



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**Degradación de
contaminantes emergentes
del agua mediante
procesos de oxidación
húmeda catalítica usando
materiales de carbón**

Alumno/a: David Rodríguez Campos

Junio, 2022



UNIVERSIDAD
DE JAÉN



Trabajo Fin de Grado

Degradación de contaminantes emergentes del agua mediante procesos de oxidación húmeda catalítica usando materiales de carbón

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink that reads 'David Rodríguez Campos'.

Alumno: David Rodríguez Campos

Jaén, Junio, 2022

RESUMEN/ABSTRACT

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contaminación del agua	1
1.2. Contaminantes emergentes	1
1.3. Tecnologías o métodos para la eliminación de contaminantes del agua	4
1.4. Procesos de oxidación húmeda en aire y oxidación húmeda catalítica	5
1.4.1. <i>Oxidación húmeda en aire</i>	5
1.4.2. <i>Oxidación húmeda catalítica</i>	6
2. OBJETIVOS	8
3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN	9
3.1. Carbón activado	9
3.2. Nanotubos de carbón	13
3.3. Aerogeles de carbón	18
3.4. Nanoesferas de carbón	22
4. DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA	26
4.1. Eliminación de naproxeno usando nanoesferas de carbón	27
4.2. Eliminación de naproxeno, amoxicilina y fenacetina usando nanotubos de carbón	28
4.3. Eliminación de paracetamol usando carbones activados	30
5. CONCLUSIONES	32
6. BIBLIOGRAFÍA	33

RESUMEN

El agua contaminada producida en los procesos industriales, ha causado daños en el medio ambiente. Debido a la presencia de contaminantes en el agua y a su persistencia, se pueden producir efectos negativos en humanos y animales. Por lo tanto, se deben utilizar tratamientos no agresivos con el medio ambiente, y además que sean efectivos para eliminar concentraciones altas de contaminantes. Para ello, se utiliza el proceso de oxidación húmeda catalítica en aire, la cual permite eliminar tóxicos y contaminantes no biodegradables procedentes de las industrias. Se han utilizado diferentes catalizadores de tipo heterogéneo para el tratamiento de fármacos como el naproxeno y el paracetamol, mostrando su efectividad para la eliminación de estos fármacos, además de investigar sobre una posible forma de mejorar estos catalizadores, para así poder eliminar una mayor cantidad de este contaminante.

ABSTRACT

The wastewater produced by industrial processes has caused damage in the environment. Due to the presence of pollutants in the water and his perseverance can produce negative effects in humans and animals. Therefore, we should use non-aggressive methods to the environment, and also effectives to eliminate the high concentrations of pollutants. Catalytic wet air oxidation is used to eliminate toxics and non-biodegradable pollutants sourced from the industries. It has been used different heterogenic catalytic for the treatment of pharmaceuticals like naproxen and paracetamol that shows his effectivity to eliminate these pharmaceuticals products, furthermore to investigate a possible way to improve that catalytic, and also to eliminate a vast quantity of that pollutant.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua

A lo largo del tiempo, la calidad del agua ha ido disminuyendo, debido a procesos de industrialización y al crecimiento poblacional, poniendo en riesgo la salud de los seres humanos. Produciendo el deterioro de los ecosistemas.

Desde siempre se ha creído que el agua es un recurso inagotable y estable. Sin embargo, últimamente se está cambiando la forma de pensar, esto se debe a la gran cantidad de vertidos en mares y ríos, y así mantener este valioso recurso necesario para la vida en nuestro planeta.

La contaminación del agua sigue aumentando de forma continua, sobre todo por los países industrializados. El 80% de los desechos peligrosos provienen de estos países, además, los países que están en vía de crecimiento vierten el 70% de sustancias tóxicas sin antes ser tratadas.

A lo largo de los años, el uso del agua desde un punto de vista industrial ha ido aumentando, ya que, en el año 1995, la industria usaba 752 km³/año. Actualmente se estima que para el año 2025, la industria usaría 1.170 km³/año, convirtiéndose así en el sector que más agua gasta, además de ser el que más agua contamina.

Estas sustancias tóxicas tienen su origen en el llamado “ciclo del agua”. En este ciclo aparecen diferentes actividades humanas, en el cual en alguna parte de este ciclo se produce la entrada de estos contaminantes, los cuales son sobre todo aguas residuales. Dentro de estas aguas entran: residuos urbanos, industriales y agrícolas.

Los problemas más importantes que puede producir la contaminación del agua son:

- Acción cancerígena y tóxica.
- Afección en la producción de alimentos.
- Reducción del uso del agua con finalidad recreativa.
- reducción de uso en industria y agropecuaria.

Cabe destacar los contaminantes emergentes, ya que pueden dañar al ser humano, a la flora y a la fauna y no se encuentran regulados por la legislación

1.2 Contaminantes emergentes

Como ya he comentado anteriormente, los contaminantes emergentes son aquellos que no se encuentran regulados por la legislación, debido a que son un nuevo grupo de sustancias químicas, cuyo efecto sobre la salud no es conocido aun completamente (Khan et al, 2020), y cuyo impacto sobre el medio

ambiente no es del todo conocido. Según la red NORMAN, se han identificado al menos 700 sustancias de alto impacto potencial.

La forma de entrada de estos contaminantes al ecosistema se produce a través de las aguas residuales, las cuales pueden contener: residuos hospitalarios, domésticos e industriales (Peña-Guzmán et al, 2019; Egbuna et al, 2021; Dehghani et al, 2021). No se eliminan del todo mediante las plantas de tratamiento de aguas. Los productos farmacéuticos no se metabolizan completamente por los humanos, tampoco en animales y por lo tanto acaban en ríos y lagos, a través de la orina y las heces (Peña-Guzmán et al, 2019; Caliman et al, 2009; García et al, 2009).

Se pueden clasificar en 4 grupos según la fuente y la utilización, estos productos son: productos farmacéuticos activos, productos de cuidado personal, pesticidas y productos químicos industriales. En la Tabla 1.1 se muestran los diferentes tipos de productos farmacéuticos según la fuente de agua.

Fuente	Fármacos	Referencia
Lodos	Sulfapiridina, sulfametoxazol, trimetoprima, azitromicina, claritromicina, roxitromicina, carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina	-Göbel et al, 2005 -Kinney et al, 2006
Ríos	Paracetamol, estrona, 17 β estradiol, 17 β estradiol, estriol, 17 α etinil estradiol, mestranol, ácido salicílico, ácido clofíbrico, ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozil, 5 β coprostanol, ornidazol, sulfametoxazol, sulfametacina, norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacina, flumequina, iopromida, carbamazepina, salbutamol, cafeína, ácidos pipemídico, oxolínico mefenámico y nalidíxico.	-Peng et al, 2008 -Tamtam et al, 2008 -Sang et al, 2007
Afluentes y efluentes de plantas tratamiento y hospitales	Paracetamol, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, indometacina, fenoprofeno, 17 β - estradiol, estriol, estrona, trimetoprima, tetraciclina, clortetraciclina, cimetidina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina, eritromicina, gemfibrozil, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfametiazol, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfisoxazol, paroxetina, salbutamol, metoprolol, propranolol, atenolol, metronidazol, ranitidina, carbamazepina, codeína, cotinina, cafeína, fluoxetina, ketorolaco, diltiazem, primidona, fenitoína, ácidos mefenámico, salicílico, clofíbrico	-Spongberg y Witter, 2008 -Thomas et al. 2007 -Santos et al, 2007 -Al-Rifai et al, 2007 -Bound y Voulvoulis, 2006 -Lishman et al, 2006 -Gomez et al, 2006

Tabla 1.1. Presencia de medicamentos en el agua.

Este grupo de contaminantes es un grupo predominante por el hecho de que son muy usados y se pueden presentar en el agua potable, pudiendo producir

daños al ecosistema y a los seres humanos (Richardson y Ternes, 2018). En los últimos años, estudios han informado de la presencia de fármacos como son: antiepilépticos, hormonas, analgésicos y antiinflamatorios (Khanzada et al, 2020; Luo et al, 2014), en agua purificada. Además, se encontró una mayor concentración en el agua superficial que en el agua subterránea.

La mayoría de estos contaminantes se encuentran en el medio muy por debajo de la media. Otros como el diclofenaco, ácido clofíbrico, ciprofloxacina y carbamazepina se encontraron muy por encima de la media, pudiendo llegar a ocurrir desastres como el de Ontario (Canadá), en el cual ocurrió la feminización de los peces silvestres debido a la liberación de estrógenos en cantidades de 5-6 ng/l en un lago (Kidd et al, 2007). Y el segundo ocurrió en Pakistán, donde 40 millones de buitres murieron debido a un exceso de diclofenaco en agua. Fue nombrado como el peor caso de envenenamiento de vida silvestre jamás visto (Oaks et al, 2004).

La concentración de estos contaminantes va aumentando de forma continua debido a la continua liberación de estos contaminantes sobre las aguas superficiales. Si estas aguas se utilizan para riegos, jardinería y otros fines, pueden llegar a ser un problema (Mulla et al, 2018), por sus distintos efectos para la salud. La Figura 1.1, muestra las distintas vías de contaminación de aguas por contaminantes emergentes.



Figura 1.1. Transporte de los contaminantes emergentes al medio ambiente (Pathak et al, 2020).

Es importante conocer las propiedades físico-químicas de los distintos tipos de contaminantes emergentes, para así poder comprender el destino y el comportamiento de transporte de estas sustancias. Algunas de estas propiedades son: solubilidad en el agua, coeficiente de partición, coeficiente de disociación y coeficiente de distribución.

Es necesario el desarrollo de tecnologías que consigan eliminar completamente o disminuir la concentración de estos contaminantes. Por este motivo se han

investigado distintos métodos para así poder eliminar contaminantes emergentes, como son los PAOs (Procesos avanzados de oxidación), debido a que los métodos convencionales como la filtración, coagulación y desinfección, son poco útiles, algunos de estos contaminantes emergentes pueden reaccionar con desinfectantes, pero producen productos que son extremadamente difíciles de eliminar (Richardson, 2011; Ilyas et al, 2020).

1.3. Tecnologías o métodos para la eliminación de contaminantes del agua

Como ya he comentado anteriormente, los procesos biológicos convencionales no son eficaces para la eliminación de los contaminantes emergentes, por lo tanto, se necesitan desarrollar nuevas tecnologías o métodos para la eliminación de estas sustancias, para así poder garantizar un uso de esta agua de forma segura. Se utilizarán los llamados PAOs (procesos avanzados de oxidación).

Los PAOs, son un tipo de tecnología que se basa en la producción de especies reactivas no selectivas, permitiendo la oxidación de un gran número de contaminantes orgánicos (Glaze et al, 1987; Bauer y Fallmann, 1997). En este proceso, el radical hidroxilo es el tipo de oxidante más usado debido a su gran reactividad ($E^\circ=2,73$ V). Este oxidante, ataca a un mayor número de sustancias orgánicas, siendo más potentes que los agentes químicos convencionales, debido a que su baja selectividad. Cuando se aplican de forma correcta, pueden eliminar una gran cantidad de compuestos de naturaleza refractaria, además, todos tienen en común que son capaces de tratar aguas con concentraciones menores a 10 g/L.

Los PAOs, se pueden dividir en homogéneos y heterogéneos. La Figura 1.2, muestra las distintas técnicas que se pueden usar.

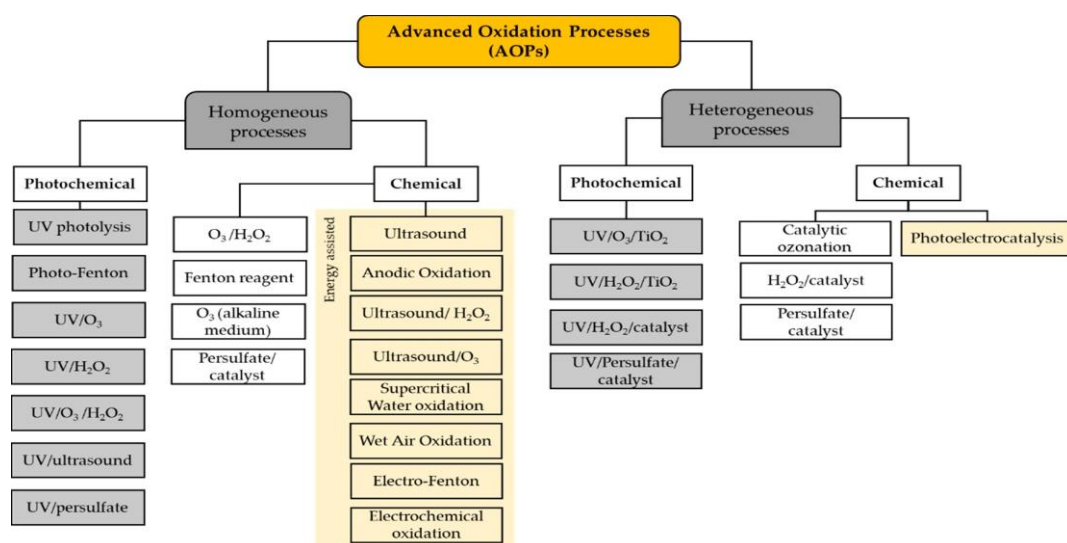


Figura 1.2. Clasificación de los PAOs (Amor et al, 2019).

Entre los diferentes Procesos avanzados de oxidación mencionados anteriormente, se va a hablar específicamente de los procesos de oxidación húmeda.

WAO (Oxidación Húmeda en aire) permite la eliminación de contaminantes orgánicos de forma efectiva, permite la eliminación de sustancias tóxicas y refractarias, siendo muy eficaz para el tratamiento de residuos. La temperatura y el oxígeno disuelto son los principales parámetros para la degradación de estos contaminantes, utilizando temperaturas de 200-325°C y presiones comprendidas entre 5-15 MPa en presencia de oxígeno, generando radicales hidroxilo para así tratar las aguas residuales. El proceso WAO tiene limitaciones como por ejemplo son: presión y temperatura.

CWAO (Oxidación húmeda catalítica en aire) utiliza un catalizador, el cual consigue una mayor oxidación de los compuestos orgánicos a temperaturas y presiones más bajas.

1.4. Procesos de oxidación húmeda en aire y oxidación húmeda catalítica

1.4.1. Oxidación húmeda en aire

Como ya he comentado anteriormente, WAO es un proceso que se lleva a cabo en la fase líquida y en la cual se producen oxidaciones tanto de materia orgánica como inorgánica a temperatura y presiones elevadas (200-325°C) (5-15 MPa) y utilizando como oxidante el oxígeno ya que su solubilidad aumenta conforme aumenta la temperatura y la presión y produciendo así una mayor oxidación.

El producto final de este proceso es dióxido de carbono y otros productos (los productos carbonatados se transforman en dióxido de carbono y los productos nitrogenados se transforman en nitrógeno e hidrógeno y en iones nitrato, otras sustancias como sustancias halogenadas o sulfatadas se transforman en sustancias inorgánicas).

El proceso WAO es bastante útil para eliminar desechos peligrosos, tóxicos y no degradables en grandes cantidades. En la Figura 1.3, se muestra el funcionamiento de este sistema, en el cual, las aguas residuales se introducen en el sistema mediante una bomba de alta presión y posteriormente se introduce el oxígeno mediante un compresor, este proceso puede llegar a necesitar de un precalentamiento de las aguas residuales para así poder elevar su temperatura.

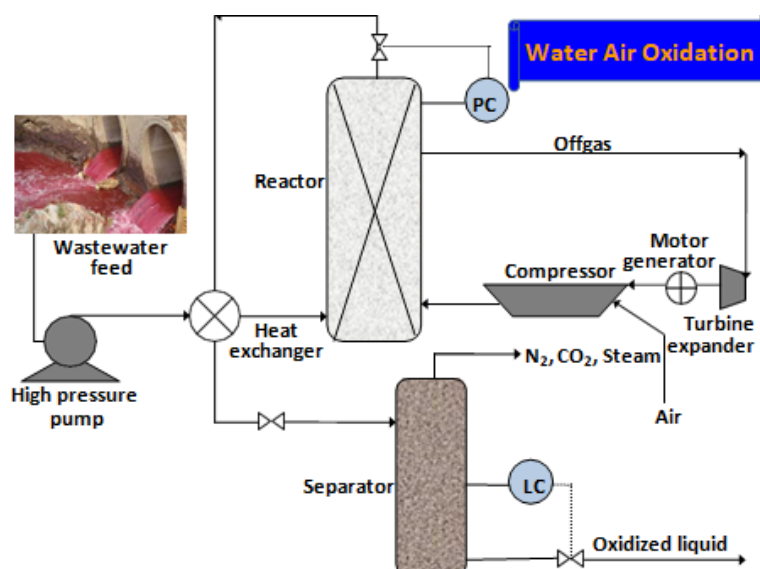


Figura 1.3. Funcionamiento del proceso WAO (Fu y Kyazas, 2014).

El agua tratada puede ser usada para elevar la temperatura de las aguas residuales no calentadas (Pradt, 1972). Los gases líquidos y no condensables se separan en un separador. Los gases de escape pueden usarse para la generación de energía de este proceso mediante una turbina. Después, los gases son tratados con columnas de carbón activado, para así reducir la concentración de materia orgánica. La fase líquida oxidada, puede desecharse o someterse a un tratamiento biológico.

Requiere de mucho menos combustible para el proceso de oxidación térmica, como es el caso de la incineración. Es posible debido a que la energía requerida para el proceso WAO, es la que se usa para compensar la diferencia de entalpía entre las corrientes entrantes y las corrientes salientes.

El coste de este sistema, es más alto, pudiendo el reactor ser un 50% del equipo, el coste se puede reducir si el proceso utiliza oxígeno en vez de aire (Prasad y Materi, 1990). Los costes operativos corresponden sobre todo al consumo de energía usada para comprimir el aire y para bombear los líquidos (Wilhelmi y Knopp, 1979). Este proceso se puede volver autosostenible sin necesidad de usar combustible adicional, esto se produce cuando la DQO (demanda química de oxígeno) supera los 20000 mg/L (Joshi et al, 1985), debido a que la DQO de alimentación es muy alta (Chou et al, 1981). Los costes se pueden reducir aún más si se usan los catalizadores adecuados.

1.4.2. Oxidación húmeda catalítica

Es una técnica prometedora para degradar compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas de tipo industrial. En este proceso, los compuestos orgánicos de gran peso molecular son oxidados por el uso de oxígeno o de aire sobre la superficie de un catalizador, ya sea de forma parcial en compuestos orgánicos de bajo peso molecular o en dióxido de carbono y agua. Para

transformar estos compuestos orgánicos de bajo peso molecular a dióxido de carbono y agua, se necesita una energía mayor por su naturaleza refractaria.

Este proceso presenta una serie de objetivos a lograr, como son los siguientes:

- Mineralización completa de compuestos orgánicos en dióxido de carbono y agua.

- Mejorar la biodegradabilidad para disminuir la toxicidad de las aguas, mediante la conversión de compuestos tóxicos en compuestos intermedios, y para el posterior uso de métodos biológicos para así, eliminarlos completamente.

El paso de compuestos orgánicos a compuestos intermedios es más económico que el proceso completo hacia la mineralización, debido a que el proceso completo requiere de una mayor cantidad de energía. El nitrógeno orgánico se puede descomponer en nitrato, amoníaco y en nitrógeno, dependiendo de las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción. Otros elementos como el fósforo son transformados en fosfatos. Las sustancias halógenas en haluros. Los sulfuros en sulfatos. Algunos compuestos orgánicos de elevado peso molecular como son los fenoles, los clorofenoles y la piridina, son oxidados en ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, los cuales presentan una mayor biodegradabilidad (Sushma et al, 2018).

Esta técnica se puede usar en condiciones de reacción suave para el tratamiento de aguas con gran toxicidad. Debido a que los métodos biológicos son poco eficaces. El objetivo principal sería transformar los compuestos orgánicos tóxicos, en compuestos intermedios para después usar tratamientos biológicos.

Es una de las técnicas más utilizadas para el tratamiento de aguas con sustancias tóxicas orgánicas, en condiciones más bajas. El carbono orgánico disuelto, se oxida en la fase líquida en presencia de aire u oxígeno sobre un catalizador, a temperaturas y presiones más bajas que en el proceso WAO, siendo más eficiente para oxidar compuestos de naturaleza refractaria, por el hecho de que CWAO necesita menos energía.

El catalizador tiene que ser barato y tener suficientes sitios activos en la superficie del catalizador para el tratamiento de las aguas residuales industriales (Levec y Pintar, 2007). Además, el catalizador debe de ser no selectivo, física y químicamente estable en solución, mantener una alta actividad para un uso prolongado a temperaturas elevadas, mecánicamente fuerte y resistente al desgaste (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

Podría decirse que el catalizador es el centro del proceso CWAO, por lo que la selección del catalizador es importante para que se pueda llevar a cabo correctamente este proceso. Entre estos catalizadores se han descrito catalizadores de tipo homogéneo y de tipo heterogéneo.

Entre los catalizadores homogéneos se pueden incluir las sales de hierro, cobre y manganeso, ya que poseen un mayor rendimiento y control del

proceso. El reactor posee un diseño menos complejo que el proceso heterogéneo. Estos catalizadores son ampliamente usados en el tratamiento de contaminantes orgánicos tóxicos y de aguas residuales industriales (Garg et al., 2004; Fu et al., 2015; Yadav y Garg, 2014; Arena et al., 2010; Bernardi et al., 2010; Velegriki et al., 2011).

El proceso homogéneo sigue la ruta autocatalítica de radicales libres de 3 pasos: iniciación, propagación y terminación (Arena et al, 2015). Sin embargo, el sistema de catalizador homogéneo, no es viable desde el punto de vista económico a pesar de tener mayores tasas de oxidación de compuestos orgánicos que los catalizadores heterogéneos, como requisito de un paso adicional para la separación de catalizadores disueltos después del tratamiento con CWAO, siendo costoso.

El proceso heterogéneo es uno de los métodos más prometedores para la reducción de desechos en grandes cantidades. Es efectivo y económico, con la capacidad de tratar varios tipos de aguas residuales industriales. Se han utilizado varios catalizadores heterogéneos: metales nobles como platino, rodio, rutenio y paladio, siendo los más prometedores. La actividad del metal dependerá de las características de las aguas residuales como el pH, tipo de contaminante y su concentración.

Se usan debido a su gran actividad hacia la oxidación de contaminantes orgánicos y la alta estabilidad que presenta el catalizador en elevadas condiciones de reacción.

Los catalizadores más usados son: carbón activado, nanotubos de carbón, nanofibras de carbón, dióxido de titanio, nanoesferas de carbón, aerogeles, óxido de aluminio y sílice.

2. OBJETIVOS

Este trabajo se centra en la oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica de fármacos usando materiales de carbón como catalizadores prometedores y analizar la viabilidad de estos procesos como tratamiento para la reducción de la concentración y toxicidad de diferentes fármacos en disolución acuosa. Para ello, se proponen una serie de objetivos:

- Síntesis y caracterización de los diferentes materiales de carbón.
- Estudio de la degradación de fármacos del agua mediante CWAO usando diferentes materiales de carbón.

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN

3.1. Carbón activado

Hoy en día, los carbones activados comerciales más utilizados para el tratamiento de aguas residuales, son producidos a partir de residuos lignocelulósicos, residuos de poda (Demirbas, 2009; Li et al, 2008). Los carbones activados poseen excelentes propiedades texturales y químicas.

Para la producción del carbón activado, se comienza con el pretratamiento de la muestra, incluyendo los procesos de trituración y secado, los cuales se realizan a una temperatura de 100°C. Posteriormente se realiza el tamizado, para así obtener partículas pequeñas dentro de un determinado rango de tamaño. Después de estos procesos, se realizará la carbonización de la biomasa, en una atmósfera inerte (la temperatura se encuentra en un rango comprendido entre los 300 y 500°C), para eliminar las materias volátiles y alquitranes que pueda tener la biomasa, formándose así el biocarbón.

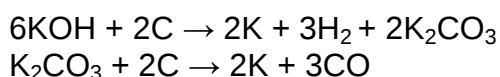
Existen otras técnicas, como por ejemplo es la carbonización hidrotermal, en la cual, la biomasa se mezcla con agua antes del proceso de carbonización (Islam et al, 2017a). Una vez realizada la carbonización hidrotermal, se obtiene el hidrocarbón, el cual presenta varios grupos funcionales oxigenados, que aportan una mayor adsorción de los contaminantes que el biocarbón (Liu et al, 2010).

Tras el proceso de carbonización, se requieren activaciones de tipo físico o activaciones de tipo químico, para poder desarrollar la porosidad del material de carbón.

La activación física se realiza mediante el paso de gases oxidantes como son el dióxido de carbono y vapor de agua (Selvaraju y Bakar, 2017) sobre la muestra a temperaturas comprendidas entre 700 y 900°C.

En la activación química se añade un reactivo activador al biocarbón o al hidrocarbón antes de calentarlo, este reactivo activador puede ser un ácido o una base. El proceso se realiza a temperaturas comprendidas entre los 300°C y los 500°C, después se lava el producto obtenido para neutralizar el pH del carbón activado. Uno de los reactivos más usados es el hidróxido de potasio, por su capacidad para inhibir la formación de alquitrán en la biomasa carbonizada (Azmi et al, 2015).

Se producen una serie de reacciones químicas, las cuales son:



A partir de estas reacciones anteriores, se desarrolla la porosidad en los adsorbentes, presentando una gran cantidad de microporos y una distribución más o menos estrecha de los mismos (Azmi et al, 2016b). También se suele

usar un reactivo ácido para obtener el biocarbón, siendo este activador el ácido fosfórico, produciendo la hidrólisis del enlace glucosídico presente en los polisacáridos de hemicelulosa y de celulosa (Ahmed- Hared et al, 2007).

Si se comparan los carbones que han sido activados mediante activación química usando hidróxido de potasio, con carbones que han sido activados mediante activación física, se puede establecer que los carbones activados con hidróxido de potasio poseen una mayor área superficial, presentando también un mayor tamaño de los poros, realizando el proceso a la misma temperatura. A una temperatura de 900°C, los carbones activados con hidróxido de potasio presentan un área superficial de 2872 m²/g, mientras que los carbones que han sido activados mediante activación física, presentan un área superficial de 2213 m²/g.

Por otro lado, se ha observado una menor producción de carbones activados mediante la activación química, este hecho se debe a la gran pérdida de masa de carbón durante el desarrollo homogéneo de los poros en la región del intramicrodominio. En el caso de los carbones activados mediante activación física se ha observado una activación no homogénea, con un menor desarrollo de los microporos. La Figura 3.1, muestra las diferencias explicadas entre los carbones activados mediante activación química y los carbones activados mediante activación física.

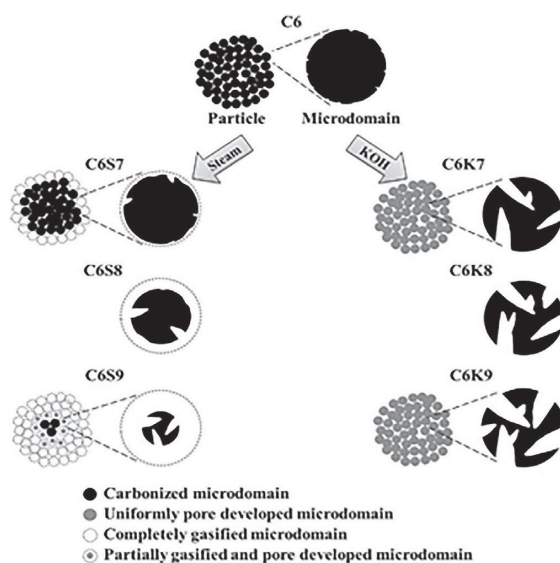


Figura 3.1. Diferencias entre carbones activados obtenidos mediante activación física con vapor de agua y carbones activados obtenidos mediante activación química con hidróxido de potasio (Kim et al. 2017).

Hidayu y Muda, 2016 determinaron las características físico-químicas de carbones activados obtenidos por activación física y por activación química. En la Tabla 3.1, se puede observar los resultados de análisis elemental de los carbones activados obtenidos mediante activación física y activación química. Estos carbones se obtuvieron a una temperatura de 800°C, por lo tanto, gran parte del oxígeno contenido en los grupos funcionales, fue eliminado de la estructura del carbón. Sin embargo, el contenido de carbono del carbón activado obtenido mediante la activación física fue mayor que el del carbón

obtenido mediante la activación química. Los carbones activados obtenidos por activación química, se obtuvieron a una temperatura de 550°C, siendo una temperatura menor que la de los carbones activados obtenidos mediante la activación física, obteniéndose un contenido de hidrógeno y oxígeno mayor.

Nº	Muestras	Análisis final (%)			
		C	H	N	O
1	Activación física del carbón. Precursor cascara de nuez	85	1,1	0,02	13,88
2	Activación física del carbón. Precursor cascara de coco	84	1,7	0,03	14,27
3	Activación química del carbón. Precursor cascara de nuez	77	3,2	0,04	19,76
4	Activación química del carbón. Precursor cascara de nuez	75	3,3	0,05	21,65

Tabla 3.1. Análisis elemental del carbón activado (Hidayu y Muda, 2016).

La Figura 3.2, muestra el análisis FT-IR de los carbones activados. Los carbones activados obtenidos mediante activación física, presentaron una menor cantidad de grupos funcionales, debido a que se obtuvieron a mayores temperaturas. Con respecto a los carbones activados mediante activación química, los grupos funcionales que poseía este tipo de carbón retenían más radiación infrarroja, fundamentalmente por los enlaces de carbono y oxígeno.

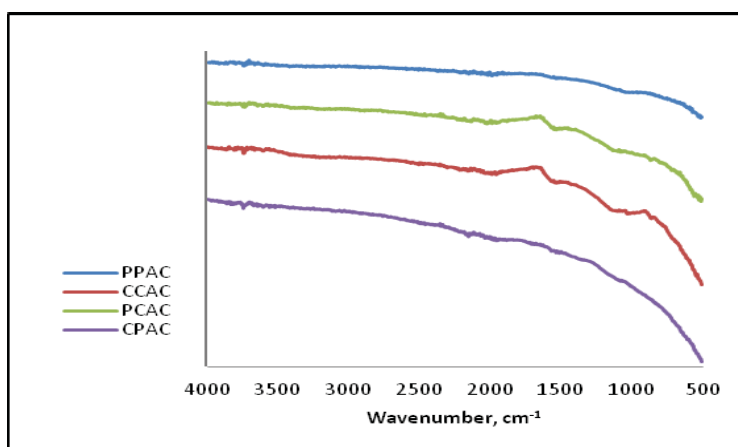


Figura 3.2. Análisis FT-IR del carbón activado física y químicamente (Hidayu y Muda, 2016).

La Figura 3.3, muestra el análisis termogravimétrico. En la primera imagen, se puede observar que hubo una pérdida de peso cuando la temperatura estaba por debajo de 100°C, pudiendo estar relacionada con la adsorción de humedad por parte de los carbones activados. Sin embargo, la pérdida de peso por encima de los 600°C, está relacionada con la descomposición del propio carbón.

La segunda imagen, representa el análisis térmico diferencial, en el cual se puede observar el evento térmico en las partículas sólidas durante el proceso de calentamiento de la muestra. En este evento, el calor puede ser absorbido o

desprendido durante el proceso de calentamiento. Sin embargo, el análisis térmico diferencial aporta información de las transformaciones que han ocurrido (transiciones vítreas, cristalización, fusión y sublimación). Cuando el calor es absorbido, la dirección de la línea es negativa, y cuando se desprende, la dirección de la línea es positiva. En este estudio, la intensidad del pico por debajo de 100° C, está relacionada con la vaporización de la humedad absorbida por el adsorbente. El área de pico más grande indica la mayor adsorción de humedad por el respectivo adsorbente.

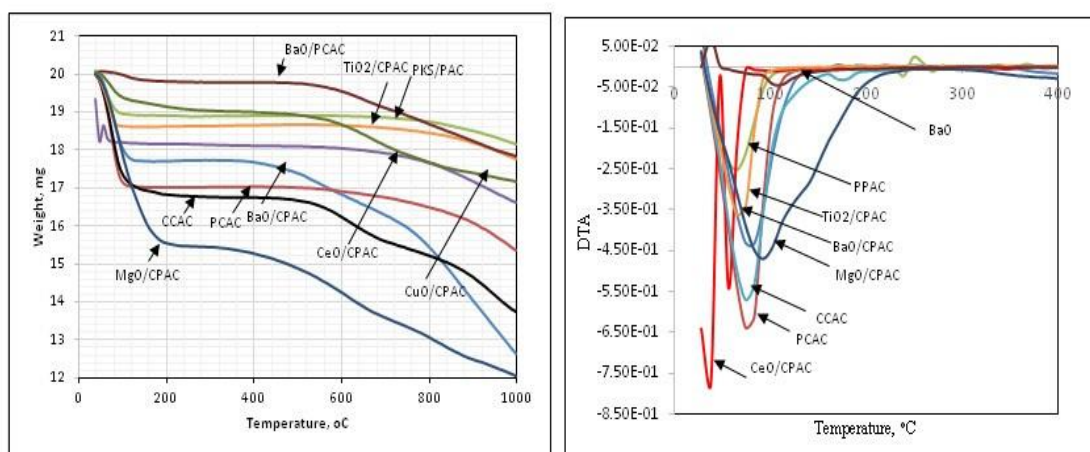


Figura 3.3. Análisis termogravimétrico del carbón activado (Hidayu y Muda, 2016).

En la Tabla 3.2, se muestra que el análisis del área superficial específica, en el cual se puede observar que es alta, estando dentro del rango aceptable para carbones activados comerciales (500-1500 m²/g).

Los carbones activados obtenidos mediante activación física (precursor cáscara de coco), presentan una mayor área superficial específica, siendo de 1011 m²/g. Mientras que en los carbones activados obtenidos mediante activación física (precursor cáscara de nuez) fue de 584 m²/g. Sin embargo, los carbones activados obtenidos por activación química (precursor cáscara de nuez) presentan un mayor valor de área superficial específica, siendo de 1223 m²/g, siendo mayor que los carbones activados mediante activación química (precursor cáscara de coco), los cuales presentan un valor de 953 m²/g. Esto es debido a que el agente activador es el cloruro de zinc, el cual ha contribuido en la formación de nuevos poros.

Muestra	Área superficial específica	Volumen total de poro	Diámetro medio de poro
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)
Activación física del carbón. Precursor cascara de nuez	584	0,26	18,09
Activación física del carbón Precursor cascara de coco	1011	0,45	18,70
Activación química del carbón. Precursor cascara de nuez	1223	0,70	22,88
Activación química del carbón Precursor cascara de coco	953	0,43	18,17
BaO/ AQC	979	0,41	18,21
MgO/ AQC	494	0,22	17,93
CuO/ AQC	876	0,38	17,33
TiO ₂ / AQC	1012	0,43	17,60
CeO/ AQC	1080	0,46	16,90
BaO/ AFC	1250	0,67	21,50
MgO/ AFC	433	0,35	18,50
CuO/ AFC	1123	0,63	20,5
TiO ₂ / AFC	1170	0,50	17,17
CeO/ AFC	1125	0,65	21,24

Tabla 3.2. Área superficial específica (Hidayu y Muda, 2016).

3.2. Nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón están formados por átomos de carbono organizados en anillos de benceno fusionados, plegados en forma cilíndrica. Hay 2 tipos de nanotubos de carbón (Lam et al, 2006) dependiendo del número de capas, pueden ser:

- Nanotubos de carbón de pared simple.
- Nanotubos de carbón de pared múltiple.

En la Figura 3.4, se muestran estos 2 tipos de nanotubos de carbón mencionados anteriormente, además de sus dimensiones.

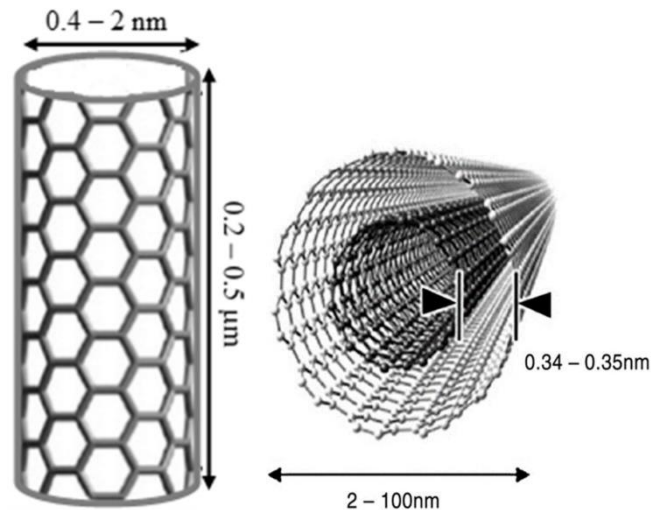


Figura 3.4. Dimensiones de los nanotubos de carbón, simple (izquierda) y múltiple (derecha) (Aslam et al, 2021).

Los nanotubos de carbón están compuestos de una lámina de grafeno, enrollada de forma cilíndrica, y pueden tener un extremo abierto o no tenerlo. Normalmente tiene forma hexagonal de un diámetro de 1nm y unas pocas micras de largo.

Para la síntesis de los nanotubos de carbón, por lo general, existen 3 métodos, siendo estos:

- Descarga de arco.
- Ablación con láser.
- Deposición de vapor químico.

En la síntesis de los nanotubos de carbón usando el método de deposición de vapor químico, se forma el tubo de a partir de la deposición inicial de átomos de carbono en la superficie del catalizador (Vinciguerra et al, 2003). Además, el tamaño de las partículas del catalizador juega un papel importante en el diámetro de los nanotubos de carbón, debido a que las partículas del catalizador de menor tamaño producirán los nanotubos de carbón de pared simple, y las partículas de mayor tamaño producirán los nanotubos de carbón de pared múltiple (Helveg et al, 2004).

En la síntesis de nanotubos de carbón mediante el método de descarga de arco, se utiliza una corriente continua comprendida entre los 50 A y los 100 A, con una diferencia de aproximadamente unos 20 voltios de potencial, entre un par de electrodos de grafito, en presencia de gases inertes que pueden contener: helio o argón. Este proceso se realiza a una presión de 500 Torr (Kingston y Simard, 2003; Hutchison et al, 2001). Cuando la superficie del electrodo de carbono se evapora, forma una estructura con forma tubular cilíndrica. La presencia de esta forma se debe a la alta temperatura generada por el proceso de descarga de corriente eléctrica a baja presión, mediante el uso de un gas inerte y la presencia de un catalizador (Bethune et al, 1993; Hutchison et al, 2001; Shi et al, 1999).

En el caso de los nanotubos de carbón de pared múltiple, pueden ser sintetizados por el método de descarga de arco, pero sin el uso de un catalizador metálico. Sin embargo, para los nanotubos de carbón mixtos, se necesita de la fabricación de los nanotubos de carbón de pared simple, para obtener niveles más altos de precisión estructural, pero con variaciones como la temperatura de la cámara, la concentración, el tipo de catalizador usado y la presencia de hidrógeno. Pudiendo llegar a afectar a la estructura y tamaño de los nanotubos de carbón (Imasaka et al, 2006).

Para la formación de nanotubos de carbón mediante el método de la ablación con láser (la cual fue usada por primera vez por Guo et al en 1995), al grafito se le apunta con un rayo láser de alta energía en presencia de argón, en un rango de temperatura comprendido entre los 800°C y los 1200°C, a una presión de 500 Torr (Kingston y Simard, 2003; Hutchison et al, 2001; Nagy et al, 2004; Bandaru, 2007). El láser proporciona la energía, el grafito sirve como material de carbón. Como resultado, las partículas de mayor tamaño obtenidas a partir del primer rayo, se descompondrían en partículas más pequeñas por la actuación de los siguientes rayos, obteniendo así partículas de menor tamaño en la estructura de los nanotubos de carbón. Para este proceso se utilizan metales de transición, debido a su buena función como catalizador.

Para la síntesis de nanotubos de carbón mediante la técnica de deposición de vapor químico, el monóxido de carbono o gases de hidrocarburos, se utilizan como fuente de carbono. Este proceso se realiza en un medio que posee una temperatura comprendida entre los 500°C y los 1100°C, con la función de aportar energía para que así, los átomos de carbono se depositen, debido al hecho de que la fuente de carbono se descompone, y posteriormente se transforma en nanotubos de carbón (Journet y Bernier, 1998; Ebbesen et al, 1993).

El proceso de la deposición de vapor químico es el más común para producir nanotubos de carbón a gran escala, por su simple funcionamiento, y por su mayor rendimiento, además de ser económico y presentar una alta tasa de deposición.

Tras estos procesos anteriores, se producen impurezas, las cuales deben de ser eliminadas, para la eliminación de estas, existen diferentes técnicas como son:

- Oxidación: para tratar impurezas de carbón y metales.
- Tratamiento ácido: para tratar impurezas metálicas.
- Sonicación basada en surfactantes: para disolver SDBS en etanol o metanol.

Aslam et al, 2021. determinaron las propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbón, mediante el uso de diferentes técnicas y estrategias para su evaluación.

La técnica de microscopía sirve para evaluar la estructura de los nanotubos de carbón, para ello se puede usar la microscopía electrónica de barrido, y la microscopía electrónica de transmisión. La microscopía electrónica de

transmisión se usa para detectar los posibles fallos que se encuentran en los nanotubos (Täschner et al, 2003; Jimeno et al, 2009), además puede ser usado para mediciones más pequeñas (resoluciones comprendidas entre 1nm y 20 nm), distancia entre las capas, su diámetro y número de láminas de grafeno presentes.

La Figura 3.5, muestra las diferentes imágenes obtenidas a partir de microscopía electrónica de barrido. La primera imagen muestra los nanotubos de carbón. La segunda imagen representa el alineamiento de los nanotubos de carbón, mediante tubos horizontales de cuarzo. La tercera imagen representa los nanotubos de carbón en presencia de un catalizador no reducido. Y por último la cuarta imagen representa nanotubos de carbón de pared múltiple.

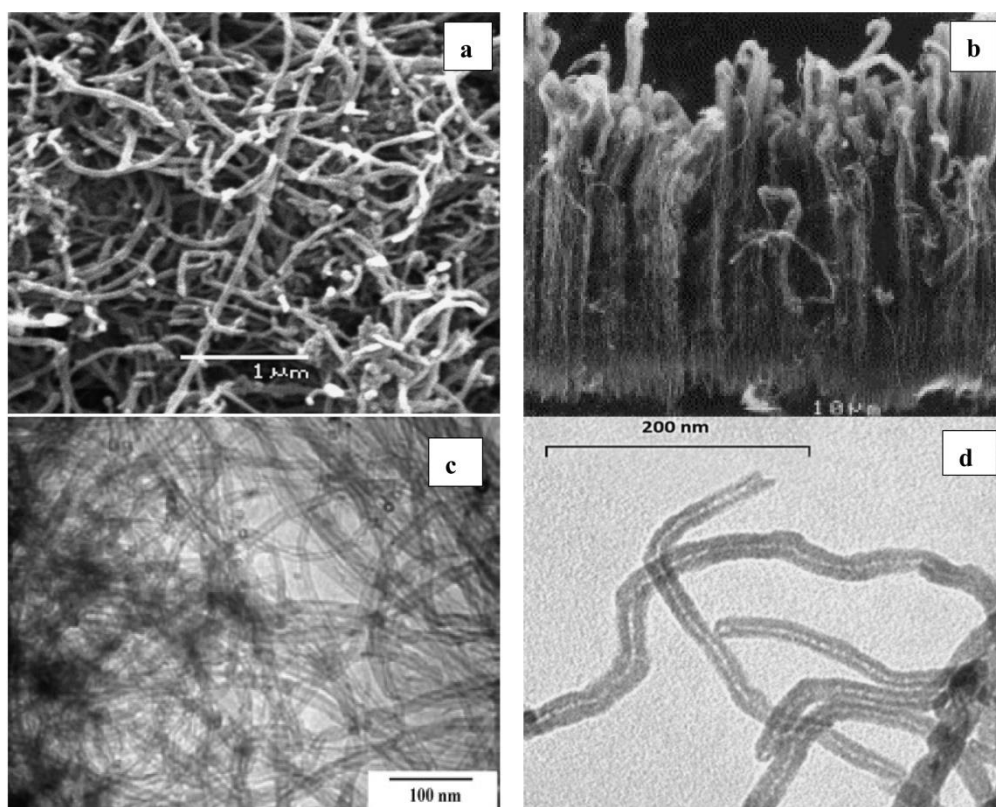


Figura 3.5. Análisis mediante microscopía de nanotubos de carbón (Herrero-Latorre et al, 2015; Cao et al, 2002; Chai et al, 2007; Herrero-Latorre et al, 2015).

El estado químico y la estructura de los nanotubos de carbono pueden obtenerse utilizando una técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Con los datos obtenidos se evalúan las posibles modificaciones estructurales presentes en los nanotubos de carbón, antes y después de la interacción con compuestos orgánicos e inorgánicos.

La investigación de nanotubos de carbón mediante el uso de XPS se realiza después de la incorporación de nitrógeno en el nanotubo. Debido a la naturaleza polar del enlace carbono-nitrógeno, el cambio máximo antes y después de la modificación es evidencia de la incorporación de nitrógeno (Droppa et al, 2002).

La difracción de rayos X permite conocer la cristalinidad presente en los nanotubos de carbón (Ferreira et al, 2019; Chong et al, 2017). La Figura 3.6, muestra el difractograma de nanotubos de carbón de pared múltiple, sintetizados mediante la técnica de deposición de vapor químico. El pico 002 representa el grafito, el resto de picos, representa la capa de grafeno que forma la matriz de los nanotubos, los cuales presentan forma de panal. La curva obtenida mediante rayos X no distingue entre la microestructura de los nanotubos y la del grafito, pero es útil para determinar la pureza de la muestra obtenida (Zhu et al, 2003a; Zhu et al, 2003b). Si en el análisis de rayos X no se muestra el pico 002, quiere decir que el alineamiento producido entre los nanotubos de carbón y la superficie es correcto.

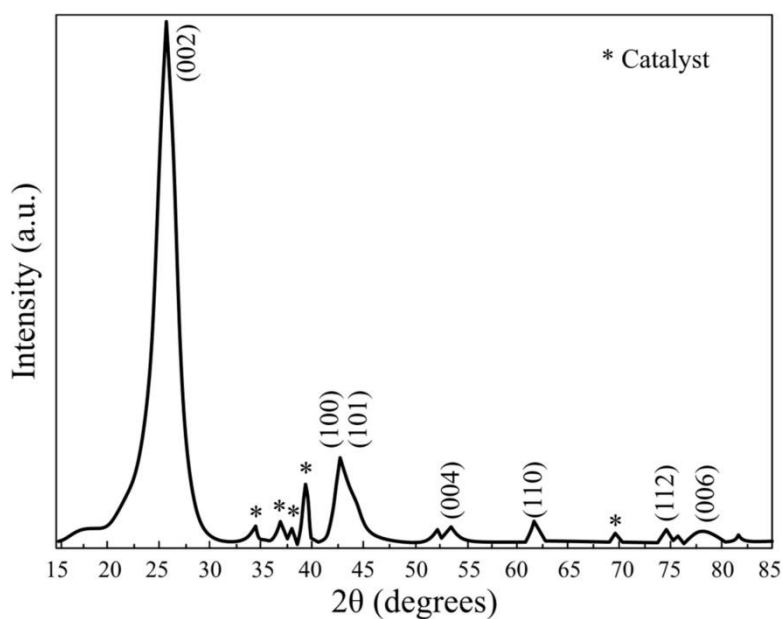


Figura 3.6. Análisis de rayos X de nanotubos de carbón (Aqel et al, 2012).

La Figura 3.7 muestra los espectros FTIR de nanotubos de carbón. La banda de unos 1600 cm^{-1} , es característica de la vibración de tensión de los enlaces C=C debido al anclaje de los anillos aromáticos sobre la pared de los nanotubos. Este tipo de análisis también puede sugerir la modificación de la superficie de los nanotubos de carbón.

También se observan bandas a 2910 cm^{-1} y 2940 cm^{-1} en los nanotubos de carbón, característica de la vibración de tensión de los enlaces C-H correspondientes a cadenas alquílicas.

En los nanotubos de carbón tratados con ácido clorhídrico, apareció una banda cerca de 1450 cm^{-1} , que indica que los nanotubos poseían forma asimétrica y defectos en su estructura.

En los nanotubos de carbón que han sido tratados con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, aparece una banda cerca de 1735 cm^{-1} , correspondiente a grupos carboxílicos.

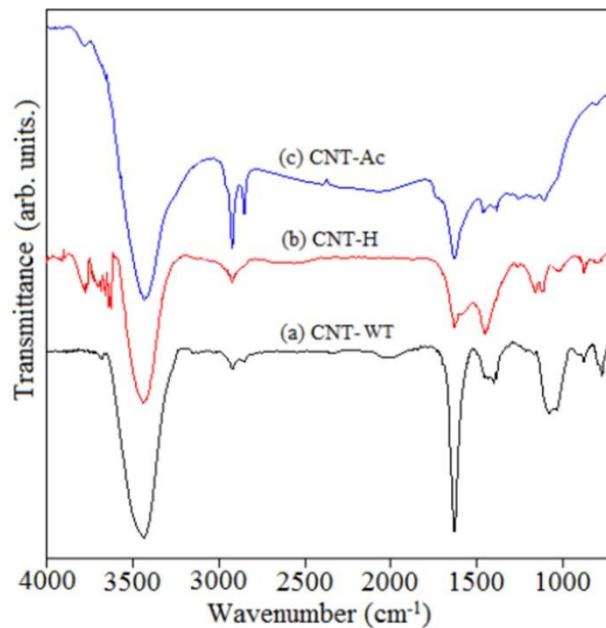


Figura 3.7. Espectro FT-IR de nanotubos de carbón (Liu et al, 2011).

3.3. Aerogeles de carbón

Los aerogeles de carbón se obtienen a partir de la carbonización de aerogeles orgánicos, sintetizados a partir de la técnica de policondensación sol-gel de diferentes monómeros orgánicos.

Los más estudiados son los aerogeles de carbón preparados a partir de mezclas de resorcinol y formaldehído, disueltos en agua y en presencia de un catalizador básico o ácido. Los aerogeles fueron preparados por primera vez por Pekala et al, en la década de los 90 (Pekala, 1989; Pekala et al, 1992; Pekala, 1989; Pekala et al, 1998).

Se pueden distinguir 3 etapas principales en el proceso de preparación de los aerogeles de carbón:

- Preparación de la mezcla sol, gelificación y el posterior curado del gel.
- Secado del gel húmedo.
- Carbonización del gel seco. A veces puede ser activado el producto obtenido.

En la primera etapa, se mezclan el resorcinol y el formaldehído en la proporción molar adecuada, la variación de esta relación molar tiene un profundo efecto sobre las propiedades del gel. El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico. El catalizador más usado es el carbonato de sodio para la realización de la reacción de polimerización, aunque también se han utilizado catalizadores ácidos.

Si se cambia la relación molar existente entre el resorcinol y el catalizador, cambia la estructura los geles polimerizados y por tanto del aerogel de carbón final. Si la relación existente entre el resorcinol y el catalizador es baja, el resultado es la formación de geles poliméricos una estructura pequeña pero

bien conectada. Si la relación existente entre el resorcinol y el catalizador es alta, se produce la formación de aerogeles de carbón coloidales que poseen partículas esféricas bien formadas, conectadas por cuellos estrechos.

Las principales reacciones que ocurren entre el resorcinol y el formaldehído es la adición de formaldehído en la posición 2, 4 y/o 6 del anillo aromático del resorcinol, mediante la catálisis de bases que producen aniones del resorcinol mucho más reactivos, dando lugar a derivados hidroximetilo. Posteriormente, estos derivados experimentarán una reacción de condensación y formarán compuestos con puente de metileno y éter de metileno. Esta reacción se cataliza en medio ácido, formándose cúmulos que darán lugar a partículas coloidales y finalmente darán lugar al hidrogel.

En la segunda etapa, se produce el proceso de secado del gel húmedo, produciéndose la evaporación del disolvente al calentar el gel, colapsando la estructura del poro por los cambios producidos en la tensión superficial del disolvente tras la formación de la interfase vapor-líquido, dando como resultado una gran contracción del gel, formándose un polímero denso cuyo nombre es xerogel. Dependiendo de la forma de secado se obtendrá un tipo de gel u otro.

Si se seca en condiciones supercríticas, se formará un aerogel, el cual poseerá un área total y un volumen total de poros mayor que el xerogel.

Si el disolvente se elimina mediante procesos de liofilización, se obtiene un criogel, mediante la congelación del disolvente y posteriormente eliminado por el efecto de la sublimación, evitando así la formación de líquido.

Estos 2 últimos geles comentados conservan la estructura del gel húmedo durante la etapa de secado, teniendo también una red de poros bien desarrollada, dependiente de los factores de la primera etapa.

En la tercera etapa de preparación de los aerogeles se produce la carbonización del aerogel orgánico. Se calienta la muestra en un flujo de nitrógeno o argón a una temperatura comprendida entre los 500°C y los 2500°C, perdiendo funcionalidades de oxígeno e hidrógeno, pero produciendo un enriquecimiento en la cantidad de carbono, originando una estructura de carbono de una gran pureza.

Si se produce este proceso a bajas temperaturas, el volumen del macroporos disminuye y el volumen de mesoporos aumenta debido a la contracción del material utilizado. Sin embargo, el volumen de los microporos y el área superficial aumentan por el aumento de la cantidad de gases durante el proceso de carbonización.

La activación del aerogel se puede realizar mediante el uso de vapor de agua o con dióxido de carbono, a temperaturas comprendidas entre los 800°C y los 900°C, a periodos de tiempo variables, aumentando así los volúmenes de los microporos y de los mesoporos junto al ancho del poro y área superficial.

Se puede modificar la estructura, la conductividad y la actividad catalítica del aerogel mediante procesos como:

- Disolución de un precursor metálico en la mezcla inicial.
- Uso de resorcinol con restos de intercambio iónico, pudiendo polimerizarse mediante la técnica sol-gel.
- Deposición del precursor metálico sobre el aerogel.

Para estos procesos anteriores se han usado métodos como impregnación, sublimación, deposición supercrítica y adsorción (Miller y Dunn, 1999; Lin et al, 1999; Maldonado-Hódar et al, 2004; Saquing et al, 2004; Pajonk et al, 1988).

Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2004, estudiaron los aerogeles de carbón dopados con distintos metales, con el objetivo de mejorar su estructura, actividad catalítica y conductividad.

La Figura 3.8, muestra la variación del área superficial con el porcentaje de rutenio. Se observa que disminuía conforme aumentaba la cantidad de metal añadido, debido a que el rutenio bloqueaba los microporos.

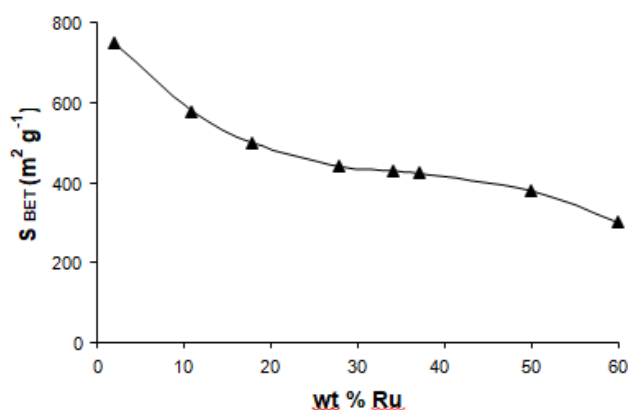


Figura 3.8. Variación del área superficial específica según la cantidad de rutenio adicionado al aerogel (Miller y Dunn, 1999).

Además, el análisis DFT de las isothermas de adsorción del nitrógeno no presentaba poros por debajo de los 2,5 nm en el aerogel de carbón con adición de rutenio. Este gel poseía un 34% de rutenio, tal y como se puede ver en la Figura 3.9. Estos resultados sugirieron a los autores, que los sitios en los cuales se encontraba situado el rutenio eran microporos del aerogel de carbón y que establecían un buen contacto en la superficie entre las partículas de metal y el sustrato.

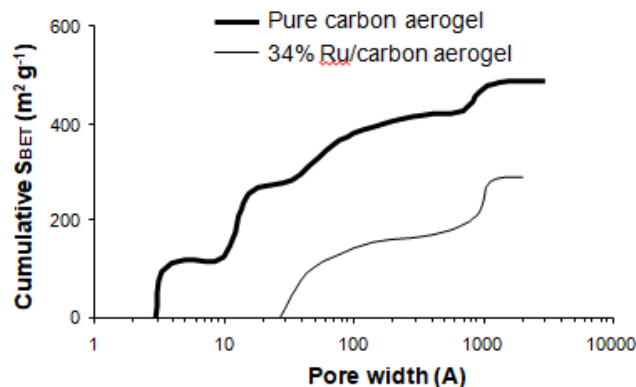


Figura 3.9. Área superficial acumulada según el ancho de poro (Miller y Dunn, 1999).

El análisis morfológico superficial y textural de los poros depende del metal usado y al pH de la disolución inicial, ya que influye en la química del proceso para la producción del aerogel (Moreno-Castilla et al, 2003). La Figura 3.10, muestra imágenes de microscopia electrónica de barrido, en las cuales se puede observar que la morfología superficial de los aerogeles de carbón estaba compuesta por microesferas fusionadas. La Tabla 3.3 muestra el tamaño de las partículas, las cuales estaban influenciadas por el pH que la sal metálica le proporcionaba a la disolución inicial, y por lo tanto las partículas del aerogel que eran más grandes se obtuvieron a partir de un pH más bajo. Con respecto a las partículas más pequeñas, se obtuvieron con un pH más elevado.

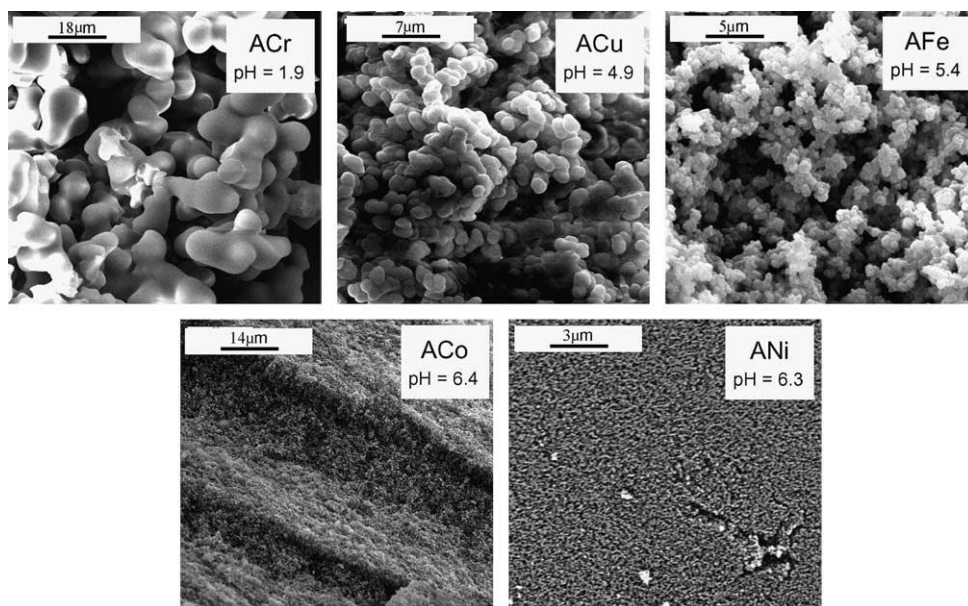


Figura 3.10. Análisis morfológico superficial y textural de los poros del aerogel de carbón (Moreno-Castilla et al, 2003).

Muestra	pH inicial	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_2 (cm ³ /g)	V_3 (cm ³ /g)
ACr	1,9	n.d.	4	0,00	0,71
A	4,3	12	4	0,00	0,70
ACu	4,9	2	2	0,00	1,51
AFé	5,4	19	6	0,00	1,96
ACo	6,4	219	88	0,22	0,93
ANi	6,3	284	128	0,65	0,61

Tabla 3.3. Análisis textural de aerogeles de carbón con adición de metales (Moreno-Castilla et al, 2003).

3.4. Nanoesferas de carbón

Las nanoesferas de carbón pueden ser sintetizadas mediante distintos procesos:

- Descarga de arco.
- Ablación con láser.
- Deposición química de vapor asistida catalíticamente.

Los 2 primeros tienen ciertos inconvenientes como la producción de subproductos no deseados como el hollín producido por el carbón. Se requiere de pasos de purificación adicionales. También hay que tener en cuenta que tiene bajo rendimiento y un gran coste de energía.

El tercer proceso mencionado es el más eficiente por la alta selectividad, moderado coste y por su factibilidad.

El modelo más aceptado para la fabricación de las nanoesferas de carbón se produce a partir de un catalizador metálico, implicando la descomposición de los reactivos en la superficie, seguido de un proceso de difusión por parte de los átomos de carbono en el metal, con la precipitación en otras partes de la partícula.

Kang y Wang en 1996, produjeron nanoesferas de carbón mediante carbonización catalítica oxidativa de metano, en la cual, se usaron metales procedentes de tierras raras, obteniendo nanoesferas sólidas de grafito (Kang y Wang, 1997; Kang y Wang, 1997; Kang y Wang, 1996). Propusieron que un adecuado control de la temperatura era efectivo para la formación de las nanoesferas de carbón, realizando este experimento a una temperatura de 1100°C y obteniendo una gran pureza.

Xu et al en 2005, produjeron nanoesferas de carbón a partir de la descomposición de acetileno sobre un soporte de cobalto en una placa de caolinita a una temperatura de 750°C (Xu et al, 2005). En la cual, la caolinita permitía la sinterización del metal, produciendo filamentos más cortos y anchos que finalmente producen un producto esférico.

Estos trabajos presentados siguen condiciones de flujo, sin embargo, algunos estudios muestran la formación de nanoesferas de carbono mediante procesos estáticos a diferentes presiones de trabajo:

Pol et al en 2004, describieron el proceso de formación de las nanoesferas de carbón a partir de la descomposición térmica de diferentes hidrocarburos como: pentano, ciclohexano, canforquinona, xileno, canfeno, difenilmetano y antraceno. Se realizó a una temperatura de 700°C, en una celda cerrada con una presión autógena (Pol et al, 2004; Pol et al, 2006). El resultado fue baja porosidad y una grafitización baja, con un diámetro comprendido entre 2 y 10 micras.

Inagaki et al en 1988, prepararon nanoesferas de carbón a partir de la descomposición de polietileno y policloruro de vinilo en un autoclave, a una temperatura de 650°C, y a una presión de 30 MPa (Inagaki et al, 1988; Washiyama et al, 1988), el resultado fue la presencia de diámetros comprendidos entre las 2 y 3 micras.

Otros trabajos informan sobre métodos para formar nanoesferas de carbón mediante rutas hidrotermales.

Sun et al en 2005, prepararon nanoesferas de carbón huecas con diámetros de unas pocas micras usando glucosa y dodecilsulfato de sodio como tensioactivo aniónico, a una temperatura de 180°C (Sun et al, 2005).

Otros trabajos reportan la preparación de nanoesferas de carbón mediante mecanismos de reducción.

Sawant et al en 2009, prepararon nanoesferas de carbón mediante tetracloruro de carbono como fuente de carbono. Se realizó en un autoclave a una temperatura de 200°C. Las nanoesferas de carbón que se obtuvieron, presentaron diámetros de 100 nm y una peor cristalinidad y apreciable área de superficie (Sawant et al, 2009).

Lou et al en 2004, prepararon nanoesferas de carbón sólidas y huecas, con un diámetro aproximado de 450 nm. Redujeron el dióxido de carbono de forma supercrítica con litio metálico en un autoclave a 650°C y 1000 atm (Lou et al, 2004).

Para el proceso de formación de las nanoesferas de carbón también se ha utilizado la ruta templada.

Li et al en 2007, prepararon nanoesferas de carbón con presencia de mesoporos, para ello usaron resina de melanina-formaldehído como precursor de carbono y sílice como plantilla. El precursor se carbonizó a un rango de temperaturas comprendido entre los 800°C y los 1000°C, para así poder obtener las nanoesferas de carbón finales. La plantilla de sílice fue eliminada con un tratamiento de fluoruro de hidrógeno. Las esferas que se obtuvieron presentaron un diámetro aproximado a 1,2 micras, con una baja grafitización y un área superficial alta (Li et al, 2007; Li et al, 2007).

Li et al en 2009, prepararon nanoesferas de carbón huecas y sólidas de un tamaño aproximado de 260 nm. Presentaron una alta área superficial y baja gratificación. Para ello, se siguió una ruta de 3 pasos: en primer lugar, se sintetizaron perlas de poliestireno reticulado monodisperso, después se aumentó el grado de reticulación mediante alquilación y por último se realizó un proceso de carbonización de los productos a 700°C (Li et al, 2009).

Nieto-Márquez et al, 2010, determinaron las propiedades físicas y químicas de las nanoesferas de carbón.

La Figura 3.11, muestra el análisis textural, en el cual se pueden observar imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión. En la primera imagen se representan las cebollas de carbono, observadas mediante microscopía electrónica de transmisión, son consideradas como concéntricas, hiperfulerenos de carbón anidados y con una gran relación superficie/volumen. La segunda imagen representa nanoesferas de carbón, observadas mediante el microscopio electrónico de transmisión, las nanoesferas de carbón se forman a partir de descomposición termal, o por vía catalítica del hidrocarbón. La última imagen, representa las perlas de carbón, observadas mediante el microscopio electrónico de barrido. Estas perlas de carbón se obtienen a partir de procesos de descomposición o a partir de procesos de carbonización a alta presión.

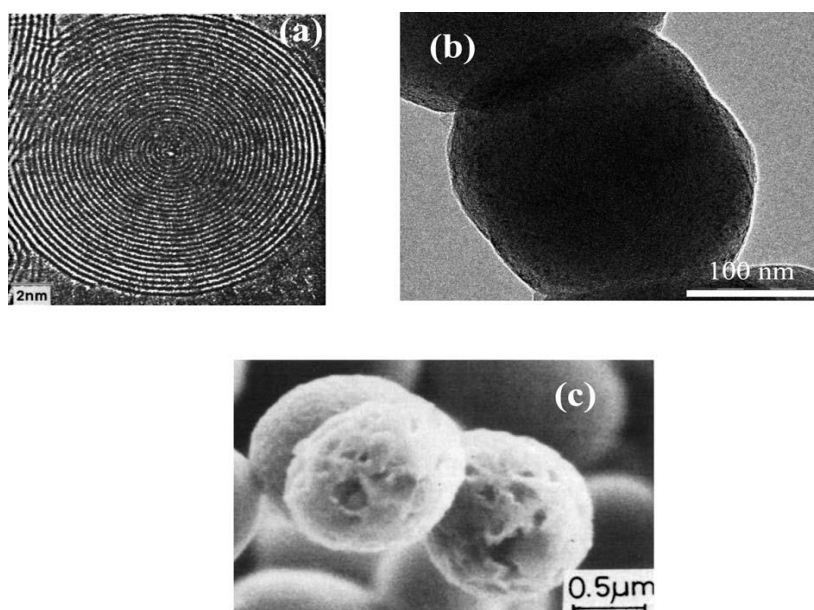


Figura 3.11. Análisis textural de nanoesferas de carbón (Inagaki et al, 1988; Banhart y Ajayan, 1997).

El análisis morfológico, permite describir las nanoesferas de carbón con diferentes formas como son: nanoesferas sólidas y nanoesferas huecas, estas variarán según la técnica usada. En la Figura 3.12, se muestran imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión. Existen 2 tipos de técnicas diferentes: carbonización a presión y deposición química de vapor asistido catalíticamente, estas técnicas producirían nanoesferas de carbón sólidas, tal y como se representa en la primera imagen. Sin embargo, si se

utilizan otras técnicas, como las rutas hidrotermales o de reducción, producen nanoesferas de carbón huecas (Li et al, 2009; Xu et al, 2005), tal y como se representa en la segunda imagen.

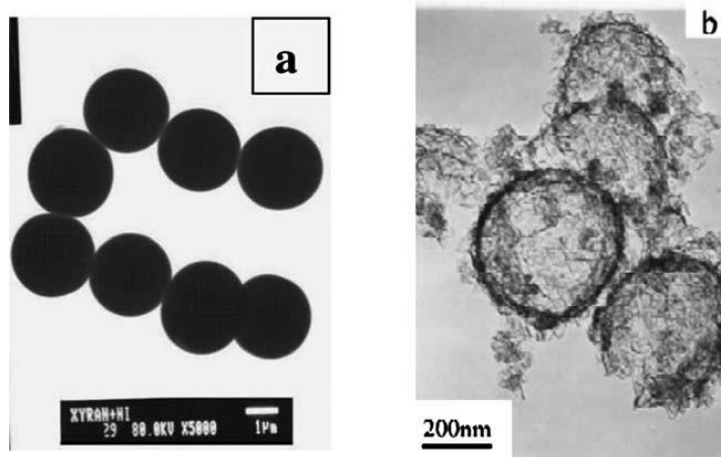


Figura 3.12. Análisis morfológico de nanoesferas de carbón (Pol et al, 2004; Liu et al, 2003).

La difracción de rayos X permite ver como las nanoesferas de carbón presentan un pico de difracción entre los 20° y los 26° , que corresponden al plano de grafito, también presentan un pico secundario en $43,8^\circ$ (JCPDS-ICDD, 2001), tal y como se muestra la Figura 3.13.

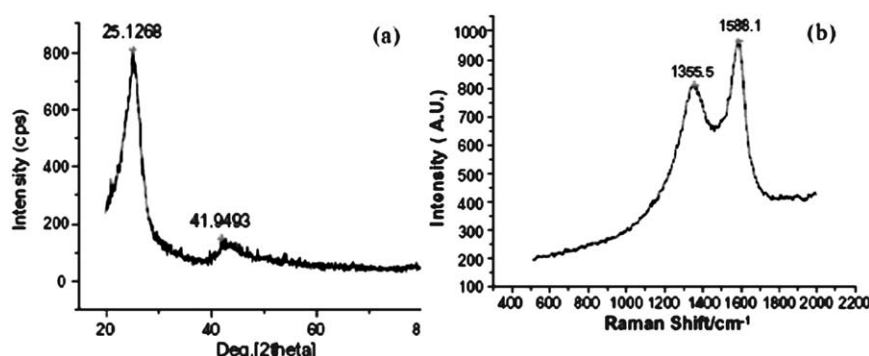


Figura 3.13. Espectroscopía de Rayos X (izquierda) y Raman (derecha) de las nanoesferas de carbón (Qian et al, 2004).

La Tabla 3.4, muestra diferentes valores asociados a las nanoesferas de carbón, observando también los valores de la espectroscopía Raman que proporciona información sobre el orden estructural de las nanoesferas, en las cuales presentan 2 picos principales en 1350 y 1580 cm^{-1} , obteniendo 2 tipos diferentes de bandas, la banda D y la banda G.

La banda D es atribuida a la presencia de defectos o desorden en la muestra o en sus bordes y al carbón desordenado. La banda G está relacionada con la vibración de los átomos de carbono con enlaces de tipo sp^2 , en una red hexagonal bidimensional.

Ref.	D_{002}/nm	D_{002}/nm^0	I_D/I_G	$\text{BET}/\text{m}^2/\text{g}$
25	0,352	-	-	16,4
27	0,38	-	-	-
42	-	-	-	16,49
48	0,3853-0,3911	0,3395	-	16
49	0,338-0,343	0,335	-	5-8
50	-	-	0,84	-
51	-	-	1,05	-
53	0,336-0,339	0,335	9,1-14,3	-
55	0,324	-	0,8	3,6
56	0,323	-	1,2	8
57	0,3382	0,3354	-	-
61	-	-	-	246
63	0,341	0,337	-	-
66	-	-	-	1330
67	-	-	-	1460
68	-	-	-	1600
69	-	-	-	8,6
70	0,356-0,360	0,336	-	-
71	-	-	0,86-0,88	450
72	-	-	1,13	145

Tabla 3.4. Análisis de rayos X asociado al grafito en las nanoesferas de carbón (Nieto-Márquez et al, 2011).

4. DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Los fármacos son compuestos que poseen una estructura química compleja, la gran mayoría suelen ser de tipo hidrofílico, pudiendo tener más de un grupo funcional ionizable.

Estos productos son consumidos en grandes cantidades, estimando que el consumo global por año ronde las 100000 toneladas (siendo unos 15g por persona al año) (Ternes y Joss, 2006; Kummerer, 2004).

Cuando llegan al medio ambiente, pueden llegar a ser distribuidos por diferentes vías como son: aire, suelo, agua. Dependiendo de las propiedades físico-químicas del producto en cuestión.

Estos productos están diseñados para tener una acción específica en humanos y animales, pero también pueden tener efectos secundarios, pudiendo afectar a animales una vez que llega al medio, pudiendo dañar sus tejidos y órganos (Fent et al, 2006).

Para la eliminación de los productos farmacéuticos se usará la técnica CWAQO (descrita anteriormente), utilizando distintos tipos de soportes, los cuales aportan anclaje a la catálisis heterogénea. Estos soportes pueden ser nanoesferas de carbón, carbones activados y nanotubos de carbón.

4.1. Eliminación del naproxeno usando nanoesferas de carbón

Serra-Pérez et al, 2020, muestran en su estudio los distintos parámetros a partir de los cuales se elimina mayor cantidad de este fármaco, mediante el uso de nanoesferas de carbón dopadas de rutenio.

La influencia de la temperatura en la degradación del naproxeno se muestra en la Figura 4.1a, para experimentos catalíticos (CWAO) y no catalíticos (WAO). Estos experimentos se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 110°C y 160°C, a una presión de 20 bar y usando 1 g/L de nanoesferas de carbón dopadas con rutenio. La concentración inicial de naproxeno era de 20 mg/L.

En el proceso WAO, el porcentaje máximo de degradación de naproxeno fue del 77%, a un tiempo de 180 min. Mientras que en el proceso CWAO a una temperatura de 130°C durante 90 min se eliminó el 98,5% de naproxeno. A una temperatura de 160°C durante 45 min se eliminó el 100% de naproxeno.

Como se muestra en la Figura 4.1b, la modificación de la presión en la reacción, no tuvo una influencia significativa sobre la degradación de naproxeno. Este hecho puede ser confirmado por la reacción inicial, ya que los valores variaron solamente de 0,08 a 0,09 mmol/min·g_{Ru} para 20 y 50 bar, de forma respectiva.

La influencia de la dosis del catalizador para la degradación de naproxeno se muestra en la Figura 4.1c, se emplearon diferentes cantidades de catalizador comprendida entre 0,5 g/L y 1,5 g/L.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.1c, el uso de una mayor cantidad de catalizador, aumentó la degradación de naproxeno, sin embargo, la dosis mínima de catalizador que eliminó el 98% de naproxeno, en un tiempo de 90 min, fue 0,75 g/L, para este valor, la velocidad de reacción inicial fue la mayor entre todas las dosis del catalizador probadas, siendo de 0,094 mol/min·g_{Ru}.

La influencia de la concentración inicial de naproxeno se produjo a través de la utilización de diferentes cantidades de este fármaco, comprendido en un rango de concentración inicial que llevaba desde los 5 mg/L a los 30 mg/L.

Tal y como se muestra en la Figura 4.1d, usando la concentración más alta de naproxeno, se puede observar que la curva de degradación se desplaza hacia la derecha, esto se debe a que al aumentar la concentración inicial de naproxeno su degradación es más lenta que la correspondiente a una menor concentración inicial de este fármaco. Esto está relacionado con la dosis del catalizador, la cual, es la misma para las cuatro dosis de fármaco probadas, siendo para la dosis más alta más difícil de eliminar por el catalizador, debido a que son más las moléculas del fármaco que tiene que eliminar por molécula de catalizador.

La molécula de naproxeno tiene un valor de pKa de 4,15, debido al grupo –OH en el ácido carboxílico de la molécula. La especie está en forma protonada por

debajo de $\text{pH} = 4,15$ y por encima de $\text{pH} = 4,15$ la especie está desprotonada (anión). Con el fin de estudiar el papel del pH de la disolución en el comportamiento de la degradación de naproxeno se realizaron experimentos a diferentes valores iniciales de pH (de 4,0 a 9,0).

Como se puede observar en la Figura 4.1e, para un pH de 4, la degradación del naproxeno fue mayor que para un pH de 9, esto se debe a la interacción existente entre la forma protonada de la molécula de naproxeno y los grupos funcionales existentes en la superficie del catalizador.

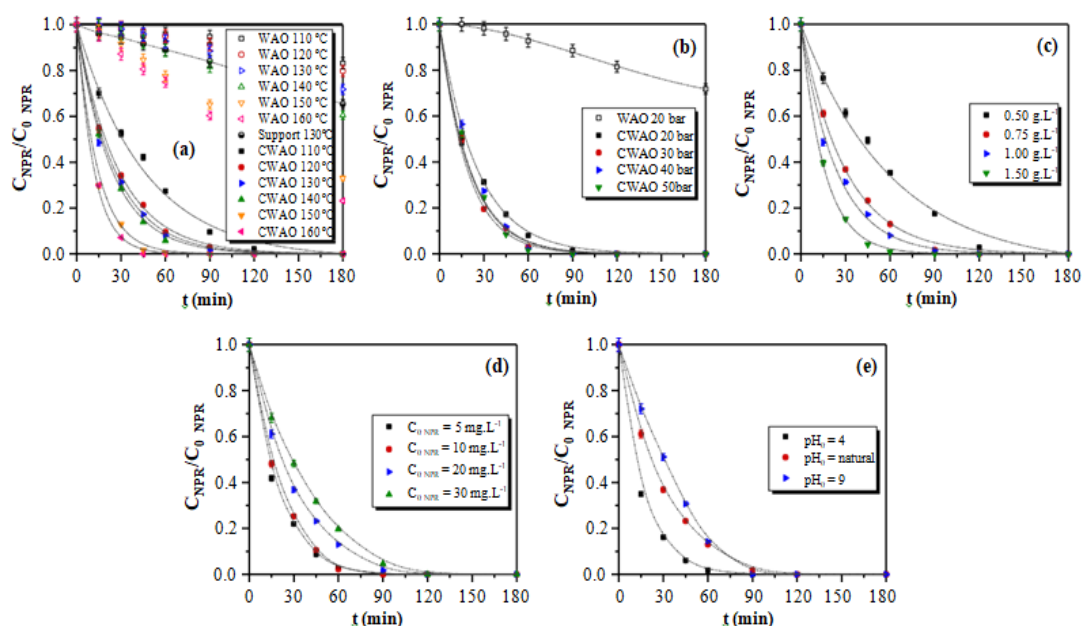


Figura 4.1. Degradación de naproxeno en función del tiempo, a) Influencia de la temperatura, b) Influencia de la presión, c) Influencia de la cantidad de catalizador, d) influencia de la cantidad de naproxeno, e) Influencia del pH (Serra-Pérez et al, 2020).

4.2. Eliminación de naproxeno, amoxicilina y fenacetina usando nanotubos de carbón

Benítez et al, 2011, muestran en su estudio la degradación de varios tipos de fármacos (amoxicilina, naproxeno y fenacetina) a partir de nanotubos de carbón de pared múltiple dopados con platino.

En este estudio se disolvieron varios fármacos en agua en agua ultrapura, siendo la concentración inicial de cada fármaco 100 mg/L.

La Tabla 4.1 muestra los diferentes experimentos que se realizaron, incluyendo los procesos WAO y CWAO. En esta Tabla se muestran los porcentajes de degradación de los fármacos variando los valores de dosis inicial de catalizador, presión de oxígeno y temperatura. En los experimentos 1 y 2 se usaba como catalizador carbones activados dopados con platino.

Si se observan los valores obtenidos tras 30 min de degradación, los porcentajes obtenidos con WAO, fueron menores que cualquier experimento realizado con CWAO.

Los carbones activados dopados con platino (Experimentos 1 y 2) fueron mejores catalizadores que los nanotubos de carbón (Experimentos 3 y 6), como se observa a partir de los valores de porcentaje de degradación. Esto es debido a que los carbones activados son mejores adsorbentes.

Exp	Catalizador	Dosis catalizador (g)	P (bar)	T (°C)	Cn ₃₀ (%)	Ca ₃₀ (%)	Cp ₃₀ (%)
WAO-1	-	-	20	120	5,2	55,7	1,5
CWAO-1	CA/Pt	0,005	20	120	26,2	60,4	17,6
CWAO-2	CA/Pt	0,010	20	120	56,1	71,3	38,3
CWAO-3	NTC/Pt	0,005	20	120	6,4	59,8	3,8
CWAO-4	NTC/Pt	0,010	20	120	7,5	66,1	7,3
CWAO-5	NTC/Pt	0,025	20	120	15,4	63,3	9,0
CWAO-6	NTC/Pt	0,050	20	120	54,4	72,1	17,9
CWAO-7	NTC/Pt	0,025	30	120	66,2	83,4	18,1
CWAO-8	NTC/Pt	0,025	40	120	86,2	91,6	19,2
CWAO-9	NTC/Pt	0,025	20	130	96,3	97,3	21,6
CWAO-10	NTC/Pt	0,025	20	140	96,7	98,3	24,0

Tabla 4.1. Eliminación de fármacos en agua ultra pura (Benítez et al, 2011).

La Figura 4.2, muestra la evolución de la concentración de naproxeno en función del tiempo de reacción para los experimentos nombrados anteriormente y se observa que, al aumentar la cantidad de catalizador, aumenta la eliminación del fármaco.

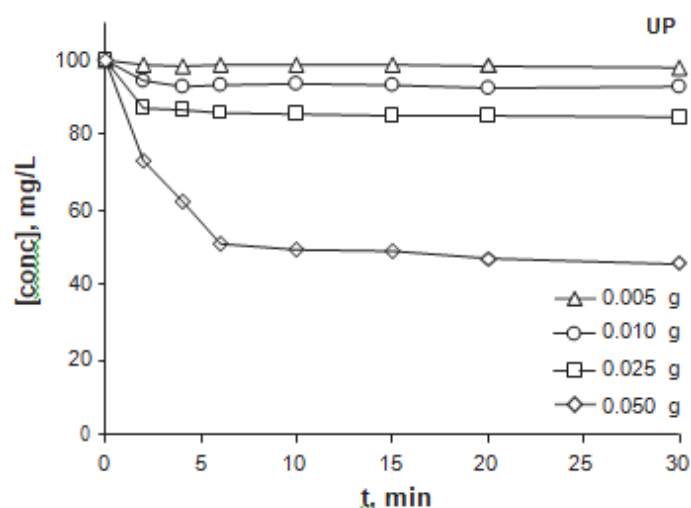


Figura 4.2. Eliminación de naproxeno durante el proceso CWAO, con cantidades diferentes de catalizador (Benítez et al, 2011).

Se estudió el efecto de la presión de oxígeno en la degradación de los fármacos: 20, 30 y 40 bares (corresponden a los experimentos con CWAO 5, 7

y 8). La eliminación de estos fármacos aumenta conforme sube la presión. A los 30 minutos de reacción se eliminó el 15,4% de naproxeno a una presión de 20 bares y a la presión de 40 bares se eliminó un 86,2% de este fármaco. Por lo tanto, si se aumenta la presión de oxígeno, aumenta la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, aumentando la capacidad de eliminar estos fármacos, debido a una mayor formación de especies oxidantes (Yang et al, 2010).

La temperatura es el parámetro que más afecta para eliminar los fármacos mediante WAO y CWAO. Esto se debe a que al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad del oxígeno en agua. Se estudió la degradación de los fármacos a 120, 130 y 140°C (corresponden a los experimentos CWAO 5, 9 y 10). Se observa que al incrementar la temperatura de 120°C a 130°C, aumentó la cantidad eliminada de naproxeno y amoxicilina, también aumentó la cantidad eliminada de fenacetina, pero no tanto como los otros dos fármacos. Al incrementar la temperatura de 130°C a 140°C, se eliminaban los compuestos orgánicos más pequeños.

4.3. Eliminación del paracetamol usando carbones activados

Quesada-Peñate et al, 2012, estudiaron la degradación de paracetamol mediante CWAO utilizando carbones activados como catalizador.

Para este estudio se utilizaron 3 carbones activados a partir de diferentes precursores: madera (L27), cáscara de coco (S23 y Casuarina (C1).

En la Figura 4.3 se muestran las isotermas de paracetamol en los tres carbones activados. El carbón L27 tiene una menor capacidad de adsorción a pesar de tener una mayor área superficial específica. Esto es debido a que su capacidad de adsorción se reduce cuando hay muchos grupos oxigenados de tipo ácido en su superficie (Quesada-Peñate, 2009; Coughlin y Ezra, 1968; Franz et al, 2000).

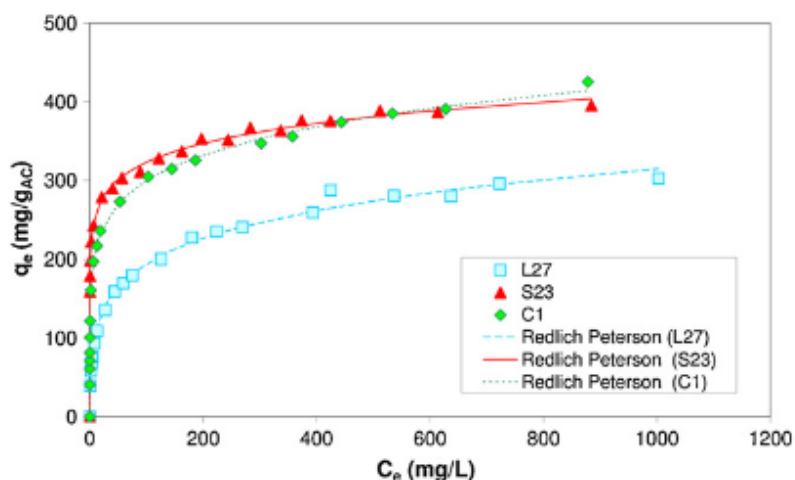


Figura 4.3. Isotermas de adsorción de los carbones activados a 25°C (Quesada-Peñate et al, 2012).

La Figura 4.4 muestra la variación de la concentración de paracetamol en función del tiempo con los diferentes carbones activados mediante los procesos de adsorción y oxidación.

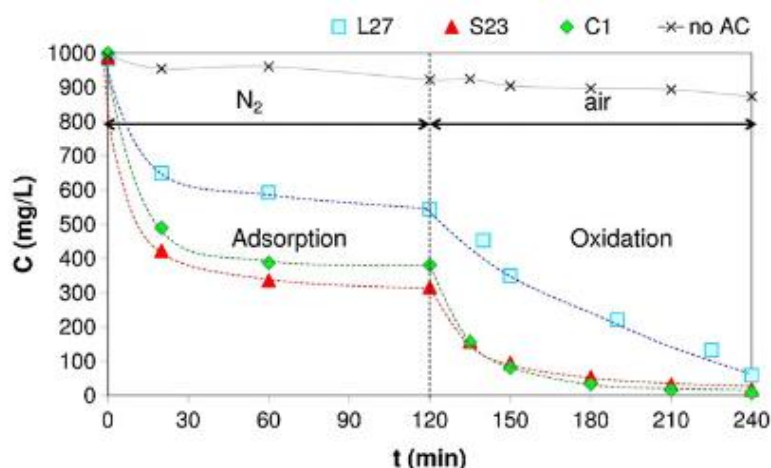


Figura 4.4. Adsorción y oxidación de paracetamol a 150°C (Quesada-Peñate et al, 2012).

El equilibrio de adsorción de paracetamol a una temperatura de 150°C se alcanzó aproximadamente a las 2 horas, cuando se adsorbieron 86,7 mg/g (L27), 134,5 mg/g (S23) y 126,1mg/g (C1). Los resultados obtenidos a esta temperatura concordaban con los resultados obtenidos a 25°C. Posteriormente se inició el proceso de oxidación, obteniendo la mejor tasa de oxidación el carbón activado C1, presentando una oxidación de 3 mg/min, mientras que la tasa de oxidación más baja fue la de L27 con 1,6 mg/min.

La Figura 4.5 muestra la estabilidad catalítica tras el reúso de los carbones activados. Se observa que los carbones S23 y C1 hubo una gran disminución de la conversión del paracetamol después de realizar 2 oxidaciones, pero siendo bastante constante en los 3 últimos ciclos. Sin embargo, con el carbón L27 la conversión del paracetamol fue bastante estable y solo se observó un ligero descenso en el último ciclo.

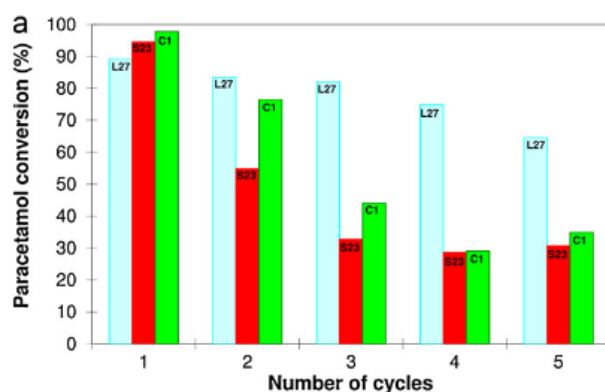


Figura 4.5. Evolución de la conversión del paracetamol (Quesada-Peñate et al, 2012).

La Figura 4.6 muestra la evolución de biodegradabilidad, en la cual se muestran los perfiles obtenidos para cada experimento. En la Figura 4.6 a) se muestra el consumo de oxígeno asociado al acetato de sodio, el cual no se modificó en comparación a la primera ejecución, la cual fue de 19 mg/L, indicando así que hasta valores de 50 mg/L el paracetamol no es tóxico. Con respecto a la Figura 4.6 b) se muestra que la biodegradabilidad por parte de CWAO, en la cual no se detecta ningún signo de toxicidad o de inhibición.

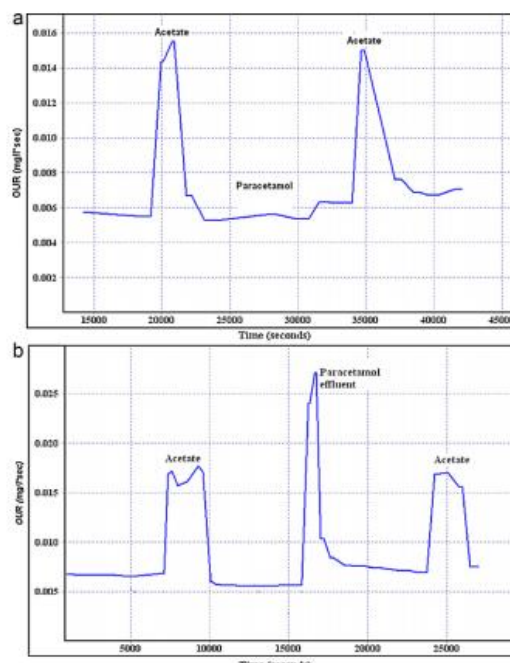


Figura 4.6. Perfiles obtenidos con: a) 50 mg/L de disolución de paracetamol antes de la oxidación, b) Efluente obtenido a partir de la oxidación catalítica con L27 del paracetamol (Quesada-Peñate et al, 2012).

5. CONCLUSIONES

Los procesos de oxidación húmeda catalítica pueden ser promovidos para el tratamiento de aguas mediante el uso de materiales de carbón. El potencial de los materiales de carbón puede ser mejorado considerablemente ajustando sus propiedades químicas y texturales, a partir de tratamientos posteriores químicos y térmicos. Una estructura porosa bien desarrollada con predominancia de mesoporos reduce la resistencia de transferencia de masa, la cual podría ser crítica en la aplicación de la fase líquida. La basicidad de la superficie, favorecida por la presencia de nitrógeno, favorece la activación superficial del oxígeno, originando especies reactivas de oxígeno altamente reactivas en los contaminantes de tipo orgánico. Sin embargo, es necesario seguir trabajando para descubrir las propiedades más apropiadas, los mejores sitios activos para la aplicación, estableciendo siempre que sea posible la correlación entre la actividad catalítica y la naturaleza o actividad de los sitios activos, para así, poder aclarar el mecanismo de reacción implicado. Futuras investigaciones también deberían de prestar atención a la estabilidad y a la regeneración del catalizador, proporcionando así, información más fiable para la ampliación del proceso.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed Hared, I., Dirion, J.L., Salvador, S., Lacroix, M., Rio, S., 2007. Pyrolysis of Wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (1e2), 101e105.
- Al-Rifai, J., Gabelish, C., Schafer, A., 2007. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69, 803-815.
- Amor, C., Marchão, L., Lucas, M.S., Peres, J.A. Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review, *Water* (2019), 11(2), 205.
- Aqel, A., El-Nour, K.M.M.A., Ammar, R.A.A., Al-Warthan, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.* 2012, 5, 1–23.
- Arena, F., Chio, Di R., Gumina, B., Spadaro, L., Trunfio, G., 2015. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. *Inorg. Chim. Acta.* 431, 101–109.
- Arena, F., Italiano, C., Raneri, A., Saja, C., 2010. Mechanistic and kinetic insights into wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogenous and heterogeneous transition-metal catalysts. *Appl. Catal., B* 99, 312–328.
- Aslam, M.M-A., Kuo, H-W., Den, W., Usman, M., Sultan, M., Ashraf, H. Functionalized Carbon Nanotubes (CNTs) for Water and Wastewater Treatment: Preparation to Application, *Sustainability* 2021, 13(10).
- Azmi, N.B., Bashir, M.J.K., Sethupathi, S., Aun, N.C., Lam, G.C., 2016b. Optimization of preparation conditions of sugarcane bagasse activated carbon via microwaveinduced KOH activation for stabilized landfill leachate remediation. *Environ. Earth Sci.* 75 (10), 902.
- Azmi, N.B., Bashir, M.J.K., Sethupathi, S., Wei, L.J., Aun, N.C., 2015. Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N - optimization of preparation conditions by RSM. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2), 1287e1294.
- Bandaru, P.R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 1239–1267.
- Banhart, F., Ajayan, P.M., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 261–263.
- Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., 2009. 2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresour. Technol.* 100 (17), 3941e3947.

- Bauer, R., Fallmann, H. 1997, The photo-Fenton oxidation a cheap and efficient waste water treatment method. *Res Chem Intermed* 23(4):341–354.
- Benitez, F.J., García, J., Acero, J.L., Real, F.J., Roldán, G. Non-catalytic and catalytic wet air oxidation of pharmaceuticals in ultra-pure and natural waters, *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89(5), 334-341.
- Bernardi, M., Cretenot, D., Deleris, S., Descorme, C., Chauzy, J., Besson, M., 2010. Performances of soluble metallic salts in the catalytic wet air oxidation of sewage sludge. *Catal. Today* 157, 420–424.
- Bethune, D.S., Kiang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 1993, 363, 605–607.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2006. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Res.* 40, 2885-2892.
- Caliman, F.A., Gavrilescu, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - a review, *Clean Soil Air Water* 37 (2009) 277–303.
- Cao, A.; Zhang, X.; Xu, C.; Wei, B.; Wu, D. Tandem structure of aligned carbon nanotubes on Au and its solar thermal absorption. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2002, 70, 481–486.
- Chai, S.P., Zein, S.H.S., Mohamed, A.R. The effect of reduction temperature on Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for carbon nanotubes formation. *Appl. Catal. A Gen.* 2007, 326, 173–179.
- Chong, C.T.; Tan, W.H.; Lee, S.L.; Chong, W.W.F.; Lam, S.S.; Valera-Medina, A. Morphology and growth of carbon nanotubes catalytically synthesised by premixed hydrocarbon-rich flames. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 197, 246–255.
- Chou, C. L., Verhoff, F. H. Process for power generation from wet air oxidation with application to coal gasification waste waters. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1981, 20: 12.
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2 (4) (1968) 291–297.
- Dehghani, M.H., Hassani, A.H., Karri, R.R., Younesi, B., Shayeghi, M., Salari, M., Zarei, A., Yousefi, M., Heidarinejad, Z. Process optimization and enhancement of pesticide adsorption by porous adsorbents by regression analysis and parametric modelling, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–15.
- Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *J. Hazard Mater.* 167 (1e3), 1e9.

- Droppa, R., Hammer, P., Carvalho, A.C., dos Santos, M., Alvarez, F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *J. Non-Cryst. Solids* 2002, 299–302, 874–879.
- Ebbesen, T.W., Hiura, H., Fujita, J., Ochiai, Y., Matsui, S., Tanigaki, K. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 209, 83–90.
- Egbuna, C., Amadi, C.N., Patrick-Iwuanyanwu, K.C., Ezzat, S.M., Awuchi, C.G., Ugonwa, P.O., Orisakwe, O.E. Emerging pollutants in Nigeria: asystematic review, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2021), 103638.
- Fent, K., Weston, A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122-159.
- Ferreira, F.V., Franceschi, W., Menezes, B.R.C., Biagioni, A.F., Coutinho, A.R., Cividanes, L.S. Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes. In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 1–45.
- Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon* 38 (13) (2000) 1807–1819.
- Fu, D., Zhang, F., Wang, L., Yang, F., Liang, X., 2015. Simultaneous removal of nitrobenzene and phenol by homogenous catalytic wet air oxidation. *Chin. J. Catal.* 36, 952–956.
- Fu, J., Kyazas, G.Z. Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades, *Chinese Journal of Catalysis*, (2014), 35 (1), 1-7.
- García, L., Leyva, J.C., Díaz, E., Ordoñez, S. A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: removal efficiencies, physicochemical analysis, and economic evaluation, *Sci. Total Environ.* (2021), 146554.
- Garg, A., Narayana, V.V.V.S.S., Chaudhary, P., Chand, S., 2004. Treatment of pulp and paper mill effluent. *J. Sci. Ind. Res.* 63, 667–671.
- Ghugre, S.P., Saroha, A.K., (2018). Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - application of mesoporous materials: a review. *J. Environ. Manag.* 211, 83–102.
- Glaze, W.H., Kwang, J.W., Chapin, D.H., (1987) Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci Eng* 9:335–352.
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Alder, A.C., Giger, W., Theiß, N., Löffler, D., Ternes, T.A., 2005. Extraction and determination of sulfonamides,

macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *J. Chromatogr. A* 1085, 179-189.

-Gómez, J., Petrovic, M., Fernández-Alba, A., Barceló, D., 2006. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *J. Chromatogr. A* 1114, 224-233.

-Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Tomanek, D., Colbert, D.T., Smalley, R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 10694–10697.

-Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 243, 49–54.

-Helveg, S., López-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J.K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature* 2004, 427, 426–429.

-Herrero-Latorre, C., Álvarez-Méndez, J., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Creciente, R.M., Characterization of carbón nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. *Anal. Chim. Acta* 2015, 853, 77–94.

-Hidayu, A.R., Mohamad, N.F., Matali, S., Sharifah, A. S. A. K. Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques, *Procedia Engineering*. 68 (2013), 379-384.

-Hidayu, A.R., Muda, N. Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture, *Procedia Engineering* 148 (2016), 106–113.

-Hutchison, J.L., Kiselev, N.A., Krinichnaya, E.P., Krestinin, A.V., Loutfy, R.O., Morawsky, A.P., Muradyan, V.E., Obraztsova, E.D., Sloan, J., Terekhov, S.V., et al. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon N. Y.* 2001, 39, 761–770.

-Ilyas, H., Masih, I., van Hullebusch, E.D. Pharmaceutical's removal by constructed wetlands: a critical evaluation and meta-analysis on performance, risk reduction, and role of physicochemical properties on removal mechanisms, *J. Water Health* 18 (2020) 253–291.

-Imasaka, K., Kanatake, Y., Ohshiro, Y., Suehiro, J., Hara, M. Production of carbon nanotubes and nanotubes using an intermittent arc discharge in water. *Thin Solid Films* 2006, 506–507, 250–254.

-Inagaki, M., Washiyama, M., Sakai, M. Production of carbon spherules and their graphitization. *Carbon*, 1988, 26, 169–172.

- Islam, M.A., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2017a. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 279e285.
- Jcpds-Icdd, Pcpdfwin, Version 2.2, June 2001.
- Jimeno, A., Goyanes, S., Eceiza, A., Kortaberria, G., Mondragon, I., Corcuera, M.A. Effects of Amine Molecular Structure on Carbon Nanotubes Functionalization. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009, 9, 6222 6227.
- Joshi, J.B., Shah, Y. T., Parulekar, S. J. Engineering aspects of the treatment of aqueous waste streams *Indian Chem Eng*, 1985, 37(2): 3.
- Journet, C., Bernier, P. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1998, 67, 1–9.
- Kang, Z.C., Wang, Z.L. Chemical activities of graphitic carbon spheres. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, 118, 215–222.
- Khan, N.A., Khan, S.U., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A., Changan, F. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging- pollutants- a critical review, *TrAC Trends Anal. Chem.* 122 (2020), 115744.
- Khanzada, N.K., Farid, M.U., Kharraz, J.A., Choi, J., Tang, C.Y., Nghiem, L.D., Jang, A., An, A.K. Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: a review, *J. Memb. Sci.* 598 (2020), 117672.
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* 104 (2007) 8897–8901.
- Kim, D.W., Kil, H.S., Nakabayashi, K., Yoon, S.H., Miyawaki, J., 2017. Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model. *Carbon* 114, 98e105.
- Kingston, C.T., Simard, B. Fabrication of Carbon Nanotubes. *Anal. Lett.* 2003, 36, 3119–3145.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, J.D., Jorgensen, G.J., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ Sci Technol* 40 (23), 7207-7215.
- Kummerer, K., 2004. Pharmaceuticals in the environment-Sources, fate, effects and risks.

-Lam, C., James, J.T., McCluskey, R., Arepalli, S., Hunter, R.L. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Crit. Rev. Toxicol.* 2006, 36, 189–217.

-Levec, J., Pintar, A., 2007. Catalytic wet-air oxidation processes: a review. *Catal. Today* 124, 172–184.

-Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Huang, J., Yang, J., Zhao, D., Jiang, Z. Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 569–573.

-Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Wang, G., Jiang, Z., Zhao, D. Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: the superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon*, 2007, 45, 1757–1763.

-Li, W., Yang, K.B., Peng, J.H., Zhang, L.B., Guo, S.H., Xia, H.Y., 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Ind. Crop. Prod.* 28 (2), 190–198.

-Li, Y., Chen, J., Xu, Q., He, L., Chen, Z. J. Controllable Route to Solid and Hollow Monodisperse Carbon Nanospheres. *Phys. Chem. C*, 2009, 113, 10085–10089.

-Lin, C., Ritter, J.A., Popov, B.N. Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol-gel derived carbon-ruthenium xerogels. *J Electrochem Soc* 1999; 146:3155–60.

-Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee B., Servos, M., Beland, M., Seto, P., 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 367, 544–558.

-Liu, J., Shao, M., Tang, Q., Chen, X., Liu Z., Qian, Y. A medial-reduction route to hollow carbon spheres. *Carbon*, 2003, 41, 1682–1685.

-Liu, W.W., Aziz, A., Chai, S.P., Mohamed, A.R., Tye, C.T. Preparation of iron oxide nanoparticles supported on magnesium oxide for producing high-quality single-walled carbon nanotubes. *New Carbon Mater.* 2011, 26, 255–261.

-Liu, Z.G., Zhang, F.S., Wu, J.Z., 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* 89 (2), 510–514.

-Lou, Z., Chen, Q., Gao, J., Zhang, Y. Preparation of carbon spheres consisting of amorphous carbon cores and graphene shells. *Carbon*, 2004, 42, 229–232.

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641.
- Maldonado-Hódar, F.J., Moreno-Castilla, C., Pérez-Cadenas, A.F. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl Catal B* 2004; 54:217–24.
- Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M., 1998. Catalytic abatement of water pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 309–326.
- Miller, J.M., Dunn, B. Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures. *Langmuir* 1999; 15: 799–806.
- Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J., Pérez-Cadenas, A.F. Physico-chemical surface properties of Fe, Co, Ni and Cu-doped monolithic organic aerogels. *Langmuir* 2003; 19:5650–5.
- Mulla, S.I., Hu, A., Sun, Q., Li, J., Suanon, F., Ashfaq, M., Yu, C.P. Biodegradation of sulfamethoxazole in bacteria from three different origins, *J. Environ. Manag.* 206 (2018) 93–102.
- Nagy, J.B., Bister, G., Fonseca, A., Méhn, D., Kónya, Z., Kiricsi, I., Horváth, Z.E., Biró, L.P. On the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, 4, 326–345.
- Nieto-Márquez, A., Romero, R., Romero, A., Valverde, J. L. Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications, *J. Mater. Chem.*, 2011,21, 1664-1672.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Jamshed, M., Chaudhry, I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A.A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature* 427 (2004) 2002–2005.
- Pajonk, G.M., Rao, A.V., Pinto, N., Ehrburger-Dolle, F., Bellido-Gil, M. Monolithic carbon aerogels for fuel cells electrodes. *Stud Surf Sci Catal* 1998; 118:167–74.
- Pathak, N., Tran, V.H., Merenda, A., Johir, M.A.H., Phuntsho, S., Shon, H. Removal of organic micro-pollutants by conventional membrane bioreactors and high-retention membrane bioreactors, *Appl. Sci.* 10 (2020).
- Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989; 24:3221–7.
- Pekala, R.W. US patent 4873218, 1989.

-Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., Hulsey, S.S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J Non-Cryst Solids* 1992; 145:90–8.

-Pekala, R.W., Farmer, J.C., Alviso, C.T., Tran, T.D., Mayer, S.T., Miller, J.M., et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non-Cryst Solids* 1998; 225:74–80.

-Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., Wang, Z., 2008. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Sci. Total Environ.* 397, 158-166.

-Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., Rodriguez-Pinzón, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: a review of the current literature, *J. Environ. Manag.* 237 (2019) 408–423.

-Pol, V.G., Motiei, M., Gedanken, A., Calderon-Moreno, J.M., Yoshimura, M. Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation. *Carbon*, 2004, 42, 111–116.

-Pol, V.G., Pol, S.V., Calderon-Moreno, J. M., Gedanken, A. High yield one-step synthesis of carbon spheres produced by dissociating individual hydrocarbons at their autogenic pressure at low temperatures. *Carbon*, 2006, 44, 3285–3292.

-Pradt, L.A. Developments in Wet Air Oxidation. *Chem Eng Progr*, 1972, 68(12): 72.

-Prasad, J., Materi, G.E. In: *Proceedings of the 7th National Conference of Hazardous Wastes and Hazardous Materials*. Silver Spring, 1990. 372.

-Qian, H.S., Han, F. M., Zhang, B., Guo, Y.C., Yue, J., Peng, B. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size. *Carbon*, B.X., 2004, 42, 761–766.

-Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U., Wilhelm, A.M., Delmas, H. Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons, *Chem. Eng. J.* 152 (1) (2009) 183–188.

-Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U.J., Wilhelm, A.M., Delmas, H. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials* 221–222 (2012) 131–138.

-Rao, C. N. R., Seshadri, R., Govindaraj, A., Sem, R. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures. *Mater. Sci. Eng., R*, 1995, 15, 209–262.

-Richardson, S.D., Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking, *Water Encycl. Environ. Heal* (2011) 110–136.

- Richardson, S.D., Ternes, T.A. Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 90 (2018) 398–428.
- Sang, K., Jaeweon, C., In, K., Brett, V., Shane, S., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41, 1013-1021.
- Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2007. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ. Int.* 33, 596-601.
- Saquing, C.D., Cheng, T.T., Aindow, M., Erkey, C. Preparation of platinum/carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method. *J Phys Chem B* 2004; 108:7716–22.
- Sawant, S.Y., Somani, R.S., Newalkar, B.L., Choudary, N.V., Bajaj, H.C. *Mater. Lett.*, 2009, 63, 2339–2342.
- Selvaraju, G., Abu Bakar, N.K., 2017. Production of a new industrially viable greenactivated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *J. Clean. Prod.* 141, 989e999.
- Serra-Pérez, E., Álvarez-Torrellas, S., Águeda, V.I., Larriba, M., Ovejero, G., García, J. Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts, *Separation and Purification Technology* 259 (2021) 118084.
- Shi, Z., Lian, Y., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Zhou, L., Yue, K.T., Zhang, S. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method¹¹This work was supported by the National Natural Science Foundation of China, No. 29671030. *Carbon N. Y.* 1999, 37, 1449–1453.
- Skodras, G., Diamantopoulou, I., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Sakellariopoulos, G. P. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires, *Fuel Processing Technology.* 88 (2007), 749-758.
- Spongberg, A., Witter, J., 2008. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Sci. Total Environ.* 397, 148-157.
- Sun, X., Li, Y. Hollow carbonaceous capsules from glucose solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 291, 7–12.
- Sushma, Kumari, M., Soroha, A.K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review, *J Environ Manage*, 2018, 228, 169-188.

- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clément, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.* 393, 84-95.
- Täschner, C., Pácal, F., Leonhardt, A., Spatenka, P., Bartsch, K., Graff, A., Kaltofen, R. Synthesis of aligned carbon nanotubes by DC plasma-enhanced hot filament CVD. *Surf. Coat. Technol.* 2003, 174–175, 81–87.
- Ternes, T.A., Joss, A., 2006. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management., IWA Publishing.
- Thomas, K., Dye, C., Schlabach, M. Langford, K., 2007. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *J. Environ. Monit.* 9, 1410-1418.
- Velegraki, T., Noulia, E., Katsoni, A., Yentekakis, I.V., Mantzavinos, D., 2011. Wet oxidation of benzoic acid catalyzed by cupric ions: key parameters affecting induction period and conversion. *Appl. Catal. B Environ.* 101, 479–485.
- Vinciguerra, V., Buonocore, F., Panzera, G., Occhipinti, L. Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2003, 14, 655.
- Wang, Z.L., Kang, K.C. Graphitic structure and surface chemical activity of nanosize carbon spheres. *Carbon*, 1997, 35, 419–426.
- Wang, Z.L., Kang, K.C. Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17725– 17731.
- Washiyama, M., Sakai, M., Inagaki, M. Formation of carbon spherules by pressure carbonization—relation to molecular structure of precursor. *Carbon*, 1988, 26, 303–307.
- Wilhelmi, A.R., Knopp, P.V. Wet air oxidation-an alternative to incineration *Chem Eng Progr*, 1979, 75(8): 46.
- Xu, L., Zhang, W., Yang, Q., Ding, Y., Yu, W., Qian, Y. A novel route to hollow and solid carbon spheres. *Carbon*, 2005, 43, 1090–1092.
- Xu, Z.X., Lin, J.D., Roy, V.A.L., Ou, Y. Liao, D.W. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres using Kaolin supported catalyst. *Mater. Sci. Eng., B*, 2005, 123, 102–106.
- Yadav, B.R., Garg, A., 2014. Catalytic wet oxidation of ferulic acid (a lignin model compound) in the presence of non-noble metal based catalysts at mild conditions. *Chem. Eng. J.* 252, 185–193.

- Yang, S., Liu, Z., Huang, X., Zhang, B., 2010. Wet air oxidation of epoxy acrylate monomer industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 178, 786–791.
- Zhu, S., Su, C.H., Lehoczy, S.L., Muntele, I., Ila, D. Carbon nanotube growth on carbon fibers. *Diam. Relat. Mater.* 2003, 12, 1825–1828.
- Zhu, W.Z., Miser, D.E., Chan, W.G., Hajaligol, M.R. Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit. *Mater. Chem. Phys.* 2003, 82, 638–647.