la implementación de tratamientos terciarios efectivos para garantizar la protección del medio ambiente y una reutilización segura de las aguas residuales [8,9].

Entre los métodos más avanzados para eliminar estos contaminantes emergentes se encuentran la biodegradación, la oxidación química avanzada o medios físicos como la adsorción utilizando carbón activado o el uso de membranas [10,11]. Los denominados *procesos de oxidación avanzada* se consideran la forma más efectiva de acometer los problemas de contaminación de aguas, ya que los contaminantes son degradados por radicales oxidantes efectivos y altamente reactivos generados “in situ”, y así, tanto los problemas de

manejo de los subproductos, como la regeneración de los adsorbentes y la eliminación de los contaminantes recuperados, se evitan [12–14]. Entre ellos, la fotocatalisis solar basada en TiO_2 se presenta como una solución atractiva para la eliminación de contaminantes emergentes, debido a que el TiO_2 no es tóxico, presenta alta estabilidad, bajo costo, y la facilidad del proceso en sí; ya que los únicos reactivos necesarios del proceso son una fuente de luz y oxígeno, llevándose a cabo este proceso en condiciones de temperatura y presión ambientales. Además, el uso de energía solar renovable permite que el proceso sea rentable y respetuoso con el medio ambiente [15]. Todas estas razones hacen de la fotocatalisis solar una vía factible para su implementación en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales en general, así como para su implementación en la descontaminación de aguas en países en vías de desarrollo en particular [5].

No obstante, es necesaria la radiación UV para activar el TiO_2 debido a que su banda prohibida es de 3.0-3.2 eV, lo que significa que solo el 5% del espectro solar podría ser efectivo en el proceso foto-catalítico [16]. Por lo tanto, deben desarrollarse materiales basados en TiO_2 que puedan utilizar la energía solar con un mayor espectro y permitir el uso de dicha radiación en los procesos foto-catalíticos. Así, se han realizado varios enfoques para dar respuesta al uso del TiO_2 en el rango visible del espectro solar, como el dopaje con metales o no metales, la sensibilización con colorantes, la deposición de metales nobles, o la construcción de hetero-uniones. [16–19]. Sin embargo, cada uno de estos enfoques aún presenta algunas deficiencias técnicas que impiden su aplicación real y, por lo tanto, se requiere más investigación y desarrollo para obtener materiales que ofrezcan un rendimiento óptimo para su implementación industrial y comercialización [20].

La sensibilización con carbono parece ser una excelente alternativa al dopaje del TiO_2 con elementos metálicos o no metálicos. La matriz de carbono mejora el rendimiento foto-catalítico de TiO_2 a través de tres enfoques fundamentales: promoción de la adsorción de contaminantes, ajuste de banda

prohibida y mejora de la absorción de luz visible, y mejora de la separación y el transporte de carga [22,23]. La matriz de carbono (i) favorece la estabilización de los estados de Ti^{3+} lo que reduce el salto de banda y, por lo tanto, mejora la fotoactividad bajo luz visible, (ii) mejora la dispersión del TiO_2 y, por lo tanto, minimiza la recombinación de hueco-electrón y (iii) proporciona sitios activos para la adsorción de contaminantes y reacciones foto-catalíticas superficiales [21]. Además, en aplicaciones industriales, también se debe considerar la separación y recuperación del catalizador después del tratamiento del agua. Una fácil recuperación de los catalizadores favorece la reutilización de los mismos y reduce los costes de separación [21]. En este sentido, la dispersión del TiO_2 en la matriz de carbono ayuda a su recuperación y reutilización como foto-catalizadores, reduciendo los costes de separación.

Teniendo en cuenta estas ventajas, se han realizado muchos esfuerzos para obtener fotocatalizadores de C/ TiO_2 altamente activos bajo radiación solar o incluso de luz visible. R. Wang [24] preparó nanofibras de TiO_2 modificadas con “grafidino” y demostró que la generación de especies reactivas de oxígeno ($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$, 1O_2 , and $\cdot OOH$) mejoró significativamente después del ensamblaje con éste. J. Zhang et al. [25] observaron que las fibras compuestas de carbono TiO_2 dopadas con N mejoran la oxidación fotocatalítica del fenol, debido a la formación de vacantes de Ti^{3+} y oxígeno durante el proceso de carbonización, inducido por el dopaje N de la red cristalina de TiO_2 , y la promoción de la transferencia de carga y la inhibición de la recombinación electrón-hueco resultante de las interfaces formadas entre TiO_2 y el carbono. M. Shaban et al. [26] observaron una mejora en la degradación foto-catalítica del colorante azul de metileno bajo la luz solar, utilizando compuestos de nanocintas/nanotubos de carbono (TiO_2 NRs/CNTs), explicándolo por el efecto de interacción de los CNTs. La presencia de CNTs facilita la capacidad de adsorción del colorante en la superficie del catalizador, disminuye el salto de banda a 3,09 eV y aumenta la vida útil de los pares electrón-hueco generados. Sin embargo, hasta donde sabemos, el salto de banda de la mayoría de los compuestos de carbono/ TiO_2 sigue siendo muy alto, y se deben explorar nuevos métodos de síntesis para obtener foto-catalizadores altamente

sensibles a la luz visible. Alternativamente, otro material interesante en esta línea sería la titania modificada con Ti^{3+} , también conocida como titania negra o coloreada. La titania coloreada puede absorber la totalidad, o una gran parte del rango espectral solar mostrando una alta foto-actividad bajo luz visible. Esta titania coloreada se obtiene comúnmente a partir de titania blanca por hidrogenación, pero se requieren altas temperaturas y presiones. [27–29]. Se han estudiado otros métodos para reducir los costes de producción de titania coloreada, tanto métodos reductivos como oxidativos. [30], sin embargo, siguen siendo el alto coste energético quien limita su producción en masa. En un trabajo previo, hemos diseñado una nueva estrategia para obtener nanocristales de titania coloreada, Ti_xO_y , en condiciones suaves de síntesis de temperatura (180 °C) y presión (8 bar), mediante un método de hidrólisis controlada. [31]. Este método permite la estabilización de pequeños cristalitas de titania, el estrechamiento de la banda prohibida y, por lo tanto, una fuerte absorción de luz visible asociada a la creación de defectos de Ti^{3+} /vacantes de oxígeno, así como la mejora del área superficial y las interacciones contaminante-superficie; todo ello mejoró considerablemente la actividad foto-catalítica en la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz visible.

Teniendo en cuenta los beneficios de la titania coloreada y considerando que la adición de matriz de carbono también puede mejorar la estabilización del Ti^{3+} , la dispersión de Ti_xO_y , la reducción de la recombinación de huecos de electrones y la adsorción de contaminantes, en este Capítulo se expone la síntesis de “composites” de nanopartículas de titania coloreada y carbón activado (AC/ Ti_xO_y), describiéndose por primera vez un método mejorado para obtener foto-catalizadores basados en TiO_2 de banda estrecha, y altamente sensibles a la luz visible, con un alto rendimiento en la degradación de fármacos emergentes en aguas residuales, como son la amoxicilina y el paracetamol. Estos nuevos compuestos AC/ Ti_xO_y se sintetizaron siguiendo un método solvotermal agitado en presencia de carbón activado y en atmósfera de hidrógeno. También se exploró el efecto de la temperatura solvotérmica sobre las propiedades de los materiales sintetizados.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de los catalizadores

Las materias primas y reactivos utilizados en este trabajo fueron P25 (Degussa), KOH (> 85 %, Sigma-Aldrich), metanol (99,9 %, Applichem-Panreac), acetonitrilo (99,9 %, Panreac), isopropóxido de titanio (IV) (TTIP, >97 %, Aldrich) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, >99 %, Sigma).

El carbón activado (CA) se sintetizó utilizando cáscaras de semillas de argán de Marruecos. Para lo cual, se llevó a cabo un proceso de activación química con KOH descrito anteriormente [32], donde las cáscaras de argán molidas y lavadas se impregnaron con KOH (agente activante) utilizando una relación KOH/cáscara de argán de 2. Esta mezcla de cáscara de argán/KOH se secó y se sometió a un programa térmico de carbonización/activación en dos pasos utilizando $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de flujo de N_2 : 1 h a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, y 2 h a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (con velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Finalmente, la muestra activada con KOH se trató con HCl (0,1 N), y luego se lavó con agua destilada hasta que no se detectaron iones de cloruro en el agua de lavado.

Los compuestos $\text{AC/Ti}_x\text{O}_y$ se prepararon siguiendo una metodología similar a la descrita en un trabajo anterior [31] para sintetizar titania negra pero agregando carbón activado durante la síntesis. Brevemente, se disolvieron 0,546 g de CTAB (agente director de estructura) en 150 mL de solución de metanol/acetonitrilo y se agitó durante 10 min. Luego se agregaron 5 mL de TTIP y 1 g del AC. Esta mezcla se transfirió rápidamente a un reactor agitado sellado (reactor Parr modelo 5500) para evitar la hidrólisis en condiciones atmosféricas, se purgó con flujo de hidrógeno y se calentó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ con agitación (2000 rpm). En este punto, se agregaron 10 mL de agua desionizada al reactor agitado usando una bomba para producir las reacciones de hidrólisis y condensación. Posteriormente, el tanque se presurizó a 8 bares y se calentó a 170, 190 o $210 \text{ }^\circ\text{C}$, con agitación, durante 6 horas para hidrogenar las nanopartículas de titania obtenidas por la hidrólisis del TIPP. Transcurrido este tiempo, la suspensión

obtenida se centrifugó a 4000 rpm durante 20 min y el sólido recuperado se lavó varias veces con metanol hasta obtener una solución limpia. Se preparó una muestra de Ti_xO_y de referencia siguiendo el mismo procedimiento, pero sin añadir el AC. Los materiales compuestos así obtenidos se etiquetaron como CTi170, CTi190, CTi210 y Ti210, según su temperatura de preparación y la presencia o no de material de carbono. También se utilizó como material de referencia P25 de Sigma-Aldrich.

3.2. Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los compuestos AC/ Ti_xO_y y las muestras de referencia se analizaron mediante adsorción de N_2 y CO_2 a -196 y 0 °C, respectivamente, utilizando un equipo Quadrosorb de Quantachrome. El área superficial (S_{BET}) se calculó aplicando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la isoterma N_2 . Se aplicó la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos de adsorción de N_2 y CO_2 para determinar el volumen de microporos, $W_0(N_2)$ y $W_0(CO_2)$, y el diámetro medio de los poros, $L_0(N_2)$ y $L_0(CO_2)$. Se usó la Teoría Funcional de Densidad Sólida Templada (QSDFT) para determinar la distribución del tamaño de poro. El volumen total de poro ($V_{0,95}$) se calculó como el volumen de N_2 adsorbido a una presión relativa de 0,95. El volumen de mesoporos, V_{meso} , se determinó como $V_{0,95}-W_0(N_2)$.

La cristalinidad de las muestras se estudió mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance (CuK_{α} radiación en una longitud de onda (λ) de 1,541 Å). El ángulo 2θ se escaneó de 10 a 80° . Los tamaños promedio de cristal (D) se estimaron mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un sistema de microanálisis EDX (Super X) acoplado al microscopio LEO (Carl Zeiss) GEMINI-1530. Las imágenes HRTEM se registraron utilizando un microscopio FEI TITAN G2 80–300, equipado con un

detector de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) tipo HAADF (detector anular de campo oscuro de ángulo alto).

El análisis termogravimétrico (TG) de las muestras se realizó en flujo de aire, con un sistema Mettler TA 4000 de 25 a 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La química de la superficie se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), usando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Kratos Axis Ultra-DLD equipado con una fuente de rayos X MgK_{α} ($h\nu = 1253,6$ eV), y un analizador de electrones hemisférico. Se registraron las regiones espectrales C_{1s} , O_{1s} y Ti_{2p} . La escala de energía de enlace (BE) se referenció a la posición del pico C_{1s} (C=C) 284,6 eV.

Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrofotómetro dispersivo Micro-Raman JASCO NRS-5100 con una línea láser de 532 nm.

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-vis de doble haz (CARY 5E de VARIAN), equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRS) de Praying Mantis. El salto de banda (E_g) de las muestras se calculó a partir de los espectros de reflectancia según el método Kubelka-Munk (KM).

3.3. Pruebas foto-catalíticas

La foto-actividad de los materiales preparados se examinó para la degradación de dos fármacos emergentes: amoxicilina (AMX) y paracetamol (PCT) bajo luz visible, utilizando una lámpara LED de 100 W/m² (ShenZhen GeTian Technology Co., Ltd, GT-P03W54103260) (Figura 1). Previo a la iluminación, los catalizadores (1 mg mL⁻¹) se saturaron en oscuridad, bajo agitación, con una solución de contaminante con la concentración adecuada, para obtener una concentración final de 10 mg L⁻¹ después de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Esta concentración adecuada se obtuvo a partir de las isotermas de adsorción de estos contaminantes (AMX o PCT) con los distintos

materiales. Las isotermas se obtuvieron bajo oscuridad, a 25 °C, utilizando un baño termostático. Así, se utilizaron matraces con diferentes concentraciones de contaminante dentro del baño termostático, con agitación, durante 6 h para asegurar que se alcanzara el equilibrio, y después de la adsorción se midió la concentración. Cada muestra antes del análisis se filtró a través de filtros de PTFE de 0,22 μm y 13 mm (CHS Filterpure Syringe Filers, proveedor Chromservis s.r.o., República Checa).

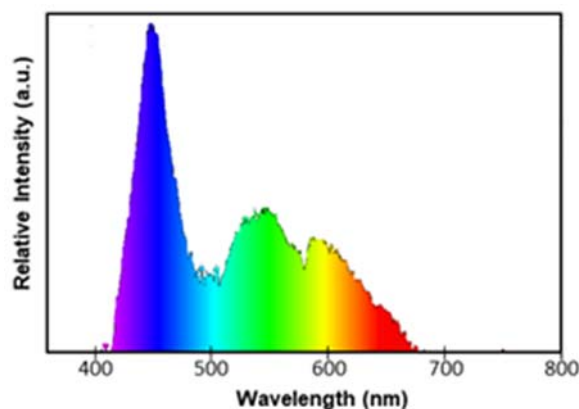


Figura 1. Espectro de emisión de la lámpara LED Hexagon (ShenZhen GeTian Technology Co., Ltd, GT-P03W54103260).

La concentración de contaminante y la de los posibles compuestos intermedios obtenidos durante la reacción foto-catalítica se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (UHPLC system Ultimate 3000, Bruker sro, Brno, República Checa) utilizando una columna Kinetex 5 μ C18 100A (Phenomenex, Torrance, EE.UU.), acoplada a espectrometría de masas. La fase móvil fue una mezcla de metanol grado HPLC al 10 % (pureza LC-MS, Biosolve chimie SARL, Francia) y agua ultrapura al 90 % (pureza HPLC, Chem-Lab NV, Bélgica) con ácido fórmico al 0,1 % (pureza 98-100 %, Merck KGaA, Alemania), en modo isocrático con un caudal de elución de 250 $\mu\text{L min}^{-1}$. La longitud de onda del detector fue de 229 nm para AMX y de 244 nm para PCT. El volumen de inyección fue de 30 μL para todas las muestras.

El grado de mineralización fue seguido mediante la evolución del carbono orgánico total (TOC) presente en la solución, durante la experiencia de fotodegradación, utilizando un analizador Shimadzu V-CSH.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización textural y química de foto-catalizadores

La incorporación de óxido de titanio al carbón activado depende de su área superficial y de también de su química superficial. Las condiciones reductoras del tratamiento solvotermal modificado, utilizado en la síntesis de estos materiales pueden afectar a la química superficial inicial del carbón activado, y por lo tanto, a dicha incorporación de óxido. La cantidad de TiO_2 anclada en la superficie del carbón activado se analizó mediante análisis termogravimétrico, y los resultados se recogen en la Figura 2 y la Tabla 1. El carbón activado (CA) original comienza a quemarse a los 400 °C y termina a los 570 °C. El contenido de cenizas determinado fue del 8,5 % en peso. Por otro lado, una pérdida del 4,1 % se observa entre 150 y 310 °C en el caso de Ti210 puro (referencia), que se puede atribuir a la eliminación de los grupos superficiales OH, y/o carbonatos anclados en la superficie del óxido de titanio [33]. Además, se produce una ligera pérdida de peso de 150 a 400 °C en los compuestos CTiX , similar a la observada para las muestras de referencia de AC y Ti210, que se atribuye a la eliminación de grupos superficiales lábiles del carbón y el óxido. No obstante, en este caso, la combustión de la fase carbón se inicia en torno a los 500 °C y no se completa hasta los 640 °C. Este retraso en el quemado del carbón (alrededor de 80-100 °C), en comparación con el AC puro, se puede atribuir al bloqueo de la microporosidad del AC por la deposición de nanopartículas de óxido de titanio en su superficie, y en consecuencia a las restricciones a la difusión del oxígeno y los gases de combustión hacia y desde el interior de la porosidad del carbón.

La cantidad de óxido de titanio incorporado a los materiales compuestos, a cada temperatura solvotermal ensayada, se obtuvo a partir del residuo obtenido tras de la combustión, y teniendo en cuenta el contenido en cenizas del AC (Tabla

1). Teniendo en cuenta la cantidad de precursor de titanio y carbón activado utilizado durante la síntesis, era de esperar un porcentaje en peso, supuesto TiO_2 de 58. Sin embargo, la cantidad de óxido de titanio incorporado en AC fue 44,0, 37,6 y 11,3 % en peso para los tratamientos llevados a cabo a 170, 190 y 210 °C, respectivamente. Por lo tanto, este hecho indica que no todo el titanio se incorpora al carbón activado y, además, que la temperatura solvotermal influye claramente en dicha incorporación sobre la superficie del carbón.

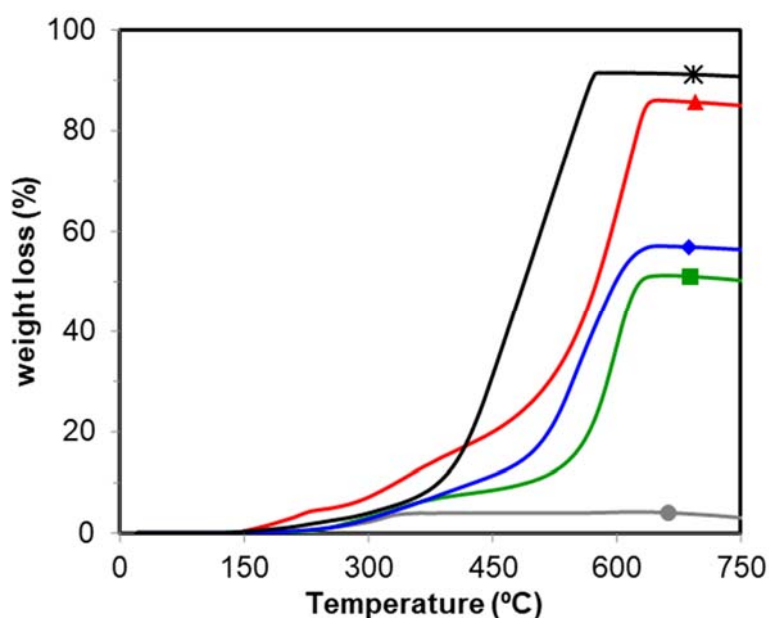


Figura 2. Análisis termogravimétrico de las muestras en aire: AC (*), TiC170 (■), TiC190 (◆), TiC210 (▲) y Ti210 (●).

Tabla 1. Análisis elemental (% en peso) del carbón activado AC.

Carbón	C %	O %	N %	H %
AC	83,7	15,3	0,4	0,6

Como se comentó anteriormente, la química superficial del carbón activado puede explicar los diferentes contenidos de Ti_xO_y anclados en su superficie. Se utilizaron las mismas cantidades de precursor de titanio, agua y carbón activado

durante la síntesis, y, por lo tanto, cabría esperar contenidos de Ti_xO_y similares independientemente de la temperatura solvotermal; cabe recordar que el material compuesto obtenido se lavó con metanol hasta obtener una solución de lavado limpia, para eliminar el titanio no incorporado al carbón activado, y evitar así la presencia de otras fases aisladas. Por tanto, solo queda en el composite Ti_xO_y anclada sobre el carbón activado después del proceso de limpieza.

Para explicar los diferentes contenidos de Ti_xO_y anclados en la superficie de carbón activado, se analizó la química superficial de los compuestos mediante XPS. En la Figura 3a se representa la región espectral C_{1s} de los compuestos $CTiX$ ($X=170, 190$ o 210 °C), y los datos obtenidos de su desconvolución se incluyen en la Tabla 2. Para deconvolucionar dicha región espectral de los compuestos $TiCX$, se introdujeron cinco picos; un pico principal a 284,6 eV atribuido a enlaces $C=C$, junto con otros picos que aparecen a energías de enlace más altas, como consecuencia de la presencia de grupos superficiales que contienen oxígeno. El carbón AC, que se obtuvo mediante la activación con KOH de la cáscara de argán, muestra un alto contenido de oxígeno. De hecho, el análisis elemental (Tabla 1) indicó un contenido de oxígeno del 15,3% en peso. Este contenido de oxígeno puede reducirse después del tratamiento solvotermal, bien por su carácter reductor y/o térmico, y por tanto se verá afectado por la temperatura del tratamiento. En ese sentido, nótese que la contribución de estos picos más pequeños (grupos superficiales que contienen oxígeno) disminuye al aumentar la temperatura solvotermal, siendo más significativa esta reducción de grupos que contienen oxígeno a 210 °C, como consecuencia de una reducción más eficiente por parte del H_2 a temperaturas más altas, lo cual posiblemente afecta también al anclaje de las fases Ti_xO_y . M.J. Sampaio *et al.* [34] mostraron que la introducción de grupos superficiales de oxígeno en CNT es crucial para preparar compuestos de TiO_2/CNT . Así, los grupos de oxígeno en la superficie del carbón actuaron como puntos de anclaje para las partículas de TiO_2 [34–36]. Por tanto, una mayor reducción de los grupos superficiales del carbón al aumentar la temperatura solvotermal de 170 a 210 °C evita el anclaje del óxido de titanio en

nuestros materiales compuestos, disminuyendo la cantidad de Ti_xO_y incorporada desde el 44,0 al 11,3 % (Tabla 2).

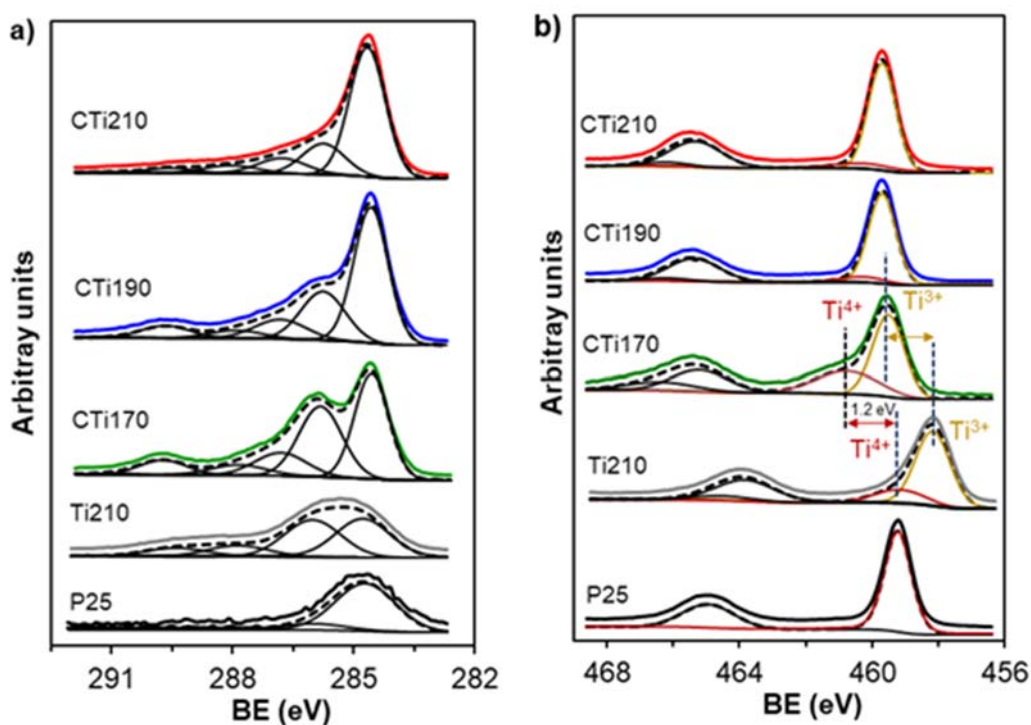


Figura 3. Espectros XPS de los materiales compuestos CTiX y la muestra de referencia; a) Región C_{1s} y b) Región Ti_{2p} ($X = 170, 190$ o 210 °C).

La temperatura tratamiento solvotermal también afecta la reducción de las nanopartículas de Ti_xO_y . Durante el tratamiento solvotermal bajo atmósfera de H_2 se produce la reducción efectiva de iones Ti^{4+} a Ti^{3+} mediante la introducción de vacantes de oxígeno [31]. Esta reducción efectiva, así como la influencia de la temperatura y la matriz de carbono en dicha reducción fue observada mediante XPS (Figura 3b y Tabla 2). Solo se obtienen especies de Ti^{4+} (pico a 459,5 eV) para P25 mientras que el Ti^{3+} es el componente principal (78 %) en el material de referencia Ti210 (pico a 458,2 eV), corroborando dicha reducción efectiva de nanopartículas de titania, durante el tratamiento solvotermal bajo atmósfera de H_2 . No obstante, la presencia del carbón, así como la temperatura de tratamiento afectan a esta reducción de TiO_2 .

Tabla 2. Contenido químico superficial (% en peso), energías de enlace (BE, eV) y porcentajes relativos obtenidos de las regiones espectrales XP de Ti_{2p}, O_{1s} y C_{1s}. Se incluye el %Ti obtenido mediante TGA (Ti_{TGA}).

Material	C _{1s}		Ti _{2p}		O _{1s}		C _{XPS} %	O _{XPS} %	Ti _{XPS} %	Ti _{TGA} %
	BE ev	% pico	BE ev	% pico	BE ev	% pico				
P25	284,7	88	459,5	100	530,4	80	6,0	30,8	63,6	n,d,
	286,0	12			532,5	17				
					534,3	3				
Ti210	284,6	38	458,2	78	529,3	65	18,2	40,1	37,7	57,5
	286,0	39	459,1	22	530,8	32				
	287,9	13			531,8	3				
	289,4	10								
CTi170	284,6	40	459,5	68	530,8	58	38,5	30,5	31,0	26,4
	285,8	33	460,9	32	531,4	21				
	286,8	13			532,7	13				
	287,9	6			533,7	8				
	289,7	8								
CTi190	284,6	53	459,7	91	530,8	52	41,5	29,3	29,2	22,5
	285,8	24	460,3	9	531,4	27				
	286,8	11			532,7	14				
	287,9	5			533,6	7				
	289,7	7								
CTi210	284,7	62	459,7	96	530,8	36	73,9	15,0	11,0	6,8
	285,8	18	460,3	4	531,7	19				
	286,8	10			532,6	27				
	288,0	6			533,8	18				
	289,6	4								

También se detectaron dos picos para compuestos TiCX con BEs de 459,6 y 460,5 eV, asignados a Ti³⁺ y Ti⁴⁺, respectivamente. Es importante resaltar que los picos de Ti y O en los compuestos TiCX (Tabla 2 y Figura 3) se desplazan a

una BE más alta ($\sim 1,2$ eV) en comparación con los de las referencias Ti210 y P25. Este desplazamiento en la energía de enlace sugiere el cambio de estado químico y/o entorno de coordinación del Ti, con presencia de interacciones electrónicas fuertes que posibilitan una transferencia de carga del Ti_xO_y al carbono [37,38]. Este entorno electrónico más pobre se puede explicar en función de la capacidad de la fase carbono para acomodar electrones de la fase óxido, lo que indica un contacto íntimo de carbono- Ti_xO_y en nuestros materiales compuestos. Además, la presencia de la fase de carbono mejora la reducibilidad de la titania. Se obtuvo un 78 % de Ti^{3+} para la muestra de Ti210, mientras que el contenido de Ti^{3+} aumenta al 96 % en presencia del AC (CTi210). Esta reducción de la titania también aumenta al aumentar la temperatura solvotermal; el contenido de Ti^{3+} aumentó de 68 % a 96 % al aumentar la temperatura de 170 a 210 °C indicando, como era de esperar, una reducción más efectiva de la titania a temperaturas más altas.

Al analizar los contenidos superficiales de C y Ti (C_{XPS} y Ti_{XPS} , Tabla 2), se detectó carbono para ambas muestras de referencia, debido a la contaminación accidental por carbono después de estar expuesta a la atmósfera. Sin embargo, la cantidad detectable de contaminación por carbono adventicio es mayor para Ti210 en comparación con P25. La naturaleza de este carbono adventicio también es bastante diferente: en el P25 prácticamente solo se observa un pico principal alrededor de 284,69 eV en la región C_{1s} (Figura 3) [39]. Sin embargo, en la región C_{1s} del Ti210 se observan otros picos, característicos de los grupos superficiales de oxígeno, y asignados a la presencia de carbonatos en la muestra [39] corroborando la pérdida de peso observada mediante TGA a temperaturas de 150-300 °C y atribuida a las especies carbonatadas. Esta mayor cantidad de carbono detectado en Ti210 en comparación con P25 indica que la superficie es más reactiva en la muestra de Ti210. Así, una mayor cantidad de vacantes de oxígeno podría mejorar la quimisorción de CO_2 y, por lo tanto, la carbonatación de la superficie de óxido de titanio rico en Ti^{3+} [40,41]. En cuanto a los composites CTiX, el contenido de carbono aumenta al aumentar la temperatura solvotermal debido

a la disminución de Ti_xO_y anclado, como fue detectado por TGA. De hecho, los contenidos de Ti_{XPS} de los composites CTiX son ligeramente superiores a los contenidos de titanio obtenidos por TGA (Ti_{TGA}), lo que indica una distribución de nanopartículas de Ti_xO_y principalmente situadas en la superficie externa del carbón activado.

También se detectaron dos picos para compuestos TiCX con BEs de 459,6 y 460,5 eV, asignados a Ti^{3+} y Ti^{4+} , respectivamente. Es importante resaltar que los picos de Ti y O en los compuestos TiCX (Tabla 2 y Figuras 3 y 4) se desplazan a una BE más alta ($\sim 1,2$ eV) en comparación con los de las referencias Ti210 y P25. Este desplazamiento en la energía de enlace sugiere el cambio de estado químico y/o entorno de coordinación del Ti, con presencia de interacciones electrónicas fuertes que posibilitan una transferencia de carga del Ti_xO_y al carbono [37,38]. Este entorno electrónico más pobre se puede explicar en función de la capacidad de la fase carbono para acomodar electrones de la fase óxido, lo que indica un contacto íntimo de carbono- Ti_xO_y en nuestros materiales compuestos. Además, la presencia de la fase de carbono mejora la reducibilidad de la titania. Se obtuvo un 78 % de Ti^{3+} para la muestra de Ti210, mientras que el contenido de Ti^{3+} aumenta al 96 % en presencia del AC (CTi210). Esta reducción de la titania también aumenta al aumentar la temperatura solvotermal; el contenido de Ti^{3+} aumentó de 68 % a 96 % al aumentar la temperatura de 170 a 210 °C indicando, como era de esperar, una reducción más efectiva de la titania a temperaturas más altas. Al analizar los contenidos superficiales de C y Ti (C_{XPS} y Ti_{XPS} , Tabla 2), se detectó carbono para ambas muestras de referencia, debido a la contaminación accidental por carbono después de estar expuesta a la atmósfera. Sin embargo, la cantidad detectable de contaminación por carbono adventicio es mayor para Ti210 en comparación con P25. La naturaleza de este carbono adventicio también es bastante diferente: en el P25 prácticamente solo se observa un pico principal alrededor de 284,69 eV en la región C_{1s} (Figura 3) [39]. Sin embargo, en la región C_{1s} del Ti210 se observan otros picos, característicos de los grupos superficiales de oxígeno, y asignados a la presencia de carbonatos en la muestra [39]

corroborando la pérdida de peso observada mediante TGA a temperaturas de 150-300 °C y atribuida a las especies carbonatadas. Esta mayor cantidad de carbono detectado en Ti210 en comparación con P25 indica que la superficie es más reactiva en la muestra de Ti210. Así, una mayor cantidad de vacantes de oxígeno podría mejorar la quimisorción de CO₂ y, por lo tanto, la carbonatación de la superficie de óxido de titanio rico en Ti³⁺ [40,41]. En cuanto a los composites CTiX, el contenido de carbono aumenta al aumentar la temperatura solvotermal debido a la disminución de Ti_xO_y anclado, como fue detectado por TGA. De hecho, los contenidos de Ti_xPS de los composites CTiX son ligeramente superiores a los contenidos de titanio obtenidos por TGA (Ti_{TGA}), lo que indica una distribución de nanopartículas de Ti_xO_y principalmente situadas en la superficie externa del carbón activado.

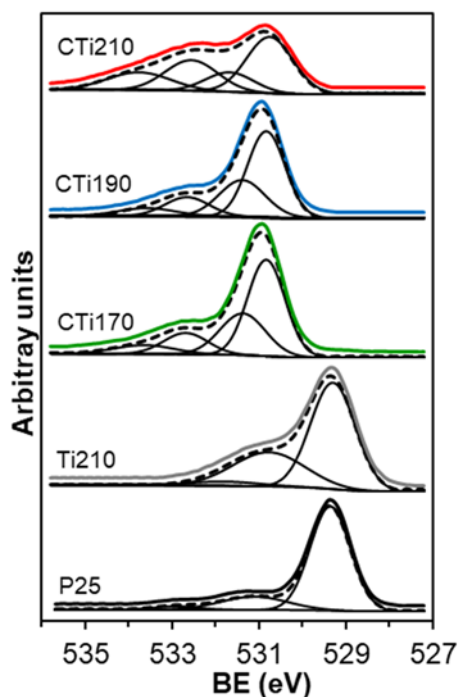


Figura 4. Espectros XP de alta resolución de la región O_{1s} para los materiales compuestos CTiX (X= temperatura del tratamiento solvotermal, X=170, 190 o 210 °C), y las muestras de referencia P25 y Ti210

La morfología de las nanopartículas de Ti_xO_y , y su distribución en la superficie del carbón activado fue analizada con HRTEM, y SEM, (Figura 5), respectivamente. Mediante HRTEM se observaron dominios cristalinos bien ordenados y definidos de alrededor de 25 nm en el P25. Por el contrario, en la muestra Ti210 se observaron nanopartículas de alrededor de 6-7 nm, con dominios cristalinos nanométricos altamente desordenados, pero con un patrón de franjas relativamente poco claro debido a la introducción de regiones amorfas entre los dominios cristalinos. Las imágenes SEM (Figura 3) mostraron que las nanopartículas esféricas de óxido de titanio se localizan principalmente en la superficie externa del carbón activado. La cantidad y aglomeración de estas nanopartículas de óxido de titanio en la superficie del CA disminuye al aumentar la temperatura solvotermal, debido a un menor anclaje de dichas fases Ti_xO_y . Este diferente contenido y aglomeración de Ti_xO_y afecta las propiedades texturales de las muestras (Figura 6). AC es principalmente un material microporoso con un volumen bajo de mesoporos estrechos (2,4 nm, Figura 6b), mientras que Ti210 es exclusivamente mesoporoso (Tabla 3) con una anchura media de mesoporos de 10,5 nm (Figura 6b), los cuales se han creado por la aglomeración de nanopartículas de Ti_xO_y (Figura 5b). A su vez, los composites CTiX son materiales micro-mesoporosos donde la microporosidad la aporta la matriz de carbono, mientras que la mesoporosidad (5,3-7,5 nm) la aporta la fase Ti_xO_y . Dado que la microporosidad del AC es muy estrecha ($L_0(N_2) = 1$ nm, Tabla 3) y el tamaño medio (XRD) de las partículas de Ti_xO_y es superior a 3 nm (Tabla 3), las partículas de Ti_xO_y se localizan principalmente sobre la superficie externa del carbón activado, bloqueando en parte la entrada de los microporos, como se deduce de la alta disminución del volumen de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas. Como se explicó anteriormente, la fase Ti_xO_y se ancla en la superficie del carbón y, por lo tanto, su dispersión depende de la química de la superficie del AC (grupos superficiales que contienen oxígeno). Los grupos superficiales que contienen oxígeno, que actúan como puntos de anclaje de Ti_xO_y , disminuyen al aumentar la temperatura solvotermal, induciendo una menor aglomeración de nanopartículas de Ti_xO_y y mejorando la dispersión de nanopartículas en la superficie del AC (ver

imágenes SEM). Dicha menor aglomeración de Ti_xO_y , y mejor dispersión de Ti_xO_y , favorece el bloqueo de la porosidad del AC disminuyendo el volumen de microporos (W_0) y mesoporos (V_{meso}) proporcionados por la fase de carbono y Ti_xO_y , respectivamente, y como resultado el área superficial total. En el caso de CTi210, la distribución de Ti_xO_y es lo suficientemente alta como para bloquear prácticamente toda la entrada a la porosidad, evitando la difusión de N_2 a través de la estructura porosa, a pesar de tener una menor cantidad de Ti_xO_y y, en consecuencia, el mayor contenido de fase carbón que proporciona la microporosidad.

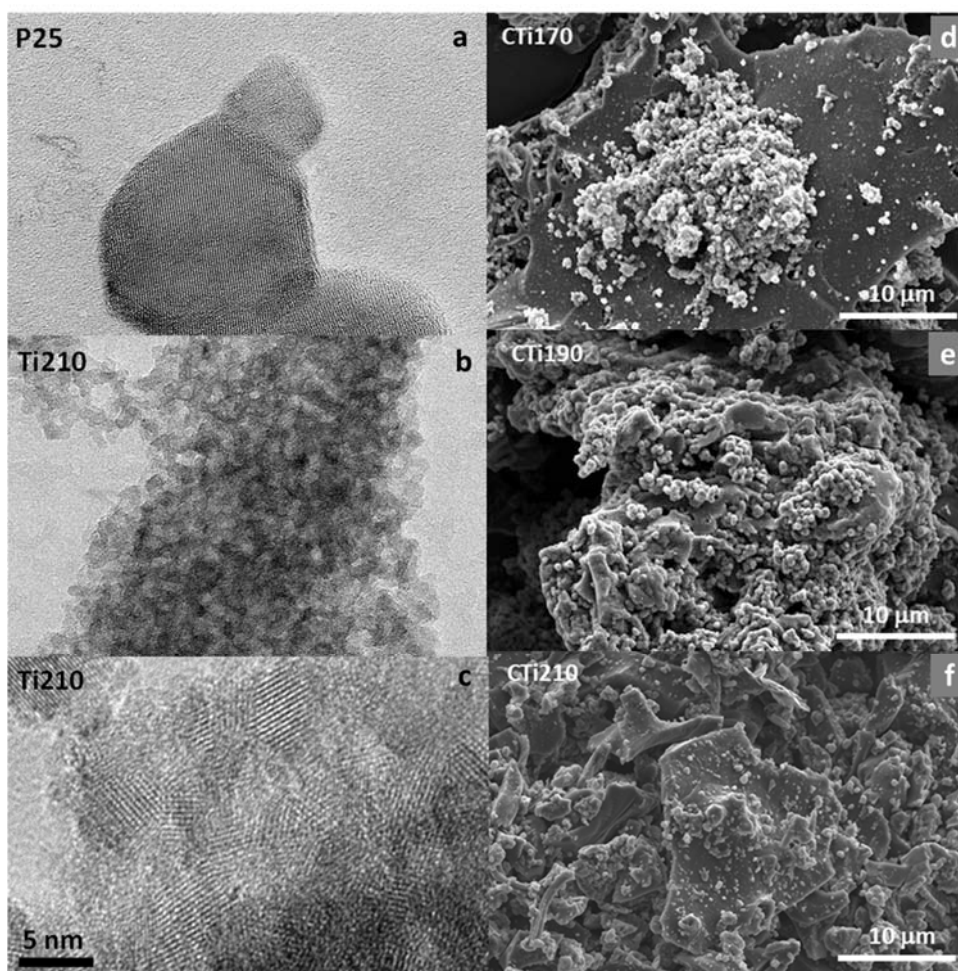


Figure 5. Imágenes de HRTEM del P25 y Ti210 (a-c); e imágenes de SEM de los composites CTiX (d-f).

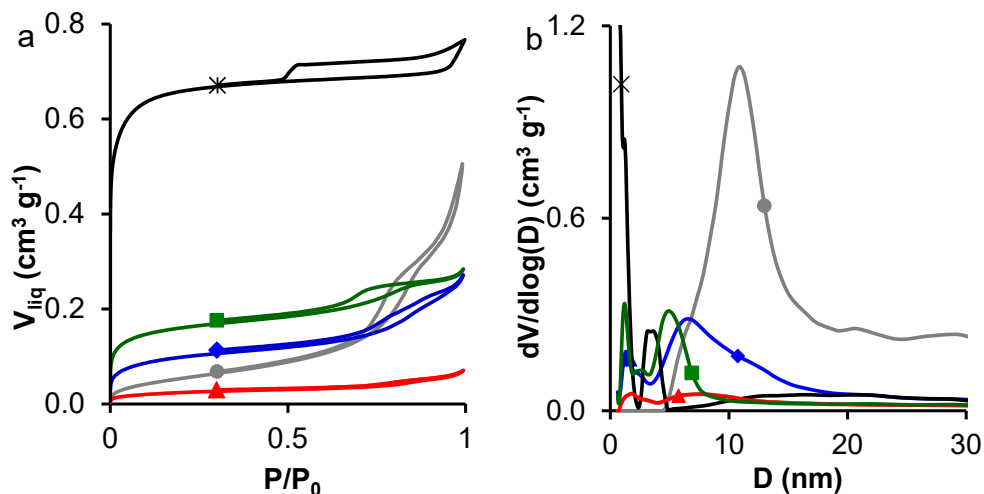


Figura 6. a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 ; b) distribución de tamaños de poro: AC (*), TiC170 (■), TiC190 (◆), TiC210 (▲) and Ti210 (●).

Tabla 3. Características texturales, contenido como TiO_2 , tamaño medio de partícula (d_{XRD}) y capacidades totales de adsorción de AMX y PCT (q_m).

Muestra	S_{BET}	$W_0(\text{N}_2)$	$W_0(\text{CO}_2)$	$L_0(\text{N}_2)$	$L_0(\text{CO}_2)$	$V_{0.95}$	V_{meso}	TiO_2	d_{XRD}	q_m (mg g^{-1})	
	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	nm	nm	cm^3/g	cm^3/g	%		nm	AMX
Ti210	116	0,030	0,022	1,74	1,16	0,506	0,475	95,9	6,6	30,2	15,2
CTi170	381	0,114	0,127	1,15	0,87	0,263	0,149	44,0	7,8	107,7	51,2
CTi190	225	0,067	0,166	1,30	0,89	0,234	0,167	37,6	7,0	63,4	33,4
CTi210	54	0,018	0,098	1,64	0,86	0,057	0,039	11,3	4,0	11,0	8,5
AC	1635	0,612	0,440	1,00	0,78	0,707	0,095	-	-	453,4	228,4

La cristalinidad de las muestras se analizó mediante XRD y los resultados se recopilan en la Figura 7 y la Tabla 3. Los patrones de XRD de las muestras

revelan la estabilización de la anatasa TiO_2 (JCPDS 21-1272) en todas las muestras. Ti_2O_3 no se detectó en ningún caso. Esto indica que la fase Ti_xO_y se forma principalmente en la superficie de las partículas, ya que Ti^{3+} es la especie mayoritaria detectada por XPS, mientras que por XRD solo se detecta la fase TiO_2 , posiblemente porque esta capa de Ti_2O_3 es amorfa y, por lo tanto, no presenta difracción. Nótese que la intensidad relativa grafito- TiO_2 aumenta a la temperatura de tratamiento de 210 °C en comparación con 170 y 190 °C, debido a que la cantidad de óxido de titanio anclada en la superficie de carbono a 210 °C es cuatro veces menor, disminuyendo la intensidad de difracción ya que la grafitización del carbono no se afecta por los tratamientos solvotermales, como lo indican los espectros Raman (Figura 8b).

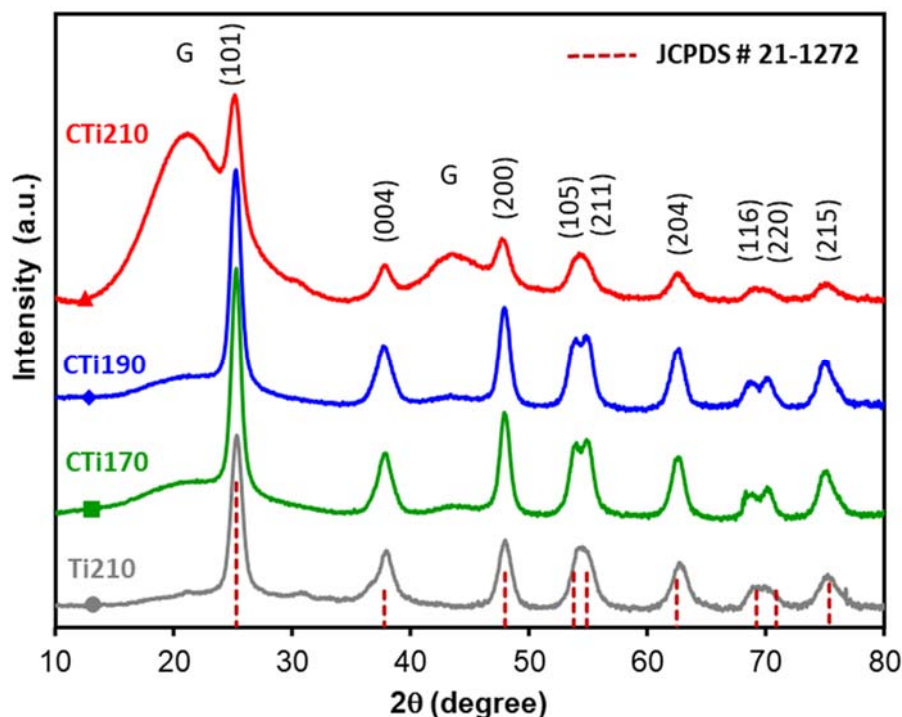


Figura 7. Difracción de rayos X: TiC170 (■), TiC190 (◆), TiC210 (▲) y Ti210 (●).

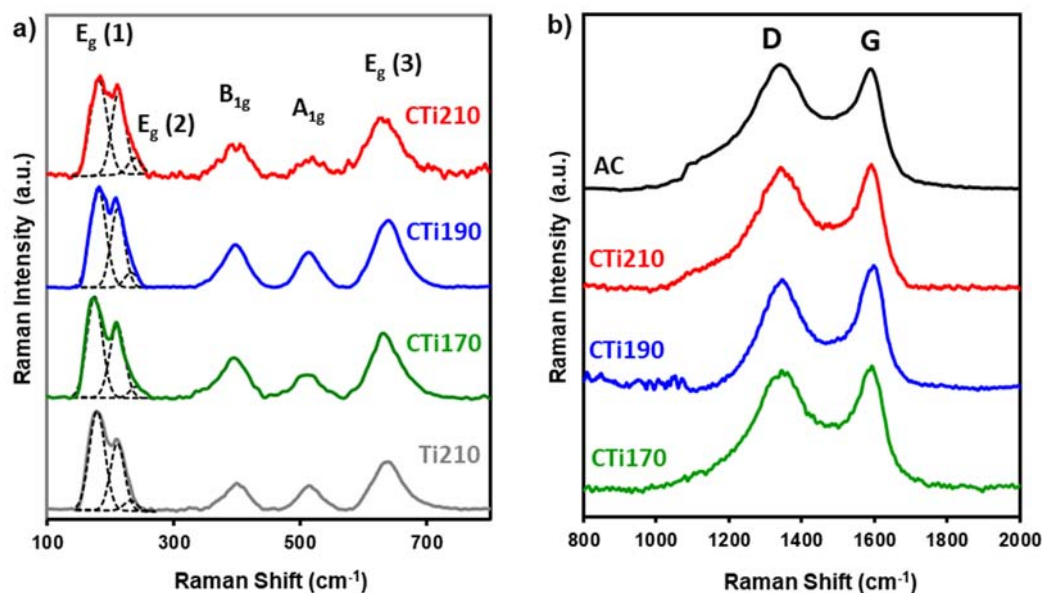


Figura 8. Modos vibracionales asignados en los espectros Raman: a) fase Ti_xO_y ; y b) fase carbón.

El tamaño medio de cristales o partículas se obtuvo utilizando la ecuación de Scherrer, y los datos se incluyen en la Tabla 3. El tamaño de los cristales de TiO_2 disminuye al aumentar la temperatura solvotermal y, en consecuencia, junto con el aumento de la fase reducida Ti_xO_y (ver resultados XPS). Dado que la hidrólisis del compuesto precursor de titanio siempre ocurre a $60\text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación, se esperaría un tamaño de cristal similar para todas las muestras, incluso en presencia de la matriz de carbono. Aun no siendo este el caso, se podría esperar un tamaño de cristal aún mayor para los compuestos de $TiCX$, ya que al aumentar la temperatura solvotermal, aumenta la eliminación de los grupos superficiales de oxígeno que actúan como centros de anclaje favoreciendo la dispersión de Ti_xO_y [34], así como la sinterización de estas partículas por efecto de la temperatura. Sin embargo, el tamaño del cristal disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento. Por lo tanto, los diferentes tamaños del cristal solo pueden explicarse en base a una reducción química-superficial diferente de las nanopartículas de óxido de titanio. Varios autores han señalado la presencia de una capa desordenada en la superficie de la titania coloreada (Ti_xO_y) causada por la

creación de vacantes de oxígeno/Ti³⁺, grupos hidroxilo superficiales, o enlaces Ti-H. Debido al carácter amorfo de esta capa, el tamaño de los cristalitos y la intensidad de difracción disminuyen después del tratamiento de reducción [31,42,43]. Así, se ha obtenido una buena correlación entre la cantidad de Ti³⁺ detectada por XPS, y el tamaño de cristal/partícula en los compuestos CTiX y la referencia (TiC210). Cuanto mayor es el contenido de Ti³⁺, menor es el tamaño del cristal, lo que indica una reducción a Ti_xO_y más eficaz a mayor temperatura y en presencia de carbono.

Los cambios estructurales de las nano-partículas de Ti_xO_y se estudiaron más a fondo mediante espectroscopia Raman, y los resultados se muestran en la Figura 8a. La espectroscopia Raman es muy sensible a las distorsiones de corto alcance y, por lo tanto, esta técnica puede detectar defectos estructurales como las vacantes de oxígeno [44]. Se han descrito cinco picos Raman característicos para la fase TiO₂ de la anatasa a 143,6, 199,8, 397,2, 516,3 y 639,6 cm⁻¹ que se atribuyen a los modos de vibración E_g (1), E_g (2), B_{1g}, A_{1g} + B_{1g}, y E_g (3), respectivamente [45]. Los modos E_g se atribuyen a interacciones planares O-O, mientras que los modos A_{1g} y B_{1g} provienen de los modos de estiramiento Ti-O, por lo tanto, el modo E_g es más sensible a los defectos provocados por vacantes de oxígeno [46–48]. Nótese que estos cinco picos también se observan, tanto para el material de referencia Ti210, como para los composites CTiX; sin embargo, la frecuencia del modo E_g más fuerte muestra un cambio pronunciado hacia el azul, de alrededor de 179 cm⁻¹ junto con una ampliación del pico que depende de la temperatura de tratamiento, y la presencia de matriz de carbono. Este desplazamiento hacia el azul y el ensanchamiento de la banda podrían atribuirse, según la bibliografía, a una contracción de la red debido a la presencia de vacantes de oxígeno [45,46]. La posición de la banda E_g (1) y su anchura a mitad de altura (FWHM) en los composites, y la referencia TiC210, se incluyen en la Tabla 4. El desplazamiento hacia el azul, y la FWHM, en los CTiX aumentan al aumentar la temperatura de tratamiento, lo que denota una fase Ti_xO_y más deficiente en oxígeno a mayor temperatura, en concordancia con los resultados de XPS. Pero, además, la banda E_g (1) se desplaza de 178,9 cm⁻¹ a 181,4 cm⁻¹, y la FWHM

aumenta de 29,5 a 31,7 cm^{-1} por la presencia de carbono en el material (ver muestras de Ti210 y CTi210) corroborando que el carbono del AC favorece la reducción hacia Ti_xO_y .

Tabla 4. Posición de la banda y anchura a mitad de altura (FWHM) del modo Raman Eg (1).

Muestra	Posición (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
Ti210	178,9	29,5
CTi170	175,0	28,7
CTi190	180,6	29,6
CTi210	181,4	31,7

También es importante resaltar que este cambio es muy alto en comparación con otros materiales a base de “titania negra/coloreada” descritos en la bibliografía [45,49–51] sugiriendo una sub-red de oxígeno altamente defectuosa en los composites preparados; nótese que también aparece un nuevo pico alrededor de 211 cm^{-1} (Figura 8a). G. Liu *et al.* [52,53] han observado una notable reconstrucción de la superficie en láminas de TiO_2 con deficiencia de oxígeno, mediante la asignación de dos nuevos modos Raman a 155 y 171 cm^{-1} . Estos nuevos modos fueron los efectos sinérgicos de la vacante de oxígeno y el flúor de la superficie, probablemente al cambiar los números de coordinación atómica y la longitud de enlace de la red Ti-O-Ti en láminas de anatasa deficientes en oxígeno. También se observó una reconstrucción de la superficie similar, en un fotocatalizador de anatasa dopado con yodo mediante, nuevamente, la aparición de dos nuevos modos activos Raman a 182 y 192 cm^{-1} [54]. También se detectó el ensanchamiento de los picos, y picos adicionales, para “titania negra” debido a la naturaleza desordenada de la capa superficial [55]. Por tanto, en nuestros materiales el nuevo pico de alrededor de 211 cm^{-1} observado para las muestras de CTiX y Ti210 puede ser un claro indicativo de que se producen cambios

estructurales después de la hidrogenación [56]. Téngase en cuenta que la intensidad de este pico aumenta al aumentar el tratamiento solvotermal, y por lo tanto, las vacantes de Ti^{3+} /oxígeno en las muestras (ver resultados de XPS); cuanto mayor es el contenido de Ti^{3+} detectado por XPS, mayor es la intensidad de este nuevo pico.

El efecto del tratamiento solvotermal, y la temperatura, sobre el grado de grafitización de la matriz carbonosa también se analizó mediante espectroscopia Raman (Figura 8b). La relación entre la intensidad de la banda de defectos (I_D), la banda de grafitización (I_G), y el ancho de banda G (W_G) son indicativos del grado de grafitización alcanzado. W_G se relaciona con el grado de grafitización, y la relación I_D/I_G se ve afectada tanto por el grado de grafitización como por el tamaño del cristalito [57]. La relación I_D/I_G y W_G no cambiaron después del tratamiento solvotermal en comparación con el carbón AC, lo que indica que los tratamientos solvotermales no han afectado el grado de grafitización de la matriz de carbono.

La presencia de esta capa de Ti^{3+} afecta las propiedades ópticas de las nanopartículas, ya que crea nuevos estados híbridos localizados entre las bandas de valencia y conducción en la fase Ti_xO_y , lo que reduce el salto de banda (o banda prohibida), y mejora una adsorción de luz visible significativamente. En este sentido, se realizó espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para calcular el salto de banda (E_g) de las muestras (Figura 9). La banda prohibida obtenida para P25, utilizada como material de referencia, fue de 3,5 eV, lo cual está de acuerdo con los valores de la literatura. Esta banda prohibida disminuye para las muestras preparadas mediante el tratamiento solvotermal; no obstante, dicha disminución dependió tanto de la presencia de matriz de carbono, como de la temperatura de tratamiento. Con respecto a las muestras de Ti210 y CTi210, nótese que la presencia de carbono disminuye el salto de banda de 3,1 a 1,7 eV (Figura 10a). La temperatura del tratamiento solvotermal también incide en esta disminución de la banda prohibida; las bandas prohibidas obtenidas fueron de 3,0, 2,5 y 1,7 para una temperatura de tratamiento de 170, 190 y 210 °C, respectivamente (Figura 10a).

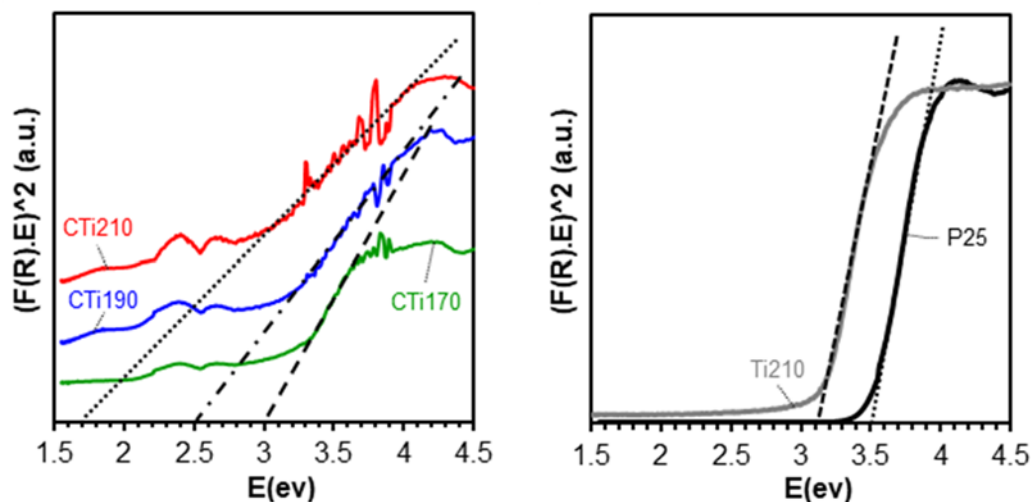


Figure 9. Espectros de reflectancia difusa de las muestras CTiX (izquierda) y Ti210 y P25 (derecha). X= temperatura del tratamiento solvotérmico, X=170, 190 o 210 °C).

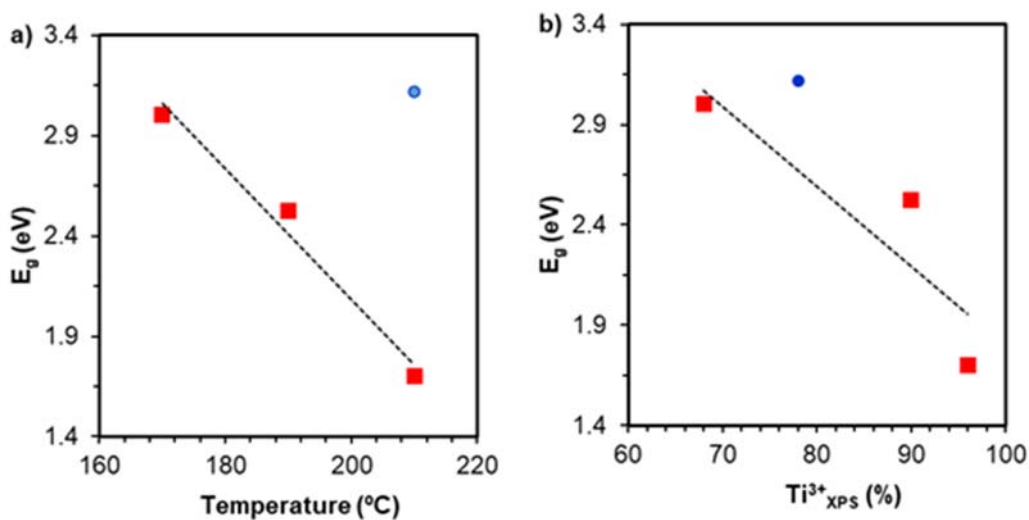


Figure 10. Salto de banda (E_g) obtenida a partir de los datos de DRS utilizando el método Kubelka–Munk en función de: (a) la temperatura solvotermal; y (b) el contenido de Ti^{3+} (XPS). (■) CTiX (X=170, 190 or 210) y (●) referencia Ti210.

Esta adsorción claramente mejorada de la luz visible se atribuye a la reducción, parcial y eficiente, de los iones Ti^{4+} de la titania a Ti^{3+} mediante la introducción de vacantes de oxígeno, durante el tratamiento de hidrogenación controlada. Como ya fue señalado por XPS y Raman, cuanto mayor es la temperatura solvotermal, mayor es la cantidad de vacantes de oxígeno/ Ti^{3+} , y por lo tanto, menor es el salto de banda (Figura 10b). La presencia de carbono favorece la reducibilidad a Ti_xO_y aumentando la cantidad de Ti^{3+} ; por esta razón el compuesto TiC210 muestra una banda prohibida más baja que su correspondiente referencia Ti210. Las conclusiones obtenidas de la caracterización de los materiales se resumen en la Figura 11.

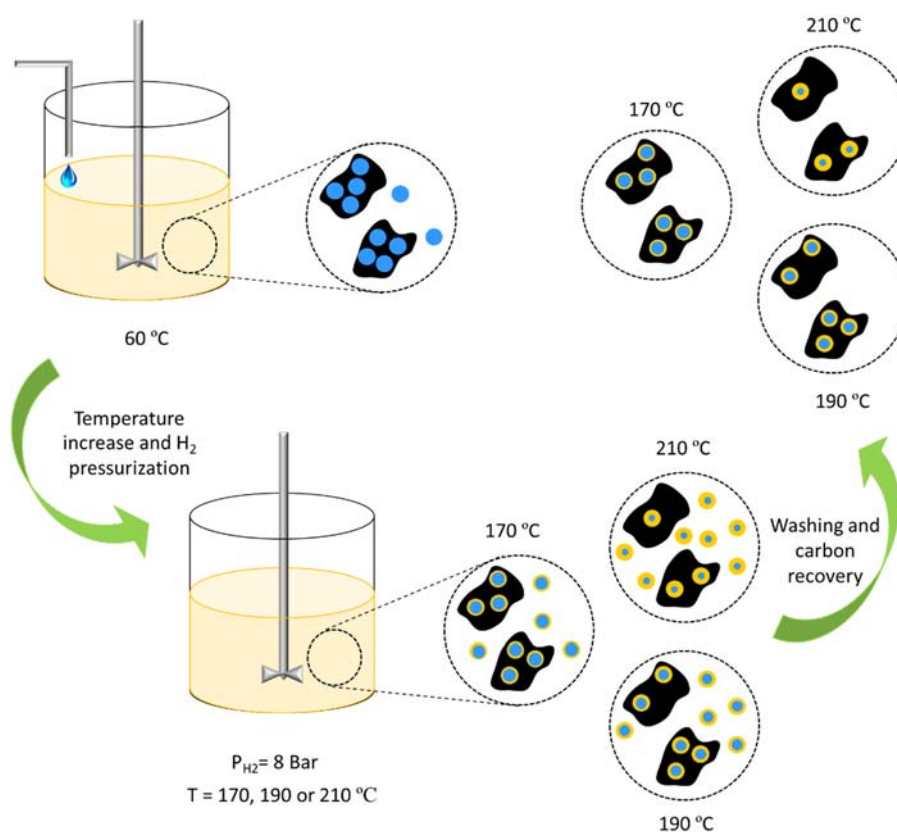


Figura 11. Representación esquemática del proceso de síntesis y de los cambios ocurridos durante el mismo.

En resumen, la hidrólisis del precursor de óxido de titanio se produce cuando se inyecta agua a 60 °C, bajo atmósfera de H₂, obteniendo nanopartículas de Ti_xO_y, que en presencia del carbón activado microporoso AC, quedan en parte ancladas en su superficie externa favorecido por la presencia de grupos superficiales de oxígeno en la superficie de AC. Por tanto, el aumento de la temperatura y la presión de H₂ favorece la reducción de la superficie de carbono y la formación de fases Ti_xO_y. Este proceso de reducción aumenta al aumentar la temperatura solvotermal. La eliminación de los grupos de oxígeno de la superficie de carbono al aumentar la temperatura de tratamiento afecta la cantidad de Ti_xO_y anclada sobre el AC en los composites. Por lo tanto, después del lavado de los materiales compuestos, solo queda Ti_xO_y anclada en la superficie del carbón activado, y no libre, siendo menor el contenido de Ti_xO_y conforme aumenta la temperatura solvotermal. Finalmente, este proceso de hidrogenación solvotermal en condiciones suaves, permite la obtención de un óxido de titanio auto-estructuralmente modificado, Ti_xO_y, con una importante presencia de Ti³⁺, como ha sido corroborado mediante XPS y Raman. Finalmente, la proporción de Ti³⁺ y por lo tanto, la efectividad del proceso de reducción, aumentó al aumentar la temperatura de tratamiento formándose una capa probablemente amorfa (no presenta picos de XRD) y rica en Ti³⁺ alrededor de las nanopartículas de titania. Esta reducción fue mucho más severa a 210 °C, obteniéndose un tamaño del núcleo difractado de las partículas de Ti_xO_y de 4,0 nm, frente a los 7,8 o 7,0 nm obtenidos a 170 o 190 °C, respectivamente. La presencia de la matriz carbonosa también afecta a la efectividad de dicha reducción, por lo que se detectó una mayor cantidad de Ti³⁺ en los compuestos CTiX, en comparación con el material de referencia Ti210. Además, la presencia del carbón también mejora la transferencia de electrones de las nanopartículas de titania al carbono, tal y como se confirmó por XPS, y favorecida por un contacto íntimo carbono-Ti_xO_y. Esta reducción obtenida de la superficie de las nanopartículas de óxidos de titanio, Ti_xO_y o titania coloreada, mejora la absorción de luz visible de los composites sintetizados. La banda prohibida disminuye de 3,0 a 1,7 eV al aumentar la temperatura de tratamiento de 170 a 210 °C, debido a que el proceso de reducción

es más efectivo. Esta banda prohibida también disminuye por la adición de carbono; 1,7 vs 3,1 eV para muestras tratadas a 210 °C, en presencia y ausencia de carbón activado, respectivamente. Por lo tanto, la presencia de matriz de carbono además de mejorar la reducción de titania, disminuye el salto de banda y favorece las transferencias de electrones Ti_xO_y – carbono, minimizando la recombinación electrón-hueco.

4.2. Ensayos fotocatalíticos

Se analizó la actividad foto-catalítica de los composites Ti_xO_y – carbono en la degradación de dos medicamentos comúnmente presentes en aguas residuales, paracetamol (PCT) y amoxicilina (AMX), bajo irradiación con luz visible. Es importante recordar que antes de las pruebas foto-catalíticas, los catalizadores se saturaron con el fármaco en oscuridad (las capacidades de adsorción de cada muestra se incluyeron en la Tabla 3), y la concentración inicial se fijó en 10 mg L⁻¹ en todos los casos, para evitar interferencias en la adsorción. La Figura 12a y b muestra la eliminación de AMX y PCT, respectivamente, en función del tiempo de irradiación, para los compuestos CTiX en comparación con los materiales de referencia Ti210 y P25. Nótese que la foto-actividad de P25 es muy baja, como se esperaba, con esos fármacos AMX y PCT debido a que su banda prohibida es grande. Sin embargo, los resultados cambian drásticamente al utilizar nuestra titania coloreada (Ti210) como fotocatalizador, en la degradación de ambos fármacos, debido a la optimización de varios factores que favorecen la actividad de foto-degradación: i) la mejora en la absorción de luz visible y la reducción del salto de banda como resultado de la creación de vacantes de oxígeno - especies de Ti^{3+} (3,1 eV frente a 3,5 eV de P25), ii) la estabilización de pequeños tamaños de cristal de Ti_xO_y (6,6 nm frente a 25 nm de P25), lo que mejora la superficie accesible para la adsorción de contaminantes, y minimiza la probabilidad de recombinación de huecos de electrones, y iii) la localización superficial de defectos, los cuales surgen de un efecto sinérgico de las vacantes de oxígeno en el núcleo de la partícula y su desorden superficial, lo cual se ha

demostrado que mejora significativamente la eficiencia de la separación electrón-hueco, mejorando la actividad [58,59].

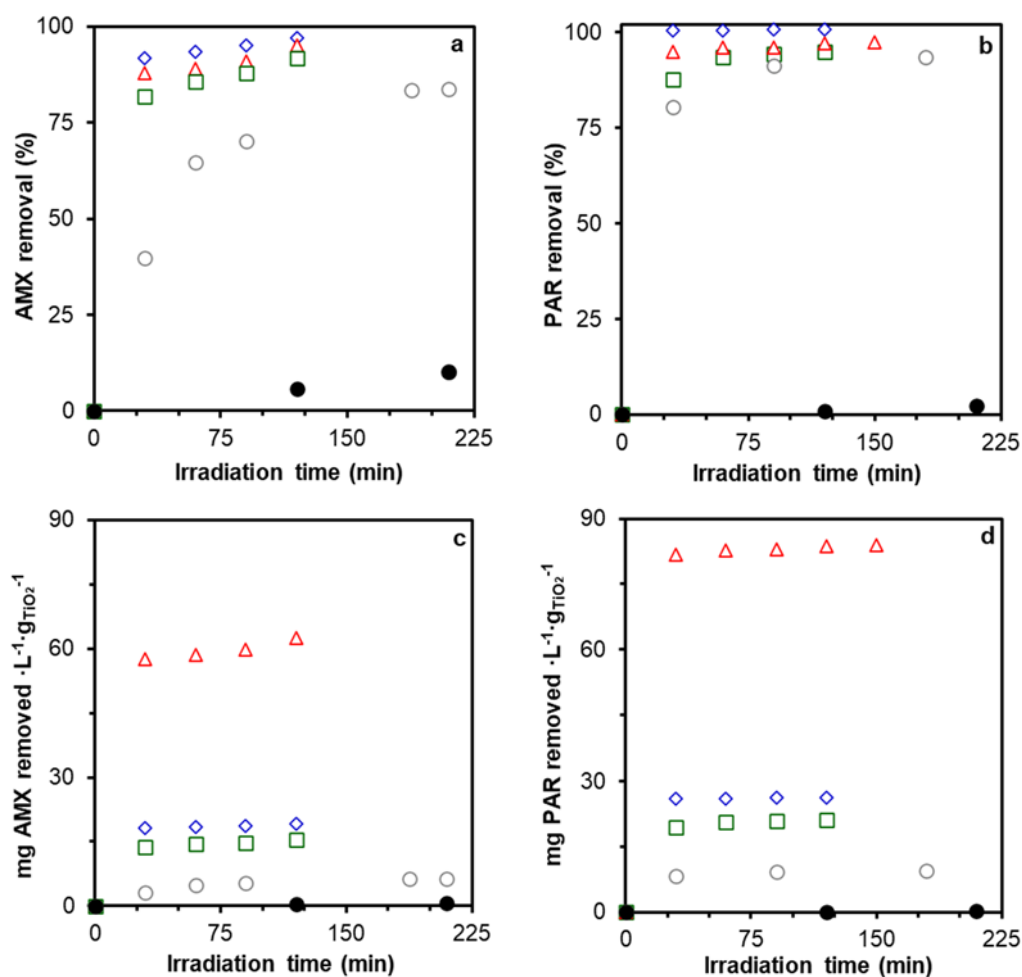


Figura 12. Degradación fotocatalítica de AMX y PCT usando los composites CTiX y los materiales de referencia Ti210 y P25. a y b) Eliminación del fármaco (%); c y d) Eliminación del fármaco (mg) normalizada por volumen de solución tratada (L) y peso (g) de fase activa en función del tiempo. TiC170 (\square), TiC190 (\diamond), TiC210 (\triangle), Ti210 (\circ) and P25 (\bullet).

Además, dicha actividad de eliminación se mejora mucho con el uso de fotocatalizadores de titania coloreada a base de carbón activado (compuestos CTiX), a pesar de que tienen una menor cantidad de fase potencialmente foto-

catalítica por unidad de masa de material (menos del 45 % de fase activa de TiO_2) demostrándose sin paliativos el verdadero poder de foto-degradación de las fases Ti_xO_y obtenidas en estos compuestos. Este rendimiento catalítico excepcional de los compuestos CTiX puede explicarse por los beneficios sinérgicos proporcionados por la combinación de titania coloreada y la matriz de carbono: i) la matriz de carbono favorece la reducibilidad hacia Ti_xO_y , y por lo tanto, la creación de una mayor población de vacantes de oxígeno/especies Ti^{3+} en la superficie, que a su vez, disminuyen el salto de banda mejorando la absorción de luz visible, y se minimiza la recombinación de electrón-hueco al disminuir la proporción relativa de defectos en el núcleo respecto a los superficiales, en los nanocristales de Ti_xO_y [58,59]; y ii) el contacto íntimo entre la titania coloreada y las fases de carbono mejora la transferencia de electrones desde el Ti_xO_y a la matriz carbonosa aumentando la eficiencia de la separación entre huecos de electrones, y por lo tanto, mejorando la foto-actividad.

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura solvotermal sobre el rendimiento foto-catalítico, se normalizó la actividad foto-catalítica por la cantidad de fase activa basada en TiO_2 en el composite, ya que, como se vio por TGA, la cantidad de Ti_xO_y es diferente en cada muestra. Por lo tanto, la cantidad de fármaco eliminada (mg) en función del tiempo, normalizada por volumen de solución tratada (L) y peso (g) de fase Ti_xO_y presente en el foto-catalizador, se representó en la Figura 12c y d. A los 120 min de tratamiento, la cantidad de AMX eliminada usando Ti210 fue el doble que la obtenida usando P25. Pero además la eliminación de AMX aumenta de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para Ti210 a $57,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ g}^{-1}$ el composite CTi210, sintetizado en igualdad de condiciones que Ti210 pero en presencia de AC, poniendo de manifiesto el sinergismo del carbón activado en la potenciación de la foto-actividad. Por otro lado, la temperatura de síntesis también afecta a la efectividad en la degradación del fármaco. La AMX eliminada aumentó de $13,8$ a $18,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ g}^{-1}$ al aumentar la temperatura de síntesis de 170 a $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, dicha eliminación de AMX se multiplica por tres aumentando la temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ($18,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ g}^{-1}$) a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ($57,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Como se comentó en el apartado de caracterización, el aumento de temperatura favorece

la generación de vacantes de Ti^{3+} y oxígeno, siendo esta reducción de titania mucho más severa a 210 °C. Además, las nanopartículas de titania se aglomeran menos sobre el carbón activado en las muestras de CTi210, debido a la menor cantidad de titania, por lo que también se mejora la accesibilidad de los fármacos a los sitios activos de Ti_xO_y . Esta mayor cantidad de vacantes de Ti^{3+} /oxígeno, junto con una banda prohibida ultrabaja (1,7 eV) y la menor aglomeración de partículas de titania observadas para CTi210, explican sin duda la extensa mejora de la actividad en la degradación. Las mismas conclusiones se obtienen analizando la degradación del PCT (Figura 12b). Sin embargo, como era de esperar, se observa que la actividad hacia la degradación de PCT es mayor que hacia AMX.

Es importante también destacar que la presencia/formación de intermedios se estudió mediante cromatografía líquida de alta resolución, acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS). Ningún intermedio se detectó mediante HPLC-MS (Figura 13), lo que indica una mineralización completa del fármaco, confirmándose un proceso de mineralización total que fue confirmada mediante el análisis del carbono orgánico total, TOC, (Figura 14).

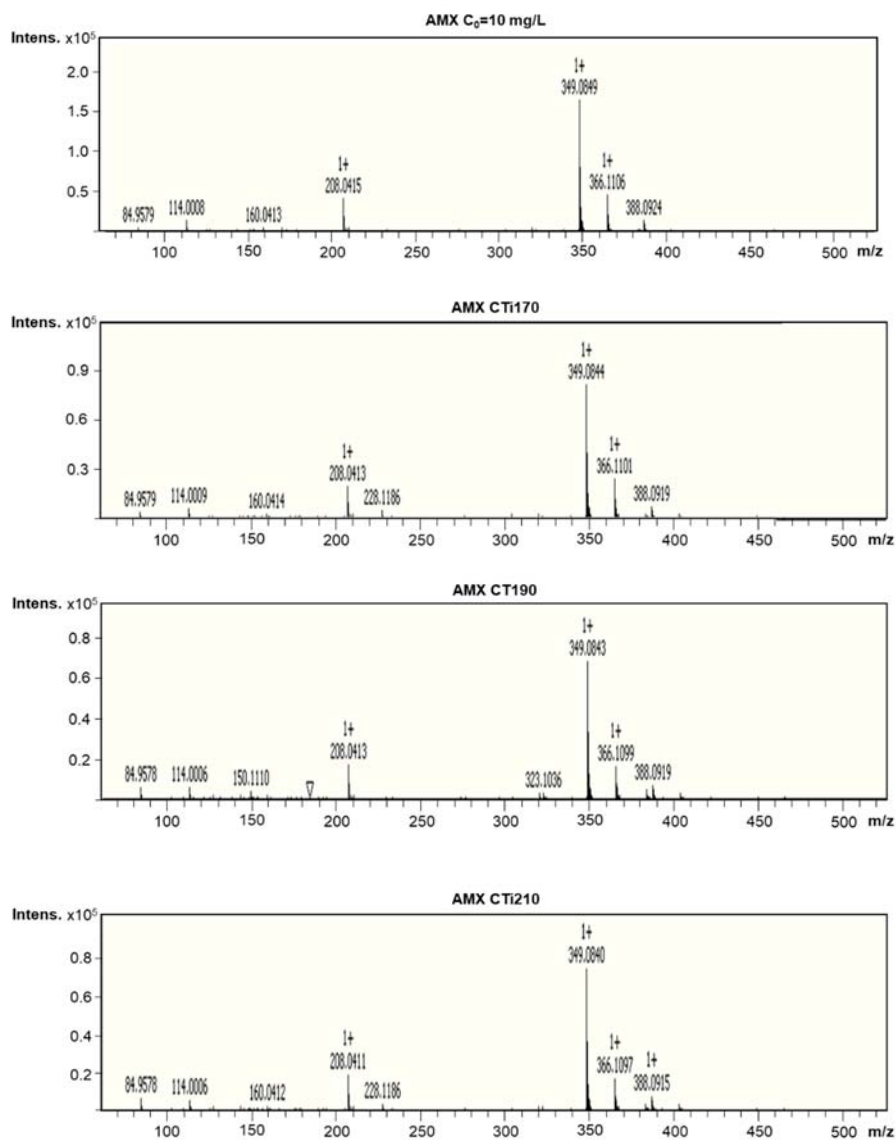


Figura 13. Medidas de cromatografía líquida de alto rendimiento seguidas por espectrometría de masas (HPLC-MS), después de 30 minutos de irradiación (100 W/m^2) durante la degradación de AMX utilizando los composites CTiX (X = temperatura de tratamiento solvotermal: X = 170, 190 or 210 °C).

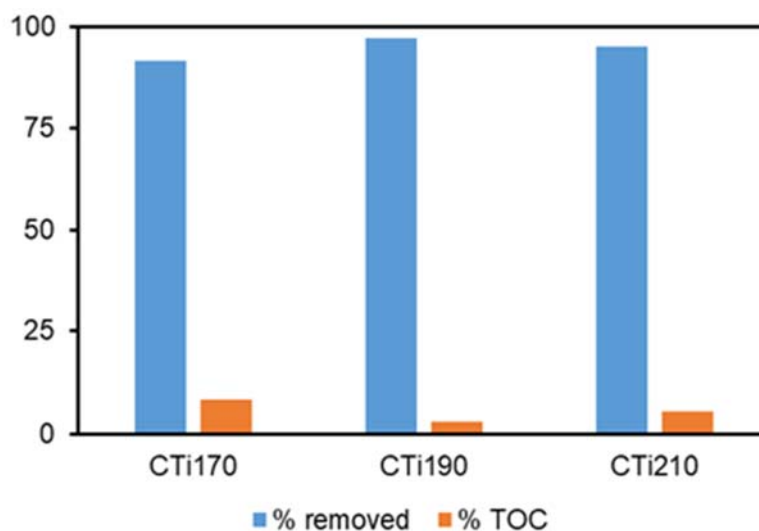


Figura 14. Porcentaje de AMX eliminado, y porcentaje de TOC, a los 120 min de irradiación usando los composites de nanopartículas de titania coloreada basadas y carbón activado.

En la Tabla 5 se muestra una comparación de la eficiencia para la degradación de AMX y PCT, entre diferentes catalizadores y condiciones de reacción encontrados en la bibliografía consultada. La eficiencia de degradación encontrada no fue nunca tan alta como los resultados obtenidos en este estudio, incluso utilizando radiación UV. Se ha visto, que se requieren tiempos de irradiación superiores a 180 min para obtener una eficiencia de degradación similar, o incluso inferior, a la obtenida utilizando nuestras nanopartículas de titania coloreadas, Ti_xO_y , ancladas a carbón activado descritas en el presente manuscrito (<30 min), y en ningún caso los estudios consultados obtuvieron la mineralización total a esos tiempos.

Tabla 5. Rendimientos fotocatalíticos de los compuestos de carbón-TiO₂ encontrados en bibliografía.

Muestra	TiO ₂ (wt. %)	Drug	M _{cat} * (g/L)	C ₀ (ppm)	Radiac./ potencia (W)	E _g (eV)	R _{Troc} * (%)	D30* (%)	Ref.	
CTi170	44.0	AMX	1	10	Visible/100	3.0	92 at 2h	82		
		PCT					-	88		
CTi190	37.6	AMX	1	10	Visible/100	2.5	97 at 2h	92	ESTA TESIS	
		PCT					-	100		
CTi210	11.3	AMX	1	10	Visible/100	1.7	95 at 2h	88		
		PCT					-	96		
TiO ₂	100	AMX	1.2	50	UV/20W/m ²	-	n.d.	50		
		PCT								22
TiO ₂ /AC	67	AMX	1.2	50	UV/20W/m ²	-	n.d.	50	[60]	
		PCT								26
								97		
Graphene (GN)/titania nanotubes (TNT)	95	AMX	0.1-0.4	5	UV/19	n.d.	n.d.	12 (32)	[61]	
								90		37 (60)
								85		27 (92)
TNT	100	AMX	0.1-0.4	5	UV/19	3.2	n.d.	4 (7)		
TiO ₂ /AC (Solvothermal)	76	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.38	43 at 6h	9 (80)		
TiO ₂ /AC (Microwave)	79	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.35	47 at 6h	9 (80)	[62]	
TiO ₂ /AC (Sol-gel)	77	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.28	15 at 6h	3 (29)		

Muestra	TiO ₂ (wt. %)	Drug	M _{cat} * (g/L)	C ₀ (ppm)	Radiac./ potencia (W)	E _g (eV)	R _{Toc} * (%)	D30* (%)	Ref.
TiO ₂ /AC (Fe-C)	75.9	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.28	43 at 6h	20 (82)	
TiO ₂ /AC (Zn-C)	68.5	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.42	24 at 6h	8 (47)	
TiO ₂ /AC (P-C)	81.3	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.50	36 at 6h	11 (57)	[63]
TiO ₂ /AC (K-C)	83.9	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.45	30. at 6h	11 (63)	
TiO ₂	100	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.33	59 at 6h	44 (100)	
TiO ₂	100	AMX	1	37	near- UV/Vis	3.16	n.d.	53	
TiO ₂ /NDD (pristine nanodiamonds: NDs)	85	AMX	1	37	near- UV/Vis	3.19	18 at 1h	91	
TiO ₂ /NDH (hydrogen monofunctionalized NDs)	85	AMX	1	37	near- UV/Vis	3.24	11 at 1h	79	[64]
TiO ₂ /NDO (carboxylic monofunctionalized NDs)	85	AMX	1	37	near- UV/Vis	3.22	11 at 1h	75	
TiO ₂ /NDA (amine monofunctionalized NDs)	85	AMX	1	37	near- UV/Vis	3.22	15 at 1h	87	

Muestra	TiO ₂ (wt. %)	Drug	M _{cat} * (g/L)	C ₀ (ppm)	Radiac./ potencia (W)	E _g (eV)	R _{Toc} * (%)	D30* (%)	Ref.
Ti	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.25	n.d.	4	
Ti-500air	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.12	n.d.	60	
C-Ti	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	2.95	n.d.	17	
C-Ti-300air	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.28	n.d.	20	[65]
C-Ti-400air	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	2.25	n.d.	83	
C-Ti-500-air	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	3.18	n.d.	88	
C-Ti-500 N ₂	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	n.d.	n.d.	9	
C-Ti-750 N ₂	n.d.	PCT	0.25	5	Solar/600 W/m ²	n.d.	n.d.	14	
TiO ₂	100	PCT	3	25	UV/16	3.24	3.5	15	[66]
TiO ₂ -graphite	>98	PCT	3	25	UV/16	3.24	30	65	
1MWCNT-TiO ₂ - SiO ₂	n.d.	PCT	n.d.	10	Visible	3.22	50 at 1h	71 at 1h	
5MWCNT-TiO ₂ - SiO ₂	n.d.	PCT	n.d.	10	Visible	3.07	44 at 1h	78 at 1h	
10MWCNT-TiO ₂ - SiO ₂	n.d.	PCT	n.d.	10	Visible	2.94	61 at 1h	82 at 1h	[67]
20MWCNT-TiO ₂ - SiO ₂	n.d.	PCT	n.d.	10	Visible	2.82	34 at 1h	63 at 1h	
40MWCNT-TiO ₂ - SiO ₂	n.d.	PCT	n.d.	10	Visible	2.93	32 at 1h	62 at 1h	

Muestra	TiO ₂ (wt. %)	Drug	M _{cat} * (g/L)	C ₀ (ppm)	Radiac./ potencia (W)	E _g (eV)	R _{TOC} * (%)	D30* (%)	Ref.
1%GR-TNT	99	PCT	0.1	5	UV/14	3.03	n.d.	15 (80)	
5%GR-TNT	95	PCT	0.1	5	UV/14	2.98	n.d.	27 (86)	[68]
10%GR-TNT	90	PCT	0.1	5	UV/14	2.86	n.d.	21 (89)	
20%GR-TNT	80	PCT	0.1	5	UV/14	2.34	n.d.	2 (41)	

* Dosificación de foto-catalizador (M_{cat}), eliminación - TOC (R_{TOC}), % de degradación a 30 min (D30)

()= degradación a 180 min

5. CONCLUSIONES

Las nanopartículas de titania coloreada, Ti_xO_y, ancladas a carbón activado se han demostrado que se comportan como foto-catalizadores, altamente activos para la degradación de fármacos emergentes de aguas residuales bajo radiación visible. Estos nuevos materiales compuestos muestran una alta actividad para la mineralización total de fármacos emergentes. El excelente rendimiento de estos nuevos materiales se explica por un efecto sinérgico entre la titania coloreada, obtenida mediante un método de síntesis solvotermal en condiciones suaves, y la matriz de carbón activado. Estos beneficios son: i) la estabilización de cristales de titania de tamaño pequeño (< 8 nm) que aumentan el área de superficie activa y minimizan la distancia que deben recorrer los electrones, y huecos foto-generados, hasta la superficie donde tienen lugar las reacciones foto-catalíticas, minimizando la probabilidad de recombinación de electrones y huecos; ii) la generación de vacantes de oxígeno/especies Ti³⁺ en la superficie de nanopartículas de titania coloreada, lo que confiere a los materiales una alta absorción de luz visible y reduce la banda prohibida; iii) la disminución de la relación relativa defectos de volumen/defectos de superficie en los nanocristales de Ti_xO, lo que minimiza la recombinación de electrones y huecos; iv) la mejora de la reducibilidad del óxido de titanio como resultado de un contacto íntimo entre la matriz carbonosa y las fases Ti_xO_y, y por lo tanto, la creación de una mayor población de vacantes

de oxígeno/especies de Ti^{3+} en la superficie de las partículas, que a su vez disminuye el salto de banda mejorando la absorción de luz visible; v) la transferencia de electrones de las fases Ti_xO_y a la matriz de carbono que aumenta la eficiencia de separación de huecos de electrones. Todos estos factores están involucrados en la importante y destacada mejora obtenida, como fotocatalizadores bajo irradiación visible, de los materiales compuestos sintetizados, proporcionando así un método rentable para la degradación de contaminantes persistentes presentes en las aguas residuales.

6. REFERENCIAS

- [1] Yadvinder-Singh, S.S. Kukal, M.L. Jat, H.S. Sidhu, Improving Water Productivity of Wheat-Based Cropping Systems in South Asia for Sustained Productivity, *Adv. Agron.* 127 (2014) 157–258. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800131-8.00004-2>.
- [2] M. Giordano, J. Barron, U. Olcay, Water Scarcity and Challenges for Smallholder Agriculture, *Sustain. Food Agric. An Integr. Approach.* (2019) 75–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812134-4.00005-4>.
- [3] V. Kumar, J.K. Ladha, *Direct Seeding of Rice : Recent Developments and Future Research Needs*, 1st ed., Elsevier Inc., 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387689-8.00001-1>.
- [4] T. Deblonde, C. Cossu-leguille, P. Hartemann, *International Journal of Hygiene and Emerging pollutants in wastewater : A review of the literature*, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [5] A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat, Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents, *Catal. Today.* 161 (2011) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.025>.

- [6] M. Petrovic, D. Barceló, Liquid chromatography – mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 422–424. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0450-1>.
- [7] S.D. Richardson, Environmental Mass Spectrometry : Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.* 80 (2008) 4373–4402.
- [8] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>.
- [9] R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, A. Buleté, E. Vulliet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Mirande-Bret, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher, Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale, *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 983–996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>.
- [10] Z. hua Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 731–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>.
- [11] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 239 (2009) 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [12] S. Lata, P.K. Singh, S.R. Samadder, Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1461–1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>.

- [13] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della, Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater : occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination*. 215 (2007) 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.035>.
- [14] D. Sannino, Visible light active photocatalysts for the removal of organic emerging contaminants, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818334-2.00005-5>.
- [15] K. Philippe, R. Timmers, R. Van Grieken, J. Marugan, Photocatalytic disinfection and removal of emerging pollutants from effluents of biological wastewater treatments using a newly developed large scale solar simulator, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 2952–2958. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04927>.
- [16] C. Belver, J. Bedia, M. Pe, V. Muelas-ramos, Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants under visible or solar light, in: *Visible Light Act. Struct. Photocatal. Remov. Emerg. Contam.*, 2020: pp. 41–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00003-1>.
- [17] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>.
- [18] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [19] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S.A.K. Leghari, S. Sajjad, Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 715–726. <https://doi.org/10.1039/B927575D>.
- [20] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on

- limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res.* 79 (2015) 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- [21] E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M.A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.015>.
- [22] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
- [23] N.R. Khalid, A. Majid, M.B. Tahir, N.A. Niaz, S. Khalid, Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review, *Ceram. Int.* 43 (2017) 14552–14571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>.
- [24] R. Wang, M. Shi, F. Xu, Y. Qiu, P. Zhang, K. Shen, Q. Zhao, J. Yu, Y. Zhang, Graphdiyne-modified TiO₂ nanofibers with osteoinductive and enhanced photocatalytic antibacterial activities to prevent implant infection, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18267-1>.
- [25] J. Zhang, Y. Li, L. Li, W. Li, C. Yang, Dual Functional N-Doped TiO₂-Carbon Composite Fibers for Efficient Removal of Water Pollutants, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 12893–12905. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02264>.
- [26] M. Shaban, A.M. Ashraf, M.R. Abukhadra, TiO₂ Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite with Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19172-w>.
- [27] T. Xia, C. Zhang, N.A. Oyler, X. Chen, Hydrogenated TiO₂ Nanocrystals: A

- Novel Microwave Absorbing Material, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6905–6910.
<https://doi.org/10.1002/adma.201303088>.
- [28] T. Xia, X. Chen, Revealing the structural properties of hydrogenated black TiO₂ nanocrystals, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 2983–2989.
<https://doi.org/10.1039/c3ta01589k>.
- [29] X. Chen, L. Liu, F. Huang, Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1861–1885. <https://doi.org/10.1039/c4cs00330f>.
- [30] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, F. Huang, Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600452>.
- [31] H. Hamad, E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, S. Morales-Torres, Synthesis of Ti_xO_y nanocrystals in mild synthesis conditions for the degradation of pollutants under solar light, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 385–392.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.016>.
- [32] S. Benjedim, L.A. Romero-Cano, A.F. Pérez-Cadenas, M.I. Bautista-Toledo, E.M. Lotfi, F. Carrasco-Marín, Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed, *Sci. Total Environ.* 720 (2020) 137491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137491>.
- [33] Z. Zheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, X. Qin, Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity, *ChemComm.* 48 (2012) 5733–5735.
<https://doi.org/10.1039/c2cc32220j>.
- [34] M.J. Sampaio, R.R.N. Marques, P.B. Tavares, J.L. Faria, A.M.T. Silva, C.G. Silva, Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment, *J. Environ. Chem.*

- Eng. 1 (2013) 945–953. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.014>.
- [35] L. Chen, B.-L. Zhang, M.-Z. Qu, Z.-L. Yu, Preparation and characterization of CNTs – TiO₂ composites, *Polym. Polym. Compos.* 154 (2005) 70–72. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.04.028>.
- [36] C.G. Silva, J.L. Faria, Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: Synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO₂ matrix, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2010) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.010>.
- [37] M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhang, Highly-dispersed Boron-doped graphene nanosheets loaded with TiO₂ nanoparticles for enhancing CO₂ photoreduction, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6341. <https://doi.org/10.1038/srep06341>.
- [38] Y. Dai, Y. Sun, J. Yao, D. Ling, Y. Wang, H. Long, X. Wang, B. Lin, T.H. Zeng, Y. Sun, Graphene-wrapped TiO₂ nanofibers with effective interfacial coupling as ultrafast electron transfer bridges in novel photoanodes, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 1060–1067. <https://doi.org/10.1039/c3ta13399k>.
- [39] G. Li, C. Liao, G. Jiang, Hollow TiO₂ spheres with improved visible light photocatalytic activity synergistically enhanced by multi-stimulative : Morphology advantage , carbonate-doping and the induced Ti³⁺, *J. Environ. Sci.* 72 (2018) 153–165.
- [40] W. Pipornpong, R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti, Applied Surface Science Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10322–10328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.013>.
- [41] A. Han, M. Li, S. Zhang, X. Zhu, J. Han, Q. Ge, catalysts Photocatalyst for Visible-Light Driven Reduction of CO₂ to CO with High Selectivity, *Catalysts.* 9 (2019) 927.

- [42] J. Su, Y. Liang, S. Yunfei, S. Shuhua, J. Song, Z. Zhuojing, Effects of hydrothermal treatment on the properties of nanoapatite crystals, *Int. J. Nanomedicine*. 7 (2012) 5151. <https://doi.org/10.2147/IJN.S34077>.
- [43] X. Liu, B. Hou, G. Wang, Z. Cui, X. Zhu, X. Wang, Black titania/graphene oxide nanocomposite films with excellent photothermal property for solar steam generation, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 674–684. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.25>.
- [44] Y. Xu, F. Wang, X. Liu, Y. Liu, M. Luo, B. Teng, M. Fan, X. Liu, Resolving a Decade-Long Question of Oxygen Defects in Raman Spectra of Ceria-Based Catalysts at Atomic Level, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 18889–18894. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00633>.
- [45] S. Chen, Y. Xiao, Y. Wang, Z. Hu, H. Zhao, W. Xie, A Facile Approach to Prepare Black TiO₂ with Oxygen Vacancy for Enhancing Photocatalytic Activity, *Nanomaterials*. 8 (2018) 245. <https://doi.org/10.3390/nano8040245>.
- [46] D. Sarkar, S. Ishchuk, D.H. Taffa, N. Kaynan, B.A. Berke, T. Bendikov, R. Yerushalmi, Oxygen-Deficient Titania with Adjustable Band Positions and Defects ; Molecular Layer Deposition of Hybrid Organic-Inorganic Thin Films as Precursors for Enhanced Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 3853–3862. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11795>.
- [47] D. Eder, M.S. Motta, A.H. Windle, Nanoengineering with residual catalyst from CNT templates, *Acta Mater.* 58 (2010) 4406–4413. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.037>.
- [48] G.. Vásquez, M.A. Peche-Herrero, D. Maestre, B. Alemán, J. Ramírez-Castellanos, A. Cremades, J.M. González-Calbet, J. Piqueras, Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO₂ nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 10377–10385. <https://doi.org/10.1039/C4TC02099E>.

- [49] B. Wang, S. Shen, S.S. Mao, Black TiO₂ for solar hydrogen conversion, *J. Mater.* 3 (2017) 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.02.001>.
- [50] S. Wei, R. Wu, J. Jian, F. Chen, Y. Sun, Black and Yellow Anatase Titania Formed by (H,N)-doping: Strong Visible-light Absorption and Enhanced Visible-light photocatalysis, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 1534–1538. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [51] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5444–5450. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300486>.
- [52] G. Liu, H.G. Yang, X. Wang, L. Cheng, H. Lu, L. Wang, G. Qing, M. Lu, H. Cheng, Enhanced Photoactivity of Oxygen-Deficient Anatase TiO₂ Sheets with Dominant {001} Facets, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21784–21788.
- [53] X. Pan, M. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y.-J. Xu, Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale.* 5 (2013) 3601–3614. <https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>.
- [54] G. Liu, C. Sun, X. Yan, L. Cheng, Z. Chen, X. Wang, L. Wang, S.C. Smith, Q. Max, H. Cheng, Iodine doped anatase TiO₂ photocatalyst with ultra-long visible light response : correlation between geometric / electronic structures and mechanisms †, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2822–2829. <https://doi.org/10.1039/b820816f>.
- [55] X. Yan, Y. Li, T. Xia, Black Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis, *Int. J. Photoenergy.* 2017 (2017) 8529851. <https://doi.org/10.1155/2017/8529851>.
- [56] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *Science (80-.).* 331 (2011) 746–750.

<https://doi.org/10.1126/science.1200448>.

- [57] Y. Wu, Z. Shen, T. Yu, Two-dimensional carbon fundamental properties, synthesis, characterization, and applications, Taylor & Francis Group, 2014.
- [58] K. Zhang, J.H. Park, Surface Localization of Defects in Black TiO₂: Enhancing Photoactivity or Reactivity, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 199–207. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02289>.
- [59] M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16414–16417. <https://doi.org/10.1021/ja207826q>.
- [60] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1929–1937. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>.
- [61] J. Song, X. Zhen, C.T. Chang, Hydrothermal synthesis of graphene and titanium dioxide nanotubes by a one-step method for the photocatalytic degradation of amoxicillin, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 8 (2016) 113–119. <https://doi.org/10.1166/nnl.2016.2071>.
- [62] M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, C. Belver, J.J. Rodríguez, J. Bedia, Degradation pathways of emerging contaminants using TiO₂-activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light, *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 124867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124867>.
- [63] M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. Bedia, J.J. Rodríguez, C. Belver, Effect of activating agent on the properties of TiO₂/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 378. <https://doi.org/10.3390/ma12030378>.
- [64] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S.A.C. Carabineiro, J.G.

- Buijnsters, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, J.L. Faria, Photocatalytic activity of functionalized nanodiamond-TiO₂ composites towards water pollutants degradation under UV/Vis irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 458 (2018) 839–848. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.102>.
- [65] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, C-modified TiO₂ using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 1574–1582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.154>.
- [66] V. Vaiano, O. Sacco, M. Matarangolo, Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO₂-graphite composites, *Catal. Today.* 315 (2018) 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.002>.
- [67] B. Czech, K. Tyszczyk-Rotko, Visible-light-driven photocatalytic removal of acetaminophen from water using a novel MWCNT-TiO₂-SiO₂ photocatalysts, *Sep. Purif. Technol.* 206 (2018) 343–355. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.025>.
- [68] H. Tao, X. Liang, Q. Zhang, C.T. Chang, Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.129>.

CAPÍTULO V. Synthesis of magnetic adsorbents based carbon highly efficient and stables for its use in the removal of pb(ii) and cd(ii) in aqueous solution



1. ABSTRACT

In this study, two alternative synthesis routes for magnetic adsorbents were evaluated to remove Pb(II) and Cd(II) in an aqueous solution. First, activated carbon was prepared from argan shells (C). One portion was doped with magnetite (Fe_3O_4+C) and the other with cobalt ferrite ($CoFe_2O_4+C$). Characterization studies showed that C has a high surface area ($1635\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) due to the development of microporosity. For Fe_3O_4+C the magnetic particles were nano-sized and penetrated the material's texture, saturating the micropores. In contrast, $CoFe_2O_4+C$ conserves the mesoporosity developed because most of the cobalt ferrite particles adhered to the exposed surface of the material. The adsorption capacity for Pb(II) was 389 mg g^{-1} (1.88 mmol g^{-1}) and 249 mg g^{-1} (1.20 mmol g^{-1}); while for Cd(II) was 269 mg g^{-1} (2.39 mmol g^{-1}) and 264 mg g^{-1} (2.35 mmol g^{-1}) for the Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$, respectively. The predominant adsorption mechanism is the interaction between -FeOH groups with the cations in the solution, which are the main reason these adsorption capacities remain high in repeated adsorption cycles after regeneration with HNO_3 . The results obtained are superior to studies previously reported in the literature, making these new materials a promising alternative for large-scale wastewater treatment processes using batch-type reactors.

Keywords: magnetic adsorbents; argan shells; adsorption; wastewater treatment; metals removal.

2. INTRODUCTION

Lead and cadmium are highly toxic metals evolved to environment due to anthropogenic activities such as metal finishing, electroplating, plastics, pigments, and mining industries [1]. Exposure to these metals can cause severe damage to the human body ranging from kidney damage, prostate damage, bone problems, and even neurological disorders [2]. Various methods have been studied that allow Cd(II) and Pb(II) elimination from bodies and water effluents. These methods range from precipitation, flocculation, electrochemical treatment, ion exchange, and membrane filtration processes [3–5]. These methods show very good results, but they are costly and, in most cases, not effective at low concentrations of the metal. Also, the use of these processes generates high volumes of sludge, being inefficient because they do not solve the environmental problem in its entirety. For this reason, the adsorption process has been the most widely used method, as it avoids all of the above problems [6].

In this regard, different types of carbon materials have been studied as adsorbent materials for the removal of Pb(II) and Cd(II), highlighting activated carbons [7–9], carbon nanotubes [10–12], graphene [13,14], fullerenes [15] and magnetic graphene oxides [16]. Although carbon materials is the preferred adsorbent material, it has shown some disadvantages when used in large-scale processes. The biggest of them is that when scaling up the process, packed fixed-bed columns must be used, which present mass transfer limitations resulting in a drastic decrease in the adsorption capacity of the material. An innovative strategy to solve this problem is the use of advanced carbon materials, such as magnetic carbons, which due to their properties, would be feasible to use in batch reactors to large-scale [17]. The mechanical agitation in these reactors favors the mass transfer phenomena so that the adsorption capacity does not decline. Finally, using an external magnet would be possible to separate the solid quickly and effectively.

At the moment, there are different methodologies reported to synthesize this type of material [18–23]. Most of them have the disadvantage that the

adsorbent material obtained is not stable and is inefficient in repeated cycles of use, limiting its large-scale applications. For this reason, the current challenge and the aim of this study consists of obtaining magnetic carbons that retain their properties in repeated adsorption-desorption cycles, so the present study shows a new alternative for preparing these materials. It is expected that the incorporation of magnetic nanoparticles to an activated carbon will improve the adsorption capacities of the carbon material, making it possible to use them in repeated adsorption-desorption cycles. For this reason, in a first stage, activated carbon with a high surface area was synthesized, for which argan shells were used as precursor material. As a second step, the dispersion of magnetite and cobalt ferrite particles on their surface was studied. To obtain information of the materials, their physicochemical characterization was carried out as well as adsorption studies of Pb(II) and Cd(II) to evaluate the adsorption mechanism and project their use in large-scale wastewater treatment processes.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Preparation of activated carbon impregnated with magnetite and cobalt ferrite: Magnetic adsorbents

Magnetic activated carbons were prepared according to a co-impregnation method. The activated carbon support (C) was first prepared as described previously [24], and then the magnetite nanoparticles were prepared via the chemical co-precipitation method modified [25]. Briefly, 1 g of FeCl₂ and 2 g of FeCl₃ (molar relation of Fe(III)/Fe(II) \approx 2:1; in solution) was dissolved in 200 mL of distilled water under N₂ flow with vigorous stirring at 30 °C; in a second step, 1 g of C added, after that 10 mL of ammonium hydroxide (25%) was added to the resultant mixture producing a color change from orange to dark brown. The solid was recuperated and washed with deionized water, ethanol and dried at 60 °C for 24 h. Finally, a heat treatment was carried out at 500 °C under a nitrogen atmosphere for 2 hours with a heating ramp of 2 °C min⁻¹. This sample was labeled as Fe₃O₄+C

The same procedure was carried out to prepare an activated carbon impregnated with cobalt ferrite nanoparticles. In this case, 1 g of CoCl_2 was used with 2 g of FeCl_3 dissolved in 100 mL of distilled water at 95 °C. After that, 80 mL of ammonium hydroxide (1 M) were added. Finally, the solid was filtered, washed, dried, and heat-treated. The resulting sample was labeled as $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{C}$.

3.2. Characterization of the materials

The textural properties of the materials were studied by the physisorption of N_2 at -196 °C, for which an *Autosorb1* from *Quantachrome Inc.* equipment was used. From the obtained isotherms, the specific surface areas, and the size distribution of meso-microporosity were calculated using the BET equation and the BJH model.

Morphology of the materials was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), using a *Zeiss Leo 1530 Gemini Field Emission Scanning Electron Microscope*, and Transmission electron microscopy (TEM) was performed in a *LIBRA 120 PLUS (Carl Zeiss)* equipment.

The thermal stability of the materials was evaluated in a thermogravimetric analyzer *Mettler TA 400*. The experiments were performed in an air atmosphere with a flow of 100 mL min^{-1} . The initial mass of the materials was approximately 100 mg in all the experiments. The temperature range varied from 25 °C to 900 °C, and the heating rate was 10 °C min^{-1} . In such conditions, the weight loss of the materials was recorded as a function of temperature.

The materials surface chemistry was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in a region between 4000 to 400 cm^{-1} , using a *Nicolet 6700 FTIR* spectrometer (*Thermo Scientific*). To characterize the composition of the elements present in the outermost surface of the materials, the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) technique was used; the analysis was performed using a *Kratos Axis Ultra-DLD* X-ray photoelectron spectrometer. The XPS spectra were obtained with a monochromatic X-ray source Al $\text{K}\alpha$ (1486.71

eV) at a pressure of 6×10^{-10} Torr in the analytical chamber. For the wide-scan spectra, an energy range of 0–1100 eV was used with a step energy of 80 eV and a step size of 1 eV. Once the signals were examined, high-resolution scans were performed for the C_{1s} , O_{1s} , Fe_{2p} and Co_{2p} regions using a step energy of 40 eV and a step size of 0.05 eV. Each region of interest was scanned several times to obtain good signal-to-noise ratios. With the aim of acquire the number of components, the position of each peak and its areas, the resulting spectra were adjusted to Lorentz and Gauss curves (Voigt profile), after the correction of the background signal (Shirley model).

Zeta Potential was measured by first dispersing Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$ in 1 mmol L^{-1} NaCl solution by sonication and determining the supernatant with *Zetasizer Nano ZS (Malvern)*.

Finally, the magnetic properties of the materials were studied by a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) using an equipment *VersaLab, Quantum*, at room temperature.

3.3. Adsorption studies

Adsorption of Pb(II) and Cd(II) in aqueous solutions was studied using C, Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$ materials. Pb(II) solutions were prepared using $Pb(NO_3)_2$ in distilled water at different concentrations from 200 to 3600 mg L^{-1} . On the other hand, Cd(II) solutions were prepared using $Cd(NO_3)_2$ in distilled water at different concentrations from 100 to 1000 mg L^{-1} . The experiments were carried out employing 0.1 g of material in 50 mL of the metal solution and were mechanically agitated at 180 rpm, at 25 °C for at least 24 hours (time required to reach equilibrium). The experiments were carried out using a buffer solution with a constant pH (pH = 5) prepared from 0.1 M acetic acid and 0.2 M sodium acetate.

The adsorbed amount of metal ions was calculated by equation (1):

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad \text{Equation 1}$$

Where C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations, respectively (mg L^{-1}), V is the volume of solution (L), and W is the mass of material employed (g).

The concentration of metals in solution was measured using a *Varian* atomic absorption spectrophotometer (*AA240FS, Varian*) at 283.3 and 228.8 nm for Pb(II) and Cd(II) determination, respectively, using an acetylene-air flame. All experiments were carried out in duplicate.

3.3.1. Adsorption kinetics

The adsorption kinetic studies were conducted using an initial concentration of 500 mg L^{-1} at pH 5 using a buffered solution prepared with 0.1 mol L^{-1} of acetic acid and 0.2 mol L^{-1} of sodium acetate.

To investigate the effect of time on the adsorption of metals onto the materials, kinetic models have been used to test experimental data. The kinetic models were the pseudo first-order, the pseudo-second-order, the Elovich, and intraparticle diffusion equations.

The pseudo-first-order equation of Lagergren [26] is expressed as Equation (2):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equation 2}$$

where q_e (mg g^{-1}) and q_t (mg g^{-1}) are the amounts of adsorbed adsorbate at equilibrium and at time t , respectively, and k_1 (min^{-1}) is the rate constant of pseudo-first-order adsorption.

If the rate of adsorption has a second-order mechanism, the pseudo-second-order chemisorption kinetic rate equation can be expressed as Equation (3) [27]

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{Equation 3}$$

where k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the equilibrium rate constant of pseudo-second-order adsorption.

Although the Elovich equation was firstly used in the kinetics of chemisorption of gases on solids, it has been successfully applied for the adsorption of solutes from a liquid solution. The Elovich [28] equation is given as Equation (4).

$$q_t = \frac{2.3}{\alpha} \times \log(1 + \alpha\beta t) \quad \text{Equation 4}$$

where α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the initial sorption rate, and the parameter β (g mg^{-1}) is related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption.

Finally, when the diffusion (internal surface and pore diffusion) of adsorbate molecules inside the adsorbent is the rate-limiting step, the adsorption data can be presented by the following Equation (5).

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad \text{Equation 5}$$

where k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) is the intraparticle diffusion rate constant.

3.3.2. Adsorption isotherms

The experimental equilibrium data were modeled using Langmuir and Freundlich model.

According to the Langmuir isotherm model, the adsorption process occurs at specific homogeneous sites on the adsorbent surface until a complete monolayer is formed. This model is used to estimate the adsorption capacity that corresponds to the adsorbent saturation [29]. The Langmuir model is mathematically represented as Equation (6).

$$q_e = \frac{q_{max}KC_e}{1 + KC_e} \quad \text{Equation 6}$$

where q_{max} is the adsorption capacity of the material and K is the Langmuir constant indicating an affinity for the active site and is related to the heat of adsorption.

On the other hand, the Freundlich model can be used to describe the adsorption on a heterogeneous surface or a surface supporting different sites and is not therefore restricted to the formation of monolayer [30]. The Freundlich model is mathematically represented as Equation (7).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equation 7}$$

where K_f is the Freundlich constant, and $1/n$ is the heterogeneity factor.

All models were tested by performing adjustment of the experimental data to the nonlinear equations using as an estimation method the algorithm of Levenberg–Marquardt.

Finally, the effect of pH on adsorption capacity was studied in the pH range of 2 to 8. For this purpose, the pH of aqueous solutions of Pb(II) and Cd(II) was changed to needed value by addition of HCl or NaOH solutions.

3.3.3. Reuse of the materials in repeated cycles of adsorption

Desorption and reusability of adsorbent materials were studied employing HNO_3 (0.05 M) as desorbing solution. The experiments were carried out employing 0.1 g of saturated adsorbent in 20 mL of HNO_3 , and were mechanically agitated at 180 rpm, at 25 °C. After elution, the concentration of metals in desorbing solution was analyzed by atomic absorption, and the saturated adsorbent was washed with ethanol and dried at room temperature. After that, the adsorbent was reused for Pb(II) and Cd(II) adsorption in four successive cycles at pH = 6.

3.4 Statistical analysis

All the experiments were carried out in duplicate, the data presented in the figures correspond to the average value. Analysis of variance (ANOVA) was performed for the removal of Pb(II) and Cd(II) concentration as a function of contact time, initial metal concentrations, pH regimes, and reuse cycles to determine significant differences using STATISTICA software. Results obtained for Analysis of variance (ANOVA) considering different factors are compiled in Appendix 1 Tables A1 to A4.

On the other hand, mathematical models were tested by performing adjustment of the experimental data to the nonlinear equations using as an estimation method the algorithm of Levenberg–Marquardt in STATISTICA software. Levenberg-Marquardt Algorithm (Nonlinear Least Squares) is an efficient method for estimating the parameters of nonlinear regression models, when using the least-squares loss function. The input data for the STATISTICA software are amount of adsorbate per unit amount adsorbent (q) vs time (kinetic models) and q vs. concentration of adsorbate at equilibrium (isotherms models). The objective function used in correlating the data was $|q_{exp} - q_{pred}|/q_{exp}$ where superscripts *exp* and *pred* represents the experimental and calculated/predicted values, respectively. The correlating ability of the various models was compared in terms of correlation coefficient (R).

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Characterization of the carbon materials

The shapes of N₂ adsorption-desorption isotherms (Figure 1) differ among the samples. Thus, CA1 has a type I isotherm [9] with no hysteresis cycle, typical of microporous solids, although there is a slight increase in N₂ uptake with the rise in relative pressure after micropore filling, indicating the presence of mesopores of ca 4 nm in size [10]. However, CA2 and CA3 show type IV isotherms, typical of mesoporous materials, and the shape of the isotherm for sample CA2 also indicates the presence of macropores.

Figure 1 shows the adsorption-desorption isotherms of N_2 (Figure 1a) and the BJH pore size distribution (Figure 1b) obtained for all materials. The textural properties are shown in Table 1. For activated carbon used as a support (C), a value of W_0 $0.612 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ is observed, evidencing the high degree of activation of the material. This can be clearly seen in the BET surface area of the material (S_{BET}), which is $1635 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. However, once the material has been impregnated with magnetite and cobalt ferrite particles, there are significant changes in the material's texture. First, the BET area decreases to 394 and $359 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. Although the decrease was to be expected, in the pore size distribution there are significant differences between both magnetic carbons. For the Fe_3O_4+C material, the pore size distribution is in a range of 10 to 100 nm, while for $CoFe_2O_4+C$, the range is less than 10 nm, indicating that the precursor used to add magnetic properties to the material directly influences the texture of the final material.

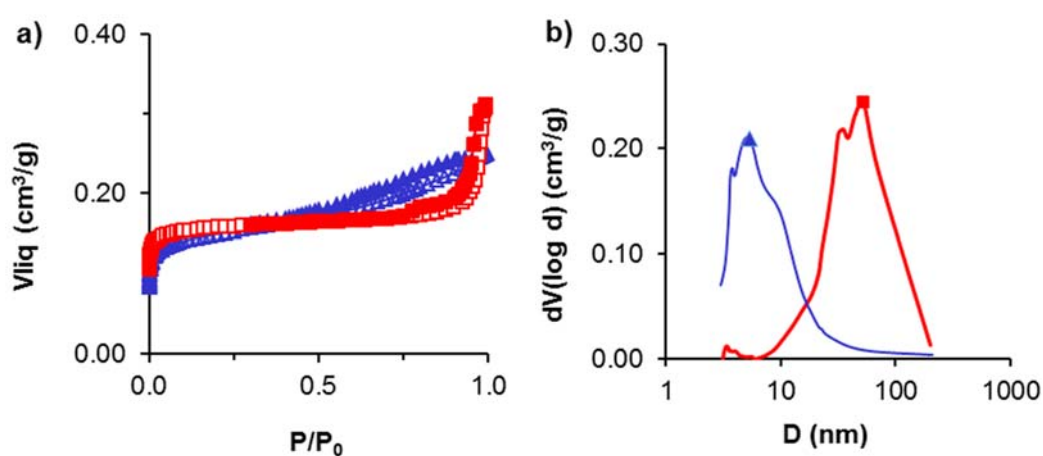


Figure 1. a) Nitrogen isotherms at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, adsorption-open symbols; desorption-closed symbols. (b) BJH pore size distribution obtained from N_2 desorption isotherms. Samples: \blacksquare Fe_3O_4+C , and \blacktriangle $CoFe_2O_4+C$.

Table 1. Physicochemical characterization of materials.

Material	S_{BET} m² g⁻¹	L₀ nm	W₀ cm³ g⁻¹	V_{0.95} cm³ g⁻¹	V_{meso} cm³ g⁻¹	pH_{pzc}
C	1635	1.00	0.612	0.715	0.103	8.0
<i>Fe₃O₄+C</i>	394	1.04	0.158	0.209	0.051	3.5
<i>CoFe₂O₄+C</i>	359	1.22	0.144	0.239	0.095	3.4

This information can be corroborated with the morphology studies of the materials. Figure 2 shows the SEM images for each of the materials. For the C sample (Figure 2a) the channels developed due to activation with KOH are clearly appreciated. However, for the *Fe₃O₄+C* material (Figure 2b) these channels become narrower due to impregnation with magnetite nanoparticles. The modification studied gives particle sizes in the order of nanometers, so that these can penetrate the texture of the carbon material saturating the microporosity. This has been shown in the pore size distribution. On the other hand, in the *CoFe₂O₄+C* material (Figure 2c) it can be seen that modifications grant larger cobalt ferrite particles, most of them are anchored on the outermost surface of the material, for this reason, it preserves the initial and contracts the more exposed channels. The images obtained are shown in Figure 2, which confirms that the nanoparticles were able to impregnate the entire internal texture of activated carbon, while cobalt ferrite particles remain less dispersed, mainly concentrating on the surface of the material.

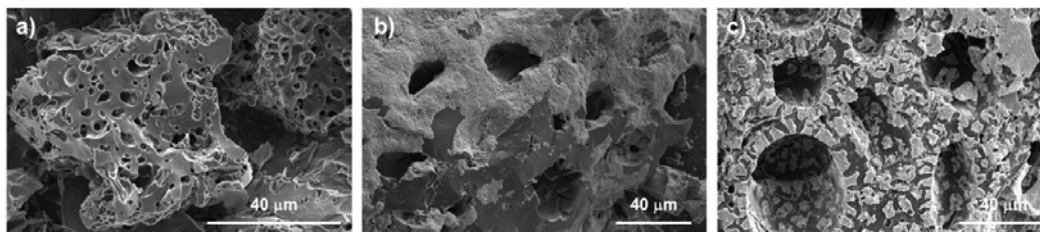


Figure 2. SEM images. Samples: a) C, b) Fe_3O_4+C , and c) $CoFe_2O_4+C$

Figure 3 shows the TEM images of each of the materials obtained; it is observed that for the case of the Fe_3O_4+C sample, nanometric particles were obtained with an average size of 36 nm. On the other hand, for the material $CoFe_2O_4+C$, the size was 14 nm. This can be attributed to the fact that during the synthesis of the materials, agglomerates of magnetite nanoparticles are generated, increasing the volume and size of the nanoparticles; otherwise, the cobalt ferrite nanoparticles that disperses correctly on the carbon material.

The magnetite and cobalt ferrite contents in the magnetic carbons were evaluated by thermogravimetric analysis. The TG curves are presented in Figure 4, from which the magnetite and cobalt ferrite contents supported on C were determined to be 56.6 and 51.8 wt%, respectively. Considering that the compounds present in the magnetite are mostly Fe_3O_4 , the Fe content is calculated to be 40.9 wt%. On the other hand, for cobalt ferrite, the predominant species is $CoFe_2O_4$, so that the Fe and Co contents are 28.5 and 15.0 %, respectively.

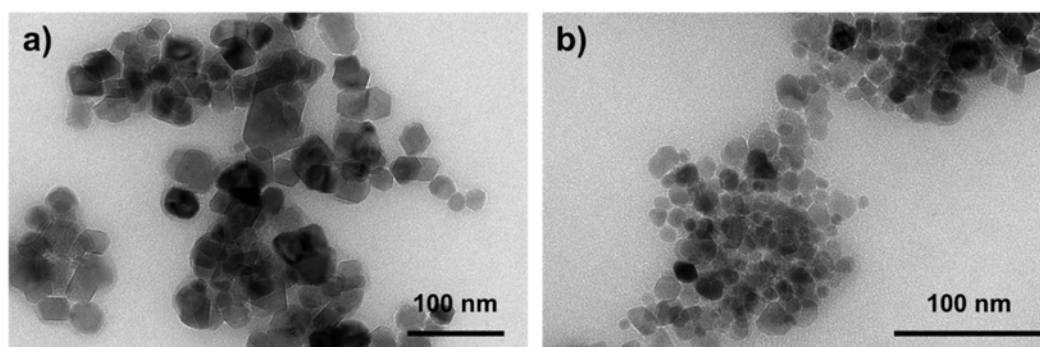


Figure 3. TEM images. Samples: a) Fe_3O_4+C , and c) $CoFe_2O_4+C$

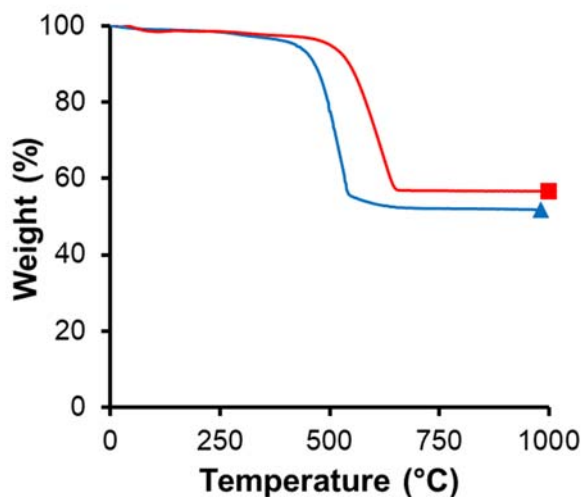


Figure 4. TGA curves in air. Samples: ■ Fe_3O_4+C , and ▲ $CoFe_2O_4+C$.

The surface chemistry of the carbon materials was studied using XP spectroscopy. The deconvolution of each of the peaks obtained from the different regions studied in high resolution is presented in Figure 5. Likewise, the results obtained after the mathematical analysis are shown in Table 2. After the deconvolution of the C_{1s} spectrum, for magnetic carbon samples, five peaks were obtained (Figure 5a). The first one, centered at 284.6 eV, correspond to C=C bonds. At higher binding energies, two peaks are observed and centered at 285.8 eV and 287.0 eV, corresponding to C-O and C=O bonds, respectively. Finally, the peaks centered at 288.5 eV and 290.0 eV are attributed to O=C-OR and CO_3^- species [24,31]. For metal oxides the C_{1s} spectrum are shifted to higher BE, C=C is centered at 284.8 eV which correspond to adventitious carbon [32].

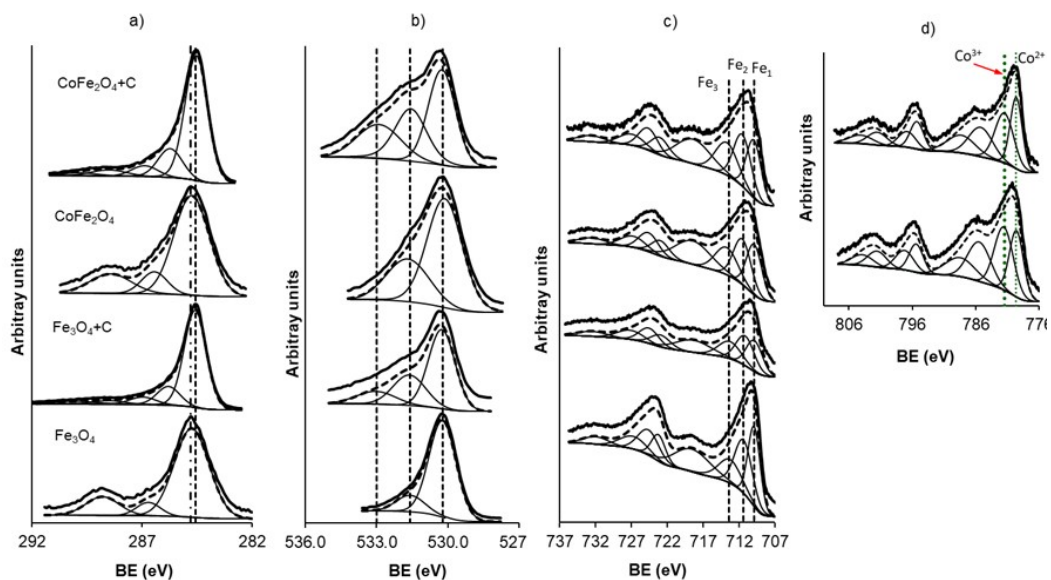


Figure 5. Deconvolution of the high-resolution XP spectra into the main species: a) C_{1s} ; b) O_{1s} ; c) Fe_{2p} and d) Co_{2p} . Samples: Fe_3O_4 and Fe_3O_4+C (down), and $CoFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4+C$ (up).

This analysis agrees with the deconvolution of the O_{1s} spectra, Figure 5b, which show three peaks for magnetic carbon samples. The first of them 530.1 eV correspond to oxygen bonded to +2 and +3 cations [33]. Peak centered 531.6 eV corresponding to the presence of oxygen double bonded $C=O$ and the finally that at 533.0 eV that is related to the presence of singly bonded oxygen ($C-O$) [24,34–36]. In the case of metal oxides, only two peaks are detected O bonded to metal cations and $C=O$ present in adventitious carbon.

To complete the analysis in magnetic carbons, XP spectra were obtained in high resolution for the Fe_{2p} region (Figure 5c). After the deconvolution of all the spectra, the characteristic doublet of iron is observed, showing two predominant signals centered at 712 and 725 eV, corresponding to the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ contributions, respectively [37]. The position and separation of energy are very similar to those observed for $FeO(OH)$ phases [38]. Nevertheless, the deconvolution of the spectrum was performed in three double peaks being the $Fe_{2p,3/2}$ peaks at 709.9 ± 0.2 , 711.2 ± 0.3 and 713.2 ± 0.2 eV assigned to Fe^{2+} situated

in octahedral holes (Fe_1), Fe^{3+} situated in octahedral holes (Fe_2), and Fe^{3+} situated in tetrahedral holes (Fe_3), respectively. This means that iron is forming part of compounds type $M_x^{2+}M_{1-x}^{3+}[Fe_y^{2+}Fe_{1-y}^{3+}]O_4$ [39] being $M = Co$ or simply magnetite.

Finally, Figure 5d shows the deconvoluted spectra of Co_{2p} for $CoFe_2O_4+C$ sample. The spectrum has been deconvoluted into four peaks centered at 779.5 ± 0.2 , 781.6 ± 0.2 , 785.4 ± 0.2 and 788.4 ± 0.2 eV. The peaks at 779.5 ± 0.1 correspond to Co^{2+} situated in tetrahedral holes whereas those at 781.6 ± 0.2 correspond to Co^{2+} situated in octahedral holes [39], therefore these metals deposited on the surface of the samples are forming part of compounds type $(Co_x^{2+}Fe_y^{3+})[Fe_z^{2+}Fe_{1-y}^{3+}Co_{1-x}^{2+}]O_4$ where cations in parenthesis are situated in tetrahedral positions while cations in brackets are situated in octahedral positions. The peaks around 785.4 ± 0.2 and 788.4 ± 0.2 eV correspond to $2p_{3/2}$ satellite signals.

Therefore, the XPS study clearly indicates the presence of magnetic phases, not ruling out the coexistence of surface complexes of the Fe-OH type.

Figure 6 shows the magnetization curves of magnetic carbons. The corresponding magnetization saturation values for Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$ were 5.19 and 0.54 $emu\ g^{-1}$, respectively. This property of the materials is advantageous to carry out wastewater treatment processes in batch mode. A significant disadvantage that adsorption processes present today is related to their industrial scalability. One strategy to achieve this is to use fixed-bed columns; however, it has been shown that this mode of operation drastically decreases the adsorption capacity of the materials due to mass transfer limitations. The magnetic condition of these new materials opens the possibility of studying adsorption processes in batch mode on a large scale; this condition will allow preserving the adsorption capacity of the materials since the condition of agitation could be preserved and favor the surface phenomenon and later efficiently separate the material using an outer magnet. As evidenced by the image in the box within Figure 6.

Table 2. Binding energies (eV) of C1s, O1s, Fe2p, and Co2p, regions of the carbon materials prepared from argan seed shell.

Sample	C1s			O1s		O (%)		Fe2p		Fe (%)		Co2p		Co (%)		%Fe(II)	%Fe(III)	%Fe(III)	%Fe(III)	
	eV	FWHM eV	peak %	eV	peak %	mass	atomic	%	%	mass	atomic	eV	peak %	mass	atomic	Octa	Tetra	Octa	Tetra	
<i>Fe₃O₄</i>	284.8	1.86	77	530.2	85	31.8	49.8	709.9	38.0	56.18	25.2	0.0				38.0	62.0	61.5	38.5	
	286.7		8	531.6	15			711.4	38.1											
	288.8		15					713.3	23.8											
								718.6												
								723.2												
								724.6												
								726.7												
								731.9												
	<i>Fe₃O₄+C</i>	284.6	1.18	72	530.3	59	16.4	15.9	709.9	34.1	23.42	6.5	0.0				34.1	65.9	57.7	42.3
		285.8		14	531.6	27			711.2	38.1										
287.0			7	533.0	13			713.3	27.9											
288.5			4					718.4												
290.0			3					722.9												
								724.5												
								727.1												
<i>CoFe₂O₄</i>	284.8	1.89	72	530.1	68	30.7	46.6	709.9	35.3	33.26	14.5	779.6	44.7	21.03	8.7	35.3	64.7	56.3	43.7	
	286.4		11	531.7	32			711.6	36.4			781.6	55.3							
	288.4		16					713.7	28.3			785.4								
								718.4				788.4								
								723.0				795.4								
								724.6				797.2								
								726.8				801.6								
								732.5				803.9								

Sample	C1s	FWHM	peak	O1s	peak	O (%)		Fe2p	peak	Fe (%)		Co2p	peak	Co (%)		%Fe(II)	%Fe(III)	%Fe(III)	%Fe(III)
	eV	eV	%	eV	%	mass	atomic	%	%	mass	atomic	eV	%	mass	atomic	Octa	Tetra	Octa	Tetra
<i>CoFe₂O₄</i> +C	284.6	1.21	69	530.3	44	16.2	14.8	709.9	34.6	10.76	2.8	779.6	47.8	7.34	1.8	34.6	65.4	55.1	44.9
	285.7		16	531.6	31			711.5	36.1			781.5	52.2						
	286.9		7	532.9	25			713.7	29.3			785.2							
	288.5		5					718.4				788.3							
	289.9		3					723.0				795.2							
								724.7				796.8							
								727.0				801.5							
								732.6				804.2							

* FWHM: Full Width at Half Maximum

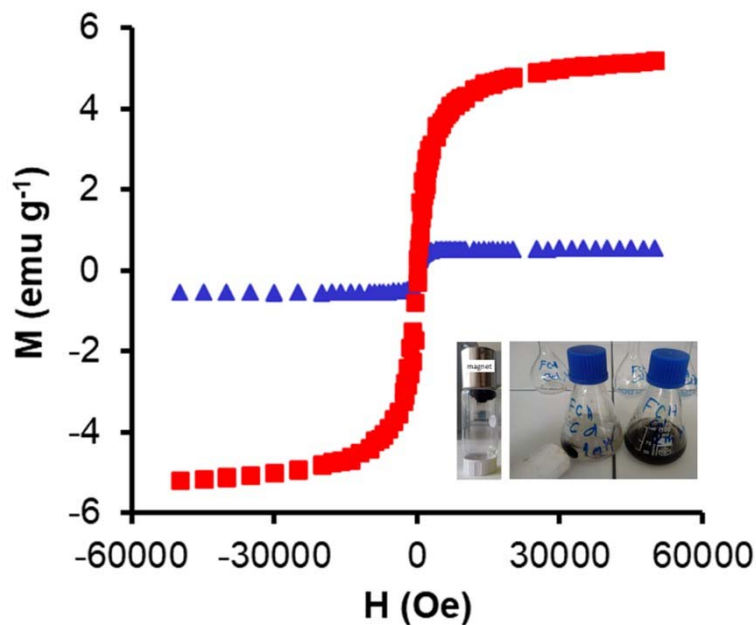


Figure 6. Magnetization curves of ■ $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{C}$, and ▲ $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{C}$. Inset is a photograph of the material being attracted by an outer magnet

Figure 7 and Table 1 shows the zeta potentials of the materials. The isoelectric point of the C material was pH 8.02, the basic condition of the material being attributable to the type of activating agent used (KOH). Once the impregnation is carried out, the isoelectric point of the material changes to pH = 3.5 and pH = 3.4 for the $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{C}$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{C}$ materials, respectively. It confirms that the modifications have been carried out successfully since the acidic properties of the material due to the oxides and metallic species that are now present on the surface of the C support are evident.

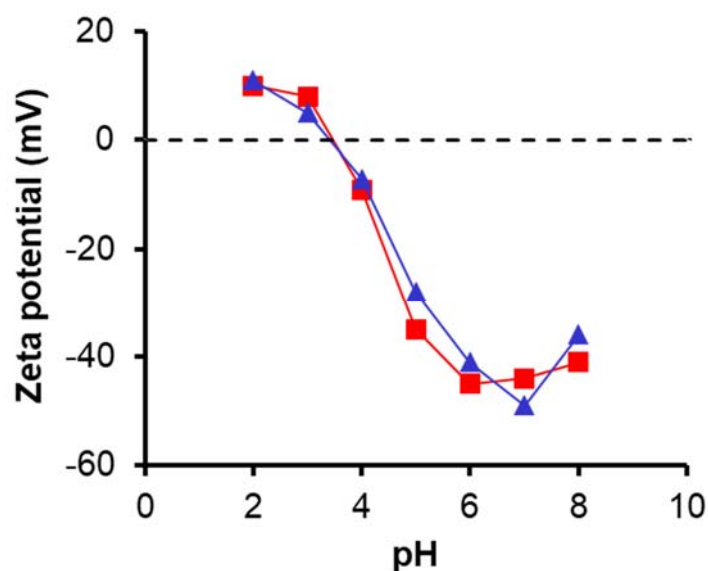


Figure 7. Zeta potentials of $\blacksquare Fe_3O_4+C$, and $\blacktriangle CoFe_2O_4+C$ as a function of pH

4.2. Adsorption studies

The results obtained from the adsorption kinetics are shown in Figures 8a and 8b. The adsorption of the metals increases significantly ($p < 0.01$) with increasing contact time. It is observed that for all the materials tested, the adsorption process is slow, reaching 97% of the adsorption after 240 min (4 h) this time was sufficient to achieve the equilibrium state and further increase in contact time did not change significantly ($p > 0.05$). The C sample shows the highest adsorbed amount for both metals (at used conditions), 439 mg g^{-1} (2.12 mmol g^{-1}) for Pb(II) and 178 mg g^{-1} (1.58 mmol g^{-1}) for Cd(II); this effect can be described due to the adsorption mechanism involved. To obtain information in this regard, the kinetic models of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion were evaluated. The kinetic constants obtained are shown in Table 3. Among them, the first two models were the ones that best represented the experimental data. When comparing the kinetic constants k_1 and k_2 of the

materials, it is evident that the adsorption in C is faster, probably because the active sites are more available. Additionally, the adsorption kinetics of C is better represented by the pseudo-first-order model ($R = 0.99$), contrary to the Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$ materials whose experimental data can be described by the pseudo-second-order model ($R = 0.99$). Based on this information, it is proposed that a physisorption phenomenon is involved for C material, while for magnetic carbons, the limiting step in adsorption is a chemical interaction between adsorbent and adsorbate.

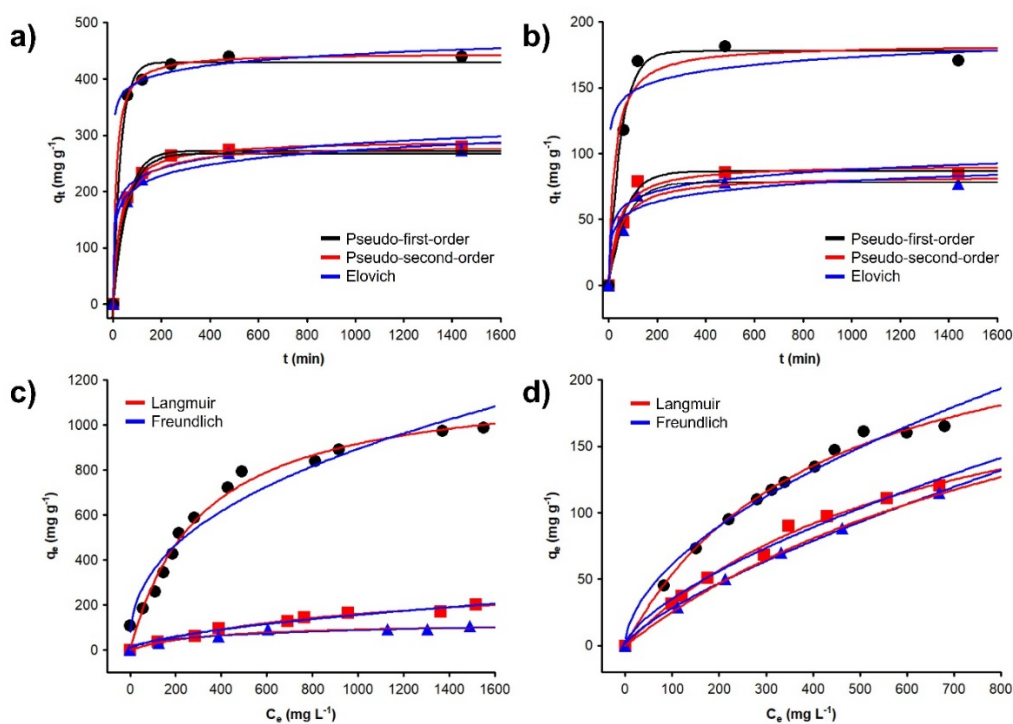


Figure 8. Effect of time on the adsorption of (a) Pb(II) and (b) Cd(II). Adsorption isotherms of (c) Pb(II) and (d) Cd(II) onto ● C, ■ Fe_3O_4+C , and ▲ $CoFe_2O_4+C$.

The adsorption isotherms for Pb(II) and Cd(II) are shown in Figures 8c and 8d. The adsorption of the metals increased significantly ($p < 0.01$) with increasing the initial concentration. The fit of the experimental data to the Langmuir and Freundlich isotherm models was tested. The constants obtained are shown in Table 4. For the case of the C material, an adsorption capacity of 989 mg g^{-1} (4.77

mmol g⁻¹) for Pb(II) and 165 mg g⁻¹ (1.47 mmol g⁻¹) for Cd(II) was obtained. For all cases, the Langmuir isotherm model is the one that best represents the experimental data, indicating that the adsorption process is due to the formation of a monolayer of the adsorbate on the adsorbent surface, which is more evident in the C sample. Since the asymptotic value of the model is clearly marked, this can be described because the adsorption mechanism is a cation- π interaction between the graphitic planes of the material and the cation in solution [40], The aromatic carbon on the surfaces of the materials produces electron-rich π -systems that may donate π -electrons to interact with cations, which may act as π -acceptors because of electron deficiencies [41]; in such a way the larger the area surface of the material, the greater its adsorption capacity.

In the case of magnetic carbons, adsorption capacities are lower than those achieved by C. If the adsorption process on these materials were identical to that discussed above, the decrease in adsorption capacity should be in the same order that the specific surface area of the materials decreases, due to the formation of the monolayer due to cation- π interactions, but it is clear that this does not happen. While this process may exist for Fe_3O_4+C and $CoFe_2O_4+C$ materials, it is not the phenomenon that governs adsorption. Due to this, it is proposed that there is a second mechanism, similar to what has been previously reported [42–45].

Table 3. Kinetic constants of the models tested for Pb(II) and Cd(II) adsorption onto magnetic adsorbents.

Adsorbent	$q_{e,exp}$	Pseudo first order			Pseudo second order			Elovich			Intraparticle diffusion		
		k_1	$q_{e,calc}$	R	k_2	$q_{e,calc}$	R	α	β	R	k_i	R	
		$mg\ g^{-1}$	min^{-1}	$mg\ g^{-1}$	$g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$mg\ g^{-1}$						$mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$	
C	Pb(II)	439 ± 22	0.0314	429.5	0.997	0.00179	445.8	0.988	0.105	61×10^5	0.997	17.14	0.000
Fe_3O_4+C	Pb(II)	280 ± 14	0.0185	272.4	0.997	0.00113	290.6	0.999	0.084	393.09	0.991	10.57	0.294
$CoFe_2O_4+C$	Pb(II)	272 ± 13	0.0174	267.4	0.997	0.00109	281.7	0.999	0.081	194.07	0.994	9.54	0.508
C	Cd(II)	178 ± 9	0.0196	178.0	0.996	0.00229	182.8	0.987	0.204	23×10^3	0.972	4.57	0.000
Fe_3O_4+C	Cd(II)	85 ± 4	0.0154	86.5	0.994	0.00276	91.6	0.983	0.227	25.59	0.966	3.02	0.523
$CoFe_2O_4+C$	Cd(II)	77 ± 4	0.0143	78.1	0.997	0.00273	83.1	0.988	0.233	13.27	0.970	2.71	0.573

Table 4. Parameters of Langmuir and Freundlich models tested for adsorption of Pb(II) and Cd(II) onto magnetic adsorbents.

Adsorbent	Adsorbate	$q_{\max \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	Langmuir Model			Freundlich Model		
			q_{\max} (mg g^{-1})	K (L mg g^{-1})	R	K_f	n	R
C	Pb(II)	988.59 ± 49.52	1202.41	0.003207	0.9934	2.6726	1.6974	0.9880
Fe ₃ O ₄ +C	Pb(II)	201.06 ± 12.01	317.604	0.001028	0.9897	54.480	2.4689	0.9669
CoFe ₂ O ₄ +C	Pb(II)	106.09 ± 8.05	122.473	0.002911	0.9869	7.647	2.8496	0.9759
C	Cd(II)	165.06 ± 6.60	272.77	0.002468	0.9971	4.7957	1.8078	0.9918
Fe ₃ O ₄ +C	Cd(II)	120.79 ± 6.03	239.88	0.00155	0.9963	1.6506	1.5021	0.9938
CoFe ₂ O ₄ +C	Cd(II)	115.02 ± 6.90	296.06	0.00936	0.9997	0.9266	1.3482	0.9997

In order to obtain more information on the adsorption mechanism, adsorption tests were carried out in a pH range between 2 and 8. The effect of pH significantly affected ($p < 0.01$) the adsorption of Pb(II) and Cd(II). The results obtained are shown in Figure 9. For the C material, it is observed that the adsorption capacity increases slightly with increasing pH; however, for basic pH ranges, the adsorption drops drastically. This effect can be explained due to the pH_{pzc} (8.02) of the material, which at a $pH = 8.0$ results in a neutral charge on the surface of the material, decreasing the charge density in the π -system, weakening the interaction with the cation in solution. On the other hand, a drastic increase is observed for magnetic carbons when pH increases in the solution; this effect can be explained similarly. Due to the impregnation of magnetite and cobalt ferrite, the pH_{pzc} of the original material was modified, decreasing to a value of 3.5; this modification allows the materials to be useful in a wide pH range, since only when the pH of the solution is less than 3.5, it will restrict the adsorption of cations as a result of a repulsive force due to the positive surface charge of the materials. An important detail to highlight is that for pH values above 8 the cations begin to precipitate from the solution, so the optimal range for the adsorption process can be defined between 3.5 to 8.

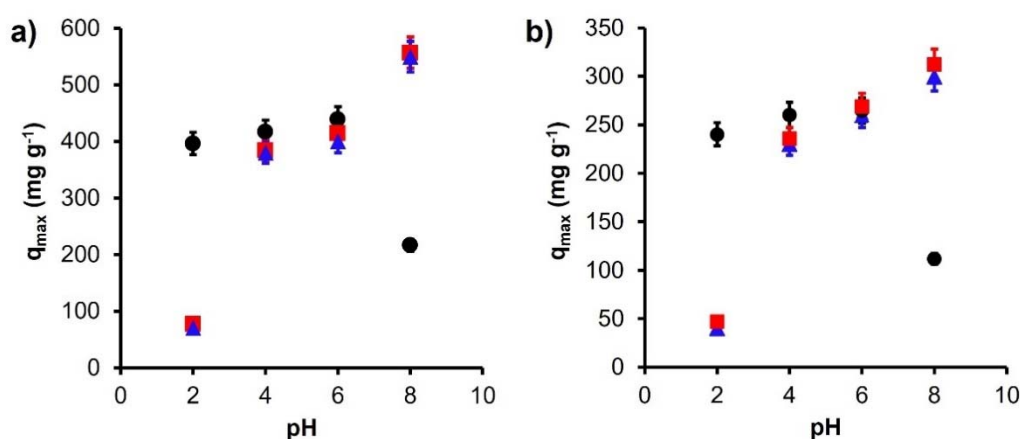


Figure 9. Effect of pH on adsorption of a) Pb(II) and b) Cd(II) onto ● C, ■ Fe_3O_4+C , and ▲ $CoFe_2O_4+C$.

Consequently, the second adsorption mechanism present in magnetic carbons can be explained by the presence of -FeOH groups interacting with the metal ions in solution. It is proposed that the adsorption mechanism is due to the interaction of metal ions with deprotonated -FeOH groups (at pH > pH_{pzc}), which generate a negative charge on the surface of the materials attracting the cations in solution by electrostatic forces. This mechanism is detailed in Figure 10.

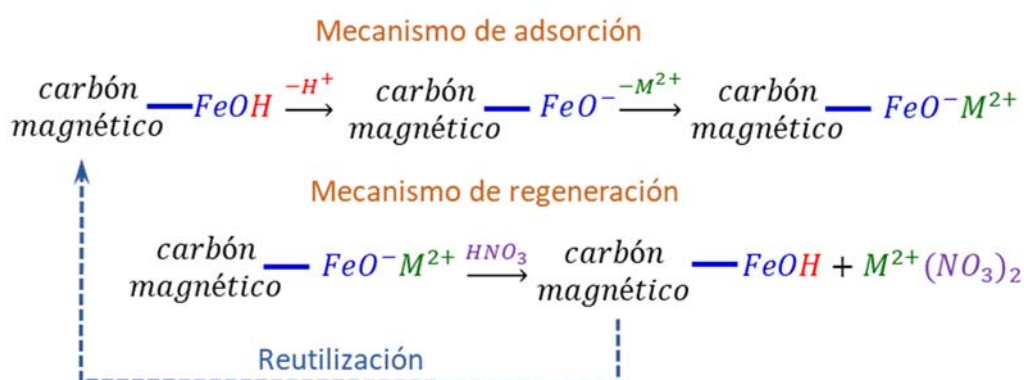


Figure 10. Adsorption and regeneration mechanism proposed for Cd(II) and Pb(II) onto magnetic carbons.

Figure 11. Although the C material has an extraordinary adsorption capacity in the first cycle, it begins to decline drastically in the following cycles ($p > 0.05$), losing 81% of its capacity for Pb(II) and 41% for Cd(II) in the fourth cycle. This effect can be attributed to the fact that there are adsorption sites that are available in the first cycles, which cannot be regenerated because they are inside the pores of the material and due to the shape of the pore and size of the adsorbed cations, an obstruction phenomenon preventing its desorption occurs.

When analyzing the adsorption-desorption cycles in magnetic carbons, it is observed that the adsorption capacity does not decline in the same way after the first cycle ($p < 0.01$). In the case of Pb(II) adsorption at the fourth cycle, the capacity of the material drops by 58% for $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{C}$ and 35% for $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{C}$. This can be attributed to the adsorption mechanism discussed above. In the first adsorption

cycle, the cations are adsorbed by two adsorption mechanisms: the interaction between -FeOH groups with the cation (principally) and by a cation- π interaction; due to the second mechanism, in the regeneration process, some cations are trapped in the texture of the material due to the clogging phenomena already discussed. Because of this, the drastic decrease in the capacity of the materials in the second adsorption cycle occurs (51% for Fe_3O_4+C and 28% for $CoFe_2O_4+C$). Once these sites are disabled for subsequent cycles, adsorption remains unchanged because adsorption is now only governed by the interactions with -FeOH groups. The regeneration of the adsorbent is possible through the incorporation of HNO_3 , which exchanges a proton with the cation adsorbed in the material, putting it back to its original state to be used in repeated adsorption-desorption cycles (Figure 6). A similar effect is observed for Cd(II) adsorption studies. In this case, the reduction in C capacity in the repeated cycles is clear. However, for magnetic carbons, it remains constant, showing that from the first cycle the predominant adsorption phenomenon is cation exchange.

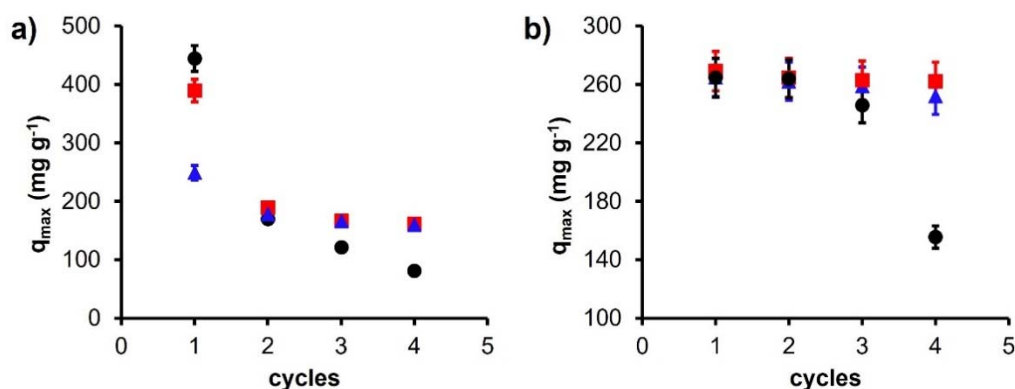


Figure 11 Adsorption capacity of regenerated materials for four consecutive adsorption-desorption cycles (pH 6) for a) Pb(II) and b) Cd(II).

Samples: ● C, ■ Fe_3O_4+C , and ▲ $CoFe_2O_4+C$.

Table 5 shows a comparison of the results obtained against studies recently published in the literature in which magnetic carbons prepared from agro-industrial waste are used. This highlights the materials prepared in this study, which have

high adsorption capacities, showing their effectiveness in repeated adsorption cycles. This condition demonstrates the suitability of the materials for large-scale wastewater treatment processes, since the cost of regeneration is low, and may even not be necessary in continuous cycles due to their high adsorption capacities.

Table 5. Comparison of adsorption capacities of Pb(II) and Cd(II) on magnetic adsorbents at pH 6.

Precursor	q_{\max} (mg g ⁻¹)				Reference
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	
	1 st cycle	1 st cycle	last cycle	last cycle	
Argan shells (Fe_3O_4+C)	389.5	269.0	161.6	252.0	Present study
Argan shells ($CoFe_2O_4+C$)	248.6	264.4	159.7	155.4	Present study
Oil-tea and camellia	225.0	---	211.0	---	[46]
Fresh paulownia tree litter sludge	263.6	---	---	---	[47]
Sludge	206.5	---	165.2	---	[48]
Palm fiber	---	197.96	---	161.6	[49]
Rice straw	---	10.7	---	---	[50]
Palm fiber	188.18	---	150.5	---	[51]
Cane	51.7	--	--	--	[52]
Rice husk	367.6	---	---	---	[53]
Agricultural wastes	229.9				[1]

5. CONCLUSIONS

Magnetic carbons were prepared from argan shells and supporting magnetite and cobalt ferrite particles. The carbons impregnated with cobalt ferrite preserved the mesoporous texture of the support because the particles were mainly dispersed on the outermost surface of the material. The opposite was found for magnetite particles, which are introduced into the texture of the material. The adsorption of metals increased significantly ($p < 0.01$) with increasing contact time. The equilibrium state was achieved after 240 min and increase in contact time did not change significantly ($p > 0.05$) the adsorption capacity. The adsorption of Pb(II) and Cd(II) increased significantly ($p < 0.01$) with increasing the initial concentration. The effect of pH in the adsorption process was strongly affected ($p < 0.01$) due the predominant mechanism is due to the interaction between the -FeOH groups with the cation in solution. Finally, the adsorption capacity of magnetic adsorbents does not decline significantly after the first cycle ($p < 0.01$). The results obtained are superior to the studies previously reported in the literature, making these materials a promising alternative for large-scale wastewater treatment processes using batch type reactors with mechanical stirring.

6. REFERENCES

1. Kołodyńska, D.; Wnetrzak, R.; Leahy, J.J.; Hayes, M.H.B.; Kwapiński, W.; Hubicki, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 295–305, doi:10.1016/j.cej.2012.05.025.
2. Rehman, K.; Fatima, F.; Waheed, I.; Akash, M.S.H. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *J. Cell. Biochem.* **2018**, *119*, 157–184, doi:10.1002/jcb.26234.
3. Liu, C.; Wu, T.; Hsu, P.C.; Xie, J.; Zhao, J.; Liu, K.; Sun, J.; Xu, J.; Tang, J.;

- Ye, Z.; et al. Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode. *ACS Nano* **2019**, *13*, 6431–6437, doi:10.1021/acsnano.8b09301.
4. Bora, A.J.; Dutta, R.K. Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH. *J. Water Process Eng.* **2019**, *31*, 100839, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100839.
 5. Jamshidifard, S.; Koushkbaghi, S.; Hosseini, S.; Rezaei, S.; Karamipour, A.; Jafari rad, A.; Irani, M. Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 10–20, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.01.024.
 6. Ramdani, A.; Kadeche, A.; Adjdir, M.; Taleb, Z.; Ikhrou, D.; Taleb, S.; Deratani, A. Lead and cadmium removal by adsorption process using hydroxyapatite porous materials. *Water Pract. Technol.* **2020**, *15*, 130–141, doi:10.2166/wpt.2020.003.
 7. Kongsuwan, A.; Patnukao, P.; Pavasant, P. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. **2009**, *15*, 465–470, doi:10.1016/j.jiec.2009.02.002.
 8. El-ashtouky, E.Z.; Amin, N.K.; Abdelwahab, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. **2008**, *223*, 162–173, doi:10.1016/j.desal.2007.01.206.
 9. Acharya, J.; Sahu, J.N.; Mohanty, C.R.; Meikap, B.C. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. **2009**, *149*, 249–262, doi:10.1016/j.cej.2008.10.029.
 10. Anitha, K.; Namsani, S.; Singh, J.K. Removal of Heavy Metal Ions Using a Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube: A Molecular Dynamics

- Study. **2015**, doi:10.1021/acs.jpca.5b03352.
11. Li, Y.; Ding, J.; Luan, Z.; Di, Z.; Zhu, Y.; Xu, C. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. **2003**, *41*, 2787–2792.
 12. Stafiej, A.; Pyrzynska, K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes. **2008**, *89*, 29–33, doi:10.1016/j.microc.2007.11.001.
 13. Deng, X.; Lü, L.; Li, H.; Luo, F. The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 923–930, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.117.
 14. Li, F.; Wang, X.; Yuan, T.; Sun, R. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(II) removal. **2016**, 11888–11896, doi:10.1039/c6ta03779h.
 15. Samonin, V. V.; Nikonova, V.Y.; Podvyaznikov, M.L. Carbon Adsorbents on the Basis of the Hydrolytic Lignin Modified with Fullerenes in Producing. **2014**, *87*, 190–193, doi:10.1134/S1070427214020116.
 16. Hur, J.; Shin, J.; Yoo, J.; Seo, Y. Competitive Adsorption of Metals onto Magnetic Graphene Oxide: Comparison with Other Carbonaceous Adsorbents. **2015**, *2015*.
 17. Li, X.; Wang, C.; Zhang, J.; Liu, J.; Liu, B.; Chen, G. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *711*, 134847, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134847.
 18. Ding, Z.; Hu, X.; Wan, Y.; Wang, S.; Gao, B. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *33*, 239–245, doi:10.1016/j.jiec.2015.10.007.
 19. Li, H.; Yu, K.; Wan, C.; Zhu, J.; Li, X.; Tong, S.; Zhao, Y. Comparison of the

- nickel addition patterns on the catalytic performances of LaCoO₃ for low-temperature CO oxidation. *Catal. Today* **2017**, *281*, 534–541, doi:10.1016/j.cattod.2016.05.027.
20. Zhu, X.; Liu, Y.; Qian, F.; Zhou, C.; Zhang, S.; Chen, J. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *Bioresour. Technol.* **2014**, *154*, 209–214, doi:10.1016/j.biortech.2013.12.019.
21. Shan, D.; Deng, S.; Zhao, T.; Wang, B.; Wang, Y.; Huang, J.; Yu, G.; Winglee, J.; Wiesner, M.R. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *305*, 156–163, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.11.047.
22. Qin, Y.; Wang, H.; Li, X.; Cheng, J.J.; Wu, W. Improving methane yield from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with magnetic rice-straw biochar. *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 1058–1066, doi:10.1016/j.biortech.2017.09.047.
23. Liu, S.; Li, M.; Liu, Y.; Liu, N.; Tan, X.; Jiang, L.; Wen, J.; Hu, X.; Yin, Z. Removal of 17 β -estradiol from aqueous solution by graphene oxide supported activated magnetic biochar: Adsorption behavior and mechanism. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *102*, 330–339, doi:10.1016/j.jtice.2019.05.002.
24. Benjedim, S.; Romero-Cano, L.A.; Pérez-Cadenas, A.F.; Bautista-Toledo, M.I.; Lotfi, E.M.; Carrasco-Marín, F. Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed. *Sci. Total Environ.* **2020**, *720*, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137491.
25. Fernández-Sáez, N.; Villela-Martínez, D.E.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A.F.; Pastrana-Martínez, L.M. Heteroatom-doped graphene aerogels and carbon-magnetite catalysts for the heterogeneous electro-

- Fenton degradation of acetaminophen in aqueous solution. *J. Catal.* **2019**, *378*, 68–79, doi:10.1016/j.jcat.2019.08.020.
26. Kavitha, D. Adsorptive removal of phenol by thermally modified activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Environ. Biotechnol. Res.* **2016**, *3*, 24–34.
27. Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451–465, doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
28. Zeldowitsch, J. Über den mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO₂. *Acta Physicochim* **1934**, *1*, 364–449.
29. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403, doi:doi:10.1021/ja02242a004.
30. Freundlich, H. Kapillarchemie. *Kapillarchemie. Akad. Verlagsgesellschaft, Ger. Leipzig* **1909**.
31. Elmouwahidi, A.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Carrasco-Marín, F. Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 219–228, doi:10.1016/j.electacta.2017.01.152.
32. Fang, D.; He, F.; Xie, J.; Xue, L. Calibration of Binding Energy Positions with C1s for XPS Results. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2020**, *35*, 711–718, doi:10.1007/s11595-020-2312-7.
33. Abdelwahab, A.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A.F. Carbon xerogels hydrothermally doped with bimetal oxides for oxygen reduction reaction. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12152446.
34. Biniak, S.; Szymansky, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface

- groups. *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 1799–1810.
35. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.; Freitas, M.M.; Órfão, J.J.. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* **1999**, *37*, 1379–1389, doi:10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
36. Zielke, U.; Hüttinger, K.J.; Hoffman, W.P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon N. Y.* **1996**, *34*, 983–998, doi:10.1016/0008-6223(96)00032-2.
37. Zárate-Guzmán, A.I.; González-Gutiérrez, L. V.; Ocampo-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Romero-Cano, L.A. Iron precursor salt effect on the generation of [rad]OH radicals and sulfamethoxazole degradation through a heterogeneous Fenton process using Carbon-Fe catalysts. *J. Water Process Eng.* **2020**, *36*, 101273, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101273.
38. Rey, A.; Hungria, A.B.; Duran-Valle, C.J.; Faraldos, M.; Bahamonde, A.; Casas, J.A.; Rodriguez, J.J. On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 249–259, doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.051.
39. Magno De Lima Alves, T.; Amorim, B.F.; Morales Torres, M.A.; Bezerra, C.G.; Nóbrega De Medeiros, S.; Gastelois, P.L.; Fernandez Outon, L.E.; Augusto De Almeida Macedo, W. Wasp-waisted behavior in magnetic hysteresis curves of CoFe₂O₄ nanopowder at a low temperature: Experimental evidence and theoretical approach. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22187–22196, doi:10.1039/c6ra28727a.
40. Deng, Y.; Huang, S.; Laird, D.A.; Wang, X.; Meng, Z. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems. *Chemosphere* **2019**, *218*, 308–318, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.081.
41. Xu, D.; Zhao, Y.; Sun, K.; Gao, B.; Wang, Z.; Jin, J.; Zhang, Z.; Wang, S.; Yan,

- Y.; Liu, X.; et al. Cadmium adsorption on plant- and manure-derived biochar and biochar-amended sandy soils: Impact of bulk and surface properties. *Chemosphere* **2014**, *111*, 320–326, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.043.
42. Trakal, L.; Veselská, V.; Šafařík, I.; Vítková, M.; Číhalová, S.; Komárek, M. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresour. Technol.* **2016**, *203*, 318–324, doi:10.1016/j.biortech.2015.12.056.
43. Trakal, L.; Bingöl, D.; Pohořelý, M.; Hruška, M.; Komárek, M. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresour. Technol.* **2014**, *171*, 442–451, doi:10.1016/j.biortech.2014.08.108.
44. Zuo, W.Q.; Chen, C.; Cui, H.J.; Fu, M.L. Enhanced removal of Cd(II) from aqueous solution using CaCO₃ nanoparticle modified sewage sludge biochar. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 16238–16243, doi:10.1039/c7ra00324b.
45. Chen, K.; He, J.; Li, Y.; Cai, X.; Zhang, K.; Liu, T.; Hu, Y.; Lin, D.; Kong, L.; Liu, J. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *494*, 307–316, doi:10.1016/j.jcis.2017.01.082.
46. Jia, Y.; Zhang, Y.; Fu, J.; Yuan, L.; Li, Z.; Liu, C.; Zhao, D.; Wang, X. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *567*, 278–287, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.01.064.
47. Li, R.; Deng, H.; Zhang, X.; Wang, J.J.; Awasthi, M.K.; Wang, Q.; Xiao, R.; Zhou, B.; Du, J.; Zhang, Z. High-efficiency removal of Pb(II) and humate by a CeO₂–MoS₂ hybrid magnetic biochar. *Bioresour. Technol.* **2019**, *273*, 335–340, doi:10.1016/j.biortech.2018.10.053.
48. Chen, Y. di; Ho, S.H.; Wang, D.; Wei, Z. su; Chang, J.S.; Ren, N. qi Lead

- removal by a magnetic biochar derived from persulfate-ZVI treated sludge together with one-pot pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2018**, *247*, 463–470, doi:10.1016/j.biortech.2017.09.125.
49. Zhou, X.; Zhou, J.; Liu, Y.; Guo, J.; Ren, J.; Zhou, F. Preparation of iminodiacetic acid-modified magnetic biochar by carbonization, magnetization and functional modification for Cd(II) removal in water. *Fuel* **2018**, *233*, 469–479, doi:10.1016/j.fuel.2018.06.075.
50. Wu, J.; Huang, D.; Liu, X.; Meng, J.; Tang, C.; Xu, J. Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *348*, 10–19, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.01.011.
51. Zhou, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Guo, J.; Ren, J.; Zhou, F. Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic biochar: Preparation, characterization and mechanism study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, *91*, 457–467, doi:10.1016/j.jtice.2018.04.018.
52. Mohan, D.; Singh, P.; Sarswat, A.; Steele, P.H.; Pittman, C.U. Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *448*, 238–250, doi:10.1016/j.jcis.2014.12.030.
53. Yan, L.; Kong, L.; Qu, Z.; Li, L.; Shen, G. Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb (II) removal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 125–132, doi:10.1021/sc500619r.

7. Apendix 1

Table A1. Analysis of variance (ANOVA). Factor: Contact time**Adsorption of Pb(II) onto C**

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	539349.2	1	539349.2	8256.372	0.000000
Contact time	119520.9	5	23904.2	365.926	0.000000
Error	392.0	6	65.3		

Adsorption of Pb(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1504960	1	1504960	8370.938	0.000000
Contact time	308341	5	61668	343.012	0.000000
Error	1079	6	180		

Adsorption of Pb(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	374499.9	1	374499.9	6563.955	0.000000
Contact time	105039.0	4	26259.7	460.261	0.000001
Error	285.3	5	57.1		

Adsorption of Cd(II) onto C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	37169.75	1	37169.75	6437.876	0.000000
Contact time	11357.40	4	2839.35	491.781	0.000001
Error	28.87	5	5.77		

Adsorption of Cd(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	172134.4	1	172134.4	6567.728	0.000000
Contact time	48153.3	4	12038.3	459.318	0.000001
Error	131.0	5	26.2		

Adsorption of Cd(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	29512.06	1	29512.06	6415.316	0.000000
Contact time	9153.05	4	2288.26	497.421	0.000001
Error	23.00	5	4.60		

Table A2. Analysis of variance (ANOVA). Factor: Initial concentration of metal**Adsorption of Pb(II) onto C**

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11532816	1	11532816	21736.59	0.000000
metal concentrations	2774110	15	184941	348.57	0.000000
Error	7428	14	531		

Adsorption of Pb(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	547677.1	1	547677.1	14814.60	0.000000
metal concentrations	213985.5	11	19453.2	526.21	0.000000
Error	443.6	12	37.0		

Adsorption of Pb(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	104500.7	1	104500.7	12774.28	0.000000
metal concentrations	22682.9	8	2835.4	346.60	0.000000
Error	73.6	9	8.2		

Adsorption of Cd(II) onto C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	185308.7	1	185308.7	13819.63	0.000000
metal concentrations	83094.9	11	7554.1	563.36	0.000000
Error	147.5	11	13.4		

Adsorption of Cd(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	126564.0	1	126564.0	11053.63	0.000000
metal concentrations	44060.4	9	4895.6	427.56	0.000000
Error	114.5	10	11.4		

Adsorption of Cd(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	43440.33	1	43440.33	6683.128	0.000000
metal concentrations	18020.67	5	3604.13	554.482	0.000000
Error	39.00	6	6.50		

Table A3. Analysis of variance (ANOVA). Factor: pH**Adsorption of Pb(II) onto C**

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1132740	1	1132740	6356.205	0.000000
pH	65545	3	21848	122.598	0.000216
Error	713	4	178		

Adsorption of Pb(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1077730	1	1077730	5427.324	0.000000
pH	257487	3	85829	432.225	0.000018
Error	794	4	199		

Adsorption of Pb(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1029613	1	1029613	5385.355	0.000000
pH	255932	3	85311	446.215	0.000017
Error	765	4	191		

Adsorption of Cd(II) onto C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	403637.0	1	403637.0	6216.254	0.000000
pH	32969.2	3	10989.7	169.249	0.000114
Error	259.7	4	64.9		

Adsorption of Cd(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	392456.0	1	392456.0	5512.909	0.000000
pH	86215.8	3	28738.6	403.697	0.000020
Error	284.8	4	71.2		

Adsorption of Cd(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	361887.8	1	361887.8	5459.882	0.000000
pH	83787.3	3	27929.1	421.373	0.000019
Error	265.1	4	66.3		

Table A4. Analysis of variance (ANOVA). Factor: reuse cycle**Adsorption of Pb(II) onto C**

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	349854.3	1	349854.3	4528.536	0.000000
cycle	169611.6	3	56537.2	731.821	0.000006
Error	309.0	4	77.3		

Adsorption of Pb(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	432081.1	1	432081.1	5728.037	0.000000
cycle	75128.1	3	25042.7	331.988	0.000030
Error	301.7	4	75.4		

Adsorption of Pb(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	297042.6	1	297042.6	6491.252	0.000000
cycle	10650.7	3	3550.2	77.583	0.000532
Error	183.0	4	45.8		

Adsorption of Cd(II) onto C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	565580.5	1	565580.5	6721.743	0.000000
cycle	189.9	3	63.3	0.752	0.575537
Error	336.6	4	84.1		

Adsorption of Cd(II) onto Fe_3O_4+C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	588282.7	1	588282.7	6723.288	0.000000
cycle	62.3	3	20.8	0.237	0.866447
Error	350.0	4	87.5		

Adsorption of Cd(II) onto $CoFe_2O_4+C$.

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	453659.1	1	453659.1	6480.564	0.000000
cycle	17041.3	3	5680.4	81.145	0.000487
Error	280.0	4	70.0		

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado carbones activados a partir de cáscaras de semillas de argán, residuo lignocelulósico muy abundante en Marruecos. que han sido empleados en diversos procesos de desontaminación ambiental tales como bioadsorción, fotocálisis y como adsorción sobre materiales magnéticos.

Los resultados obtenidos en el estudio el empleo de los carbones activados como soportes de biopelículas de *E. Coli* mostraron que los biomateriales diseñados tienen características excepcionales para ser utilizados en procesos de eliminación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua, tanto en flujo discontinuo como continuo.

El gran incremento en la capacidad de adsorción de contaminantes se justificó en base a la modificación en el mecanismo de adsorción agregando una etapa de adsorción exponencial.

Como consecuencia de las modificaciones en el mecanismo de adsorción, la altura de la zona de transferencia de masa disminuye hasta un 85% alcanzando altas capacidades de adsorción en flujo continuo. Los resultados obtenidos muestran el uso potencial de estos materiales en los procesos de tratamiento de aguas residuales

Se han preparado nanopartículas de Ti_xO_y coloreada soportadas sobre los carbones activados y se han usado como fotocatalizadores siendo estos altamente activos para la degradación de fármacos emergentes de aguas residuales bajo radiación visible.

Estos nuevos materiales muestran una elevada actividad para la mineralización total de fármacos emergentes. Este excelente rendimiento alcanzado con estos nuevos materiales se explica por un efecto sinérgico entre la Ti_xO_y coloreada, obtenida por un método de síntesis solvotermal en condiciones suaves, y la matriz de carbón activado.

Los beneficios obtenidos son:

- i. la estabilización de cristales de Ti_xO_y de pequeño tamaño de (< 8 nm) lo cual aumenta significativamente la superficie fotoactiva y minimiza la distancia que deben recorrer los electrones y huecos fotogenerados hasta la superficie donde tienen lugar las reacciones fotocatalíticas, minimizando la probabilidad de recombinación de electrones y huecos
- ii. La generación de vacantes de oxígeno/especies Ti^{3+} en la superficie de las nanopartículas de Ti_xO_y coloreadas, lo que confiere a los materiales una alta capacidad de absorción de luz visible y reduce el band gap
- iii. la disminución de la relación de concentración relativa de defectos en la superficie de los nanocristales de Ti_xO_y , lo que minimiza la recombinación de electrones y huecos
- iv. La mejora de la reducibilidad del Ti_xO_y como resultado del contacto íntimo entre la matriz de Ti_xO_y y el carbono y, por tanto, la creación de una mayor población de especies de vacantes de oxígeno/ Ti^{3+} en la superficie que, a su vez, disminuye la anchura de banda y mejora la absorción de la luz visible.
- v. la transferencia de electrones del Ti_xO_y a la matriz de carbonosa lo que aumenta la eficiencia de separación de electrones y huecos. Todos estos factores mejoran el rendimiento fotocatalítico de los materiales sintetizados bajo radiación visible proporcionando un método rentable para la degradación de contaminantes persistentes presentes en las aguas residuales.

Se han preparado carbones con propiedades magnéticas a partir de los carbones activados obtenidos de cáscaras de argán. Para ello estos carbones activados se usaron como soportes de partículas de magnetita y ferrita de cobalto.

Los carbones activados impregnados con ferrita de cobalto conservaron la textura mesoporosa del soporte porque las partículas se dispersaron principalmente en la superficie más externa del material. Lo contrario se encontró

para las partículas de magnetita, que se introducen en la red macro, mesoporosa del material.

La adsorción de metales aumentó significativamente ($p < 0,01$) con el aumento del tiempo de contacto. El equilibrio se alcanzó después de 240 min y el aumento del tiempo de contacto no cambió significativamente ($p > 0,05$) la capacidad de adsorción.

La adsorción de Pb(II) y Cd(II) aumentó significativamente ($p < 0,01$) con el aumento de la concentración inicial. El efecto del pH afectó en gran medida el proceso de adsorción ($p < 0,01$) debido a que el mecanismo predominante se debe a la interacción entre los grupos -FeOH y el catión en solución.

Finalmente, la capacidad de adsorción de los adsorbentes magnéticos no disminuye significativamente después del primer ciclo ($p < 0,01$).

Los resultados obtenidos son superiores a los estudios previamente reportados en la literatura, lo que convierte a estos materiales en una alternativa prometedora para procesos de tratamiento de aguas residuales a gran escala utilizando reactores de tipo batch con agitación mecánica.