

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Funcionalización de hidrochars con solventes eutécticos
profundos para la adsorción selectiva de contaminantes**

Diana Paula Flores Burbano

INGENIERA QUÍMICA

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniera Química

Quito, 16 de mayo de 2024

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Funcionalización de hidrochars con solventes eutécticos profundos para la
adsorción selectiva de contaminantes**

Diana Paula Flores Burbano

Nombre del profesor, Título académico

Sebastián Ponce, Dr.-Ing

Nombre del profesor, Título académico

Herman Murillo, PhD

Quito, 16 de mayo de 2024

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Diana Paula Flores Burbano

Código: 00212676

Cédula de identidad: 1723606529

Lugar y fecha: Quito, 16 de mayo de 2024

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

Este estudio busca desarrollar un método de funcionalización de hidrochar a partir del cuesco de palma mediante la utilización de solventes eutécticos profundos que permitan mejorar la capacidad de adsorción selectiva de contaminantes. Se analizó el efecto que tiene realizar dos tratamientos: carbonización hidrotermal y funcionalización con solventes eutécticos profundos y cómo el orden en que se realiza el tratamiento puede afectar la porosidad y efectividad del material adsorbente. Se caracterizó la superficie del material mediante análisis SEM, EDS, FTIR, BET, Y XRD que permitieron entender el efecto que cada tratamiento tiene sobre la biomasa de cuesco de palma. Posteriormente se realizaron experimentos de adsorción de contaminantes con 3 compuestos: azul de metileno, naranja de metilo, y diclofenaco. Se determinó que el azul de metileno fue adsorbido de mejor manera por la biomasa que fue tratada únicamente con el solvente eutéctico profundo, mientras que el naranja de metilo y el diclofenaco mostraron un mayor porcentaje de adsorción por el material que experimentó el proceso de carbonización hidrotermal seguido del tratamiento con solventes eutécticos profundos. De esta manera se pudo evidenciar que es posible realizar tratamientos que favorezcan ciertos contaminantes frente a otros y de esta manera lograr la adsorción selectiva que potencia el desarrollo de métodos de tratamiento de aguas residuales.

Palabras clave: solventes eutécticos profundos, hidrochar, cuesco de palma, adsorción, azul de metileno, naranja de metilo, diclofenaco

ABSTRACT

This study aims to develop a method for functionalizing hydrochar derived from palm kernel shell using deep eutectic solvents (DES) to improve its selective contaminant adsorption capacity. The effect on the porosity and effectiveness of the adsorbent material of two treatments, hydrothermal carbonization (HTC) and deep eutectic solvent functionalization, were investigated alongside the effect the order in which they are applied had. The surface of the material was characterized using SEM, EDS, FTIR, BET, and XRD analyses to understand the effect of each treatment on the palm kernel shell biomass. Subsequently, adsorption experiments were conducted with three contaminants: methylene blue, methyl orange, and diclofenac. It was determined that methylene blue was better adsorbed by the biomass treated solely with deep eutectic solvents, while methyl orange and diclofenac showed a higher adsorption percentage for the material that underwent the hydrothermal carbonization process followed by deep eutectic solvent treatment. This demonstrates the feasibility of tailoring treatments to favor specific contaminants and achieve selective adsorption, which has the potential to enhance wastewater treatment methods.

Key words: deep eutectic solvents, hydrochar, palm kernel, adsorption, methylene blue, methyl orange, diclofenac

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	11
Materiales y metodología.....	16
1.1. Material utilizado	16
1.2. Síntesis del hidrochar	16
1.3. Síntesis del Solvente Eutéctico Profundo (DES) y tratamiento del material.....	16
1.4. Experimentos de adsorción de contaminantes	17
1.5. Caracterización del material	19
Resultados y discusiones.....	20
1.6. Caracterización del material	20
1.6.1. SEM (Microscopía de barrido de electrones)	20
1.6.2. EDS (Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva)	20
1.6.3. BET (Análisis de Brunauer-Emmett-Teller).....	22
1.6.4. XRD (Difracción de rayos X).....	24
1.6.5. FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier).....	25
1.7. Adsorción de contaminantes del agua.....	27
1.7.1. Azul de metileno	27
1.7.2. Naranja de Metilo	28
1.7.3. Diclofenaco	29
Conclusiones	32
Referencias bibliográficas.....	34
Anexo A: Gráficas EDS de los materiales estudiados	41

Anexo B: Gráficas XRD de los materiales estudiados	44
Anexo C: Curva de calibración del azul de metileno	47
Anexo D: Cinética de adsorción del azul de metileno	48
Anexo E: Curva de calibración del naranja de metilo	49
Anexo F: Cinética de adsorción del naranja de metilo	50
Anexo G: Curva de calibración del diclofenaco	51
Anexo H: Cinética de adsorción del diclofenaco.....	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nomenclatura utilizada de acuerdo a los materiales estudiados	17
Tabla 2. Composición elemental de la superficie de los materiales estudiados.....	22
Tabla 3. Área superficial de los materiales estudiados.....	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrografías electrónicas de barrido (a) CP, (b) CP+DES, (c) HCP, (d) DES+HCP, (e) HCP+DES.....	21
Figura 2. Gráfica XRD de los materiales estudiados.....	24
Figura 3. Gráfica FTIR de los materiales estudiados.....	26
Figura 4. Porcentaje de adsorción de azul de metileno de los materiales estudiados.....	27
Figura 5. Porcentaje de adsorción de naranja de metilo de los materiales estudiados.....	29
Figura 6. Porcentaje de adsorción de diclofenaco de los materiales estudiados.....	30

INTRODUCCIÓN

El continuo desarrollo que ha ocurrido en los años recientes enfrenta a la humanidad con una serie de desafíos relacionados con preservar el medio ambiente y asegurar el bienestar de la sociedad. Uno de estos retos es la gestión de todo tipo de residuos, desde plásticos, y textiles hasta residuos orgánicos. Entre las principales formas de gestionar estos residuos se encuentran los vertederos y la incineración de los desechos. Estos métodos pueden causar emisión de gases de efecto invernadero y contaminación a fuentes de agua y suelos [1]. Es por esta razón que se ha evaluado varias alternativas para revalorizar los residuos que se producen diariamente.

Uno de los tipos de residuos que requieren ser revalorizados es la biomasa. Esta se refiere a cualquier material biodegradable o residuo que puede provenir de industrias como la agricultura, la silvicultura, pesca, etc. Además engloba también aquellos subproductos de su procesamiento como cenizas y residuos del tratamiento de aguas como lodos de sedimentación[2]. El cuesco de palma forma parte de los residuos orgánicos provenientes de la industria del cultivo de oleaginosas e industriales que en el año 2020 formó parte del 1.22% del PIB total[3]. La palma africana constituye un cultivo de más de 152 mil hectáreas en Ecuador [3] y se utiliza para la elaboración del aceite de palma, una industria que produce alrededor de 79 millones de toneladas anuales en todo el mundo[4]. Solo el 10% de la fruta de palma participa en el proceso de elaboración del aceite y el resto (cuesco y racimos) es desechado [5]. El cuesco es la cáscara dura que protege a la fruta de palma y este se utiliza principalmente como compostaje en carreteras o en combustión con otros restos orgánicos y combustibles fósiles [6], es por esta razón que se han evaluado varios métodos para aprovechar este material tales como la producción de biochar e hidrochar.

El hidrochar es un material carbonoso que se produce mediante el proceso de carbonización hidrotermal. Este proceso utiliza presiones y temperaturas moderadas en un contenedor cerrado

para acelerar la formación de carbón, el cual deshidrata el material orgánico e incrementa su contenido de carbono[7]. El biochar, otro material carbonoso, se origina de la misma materia orgánica pero esta es sometida a un proceso termoquímico conocido como pirólisis, en el que se utilizan temperaturas de hasta 700°C en atmósferas en presencia o ausencia de oxígeno [8]. En este sentido, la producción de hidrochar requiere menores temperaturas y consumo energético que la de biochar, lo que lo vuelve una alternativa amigable con el medio ambiente [8], [9]. Uno de los principales precursores para el hidrochar es la biomasa lignocelulósica que no requiere ser secada antes de la carbonización hidrotermal [10]. La biomasa lignocelulósica se refiere a cualquier material proveniente de las plantas que está compuesto de lignina, celulosa, hemicelulosa y pectina[11]. El hueso forma parte de este grupo, lo cual lo vuelve una buena alternativa para ser convertido en hidrochar.

Son amplias las aplicaciones que se puede dar al hidrochar para contribuir a la remediación ambiental. Entre estas destacan la remediación de los suelos mediante su uso como fertilizante, su uso como fuente de energía para la combustión, la captura de CO₂ y carbono en general. Adicionalmente, se ha estudiado la posibilidad de utilizar el hidrochar en los procesos de remediación de agua como adsorbente de contaminantes como colorantes y medicamentos debido a su naturaleza porosa [7].

La contaminación del agua es un problema de gran importancia debido al rol que este recurso tiene en el desarrollo de la vida en el planeta. Es por esta razón que se han estudiado varias alternativas para disminuir o eliminar la cantidad de agentes externos y perjudiciales que se pueden encontrar en las fuentes de agua. Los contaminantes dependen de la fuente del agua residual, pero pueden incluir, pesticidas, compuestos orgánicos, metales pesados, contaminantes biológicos, etc. [12] En años recientes se ha dado un incremento en el nivel de micro contaminantes en el agua, en especial productos farmacéuticos. Solo el 30% de los

medicamentos consumidos son absorbidos por el cuerpo y restos de estos productos terminan en ríos, lagos y océanos [13]. La acumulación de contaminantes como antiinflamatorios puede alterar las funciones bioquímicas de los peces y causar efectos adversos en las personas [13], [14].

Métodos tradicionales de tratamiento de agua como precipitación, separación de membrana, entre otros, son muy costosos. La adsorción en partículas en suspensión es una alternativa efectiva y económica en comparación [15]. El hidrochar de cuesco de palma muestra una buena estabilidad y presencia de grupos oxigenados que permiten su uso como material adsorbente en aplicaciones de remediación del agua [9]. Este material es atractivo por su sostenibilidad y bajo consumo energético, no obstante, por si solo presenta una menor capacidad de adsorción que el biochar [8]. Esto se debe a que posee una menor área superficial y porosidad que limitan además sus aplicaciones como catalizador [12]. Por esta razón es beneficioso alterar sus características físicas y químicas. Se han estudiado tratamientos ácidos, básicos, procesos de oxidación, altas temperaturas y componente orgánicos. Una de las alternativas es la modificación química que se enfoca en alterar sus características lipofílicas, hidrofóbicas, porosidad, y grupos funcionales[9]. El hidrochar de cuesco de palma se suele activar químicamente mediante KOH[14]. Esta alternativa es efectiva pero presenta peligros al trabajar con una base fuerte que requiere de precauciones de seguridad y equipo de protección personal para quien la maneja. Otra opción que se ha estudiado es la activación con nitrógeno gaseoso a altas temperaturas[16]; sin embargo, requiere un gasto energético similar al de la producción de biochar. El tratamiento con solventes eutécticos profundos (DES) permite reemplazar las altas temperaturas o el uso de químicos tóxicos durante la activación del hidrochar.

Los DES se conocen como fluidos compuestos por la combinación de una sal de amonio cuaternario y un donador de hidrógenos o una sal metálica. Esta unión causa una distribución

de la carga que permite obtener un punto de fusión menor que el de los componentes individuales [17]. El término eutéctico se refiere a la composición molar de una mezcla que ocasiona la temperatura de fusión más baja [17]. Los DES tienen propiedades que les permiten actuar como catalizadores en procesos de electrocatálisis, preparación de nanoestructuras, reacciones de fosforilación, y alteración de la forma de partículas entre otras [18]. El DES de Cloruro de colina (ChCl) y Etilenglicol es preferido para aplicaciones con hidrochar debido a su capacidad para eliminar la lignina presente en la biomasa, y fraccionar además la hemicelulosa [19], [20]. En la literatura se han estudiado las aplicaciones de los DES para modificar la superficie y porosidad de hidrochar proveniente de varios tipos de residuos orgánicos. Se utilizó DES en el proceso de síntesis de hidrochar para modificar la superficie del hidrochar a base de residuos de jardinería [21], y además se realizó un pretratamiento con DES en el hidrochar de Pino que permitió aumentar su porosidad y funcionalización [22]. El tratamiento con estos solventes permitió, además, mejorar la capacidad de capturar CO₂ del hidrochar de cuesco de palma no solo al aumentar su porosidad, sino también por funcionalizar su superficie [23]. La modificación del hidrochar con DES puede aumentar los sitios de reacción y mantener una buena regeneración para mejorar su desempeño en aplicaciones como el tratamiento de aguas[22].

Se han logrado grandes avances en el estudio de la funcionalización de hidrochar con DES; sin embargo, es necesario profundizar en el efecto que estos tienen específicamente en biomásas con alto porcentaje de lignina como el cuesco de palma. Adicionalmente, existe limitada información sobre el impacto que puede tener el orden en el que se aplica el tratamiento con DES. Por esta razón, el objetivo del presente estudio es desarrollar un método para la funcionalización de hidrochar de cuesco de palma con solventes eutécticos profundos para la adsorción selectiva de contaminantes. Para esto es necesario sintetizar hidrochar a partir de la

carbonización hidrotermal del cuesco de palma, desarrollar métodos de tratamiento químico mediante solventes eutécticos profundos, y finalmente, estudiar la capacidad de adsorción del hidrochar con varios tratamientos en diferentes contaminantes. De esta manera, revalorizar residuos de la industria de palma africana en aplicaciones relacionadas con la sostenibilidad.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

1.1. Material utilizado

La materia prima utilizada en el trabajo es el cuesco de palma que se obtuvo de un mercado local en el sector de Nayón. Para la síntesis del solvente eutéctico profundo se utilizó Etilenglicol (99%) de Thermo Scientific y Cloruro de colina extra puro (98%) de Loba Chemie. Los experimentos de adsorción de contaminantes se realizaron con Azul de metileno para análisis (La Casa de los Químicos), Naranja de metilo (Loba Chemie PVT) y Diclofenaco comercial (Medigener).

1.2. Síntesis del hidrochar

El hidrochar de cuesco se produjo mediante el método de la carbonización hidrotermal según [24], [25]. Inicialmente, se trituró el cuesco en un molino pulverizador y se tamizó para obtener partículas con un diámetro máximo de 0.1mm. La biomasa tamizada fue después secada en un horno a 105°C por al menos 12 horas para retirar su humedad. El material seco fue combinado con agua destilada en una proporción 1:20 para la reacción de carbonización en el reactor de alta presión TGYF-B-500ML. Este fue calentado hasta los 250°C con agitación constante de 1000rpm. Una vez alcanzada la temperatura objetivo, esta se mantuvo por una hora y el reactor fue posteriormente enfriado a temperatura ambiente por alrededor de 3 horas. Posteriormente, se filtró el hidrochar obtenido y se secó en el horno a 105°C por al menos 12 horas. Una vez seco se almacenó para su uso futuro.

1.3. Síntesis del Solvente Eutéctico Profundo (DES) y tratamiento del material

El solvente eutéctico profundo se realizó mediante la combinación de etilenglicol y cloruro de colina en una proporción 2:1[20] . Ambos reactivos fueron agitados por 4 horas a una

temperatura de 80°C. Después del tiempo de reacción el DES se puede utilizar para el tratamiento de distintos materiales.

Este solvente es combinado con el material adsorbente para realizar el tratamiento. Se realizaron 2 tipos de tratamiento: tratamiento del cuesco de palma crudo y tratamiento del hidrochar de cuesco de palma. En ambos casos, se combinó el material y el solvente eutéctico en una proporción 1:5 y se mantiene en agitación a 110°C por 12 horas [26]. Posteriormente, este es filtrado y lavado abundantemente con agua. Finalmente, es secado en un horno a 105°C por 24 horas. De esta manera se obtuvo 4 tipos de materiales: cuesco únicamente con el tratamiento con DES, hidrochar de cuesco, hidrochar que fue posteriormente tratado con DES, y cuesco tratado con DES que luego fue carbonizado. Se hará referencia a los materiales estudiados de acuerdo a la nomenclatura de la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada de acuerdo a los materiales estudiados

Tipo de material	Nomenclatura
Cuesco de palma natural	CP
Cuesco de palma tratado con DES	CP+DES
Hidrochar de cuesco de palma	HCP
Hidrochar de cuesco de palma pretratado con DES	DES+HCP
Hidrochar de cuesco de palma post-tratado con DES	HCP + DES

1.4. Experimentos de adsorción de contaminantes

Los experimentos de adsorción se realizaron con 3 contaminantes diferentes: azul de metileno, naranja de metilo y diclofenaco. Se utilizó una concentración inicial de 50 ppms para el azul de metileno y el naranja de metilo, y de 100 ppms para el diclofenaco. Se realiza la reacción

con una concentración de 1g/L de material adsorbente por un hora bajo constante agitación. Se obtiene muestras mediante una jeringa y un filtro cada 1 min por los primeros 5 minutos de reacción y después cada 5 minutos hasta completar 30 minutos para los colorantes. En el caso del diclofenaco se toman muestras hasta completar 1 hora de reacción. Se analiza la absorbancia de los contaminantes de cada muestra en el espectrómetro Uv/Visible (Cecil CE2041) , a 668nm para el azul de metileno, 464nm para el naranja de metilo y 276nm para el diclofenaco [16], [21]. Se determinó la concentración mediante una curva de calibración para cada tipo de contaminante y la ley de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (2.1)$$

Donde:

$A = \text{Absorbancia}$

$\varepsilon = \text{coeficiente de absortividad molar} \left(\frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right)$

$C = \text{concentración (M) o} \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)$

$l = \text{longitud de trayectoria (cm)}$

Una vez determinada la concentración final de los contaminantes se utilizó la siguiente ecuación para calcular el porcentaje de remoción:

$$\text{Remocion (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.2)$$

Donde:

$C_o = \text{Concentración inicial (ppms)}$

C_e = Concentración de equilibrio (ppms)

1.5. Caracterización del material

La morfología del material se determinó mediante un Microscopio electrónico de barrido (SEM) Tescan Mira 3 junto con un cañón de emisión de campo Schottky que permite obtener una mayor resolución. En la cámara del SEM se realizó además, un análisis elemental por medio de la Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) con un detector Bruker X-Flash 6|30. El área superficial y el tamaño de los poros se determinó mediante un análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) con micrométricas AutoChem II. Se utilizó un espectrómetro Cary 630 de Agilent Technologies para el análisis FTIR en un rango de número de onda desde 600 a 4000 cm^{-1} . Adicionalmente, la estructura cristalina se determinó mediante una difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro Empyrean de PANalytical. La configuración utilizada es de 0 a 2θ con un tubo de rayos x de Cu que opera entre 40kV y 40mV.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

1.6. Caracterización del material

1.6.1. SEM (Microscopía de barrido de electrones)

La microscopía electrónica de barrido de electrones permite estudiar la morfología superficial de los materiales adsorbentes, debido a las señales generadas cuando los electrones chocan con la superficie[27]. En la figura 1 se observa las imágenes SEM de los materiales estudiados. Es posible evidenciar la diferencia en la porosidad que proporciona cada uno de los tratamientos. El cuesco que no ha experimentado ningún tratamiento muestra una superficie mayoritariamente lisa (figura 1(a)), a diferencia del resto de materiales que han sido tratados y presentan una mayor porosidad visible en las micrografías. Estudios previos han determinado que el uso del solvente eutéctico profundo modifica la composición de la biomasa, disminuyendo su contenido en lignina y en menor proporción su contenido de hemicelulosa[28]. La figura 1(b) presenta una superficie más porosa y parcialmente fraccionada a diferencia del cuesco sin tratamiento. De manera similar, se muestra que el proceso de carbonización hidrotérmica altera la morfología del material, creando una superficie más porosa que en el caso del tratamiento único con el DES [29]. Es posible observar la formación de poros definidos y el rompimiento de la capa superficial del material en la figura 1(c). La figura 1(d) se puede apreciar una superficie porosa; sin embargo, presenta poros menos definidos que la figura 1(c). Por otro lado, la figura 1(e) presenta poros profundos y ligeramente recubiertos de una capa clara que se puede deber al tratamiento del DES.

1.6.2. EDS (Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva)

El análisis de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva se realizó en la misma cámara del SEM y permite obtener la composición elemental de la superficie [29]. Se puede observar

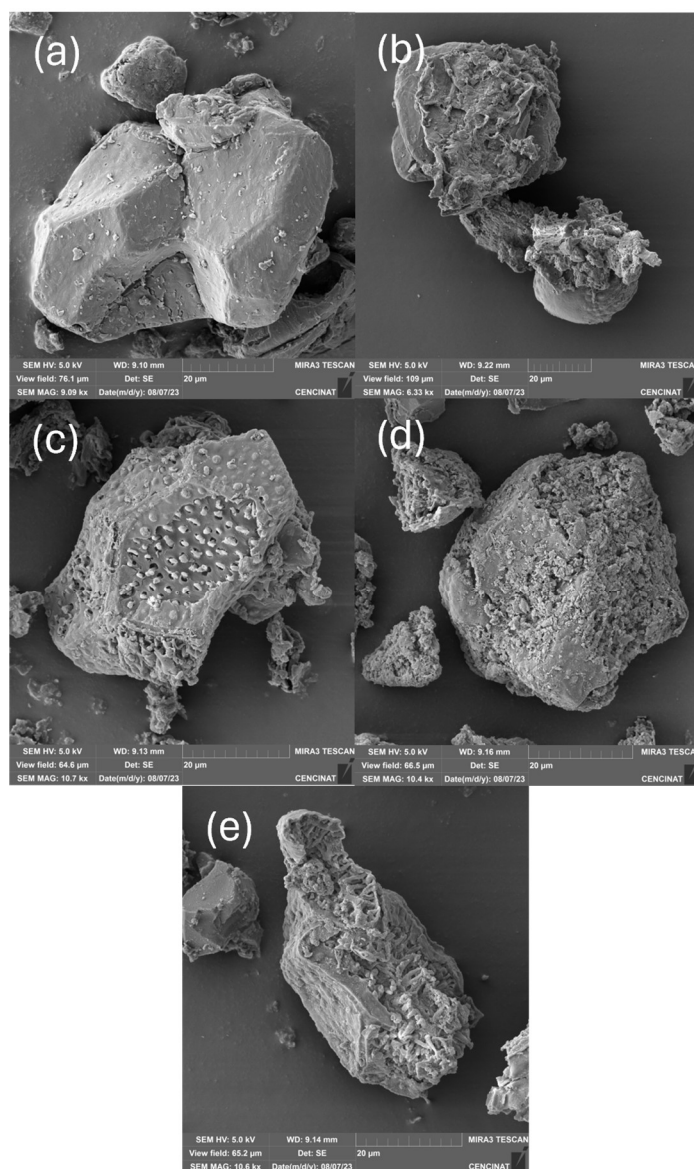


Figura 1. Micrografías electrónicas de barrido (a) CP, (b) CP+DES, (c) HCP, (d) DES+HCP, (e) HCP+DES.

en la Tabla 1 que el material se compone principalmente de Carbono y Oxígeno. El proceso de carbonización logra incrementar el porcentaje de Carbono, y tanto la carbonización hidrotérmal como el tratamiento con DES permite descomponer la materia y exhibe el Silicio presente en el material. En estudios previos se ha determinado que el incremento en el porcentaje del silicio indica el nivel de degradación del material y es beneficioso por formar estructuras semi

crystalinas y porosas [30]. De esta manera, es posible determinar que la carbonización hidrotermal seguida por el tratamiento con DES permite obtener el mayor porcentaje de Silicio que indica una mayor degradación.

Tabla 2. Composición elemental de la superficie de los materiales estudiados.

Material adsorbente	Composición Porcentual (%)				
	C	O	Al	Si	Cl
CP	69.54	30.46	-	-	-
CP + DES	68.48	29.95	0.57	1.94	1.07
HCP	76.76	23.00	-	2.63	-
DES + HCP	76.27	23.65	-	0.85	-
HCP + DES	70.17	25.71	-	26.07	0.77

Al comparar, el material que fue pretratado con DES y el material post-tratado con DES, se puede apreciar una clara diferencia en el porcentaje de Silicio presente. Este porcentaje es menor que el de los tratamientos por separado, y puede indicar como el realizar un pretratamiento con el DES es contraproducente, inhibiendo las propiedades tanto del DES como de la carbonización hidrotermal. Adicionalmente, la Tabla 1 muestra un porcentaje de Cloro proveniente del Cloruro de colina utilizado en el DES solo para el material post-tratado y el material que fue únicamente tratado con el solvente. El procedimiento de carbonización afecta la funcionalización superficial inicialmente lograda con el solvente eutéctico.

1.6.3. BET (Análisis de Brunauer-Emmett-Teller)

El análisis BET permite obtener datos sobre el área superficial del material que se relacionan con la porosidad y la capacidad de adsorción [31]. La tabla 2 muestra los valores obtenidos de área superficial en m^2/g , y se puede observar que el material que presenta una mayor área

superficial es el hydrochar del cuesco con un valor de 39.04 m²/g. Este incremento en el área superficial está relacionado con la porosidad del material[32] como se pudo apreciar en las imágenes SEM de la figura 1. Sin embargo, es interesante que los materiales tratados con DES exhiben una menor área superficial a comparación de la carbonización hidrotermal. Estudios pasados muestran un aumento de la porosidad del material al ser tratado con un solvente eutéctico profundo [33],[21]. No obstante, el tipo de biomasa utilizada juega un rol importante en el comportamiento que tendrá con el solvente eutéctico profundo. La disminución en el área

Tabla 3. Área superficial de los materiales estudiados.

Material	Área Superficial (m²/g)
CP	0.58
CP + DES	0.8
HCP	39.04
DES + HCP	28.77
HCP + DES	5.11

superficial, puede darse debido al taponamiento de los poros del material o la formación de una capa del solvente eutéctico profundo[34]. Es así como se puede apreciar que en el material que primero fue carbonizado, disminuye su área superficial en un 86%, desde 39.04 m²/g hasta 5.11 m²/g al ser tratado con DES. De manera similar, se puede observar que al realizar un primer tratamiento con DES, disminuye la capacidad de la carbonización hidrotermal para crear un material más poroso. Estos resultados concuerdan con los observados previamente en los resultados de SEM y EDS. Es importante recalcar, que a pesar de que el tratamiento con DES por sí solo no es tan efectivo como la carbonización hidrotermal, sí incrementa el área superficial del cuesco natural en un 38%.

1.6.4. XRD (Difracción de rayos X)

Los resultados de la difracción de rayos X permiten obtener una medición de la estructura cristalina de materiales carbonosos [35]. En esta caso, la figura 2 permite observar una clara diferencia entre los picos del HTC y el HTC post-tratado a comparación del cuesco, el cuesco tratado con DES y el cuesco pre-tratado con DES y luego carbonizado. El pico observado alrededor de 22.5° se puede atribuir a la difracción de la celulosa [36]. De esta manera, se puede observar que el material que fue únicamente carbonizado, y aquel que fue primero carbonizado y luego post-tratado presentan un mayor nivel de degradación, ya que el pico de la celulosa disminuye considerablemente. Se puede observar, por la presencia pronunciada del pico que el pre-tratamiento con DES afecta la carbonización completa del material[36] y no permite una

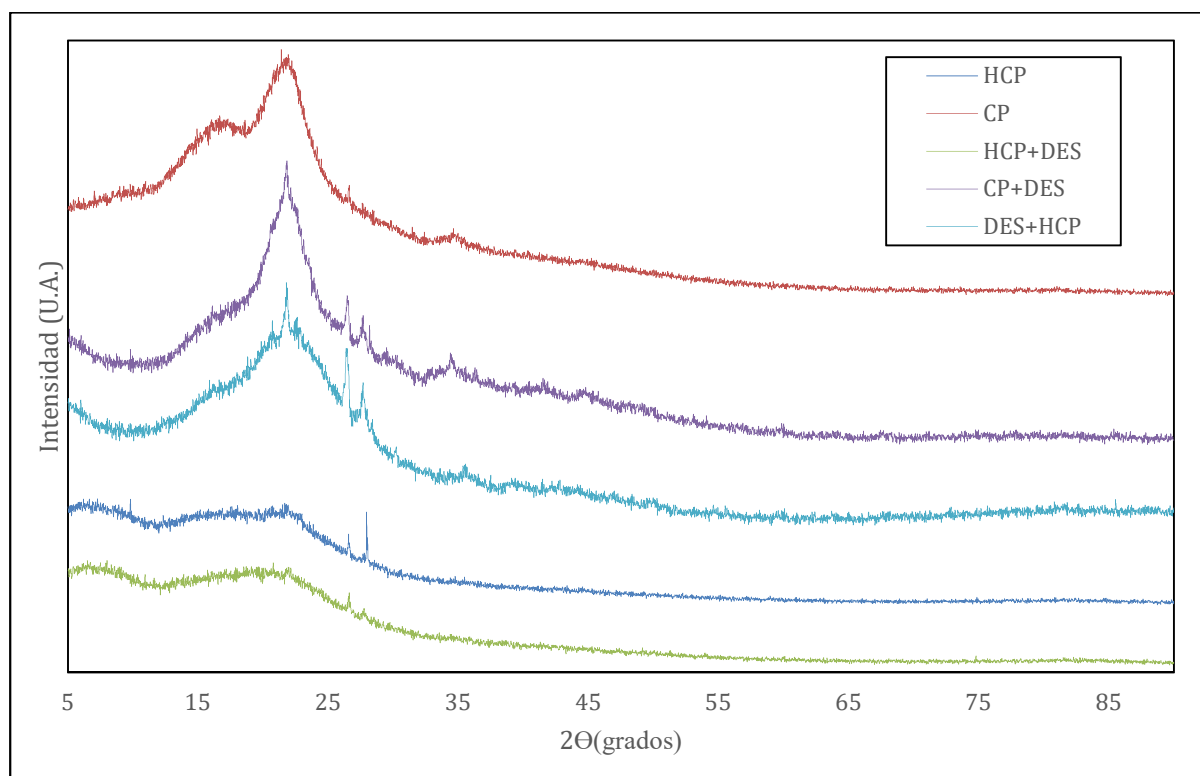


Figura 2. Gráfica XRD de los materiales estudiados.

degradación efectiva. Adicionalmente, se puede apreciar un incremento en la intensidad del pico en 22.5° tanto del cuesco tratado con DES como del cuesco pretratado con DES y luego carbonizado. Esta variación se puede atribuir a la estructura del solvente eutéctico profundo que aporta cristalinidad. El tratamiento con DES es conocido por tener un efecto en las estructuras amorfas como la hemicelulosa y la lignina del material [37]. Al comparar la curva del cuesco natural (CP) con el cuesco que fue tratado con DES (CP+DES) es posible apreciar la disminución del pico presente alrededor de los 17° . Por otro lado, la figura 2 muestra la similitud en las curvas del hidrochar de cuesco y el hidrochar que fue post-tratado con DES, lo cual indica que el proceso de carbonización ha logrado una degradación completa del material y el tratamiento con DES después de este proceso no aporta significativamente a la cristalinidad. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de los análisis anteriores, el tratamiento con DES después de la carbonización hidrotermal ha demostrado incrementar la degradación del material. Por lo que es posible concluir que las estructuras restantes que son degradadas no son necesariamente cristalinas.

1.6.5. FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)

El análisis FTIR permite obtener información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie del material [38]. Se puede observar un pico ancho alrededor de los 3330 cm^{-1} , que puede ser vinculado a los grupos -OH y -NH[39]. Se aprecia un ligero pico alrededor de 2900 cm^{-1} relacionado con los enlaces C-H de compuestos alifáticos [40]. Los enlaces C=C de carbonos aromáticos se pueden representar en picos alrededor de 1600 cm^{-1} [30]. Es interesante analizar además el pico que se forma cerca de 1030 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O que se puede presentar en compuestos como ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres, éteres y fenoles [30]. En 1240 cm^{-1} , se encuentra el pico correspondiente a los enlaces C-N que se puede

encontrar en las aminas presentes en el cloruro de colina [41]. La presencia de grupos funcionales hidroxilos, carboxilos y amidas, pueden contribuir a una mayor capacidad de adsorción del material [39].

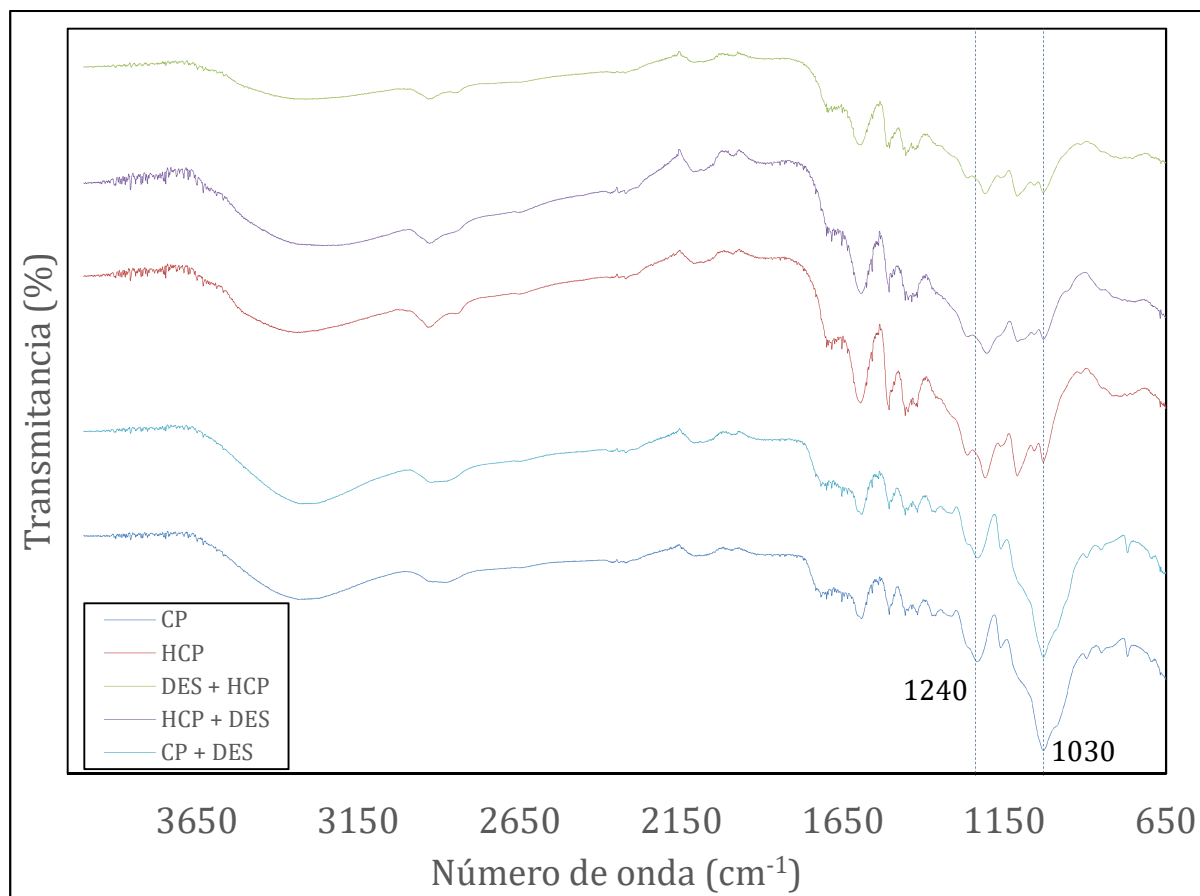


Figura 3. Gráfica FTIR de los materiales estudiados.

En la figura 3 es posible observar que los tratamientos que resultan en una mayor descomposición del material presentan picos más pronunciados. La carbonización hidrotérmal exhibe un pico ancho en la región de los grupos -OH, al igual que el material post-tratado con DES, que incrementa ligeramente su intensidad debido a la presencia del etilenglicol en el solvente. De igual manera, hay una clara diferencia en la presencia de carbonos aromáticos

C=C que se forman en la descomposición de la materia orgánica. Se puede observar además, el efecto contraproducente que tiene el pre-tratamiento con DES antes de la carbonización hidrotermal, puesto que gran parte de los picos disminuyen su intensidad. El pico en 1240cm^{-1} que corresponde a los enlaces C-N presenta un desplazamiento hacia 1210cm^{-1} en aquellos materiales que fueron carbonizados, lo cual puede indicar el cambio en los sustituyentes que trae consigo este proceso. Igualmente, se puede observar una clara diferencia en la disminución del pico en 1030cm^{-1} al carbonizar el material debido al proceso de hidrólisis de ésteres y éteres[42].

1.7. Adsorción de contaminantes del agua

1.7.1. Azul de metileno

Se realizaron los experimentos de adsorción del material con azul de metileno. Y se obtuvo los porcentajes de adsorción que se muestran en la figura 4. Adicionalmente los anexos C y D

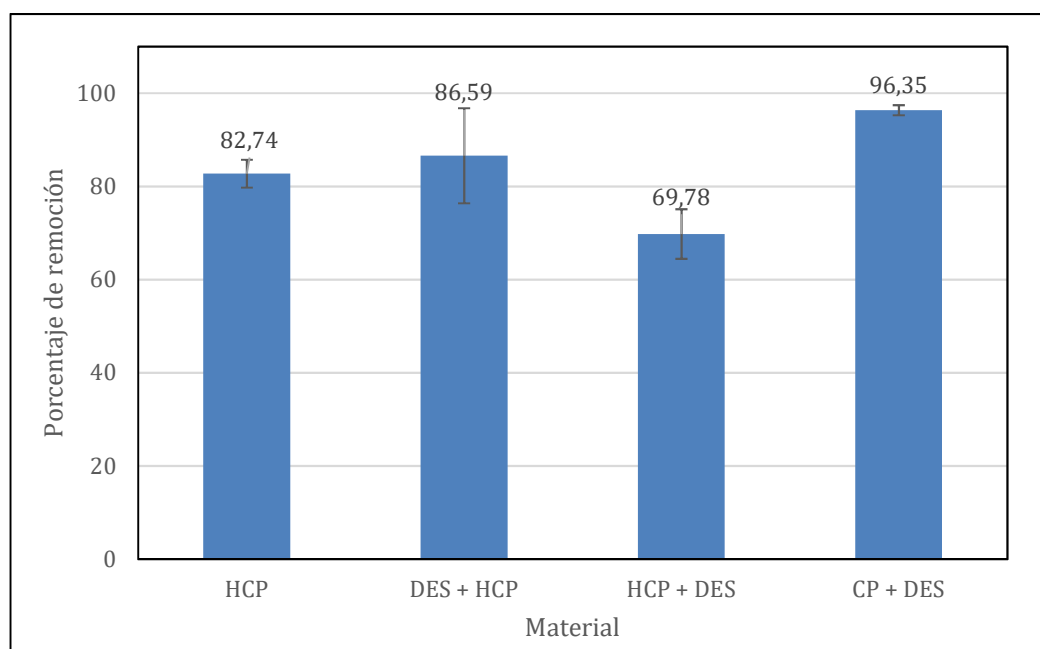


Figura 4. Porcentaje de adsorción de azul de metileno de los materiales estudiados.

proporcionan información adicional sobre la curva de adsorción del material y la curva de calibración utilizada. Se puede observar en la figura 4, que el material que presenta el mejor porcentaje de adsorción es el cuesco tratado únicamente con DES. Y al contrario, aquel material que exhibió los peores resultados fue el hidrochar de cuesco que posteriormente fue tratado con DES. Esto se da debido a que el azul de metileno se adsorbe de mejor manera en los meso y macroporos de los materiales por ser una molécula de mayor tamaño [13]. Se puede concluir que el proceso de carbonización hidrotermal y en mayor cantidad aún el proceso de tratamiento con DES crea estructuras microporosas que no benefician la adsorción de este contaminante. De tal manera que, el proceso único de tratamiento con DES es efectivo para crear estructuras meso y macroporosas que favorecen la adsorción de este contaminante. De manera similar, el material que presenta el segundo porcentaje más alto de adsorción es el DES + HCP. En base a los análisis de caracterización del material se pudo concluir que este presenta un menor grado de degradación debido a que el tratamiento con DES inicial inhibe el proceso de HTC. Este material por tanto, puede presentar más estructuras macroporosas que favorecen la adsorción del azul de metileno.

1.7.2. Naranja de Metilo

El siguiente experimento de adsorción se realizó con naranja de metilo, un colorante aniónico que se presenta en una solución acuosa[43]. Los anexos E y F, presentan información detallada sobre la curva de calibración utilizada y la cinética de adsorción. Es posible observar en la figura 5 que el material que presentó una mayor capacidad de adsorción del contaminante fue el HCP+DES con 53.55%. Esto demuestra que para la adsorción de este contaminante, el tratamiento con DES incrementó la capacidad de adsorción en un 1187% a comparación del

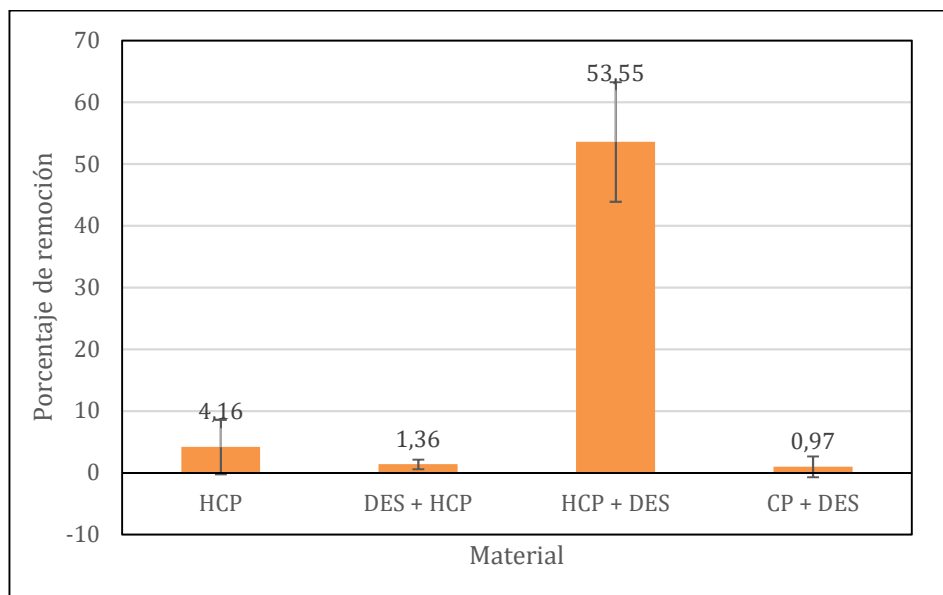


Figura 5. Porcentaje de adsorción de naranja de metilo de los materiales estudiados.

porcentaje de adsorción de 4.16% del HCP. Esta diferencia en la adsorción se debe a las interacciones electrostáticas que se forman en la superficie del material. La carga negativa del naranja de metilo se ve atraída por las carga positivas que se forman en la superficie del material al ser funcionalizado con el DES [44]. Se puede observar además que el material DES+HCP exhibe una baja capacidad de adsorción, por lo que se puede concluir que la carbonización hidrotérmal es contraproducente y disminuye la cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie de este material. Asimismo, el material que es únicamente tratado con DES no logra adsorber el contaminante. En este caso el solvente eutéctico por si solo no genera una superficie cargada lo suficientemente fuerte para interactuar con el naranja de metilo.

1.7.3. Diclofenaco

El tercer experimento de adsorción se realizó con Diclofenaco. Este compuesto mantiene una carga ligeramente negativa en un pH mayor a 4.15 [34], por lo que se mantiene en su forma aniónica al igual que el naranja de metilo. Los anexos G y H presentan información relevante

sobre la curva de calibración utilizada y la cinética de la reacción. Es posible observar en la figura 6, que al igual que en el naranja de metilo, el HCP+DES es el material que presenta el

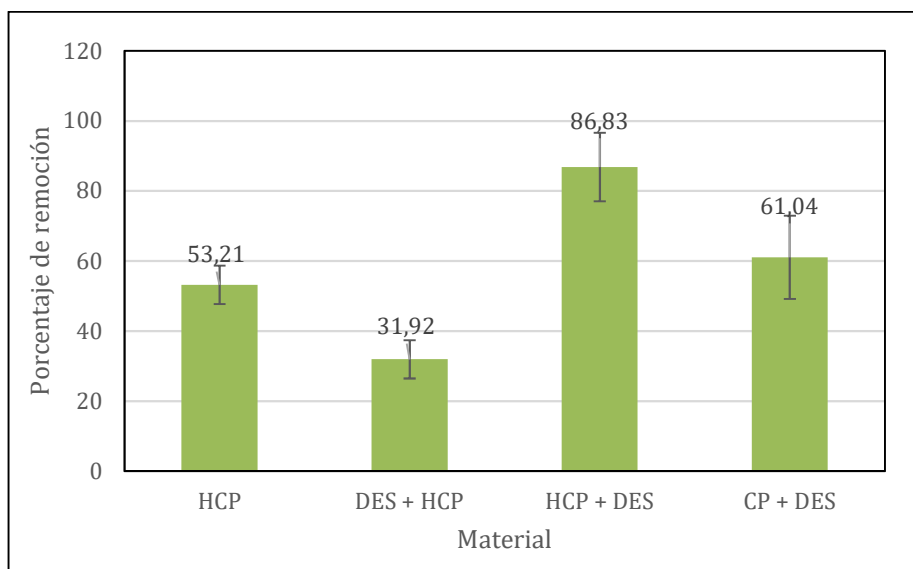


Figura 6. Porcentaje de adsorción de diclofenaco de los materiales estudiados.

mayor porcentaje de adsorción con un valor de 86.83%. Asimismo, el material con la menor capacidad de adsorción es el DES+HCP con un porcentaje de 31.92%. Es posible determinar que en este caso todos los materiales tuvieron una mejor interacción con el diclofenaco a comparación del naranja de metilo. En este caso la adsorción se realiza además por interacciones π - π que se forman por los enlaces de hidrógeno debido a los ácidos carboxílicos y grupos amino presentes en el diclofenaco[34]. Sin embargo, la presencia de sitios activos en la superficie agiliza el proceso de adsorción del diclofenaco[45], y estos se pueden observar en los materiales tratados con DES, en específico el HCP+DES y CP+DES que presentan una gran capacidad de adsorción. De la misma manera una estructura porosa ayuda en el proceso de difusión dentro del material[45], en este sentido el procedimiento de carbonización hidrotérmal aporta gran porosidad a los materiales estudiados. Esto favorece el proceso de

adsorción, pero las interacciones formadas por la presencia del DES son preferidas por el diclofenaco.

De tal manera que se puede evidenciar que en el primer caso, el azul de metileno presenta una mejor respuesta a los adsorbentes con poros más grandes y las estructuras micro y mesoporosas que proporciona el proceso de hidrochar se muestran contraproducentes. Por otro lado, al estudiar la adsorción del naranja de metilo y el diclofenaco se determinó que tanto la carbonización hidrotermal como el tratamiento con DES contribuyen a un mayor porcentaje de absorción del contaminante si se los realiza en el orden correcto. Realizar primero el tratamiento con DES y luego el proceso de carbonización hidrotermal puede ser contraproducente, y es por esta razón que el tratamiento con DES se recomienda al final del proceso de carbonización.

CONCLUSIONES

Se estudiaron dos métodos de tratamiento para la biomasa de cuesco de palma y cómo estos se pueden combinar para maximizar la capacidad de un material para adsorber contaminantes. Se determinó que la carbonización hidrotermal del cuesco de palma genera una estructura porosa al degradar el material y por otro lado, que el tratamiento con solventes eutécticos profundos también afecta la superficie del material degradándolo ligeramente y aportando con grupos funcionales en su superficie.

Al realizar experimentos de adsorción con diferentes tipos de contaminantes se pudo concluir que la estructura y composición del compuesto determina su interacción con el material adsorbente. En este sentido, ciertos contaminantes serán adsorbidos de mejor manera por unos materiales y esos mismos materiales pueden no ser tan efectivos al enfrentarse a moléculas con diferente carga o tamaño. Primeramente, se analizó la adsorción del azul de metileno. Este colorante demostró afinidad por el CP+DES, un material con poros más grandes, pero menor área superficial, y un menor nivel de degradación. En este caso, no fue necesario realizar un tratamiento de carbonización hidrotermal para obtener los mejores resultados, y solamente el tratamiento con DES permite obtener una buena capacidad de adsorción.

El segundo experimento de adsorción se realizó con el naranja de metilo, un colorante aniónico que presentó afinidad de adsorción por el HCP+DES. Un material claramente funcionalizado en su superficie, que presenta la estructura microporosa que aporta el proceso inicial de carbonización hidrotermal. En este caso, las interacciones electrostáticas fueron las que favorecieron la adsorción del contaminante, y el tratamiento con DES presenta una mejora considerable en comparación a realizar únicamente el proceso de carbonización hidrotermal.

En tercera instancia se estudió el porcentaje de adsorción del diclofenaco, un contaminante en su forma aniónica al igual que el naranja de metilo. Se determinó en este caso que las interacciones π - π complementan además las electrostáticas que se observan en el naranja de metilo. En este caso, el material con el mejor porcentaje de adsorción fue el HCP+DES igualmente.

De esta manera es posible determinar que compuestos con características similares serán adsorbidos en mayor porcentaje por el mismo tipo de material tal y como se puede observar en el caso del naranja de metilo y el diclofenaco. Por otro lado, el azul de metileno muestra mejores resultados con materiales que no exhiben un alto grado de degradación como el CP+DES. Es así que se puede utilizar estas características para lograr una adsorción selectiva de contaminantes y tener un mayor control sobre procesos de purificación y filtrado. De esta manera contribuir al desarrollo de la industria de tratamiento de aguas.

Finalmente, se logró determinar el tipo de tratamiento más efectivo para mejorar la adsorción de contaminantes específicos al utilizar la biomasa proveniente del cuesco de palma. En un futuro se espera seguir estudiando las interacciones que se forman entre los distintos materiales con más contaminantes similares. Adicionalmente, se recomienda evaluar la capacidad de adsorción del material cuando este se enfrenta a conjuntos de contaminantes que pueden conformar compuestos y cambiar así su carga y estructura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. S. Bolan *et al.*, “Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas”, *Bioresour Technol*, vol. 135, pp. 578–587, may 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.08.135.
- [2] A. Rostocki, K. Ławińska, R. Modrzewski, G. Siegień, R. Hejft, y A. Obraniak, “Methods for Treatment of Animal and Plant-Based Biomass Waste”, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 30, núm. 4, pp. 32–42, jul. 2022, doi: 10.2478/ftce-2022-0031.
- [3] Subgerencia de Análisis de Productos y Servicios, “Ficha Sectorial Palma Africana”, Quito, dic. 2022.
- [4] S. Camacho, D. Castrejón, O. Pineda, y D. Silva, “Impactos de la Palma Africana en Ecuador”, Ciudad de México, jul. 2022.
- [5] R. F. Abdullah, U. Rashid, M. L. Ibrahim, B. Hazmi, F. A. Alharthi, y I. A. Nehdi, “Bifunctional nano-catalyst produced from palm kernel shell via hydrothermal-assisted carbonization for biodiesel production from waste cooking oil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, p. 110638, mar. 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2020.110638.
- [6] S. A. Acevedo Corredor, L. Giraldo Gutiérrez, y J. C. Moreno Piraján, “Materiales carbonosos preparados a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂. Caracterización elemental, próxima y morfológica”, *Revista Colombiana de Química*, vol. 50, núm. 2, pp. 30–39, ago. 2021, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v50n2.95020.
- [7] M. N. Mahmood Al-Nuaimy, N. Azizi, Y. Nural, y E. Yabalak, “Recent advances in environmental and agricultural applications of hydrochars: A review”, *Environ Res*, vol. 250, p. 117923, jun. 2024, doi: 10.1016/j.envres.2023.117923.

- [8] D. M. Juela, “Promising adsorptive materials derived from agricultural and industrial wastes for antibiotic removal: A comprehensive review”, *Sep Purif Technol*, vol. 284, p. 120286, feb. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.120286.
- [9] A. L. K. Chee *et al.*, “Syngas-Enriched hydrogen production via catalytic gasification of water hyacinth using renewable palm kernel shell hydrochar”, *Fuel*, vol. 362, p. 130811, abr. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130811.
- [10] C. Goel, S. Mohan, P. Dinesha, y M. A. Rosen, “CO₂ adsorption by KOH-activated hydrochar derived from banana peel waste”, *Chemical Papers*, feb. 2024, doi: 10.1007/s11696-024-03355-z.
- [11] D. A. Goda, H. M. Shakam, M. E. Metwally, H. A. Abdelrasoul, y M. M. Yacout, “Enhancement of cellulolytic enzyme production from intrageneric protoplast fusion of *Aspergillus* species and evaluating the hydrolysate scavenging activity”, *Microb Cell Fact*, vol. 23, núm. 1, pp. 1–12, dic. 2024, doi: 10.1186/S12934-024-02343-Y/FIGURES/6.
- [12] M. Z. Yameen, S. R. Naqvi, D. Juchelková, y M. N. A. Khan, “Harnessing the power of functionalized biochar: progress, challenges, and future perspectives in energy, water treatment, and environmental sustainability”, *Biochar*, vol. 6, núm. 1, p. 25, mar. 2024, doi: 10.1007/s42773-024-00316-3.
- [13] I. Budiman, D. Hermawan, F. Febrianto, G. Pari, y Subyakto, “Char properties and pollutant adsorption capability of oil palm shell using hydrothermal process”, *Biomass Convers Biorefin*, vol. 9, núm. 4, pp. 681–688, dic. 2019, doi: 10.1007/S13399-019-00394-5/TABLES/5.
- [14] E. Stefanelli, S. Vitolo, N. Di Fidio, y M. Puccini, “Tailoring the porosity of chemically activated carbons derived from the HTC treatment of sewage sludge for the removal of

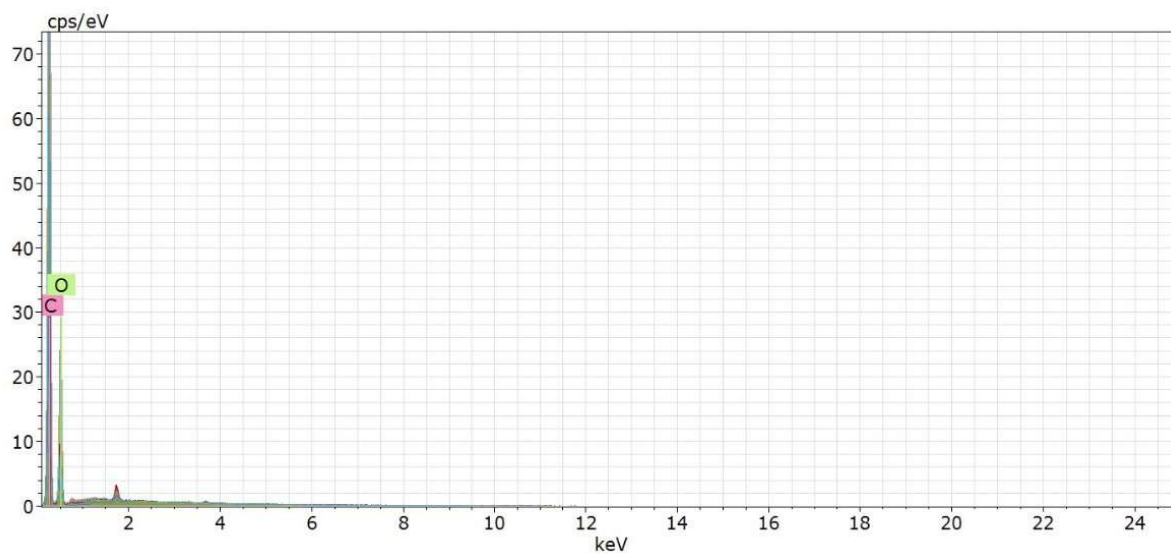
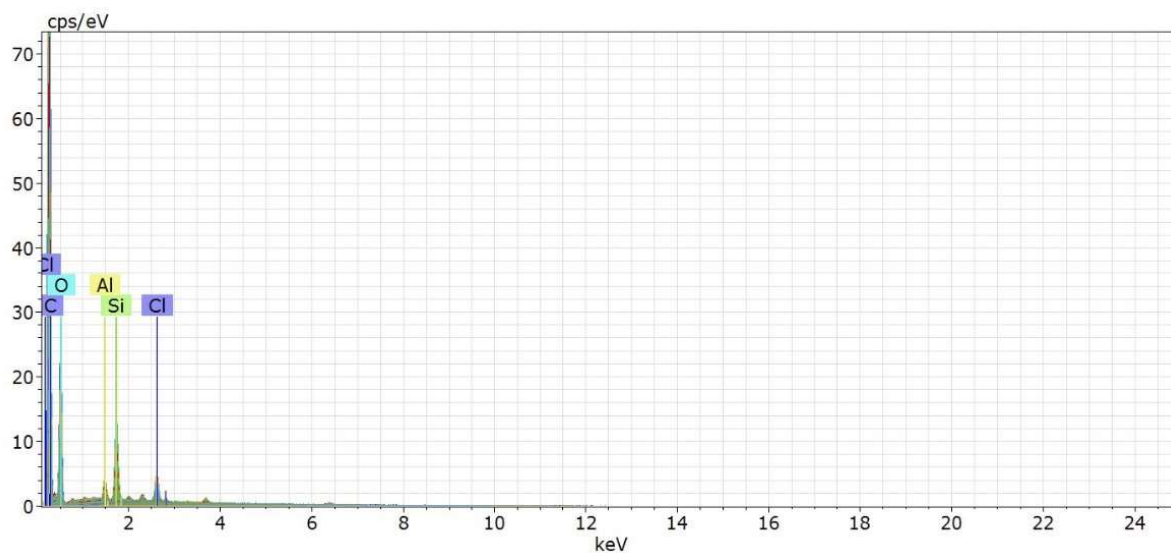
- pollutants from gaseous and aqueous phases”, *J Environ Manage*, vol. 345, p. 118887, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118887.
- [15] A. A. Pam, Z. A. M. Hir, A. H. Abdullah, y Y. P. Tan, “Pb(II) removal in water via adsorption onto deep eutectic solvent fabricated activated carbon”, *Appl Water Sci*, vol. 11, núm. 6, pp. 1–15, jun. 2021, doi: 10.1007/S13201-021-01420-6/FIGURES/12.
- [16] V. B. Kimbi Yaah, M. Zbair, S. Botelho de Oliveira, y S. Ojala, “Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution”, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, vol. 6, núm. 1, pp. 1–12, may 2021, doi: 10.1007/S41204-020-00099-5/FIGURES/9.
- [17] E. L. Smith, A. P. Abbott, y K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications”, *Chem Rev*, vol. 114, núm. 21, pp. 11060–11082, nov. 2014, doi: 10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P_0004.JPEG.
- [18] R. Al-Farsi y M. Hayyan, “Deep eutectic solvents: Green multi-task agents for sustainable super green hydrogen technologies”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 92, pp. 357–382, may 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2023.12.021.
- [19] Y. T. Tan, A. S. M. Chua, y G. C. Ngoh, “Deep eutectic solvent for lignocellulosic biomass fractionation and the subsequent conversion to bio-based products – A review”, *Bioresour Technol*, vol. 297, p. 122522, feb. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.122522.
- [20] C. W. Zhang, S. Q. Xia, y P. S. Ma, “Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents”, *Bioresour Technol*, vol. 219, pp. 1–5, nov. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.07.026.

- [21] Y. Liu, Y. Cao, y Q. Yu, “In-situ deep eutectic solvent enhance hydrothermal carbonization of garden waste for methylene blue removal”, *Biomass Bioenergy*, vol. 167, p. 106626, dic. 2022, doi: 10.1016/j.biombioe.2022.106626.
- [22] J. Huang, S. Cao, Z. Liu, J. Tian, C. Xi, y Z. Chen, “High-efficiency removal of methcathinone from water using a novel DES modified magnetic biochar nanocomposite”, *J Environ Chem Eng*, vol. 10, núm. 5, p. 108456, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108456.
- [23] T. Ariyanto *et al.*, “Improving the Separation of CO₂/CH₄ Using Impregnation of Deep Eutectic Solvents on Porous Carbon”, *ACS Omega*, vol. 6, núm. 29, pp. 19194–19201, jul. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02545.
- [24] C. V. Rueda Rodríguez, “Valorización de cuesco de palma por carbonización hidrotérmica para obtener un adsorbente de colorantes, biogás y fertilizante”, Universidad San Francisco de Quito, Quito, 2023.
- [25] J. Naranjo *et al.*, “Preparation of Adsorbent Materials from Rice Husk via Hydrothermal Carbonization: Optimization of Operating Conditions and Alkali Activation”, *Resources*, vol. 12, núm. 12, p. 145, dic. 2023, doi: 10.3390/resources12120145.
- [26] G. Kaur, N. Singh, A. Rajor, y J. P. Kushwaha, “Deep eutectic solvent functionalized rice husk ash for effective adsorption of ofloxacin from aqueous environment”, *J Contam Hydrol*, vol. 242, p. 103847, oct. 2021, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2021.103847.
- [27] J. O. Ighalo y A. G. Adeniyi, “A mini-review of the morphological properties of biosorbents derived from plant leaves”, *SN Appl Sci*, vol. 2, núm. 3, p. 509, mar. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2335-x.

- [28] C. Fu, S. Wang, y G. Song, “Efficient fractionation of corn stover using deep eutectic solvent from lignin-derived 3-phenylpropionic acid: Towards a closed-loop biorefinery”, *Ind Crops Prod*, vol. 212, p. 118380, jun. 2024, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118380.
- [29] E. Hartulistiyoso *et al.*, “Co-production of hydrochar and bioactive compounds from *Ulva lactuca* via a hydrothermal process”, *Carbon Resources Conversion*, vol. 7, núm. 1, p. 100183, mar. 2024, doi: 10.1016/j.crcon.2023.05.002.
- [30] P. P. Ikubanni, M. Oki, A. A. Adeleke, A. A. Adediran, y O. S. Adesina, “Influence of temperature on the chemical compositions and microstructural changes of ash formed from palm kernel shell”, *Results in Engineering*, vol. 8, p. 100173, dic. 2020, doi: 10.1016/j.rineng.2020.100173.
- [31] R. Vinayagam *et al.*, “In-situ one-pot synthesis, characterization of magnetic hydrochar and its application as Fenton-like catalyst for the degradation of methylene blue dye”, *Mater Chem Phys*, vol. 317, p. 129160, abr. 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129160.
- [32] M. Elhassan, M. R. R. Kooh, Y.-F. Chou Chau, y R. Abdullah, “Hydrochar from *Shorea* spp.: a dual-purpose approach for sustainable biofuel and efficient methylene blue adsorbent”, *Biomass Convers Biorefin*, feb. 2024, doi: 10.1007/s13399-024-05376-w.
- [33] A. I. Sultana, R. W. Cheatham, y M. T. Reza, “Deep eutectic solvent pretreatment alters surface morphology and functionality of activated hydrochar resulting in enhanced carbon dioxide capture”, *Journal of CO2 Utilization*, vol. 68, p. 102350, feb. 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102350.
- [34] H. Hinsene, N. Bhawawet, y A. Imyim, “Rice husk biochar doped with deep eutectic solvent and Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for heavy metal and diclofenac removal from

- water”, *Sep Purif Technol*, vol. 339, p. 126638, jul. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2024.126638.
- [35] W. Sun, L. Bai, M. Chi, X. Xu, Z. Chen, y K. Yu, “Study on the Evolution Pattern of the Aromatics of Lignin during Hydrothermal Carbonization”, *Energies 2023, Vol. 16, Page 1089*, vol. 16, núm. 3, p. 1089, ene. 2023, doi: 10.3390/EN16031089.
- [36] K. Yu, W.-W. Huan, H.-J. Teng, J.-Z. Guo, y B. Li, “Effect of oxygen-containing functional group contents on sorption of lead ions by acrylate-functionalized hydrochar”, *Environmental Pollution*, vol. 349, p. 123921, may 2024, doi: 10.1016/j.envpol.2024.123921.
- [37] K. O. Olatunji y D. M. Madyira, “Enhancing the biomethane yield of groundnut shells using deep eutectic solvents for sustainable energy production”, *Front Energy Res*, vol. 12, feb. 2024, doi: 10.3389/fenrg.2024.1346764.
- [38] U. Rashid, B. Hazmi, R. F. Abdullah, S. F. Ibrahim, A. Alsalmeh, y T. Tsubota, “Physicochemical Properties of Waste Palm-Based Catalysts Synthesized from Pyrolyzed and Hydrothermalized Chars for Biodiesel Production”, *Top Catal*, vol. 66, núm. 9–12, pp. 723–739, jun. 2023, doi: 10.1007/s11244-022-01736-w.
- [39] A. K. Khanzada, M. Rizwan, H. E. Al-Hazmi, J. Majtacz, T. A. Kurniawan, y J. Mąkinia, “Removal of Arsenic from Wastewater Using Hydrochar Prepared from Red Macroalgae: Investigating Its Adsorption Efficiency and Mechanism”, *Water (Basel)*, vol. 15, núm. 21, p. 3866, nov. 2023, doi: 10.3390/w15213866.
- [40] M. Cordoba-Ramirez *et al.*, “Experimental strategy for the preparation of adsorbent materials from torrefied palm kernel shell oriented to CO₂ capture”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, núm. 12, pp. 18765–18784, feb. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-32028-3.

- [41] N. Noorani y A. Mehrdad, “Impregnation of amine functionalized deep eutectic solvents in NH₂-MIL-53(Al) MOF for CO₂/N₂ separation”, *Sci Rep*, vol. 13, núm. 1, p. 13012, ago. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-40191-9.
- [42] M. T. Reza *et al.*, “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production”, *Applied Bioenergy*, vol. 1, núm. 1, ene. 2014, doi: 10.2478/apbi-2014-0001.
- [43] N. S. M. Sayed, A. S. A. Ahmed, M. H. Abdallah, y G. A. Gouda, “ZnO@ activated carbon derived from wood sawdust as adsorbent for removal of methyl red and methyl orange from aqueous solutions”, *Sci Rep*, vol. 14, núm. 1, p. 5384, mar. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-55158-7.
- [44] T.-S. Guo, S.-D. Yang, H.-M. Cui, Q.-F. Yu, y M.-F. Li, “Synthesis of lignin nanoparticle-manganese dioxide complex and its adsorption of methyl orange”, *Int J Biol Macromol*, vol. 253, p. 127012, dic. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127012.
- [45] G. S. dos Reis *et al.*, “Synthesis of sustainable mesoporous sulfur-doped biobased carbon with superior performance sodium diclofenac removal: Kinetic, equilibrium, thermodynamic and mechanism”, *Environ Res*, vol. 251, p. 118595, jun. 2024, doi: 10.1016/j.envres.2024.118595.

ANEXO A: GRÁFICAS EDS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS**Figura 1.** Gráfica EDS del cuesco sin tratamiento**Figura 2.** Gráfica EDS del cuesco con tratamiento DES

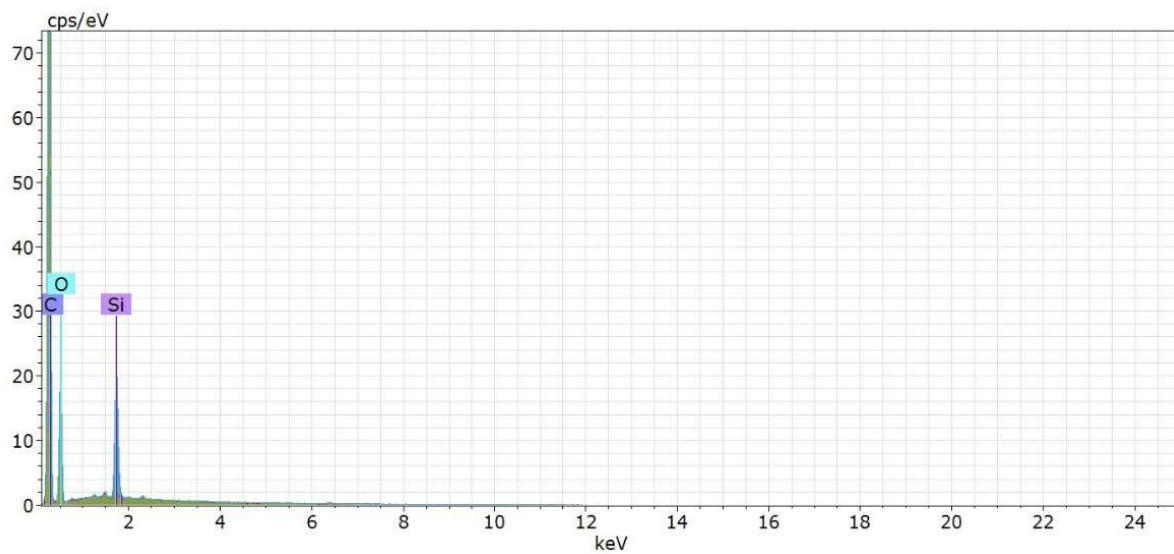


Figura 3. Gráfica EDS del hidrochar de cuesco

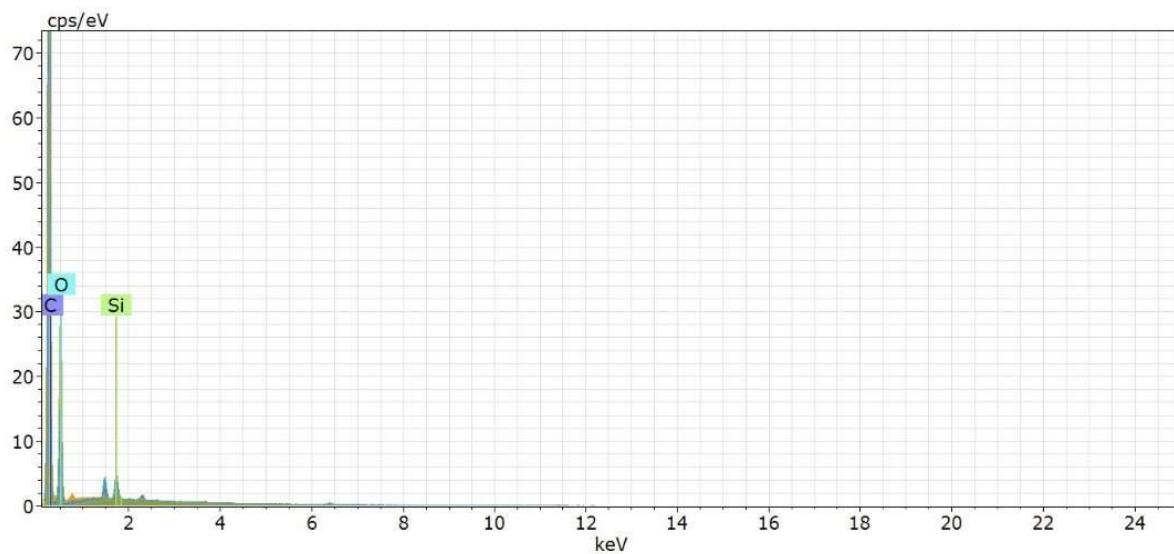


Figura 4. Gráfica EDS del cuesco pretatado con DES y luego carbonizado

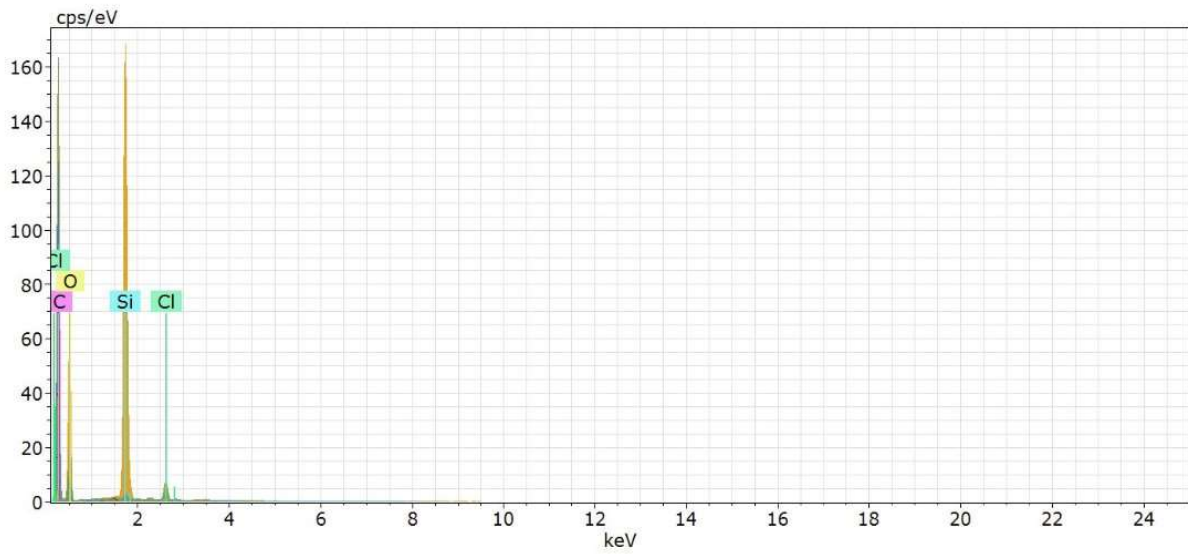
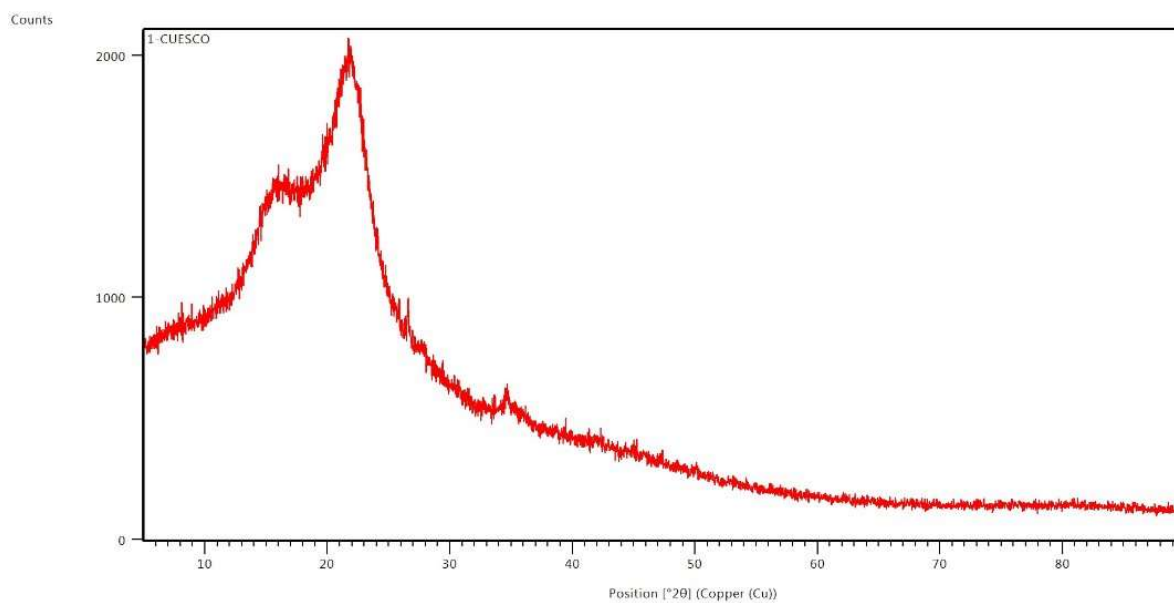
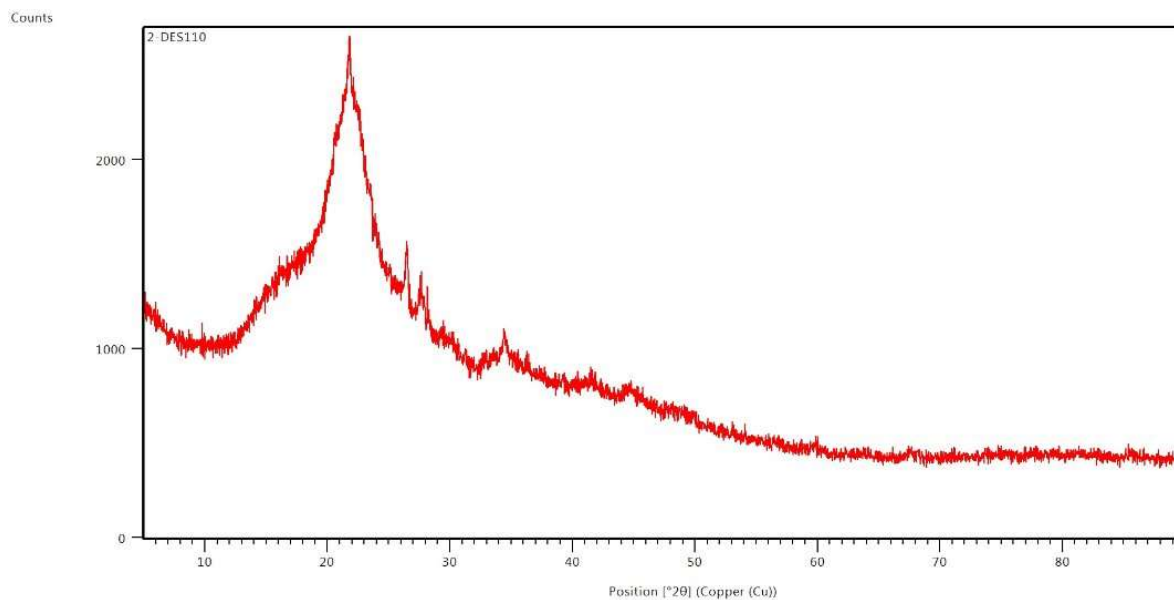


Figura 5. Gráfica EDS del hidrochar con postratamiento con DES.

ANEXO B: GRÁFICAS XRD DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS**Figura 1.** Gráfica XRD del cuesco sin tratamiento**Figura 2.** Gráfica XRD del cuesco con tratamiento DES

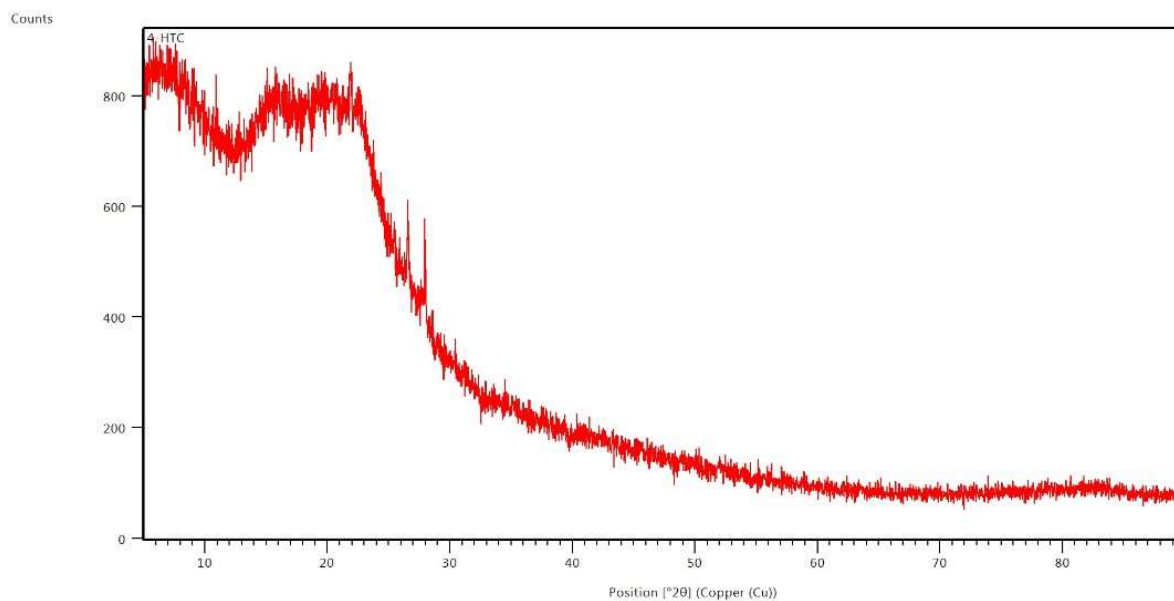


Figura 3. Gráfica XRD del hidrochar de cuesco

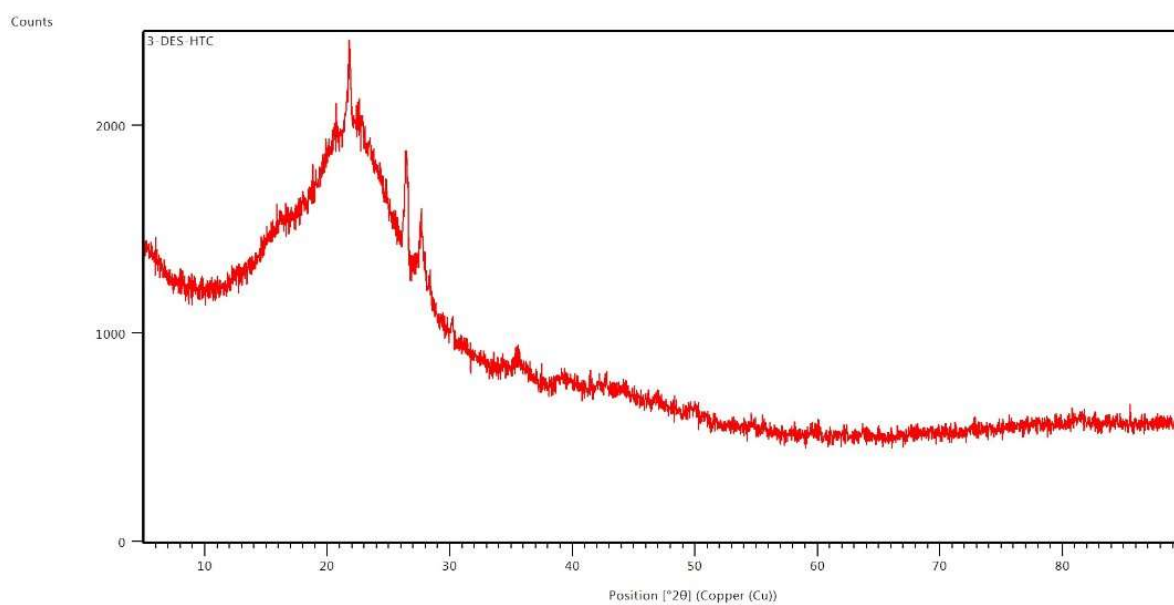


Figura 4. Gráfica XRD del cuesco pretatado con DES y luego carbonizado

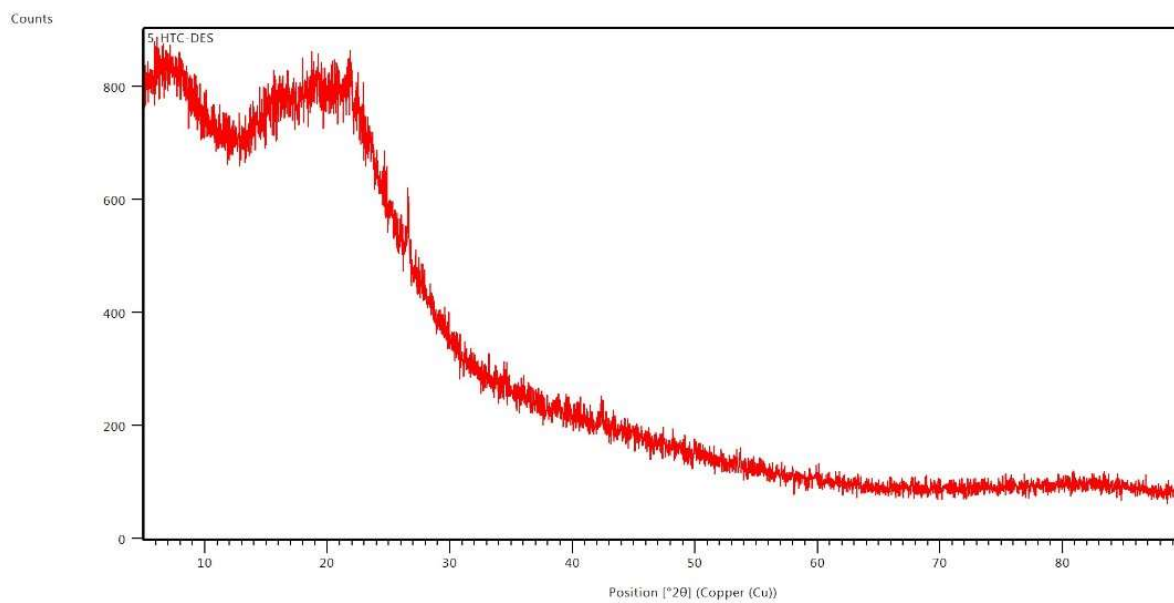
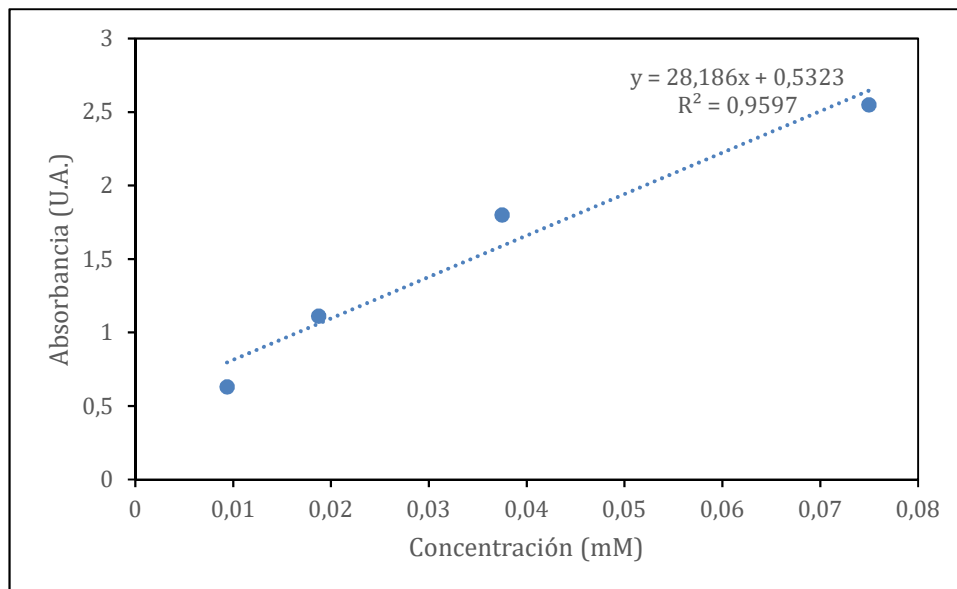
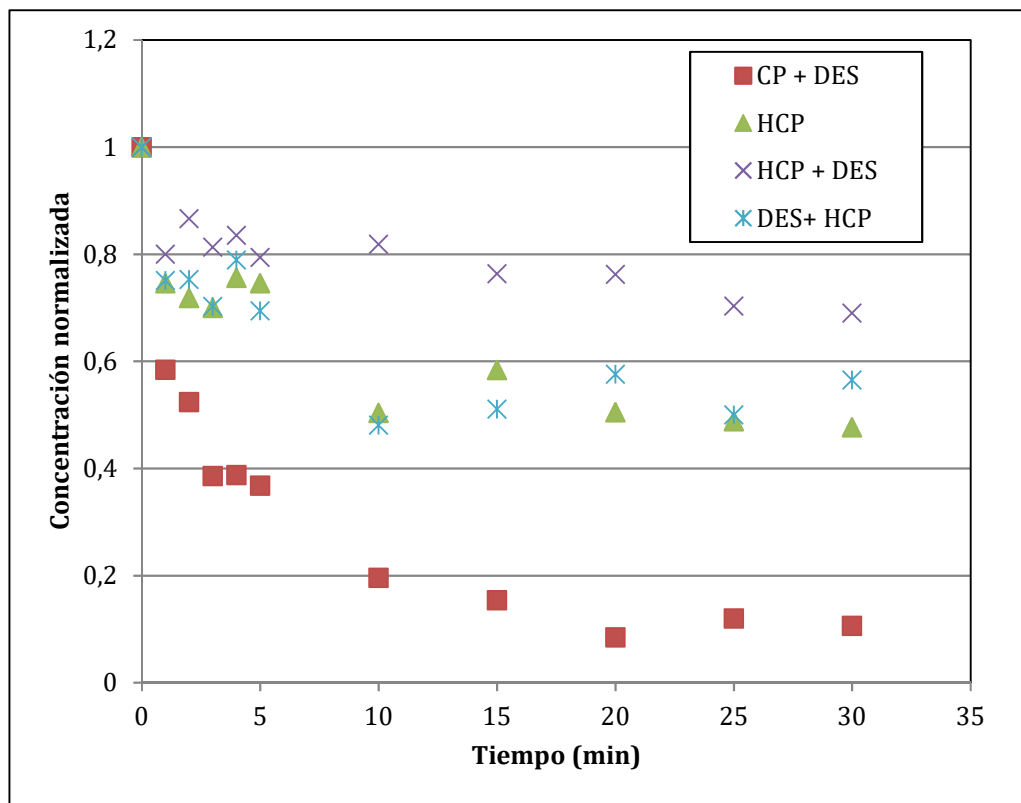
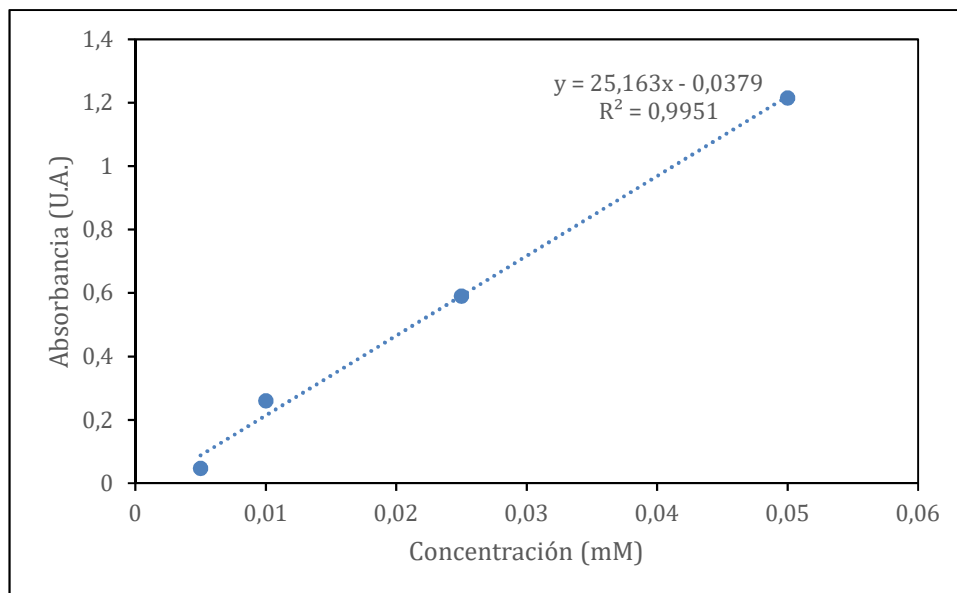


Figura 5. Gráfica XRD del hidrochar con postratamiento con DES.

ANEXO C: CURVA DE CALIBRACIÓN DEL AZUL DE METILENO**Figura 1.** Curva de calibración del azul de metileno.

ANEXO D: CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO**Figura 1.** Curva de adsorción normalizada del azul de metileno.

ANEXO E: CURVA DE CALIBRACIÓN DEL NARANJA DE METILO**Figura 1.** Curva de calibración del naranja de metilo

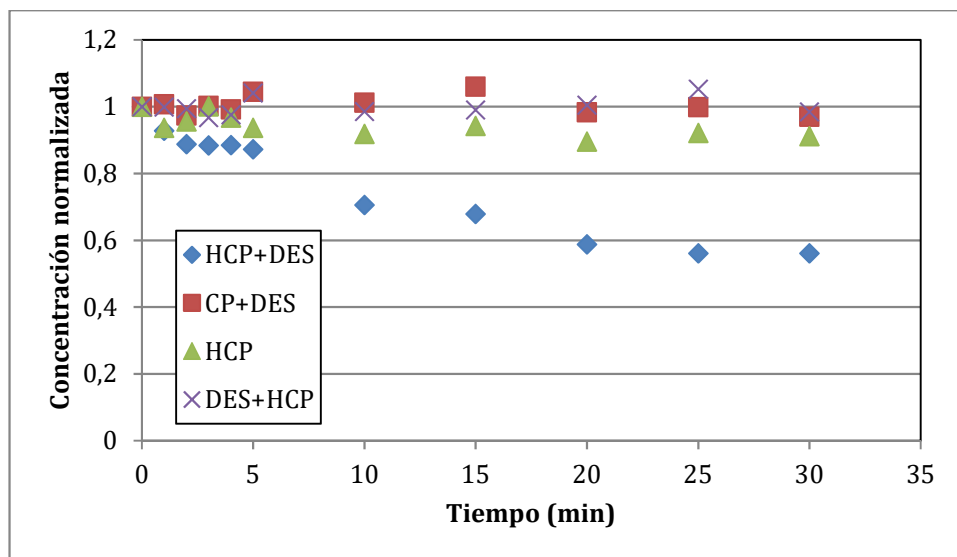
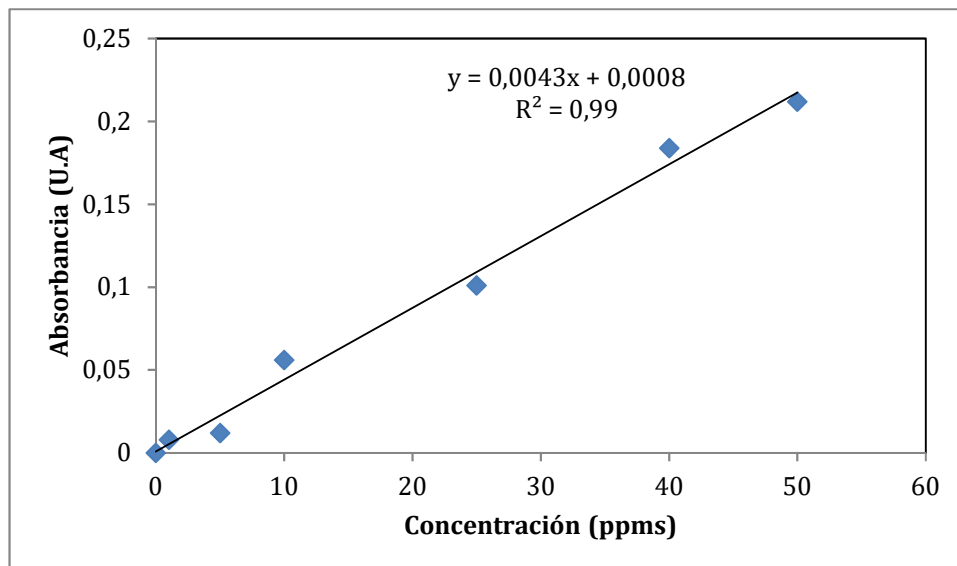
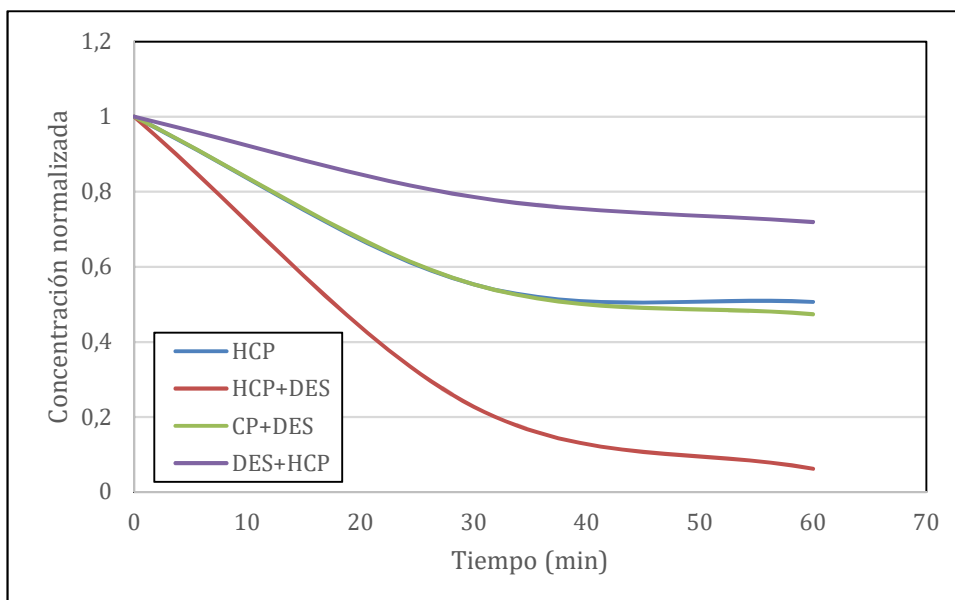
ANEXO F: CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL NARANJA DE METILO

Figura 1. Curva de adsorción normalizada del naranja de metilo

ANEXO G: CURVA DE CALIBRACIÓN DEL DICLOFENACO**Figura 1.** Curva de calibración del diclofenaco

ANEXO H: CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL DICLOFENACO**Figura 1.** Curva de adsorción normalizada del diclofenaco