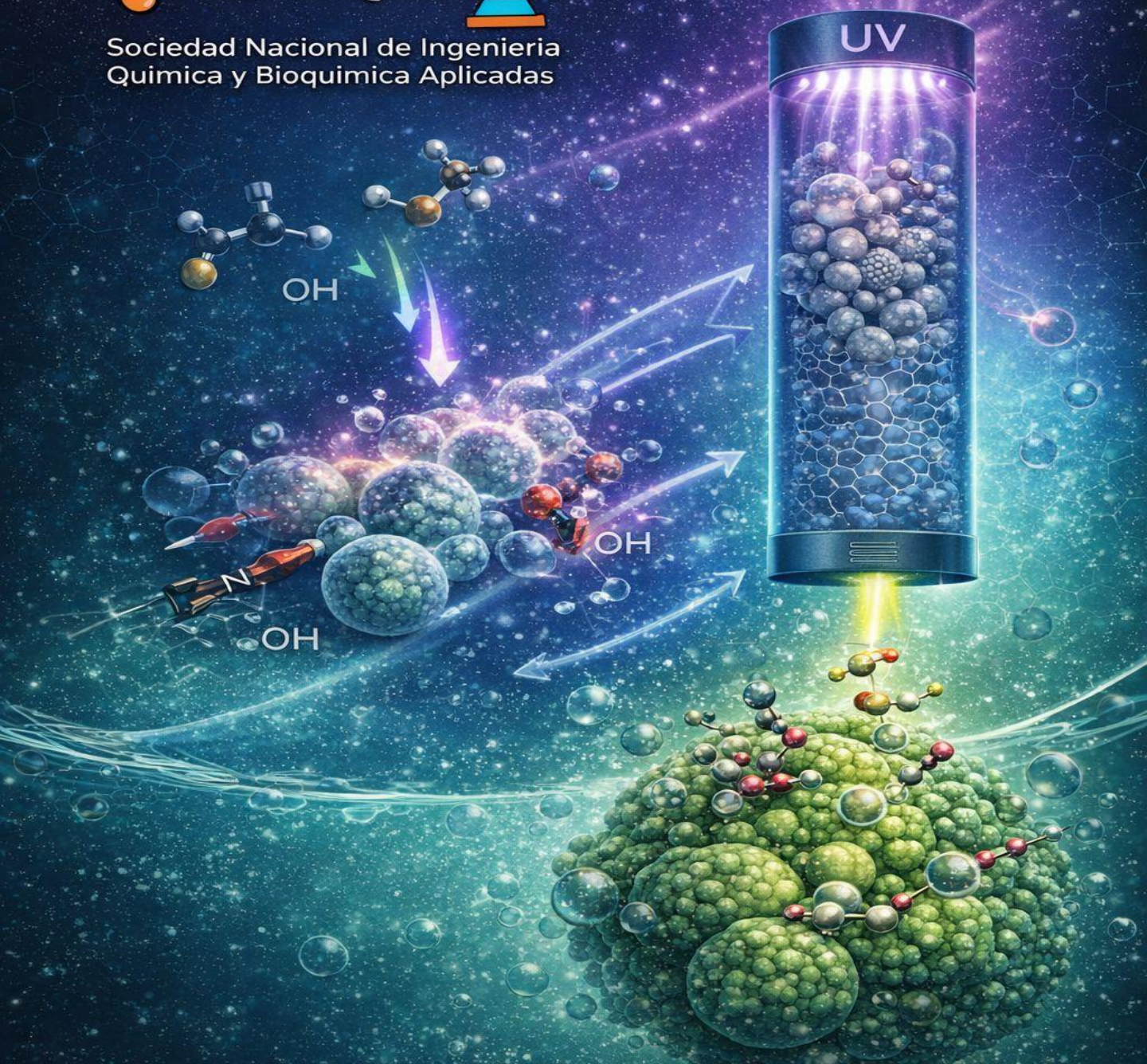




Sociedad Nacional de Ingeniería
Química y Bioquímica Aplicadas

Vol. 4 | No. 1-2
Enero-Diciembre 2025
ISSN 2954-3444



**Nanomateriales y sistemas biológicos
para la remediación ambiental**

www.sniqba.com.mx/journal

Semestral.

DERECHOS DE AUTOR

Las Figuras, calidad de los esquemas y la contenidos generales de esta publicación son de plena responsabilidad de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial sin permiso escrito del titular del derecho.

Información legal

REVISTA SNIQBA, año 4 No. 1-2, enero - Diciembre 2025, es una Publicación semestral de investigación multidisciplinaria relacionada con las ingenierías Química y Bioquímica, editada por la Sociedad Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica Aplicada, A.C., Carretera a Cedral KM 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, SLP, C.P. 78700, Tel. +52(488)1290604, www.sniqba.com.mx/journal/, Editor responsable: Víctor Manuel Ovando Medina. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2022-041412005500-102, ISSN: “**2954-3444**”, ambos entregados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este Número, Víctor Manuel Ovando Medina, Carretera a Cedral KM 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, SLP, C.P. 78700, fecha de última modificación, 28 de diciembre de 2025.

Rev. SNIQBA

**Indizada en
Latindex**

Folio: 27577

**Volumen 4, No.
1-2
2025, MEXICO**

Revista SNIQBA es una publicación sobre conocimiento relevante y reciente de cualquier campo de interés en Investigación de la Ingeniería Química y Bioquímica.

Rev. SNIQBA es revisada por pares que publica:

- Artículos originales de investigación
- Comunicaciones cortas
- Estudios de caso
- Actas en suplementos (artículos completos de congresos del área de Ingeniería Química y Bioquímica)

Rev. SNIQBA es una publicación semestral sin fines de lucro; Se solicita una tarifa de recuperación de \$72 USD (\$1200 MX) para la publicación solamente después de ser aceptados.

***Revista
SNIQBA***

**Indizada en
Latindex
Folio: 27577**

***ISSN:*
2954-3444**

**Arbitraje Vol. 4, No. 1-2,
Enero-Diciembre 2025**

***Revista
SNIQBA***

- **Dr. Víctor Manuel Rivera Arredondo**
- **Dra. Elsa Cervantes González**
- **Dr. José Luis Arguelles Ojeda, UASLP**
- **Dr. Miguel Ángel Corona Rivera, UASLP**
- **Dra. Iveth D. Antonio Carmona, UAAAN**

ISSN:

2954-3444

EDITOR EN JEFE

Dr. Víctor M. Ovando-Medina

SECCIONES

- **Materiales:** Biomateriales, Nanoestructuras, Polímeros, Cerámicos y Compositos, Impresión 3-D aplicado a la ingeniería Química
- **Bio-procesos:** Ingeniería de Bioprocesos, Biotecnología Médica, Biotecnología de Alimentos y Biotecnología Ambiental
- **Procesos:** Simulación y control, Optimización de procesos químicos, Diseño y Modelado, Cinética y diseño de reactores y Procesos de separación
- **Ambiental:** Sustentabilidad, Remediación, Prevención y control y Catálisis.
- **Sustentabilidad Energética:** Fuentes alternas de energía, Políticas Energéticas
- **Alimentos:** Nutrición, Fisicoquímica de alimentos, Inocuidad de alimentos y Tecnologías emergente

Rev. SNIQBA

ISSN:

2954-3444

ÍNDICE

Página

Rev. SNIQBA

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO SOL-GEL

Nadia Dinhora de Jesús Soriano Mar, Nadia Edith Ramírez Segura, Ricardo García Alamilla, María Isabel Arregoitia Quezada, Edgar Moctezuma Velázquez

1-7

HYBRID PHOTOCATALYTIC/BIOLOGICAL REACTOR FOR THE TREATMENT OF ACETONE-CONTAMINATED GAS STREAMS

Paz-Vázquez, O., Juárez-Ortega B.A., Sánchez-Fuentes C.E., Barrera-Huertas, H.A., Bonilla-Martínez, I.B., Nicolás-Álvarez, D.E., Fregoso-Aguilar, T.A., Hernández-Reyes, C.D., Prado-Rubianes, Ó.J. and Mendoza-Pérez, J.A.

08-17

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE METAMIDOFOS UTILIZANDO BIOMASA MICROALGAL NO MODIFICADA

Ianelly Trejo-Carrizalez, Víctor Manuel Ovando-Medina, Elsa Cervantes-González

18-27

ISSN:

2954-3444

**Vol. 4, No. 1-2
Ene-Dic 2025,
MEXICO**

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO SOL-GEL

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON THE PHOTOACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE SOL-GEL

Nadia Dinhora de Jesús Soriano Mar ^a, Nadia Edith Ramírez Segura ^a, Ricardo García Alamilla ^{a*}, María Isabel Arregoitia Quezada ^a, Edgar Moctezuma Velázquez ^b

^a Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. Aldahir s/n, Altamira Tamaulipas

^b Facultad de Ciencias Químicas UASLP, Av. Manuel Nava #6 Zona Universitaria San Luis Potosí, S.L.P.

Email: ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx

Received: September 16, 2025; Revised: December 07, 2025; Accepted December 18, 2025

Resumen

En el presente trabajo se obtuvo Dióxido de Titanio (TiO_2) mediante la síntesis sol-gel a temperaturas de calcinación de 400 (BC400) y 600 °C (BC600). Los materiales se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), observándose una aglomeración mayor en las partículas del material BC600. A partir del análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se identificaron señales que son asignadas al TiO_2 y a la presencia de la fase rutilo en BC600. Además, los materiales BC400 y BC600 fueron probados en presencia de luz UV en la decoloración de una solución acuosa de Rojo Congo (RC), observándose mediante Espectroscopia UV Visible (UV-Vis) una mayor decoloración de RC usando el material BC400.

Palabras clave: Titania, Fotocatálisis, Rojo-Congo, Sol-gel

Abstract

In this work, Titanium Dioxide (TiO_2) was obtained by sol-gel synthesis at calcination temperatures of 400 (BC400) and 600 °C (BC600). The materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), observing greater agglomeration in the particles of the BC600 material. From the analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), signals were identified that are assigned to TiO_2 and to the presence of the rutile phase in BC600. In addition, BC400 and BC600 materials were tested in the presence of UV light in the discoloration of an aqueous solution of Congo Red (RC), observing by UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) greater discoloration of RC using the BC400 material.

Keywords: Aqueous chemical waste, activated carbon, multi-layer filtration, evaporation, fruit peels

Introducción

El Dióxido de Titanio (TiO_2), también conocido como Titania, es un material semiconductor de gran importancia debido a que posee propiedades especiales tales como su estabilidad química y no toxicidad biológica, junto con sus propiedades

ópticas y eléctricas únicas, que lo hacen adecuado como fotocatalizador heterogéneo (Sawsan A. Mahmoud, et. al., 2021). El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en forma de tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y broquita (Shah, A.H. y Rather, M.A., 2020). Las fases anatasa y rutilo, que son las más comunes, tienen estructuras tetragonales y

densidades similares (Emőke Albert, et. al., 2025). Sin embargo, no presentan absorción en la región visible ni en el infrarrojo cercano y, en forma monocristalina, tienen energías de banda prohibida (Band-Gap) de 3.0 eV (rutilo) y 3.2 eV (anatasa) (Kata Saszet, et. al., 2025) (M. Ikram, et. al., 2020); siendo la fase anatasa la que presenta mejor actividad fotocatalítica (Rimeh Daghrir, et. al., 2013). La eficiencia fotocatalítica del Dióxido de Titanio (TiO_2), al ser expuesto a luz ultravioleta, está fuertemente influenciada por la fase cristalina predominante y ésta puede ser controlada mediante la temperatura de calcinación aplicada en el proceso de síntesis. Siripond Phromma et. al., 2020, reportaron que la transición de la fase cristalina dependió de la variación de las temperaturas de calcinación. En materiales calcinados a 500 y 600 °C observaron una mezcla trifásica (anatasa, rutilo y broquita). A temperaturas de calcinación entre 300 y 400 °C obtuvieron únicamente fase anatasa, la cual afecta positivamente la actividad fotocatalítica debido a su menor tamaño de partícula. Emőke Albert, et. al., 2025, reportaron que en películas delgadas de TiO_2 calcinadas a 400 °C se obtuvo la fase anatasa; mientras que el material calcinado a 1000 °C desarrolló únicamente fase rutilo. Aarif Hussain Shah, et. al., 2020, reportaron que las nanopartículas de TiO_2 muestran la presencia de las fases anatasa y rutilo cuando se calcinan en el rango de 300-1000 °C, y en materiales calcinados a 600 °C se obtuvo una mezcla de ambas fases.

El TiO_2 es utilizado en la descomposición de compuestos orgánicos indeseables y tóxicos en el agua (Anu K John y Shiny Palaty, 2018) (D. P. Macwan, et.al., 2011) (Moges Tsegaa, et. al., 2019). La fotocatálisis heterogénea, usando TiO_2 , es un proceso emergente que puede decolorar y reducir considerablemente la carga orgánica en aguas residuales textiles (P. Gemmellaro, et al., 2011). En comparación con otros métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, la fotocatálisis heterogénea tiene ventajas tales como: 1) Aplicación amplia, especialmente en la degradación de contaminantes de estructura compleja, que no pueden ser fácilmente degradados por los métodos tradicionales; 2) El fotocatalizador TiO_2 no presenta toxicidad para la salud de los seres humanos y 3) Los contaminantes llegan a ser mineralizados en CO_2 y H_2O (Mohd Rafatullah, et. al., 2010). La presencia de colorantes orgánicos en aguas, provenientes de la industria textil, provoca problemas ambientales y representa riesgos para la salud (mutagénicos, hepáticos, cancerígenos, entre otros), por lo cual es necesaria su remoción. En particular, el colorante azoico Rojo Congo (RC) es un compuesto orgánico

utilizado principalmente en la industria textil y que presenta fuertes problemas para la salud. Este colorante se caracteriza por contener en su estructura un grupo funcional azo, formado por dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace que une dos radicales, anillos aromáticos, como se observa en la figura 1 (Ramón, et al., 2013).

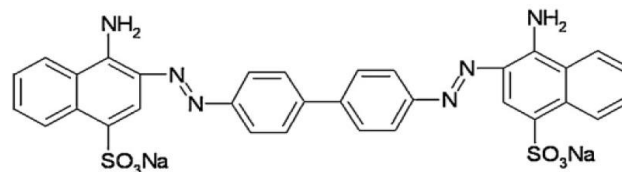


Figura 1. Estructura química del RC.

El método comúnmente usado para la síntesis de nanomateriales de TiO_2 es el sol-gel. El objetivo principal de este método es la obtención de materiales sólidos de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En el presente trabajo se prepararon fotocatalizadores de Dióxido de Titanio mediante el método sol-gel y se analizó el efecto de la temperatura de calcinación sobre sus propiedades morfológicas y fotoactivas.

Sección Experimental

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: Agua desionizada (H_2O , Sigma Aldrich), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9 %, Sigma Aldrich) y Butóxido de Titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$). Las cantidades usadas para la síntesis de TiO_2 fueron de acuerdo con lo reportado en Siti Hajar Alias, et. al., 2019.

Síntesis del Dióxido de Titanio (TiO_2)

En un reactor de vidrio de 500 ml, provisto de chaqueta de recirculación y una tapa con tres bocas de alimentación, se añadió Butóxido de Titanio (IV). Posteriormente, se adicionó lentamente una mezcla de etanol-agua, manteniendo el sistema de reacción con agitación constante por 24 h y a temperatura ambiente. El material obtenido se filtró y secó a 80 °C por 24 h. El sólido blanco se calcinó por 6 h a las temperaturas de 400 y 600 °C, obteniéndose los fotocatalizadores BC400 y BC600, respectivamente.

Decoloración de solución de Rojo Congo (RC)

En un vaso de precipitado se adicionaron 300 ml de una solución de RC a 10 ppm y 0.8 g/L de catalizador. La prueba de decoloración fue llevada a cabo en un dispositivo provisto de paredes reflejantes, en donde la solución de RC fue homogenizada por 10 min en ausencia de luz. Después de este tiempo, el

fotocatalizador fue agregado a la solución acuosa de RC continuando sin luz por 30 min y, posteriormente, fue irradiado con luz ultravioleta (UV) emitida por una lámpara Vicua de 25 W ($\lambda = 254$ nm). Se tomaron alícuotas a los 30, 60, 90 y 120 min. Las alícuotas fueron centrifugadas, filtradas y analizadas por Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis).

Caracterización

Los materiales fueron analizados por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), para identificar los grupos funcionales característicos del Dióxido de Titanio, empleando un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo spectrum 100 y analizando la muestra diluida en KBr. Mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), se observó la morfología de los materiales, usando un equipo JEOL JSM6010PLUS/LA con filamento de tungsteno y detector EDS OXORD X-MAX. Adicionalmente, los materiales fueron evaluados fotocatalíticamente en la decoloración de RC, evaluando el transcurso de la reacción mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), empleando un equipo Agilent modelo Cary 60. Las alícuotas fueron centrifugadas y filtradas usando microfiltros de microcelulosa.

Resultados y Discusión

En la figura 2 se muestran los espectros FTIR de los materiales BC400 y BC600. Las bandas observadas a 1620 y 3355 cm^{-1} , en el espectro del fotocatalizador BC400, corresponden a vibraciones de flexión y estiramiento de grupos OH, respectivamente, lo que indica la presencia de agua fisisorbida en la superficie del material (Moges Tsegaa, et.al., 2019). En el espectro del fotocatalizador BC600, las bandas antes mencionadas disminuyeron en intensidad, esto es debido a que las moléculas de agua fueron removidas por efecto del aumento en la temperatura de calcinación. En el rango de 890-450 cm^{-1} se observa una banda amplia correspondiente a enlaces Ti-O, corroborando la obtención de TiO_2 (Bouthaina Shili, et. al., 2025). En particular, las bandas localizadas a 535 y 656 cm^{-1} corresponden a vibraciones de los grupos TiO_6 octaédrico condensado y TiO_4 tetraédrico, respectivamente (Maria Crisan, et. al., 2008). La banda ubicada a 425 cm^{-1} se ha asignado a la fase rutilo en la muestra calcinada BC600 (Kais Elghniji, et. al., 2012) (Bogna D. Napruszewska, et. al., 2024).

El análisis SEM reveló la existencia de partículas primarias nanométricas en ambos materiales. Estas partículas tienden a ser esféricas, mostrando fuerte aglomeración. Además, al aumentar la temperatura de calcinación también aumentó el tamaño de las nanopartículas, observando a su vez una mayor aglomeración de éstas, como lo muestra la figura 3.

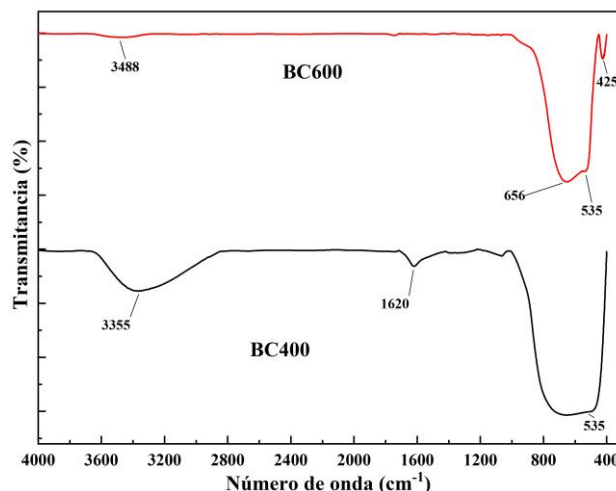


Figura 2. Espectros FTIR de materiales calcinados a 400°C (BC400) y 600°C (BC600).

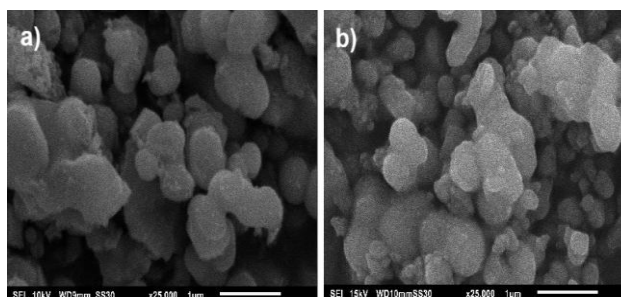


Figura 3. Imágenes SEM de los fotocatalizadores a) BC400 y b) BC600.

Decoloración fotocatalítica de Rojo Congo (RC)

En la figura 4 se observan las alícuotas tomadas a los 30, 60, 90 y 120 min de la prueba de decoloración del RC, utilizando el fotocatalizador BC400. Se puede notar que la coloración de la solución va disminuyendo conforme avanza el tiempo de reacción.



Figura 4. Alícuotas tomadas de la decoloración del RC usando BC400.

A los 30 min la coloración fue rojiza y las partículas del fotocatalizador precipitadas mostraron fuerte coloración roja; mientras que a los 120 min de reacción se observó la pérdida de la coloración tanto de la solución como de las partículas sedimentadas, observándose una solución turbia debido a las nanopartículas de Titania suspendidas en la muestra.

En la figura 5 se observa, con mayor detalle, la coloración de la solución de RC y del fotocatalizador BC400 a los 120 min de la prueba de decoloración. La solución acuosa de RC se tornó incolora, lo cual es atribuido a la ausencia de RC en el medio acuoso. Las partículas sedimentadas tampoco mostraron presencia del colorante.



Figura 5. Solución de RC con BC400 después de 120 min de reacción.

En la figura 6 se observan las alícuotas tomadas a los 30, 60, 90 y 120 min de la prueba de decoloración de RC, utilizando el fotocatalizador BC600.



Figura 6. Alícuotas tomadas de la decoloración del RC usando BC600.

Se puede notar que la solución de RC conservó una tonalidad rojiza después de los 120 min de la prueba

de decoloración, como también se muestra en la figura 7. Lo anterior es atribuido a la menor fotoactividad del material BC600, en comparación con su homólogo calcinado a 400 °C.

En la figura 8 se muestran los porcentajes de decoloración de RC obtenidos por Espectroscopia UV-Vis a 30, 60, 90 y 120 min de reacción, utilizando los fotocatalizadores BC400 y BC600. Además, se puede observar el notable efecto de la temperatura de calcinación del Dióxido de Titanio sobre su fotoactividad.



Figura 7. Solución de RC con BC600 después de 120 min de reacción.

A los 60 min de reacción, se obtuvo el 100% de decoloración de la solución de RC, utilizando el material BC400; mientras que, transcurrido el mismo tiempo de reacción, solamente se logró el 38% usando el material BC600. En general, al utilizar el fotocatalizador BC400 se obtuvieron porcentajes de decoloración de RC mayores que los obtenidos con el fotocatalizador BC600. Turcu, E., et. al., 2023, lograron un 96% de decoloración después de tan solo 90 min, y alcanzó aproximadamente el 98.28% a los 30 min adicionales, utilizando una lámpara UV que funcionaba a $\lambda = 254$ nm. Por otra parte, N. H. Harun, et al., 2018, reportaron que a 30 min de reacción el porcentaje de degradación del colorante Rojo Congo con Dióxido de Titanio probado bajo luz UV fue de 66.99%. Estos estudios previos han demostrado altos porcentajes de degradación de compuestos orgánicos como el RC, en tiempos cortos de irradiación con luz UV y utilizando Titania como fotocatalizador.

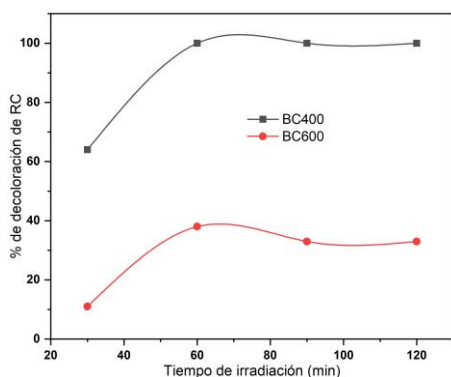


Figura 8. Porcentaje de decoloración de RC con fotocatalizadores BC400 y BC600 en presencia de luz UV

El comportamiento observado usando el material BC400 se atribuye a las características texturales que conserva el TiO_2 cuando es calcinado a 400°C , ya que este material debe poseer mayor área específica que su homólogo calcinado a 600°C .

La mayor área específica de BC400 promueve mayor capacidad de adsorción, lo cual se refleja en la coloración de las partículas sedimentadas observadas en la alícuota tomada a 30 minutos de reacción. En las alícuotas posteriores, las partículas sedimentadas pierden el color debido a la reacción superficial que se está llevando a cabo y que causa la descomposición de la molécula de RC, esencialmente la escisión se produce en el grupo cromóforo que proporciona la coloración de la molécula. Por otra parte, este material está constituido de fase anatasa, la cual posee un mayor potencial en la degradación de contaminantes orgánicos, entre ellos el Rojo Congo, cuando la reacción se lleva a cabo bajo luz UV (Gabriela Elizabeth Quintanilla-Villanueva, et. al., 2025) (M. Asaad Mahdi, et. al., 2023).

Conclusiones

Se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis de los fotocatalizadores BC400 y BC600, mediante el método sol-gel, y se evaluó la fotoactividad de estos materiales en la decoloración de una solución de Rojo Congo a 10 ppm.

Los espectros FTIR mostraron una amplia banda característica de enlaces Ti-O, ubicada en el rango de $890\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, confirmando la obtención de TiO_2 . Además, el aumento de la temperatura de calcinación de 400 a 600°C causó la transformación de la fase anatasa en rutilo, esta última se identificó con base en la banda a 425 cm^{-1} ; mientras la fase anatasa se encuentra presente en el material BC400, cuyas

bandas redondeadas se localizan entre $535\text{--}545\text{ cm}^{-1}$.

El análisis SEM reveló que al aumentar la temperatura de calcinación en los materiales se presenta una mayor aglomeración y aumento del tamaño de las partículas.

El fotocatalizador BC400 es más fotoactivo que el BC600 en la decoloración del RC, de acuerdo con los resultados obtenidos por Espectroscopia UV-Vis; sin embargo, ambos materiales catalizan la reacción de forma favorable. Por tanto, se puede afirmar que la fotocatálisis heterogénea es apropiada para la decoloración de soluciones de RC.

Agradecimientos: Al apoyo económico otorgado a este estudio a través del proyecto TecNM no. 8118.20-P y las becas no. 4022256 y 4043526 otorgadas por SECIHTI.

Referencias

- Anu K John y Shiny Palaty. (2018). Influence of solvent and pH on the synthesis of visible light active titanium dioxide nano particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87. 391-399.
- Bogna D. Napruszewska, Anna Walczyk, Dorota Duraczyńska, Joanna Kryściak-Czerwenka, Robert Karcz, Adam Gawel, Paweł Nowak y Ewa M. Serwicka. (2024). TiO_2 Nanoparticles with Adjustable Phase Composition Prepared by an Inverse Microemulsion Method: Physicochemical Characterization and Photocatalytic Properties. *Nanomaterials*, 14, 1130.
- Bouthaina Shili, Othmen Khaldi, Cristian Mendes-Felipe, Maibelin Rosales, Dinis C. Alves, Pedro M. Martins, Rached Ben Younes y Senentxu Lanceros-Mendez. (2025). Synthesis of Nb-Doped TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin: A Combined Experimental and DFT Approach. *Nanomaterials*, 15, 1307.
- D. P. Macwan, Pragnesh N. Dave y Shalini Chaturvedi. (2011). A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications. *J Mater Sci*, 46:3669–3686.
- Emőke Albert, Peter Basa, Balint Fodor, Zsófia Keresztes, Janos Madarasz, Peter Marton, Daniel Olasz, Adel Sarolta Racz, Gyorgy

- Safran, Tamas Szabo, Borbala Tegze, Tibor Holtz y Zoltan Horvolgyi. (2025). Experimental and Computational Synthesis of TiO₂ Sol-Gel Coatings. *Langmuir* 41, 704–718.
- Gabriela Elizabeth Quintanilla-Villanueva, Analía Sicardi-Segade, Donato Luna-Moreno, Raísa Estefanía Nunez-Salas, Juan Francisco Villarreal-Chiu y Melissa Marlene Rodríguez-Delgado. (2025). Recent Advances in Congo Red Degradation by TiO₂-Based Photocatalysts Under Visible Light. *Catalysts*, 15, 84. <https://doi.org/10.3390/catal15010084>.
- José Antonio Ramón, Jahaziel David Amaya y Lis Manrique Losada. (2013). Degradación fotocatalítica de rojo Congo en un colector parabólico solar y dióxido de titanio en suspensión. *Rev. Invest. Univ. Quindío. (Col.)*, 24(1): 71-83.
- Kais Elghniji, Julien Soro, Sylvie Rossignol, Mohamed Ksibi. (2012). A simple route for the preparation of P-modified TiO₂: Effect of phosphorus on thermal stability and photocatalytic activity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 132–139.
- Kata Saszet, Simona Guliman, Lilla Szalma, Istvan Szekely, Romulus Tetea, Milica Todea, Akos Szamosvolgyi, Marieta Mures, an-Pop, Lucian Barbu-Tudoran, Klara Magyari, Lucian-Cristian Pop, Zsolt Pap y Lucian Baia. (2025). Recyclable TiO₂-Fe₃O₄ Magnetic Composites for the Photocatalytic Degradation of Paracetamol: Comparative Effect of Pure Anatase and Mixed-Phase P25 TiO₂. *Catalysts*, 15, 839.
- Maria Crisan, Ana Brañileanu, Mařlina Rañileanu, Maria Zaharescu, Dorel Crisan, Nicolae Drařgan, Mihai Anastasescu, Adelina Ianculescu, Ines Nit_oi, Virgil Emanuel Marinescu, Silvia Maria Hodorogea (2008). Sol-gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 705–711.
- M. Ikram, J. Hassan, A. Raza, A. Haider, S. Naz, A. Ul-Hamid, J. Haider, I. Shahzadi, U. Qamar y S. Ali. (2020). Photocatalytic and bactericidal properties and molecular docking analysis of TiO₂ nanoparticles conjugated with Zr for environmental remediation. *RSC Adv.*, 10, 30007–30024.
- Moges Tsegaa y F. B. Dejeneb. (2019). Morphological, thermal and optical properties of TiO₂ nanoparticles: The effect of titania precursor. *Materials Research Express*, № 6, p. 06504.
- Mohammed Asaad Mahdi, Mohammed A. Farhan, Zaid H. Mahmoud, Ahmed Mahdi Rheima, Zainab sabri Abbas, Mustafa M. Kadhim, Alaa dhari jawad al-bayati, Asala Salam Jaber, Safa K. Hachim, Ahmad Hussain Ismail. (2023). Direct sunlight photodegradation of congo red in aqueous solution by TiO₂/rGO binary system: Experimental and DFT study. *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 104992.
- Mohd Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim y Anees Ahmad (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177 70–80.
- N. H. Harun, M. N. A. Rahman, W. F. W. Kamarudin, Z. Irwan, A. Muhammad, N. E. F. M. Akhir y M. R. Yaafar, (2018). Photocatalytic degradation of Congo red dye based on titanium dioxide using solar and UV lamp. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 10(1S), 832-846.
- P. Gemmellaro, E. Ciliberto, D. Wojcieszak, M. Mazur and D. Kaczmarek, (2011). Synthesis and photocatalytic activity of undoped and doped TiO₂ nanopowders. *International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems"*, Cottbus, Germany, pp. 38-42, doi: 10.1109/STYSW.2011.6155838.
- Rimeh Daghrir, Patrick Drogui y Didier Robert, (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 3581–3599.
- Sawsan A. Mahmoud, Basma S. Mohamed y H. M. Killa, (2021). Synthesis of Different Sizes TiO₂ and Photovoltaic Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Front. Mater.* 8:714835. doi: 10.3389/fmats.2021.714835
- Shah, A.H. and Rather, M.A., (2020). Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO₂ nanoparticles synthesized via polyol-mediated method. *Materials Today: Proceedings*, 482–488.
- Siripond Phromma, Tuksadon Wutikhun, Panita Kasamechongchun, Tippabust Eksangri y Chaweewan Sapcharoenkun, (2020). Effect of

Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of Synthesized TiO₂ Nanoparticles via Wet Ball Milling Sol-Gel Method. Appl. Sci., 10, 993; doi:10.3390/app10030993.

Siti Hajar Alias, Nurul Najidah Mohamed, Leaw Wai Loon y Sheela Chandren (2019). Synthesis of carbon self-doped titanium dioxide and its activity in the photocatalytic oxidation of styrene under visible light irradiation. Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences Vol. 15, No. 2 291-297.

Turcu, E., Coromelci, C.G., Harabagiu, V.; Ignat, M, (2023). Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ for the Degradation of Congo Red Dye by Adjusting the Ultrasonication Regime Applied in Its Synthesis Procedure. Catalysts, 13, 345. <https://doi.org/10.3390/catal13020345>.

Hybrid Photocatalytic/Biological reactor for the treatment of acetone-contaminated gas streams

Paz-Vázquez, O.¹, Juárez-Ortega B.A.¹, Sánchez-Fuentes C.E.¹, Barrera-Huertas, H.A.¹, Bonilla-Martínez, I.B.¹, Nicolás-Álvarez, D.E.², Fregoso-Aguilar, T.A.², Hernández-Reyes, C.D.¹, Prado-Rubianes, Ó.J.³ and Mendoza-Pérez, J.A.^{1*}

¹ Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Avenida Wilfrido Massieu, s/n, Colonia Zacatenco, 07738 Ciudad de México, México. opazv1300@alumno.ipn.mx (P.V.); bjuarezo1000@egresado.ipn.mx (J.O.); cesanchez@ipn.mx (S.F.); hubarrera@ipn.mx (B.H); ibonillam2300@alumno.ipn.mx (B.M).

² Departamento de Fisiología, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Avenida Wilfrido Massieu, s/n, Colonia Zacatenco, 07738 Ciudad de México, México. dnicolas@ipn.mx (N.A); tfregoso@ipn.mx (F.A).

³ Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universitat Autònoma de Barcelona. Plaza Cívica 8193, Cerdanyola del Valles. Barcelona, España. oscarjesus.prado@uab.cat

* Correspondence: jmendoza@ipn.mx; jorgemendozaperez@yahoo.com; Tel.: +52 554038 7940

Received: september 17, 2025; Revised: November 18, 2025; Accepted: December 11, 2025

Resumen

La contaminación atmosférica por compuestos orgánicos volátiles, como la acetona, representa un desafío ambiental significativo debido a su toxicidad y persistencia. Este estudio evaluó un sistema híbrido fotocatalítico/biológico para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con acetona, combinando un reactor fotocatalítico con óxido de grafeno activado por luz UV y un biofiltro empacado con aerénquimas vegetales inoculados con lodos activados. El sistema operó durante 15 semanas bajo condiciones controladas, alcanzando una eficiencia máxima de eliminación del 80 % y una eficiencia global promedio del 60.98 %. Los estudios *in-silico* indicaron rutas viables de metabolismo microbiano de la acetona, y la baja energía de afinidad del hongo *Penicillium chrysogenum* sugiere un papel complementario en la degradación de subproductos generados en la etapa fotocatalítica. La combinación sinérgica de oxidación avanzada y biodegradación microbiana permitió una remoción efectiva del contaminante. Se observó una sucesión microbiana durante la operación, con un aumento de hongos tolerantes a condiciones adversas. Estos resultados demuestran la viabilidad técnica del sistema híbrido para el tratamiento sostenible de emisiones gaseosas con COV, y sugieren su potencial escalabilidad para aplicaciones industriales.

Palabras clave: Contaminación atmosférica; COV; Acetona; Fotocatálisis; Biodegradación; GO; Oxidación avanzada

Abstract

Atmospheric pollution caused by volatile organic compounds (VOCs), such as acetone, poses a significant environmental challenge due to their toxicity and persistence. This study evaluated a hybrid photocatalytic/biological system for the treatment of acetone-contaminated gas streams, combining a UV-activated graphene oxide photocatalytic reactor with a biofilter packed with plant aerenchyma inoculated with activated sludge. The system operated for 15 weeks under controlled conditions, achieving a maximum removal efficiency of 80% and an overall average efficiency of 60.98%. In-silico studies indicated viable microbial metabolic pathways for acetone, and the low binding energy of the fungus *Penicillium chrysogenum* suggests a complementary role in the degradation of by-products generated in the photocatalytic stage. The synergistic combination of advanced oxidation and microbial biodegradation enabled effective pollutant removal. Microbial succession was observed during operation, with an increase in fungi tolerance to adverse conditions. These results demonstrate the technical feasibility of the hybrid system for the sustainable treatment of VOC-laden gas emissions and suggest its potential scalability for industrial applications.

Keywords: Air pollution; VOC; Acetone; Photocatalysis; Biodegradation; GO; Advanced oxidation

Introduction

Air pollution results from the presence of impurities or the increase of certain undesirable substances in the atmosphere that alter the composition of air, originating from both anthropogenic and natural sources. The main sources of volatile organic compound emissions include oil refineries and the manufacturing of furniture, varnishes, paints, food, and plastic products¹.

Air pollution is the fifth leading risk factor for mortality worldwide, being responsible for approximately one in ten deaths globally². Long term exposure to air pollution, from birth to adulthood, has a significant impact on human health, increasing the risk of respiratory infections such as asthma and rhinitis³.

Volatile Organic Compounds

Volatile organic compounds are chemical species of particular concern due to their high volatility⁴, generally ranging from 50 to 260 °C under standard atmospheric pressure. Their main environmental issue lies in the difficulty of controlling them due to their physicochemical properties. Semi-volatile compounds, a subgroup of VOCs, exhibit lower volatility within the range of 260 to 400 °C⁵.

The lower the boiling point, the higher the likelihood of the compound being released into the air from a product or surface. For this reason, acetone is considered a hazardous VOC due to its extreme flammability⁶. It has a boiling point between 55 to 65 °C under atmospheric pressure and may ignite upon contact with static discharges, potentially causing health issues when people are exposed to high concentrations⁷.

Biofiltration as a VOC removal technology

Biofiltration is a process widely applied in the chemical industry, domestic and industrial wastewater treatment plants, composting facilities, and surface coating and painting operations. Within the European chemical industry alone, more than 600 companies apply biofiltration in practice. As a biotechnology, biofiltration is an effective tool for reducing contaminant concentrations and neutralizing the odors emitted by such pollutants⁸.

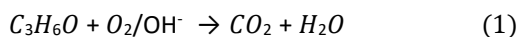
The efficiency of biological air treatment depends on the microbial cultures that proliferate in the biomed. Microbial growth can be enhanced by using nutrient-rich feeds by applying primary air treatment methods that supply pollutants to the biofilter along with microbial activators. Microorganisms involved in the biodegradation process oxidize the pollutants and

organic compounds into CO₂ and H₂O, thereby increasing biomass⁹.

Unlike other technologies, biofiltration achieves actual degradation of the contaminant, rather than merely transferring it to another phase. Additionally, the degradation products are generally harmless or less toxic than the original pollutants, a feature not always guaranteed in other methods such as incineration systems. Another advantage of these systems is their ability to treat a broader range of air flow rates compared to most physicochemical technologies¹⁰.

Photocatalysis

Photocatalysis involves the transformation of solar energy into chemical energy on the surface of a catalyst, accelerating the reaction rate via a semiconductor component¹¹. The reaction for the photocatalytic oxidation of acetone is shown in equation 1¹²:



This reaction occurs through a hydroxyl radical mechanism, with the formation of several intermediate products such as ethylene oxide, acetic acid, formaldehyde, and formic acid.

On the catalyst surface, the pollutant is oxidized through direct contact due to photogenerated holes (h⁺). Additionally, hydroxyl radicals can oxidize the contaminant, as the hole interacts with a water molecule or a hydroxide anion (OH⁻). Photocatalysis enhances the removal of pollutants such as NO_x, SO_x and VOC¹¹.

A representative two-dimensional nanomaterial is graphene oxide; a non-stoichiometric compound composed of a network of sp²-hybridized carbon atoms. It forms a hexagonal layer of carbon atoms less than 1 nm thick, while its sheets may have a surface area of several micrometers, the photocatalyst is uniformly distributed over them, increasing the contact surface and thus favoring its application as a photocatalyst¹³.

Due to its applications in environmental nanotechnology, graphene oxide has been used in water remediation processes, air purification, and emission reduction, acting as a promoter, metal or metal oxide carrier, additive, or catalyst. Common photocatalytic applications include CO₂ reduction for solar fuel production and the synthesis of valuable chemicals such as natural gas and methanol, water photolysis for hydrogen production, and coatings with

inherent properties due to their superhydrophilicity. It is also applied in the removal of organic, inorganic, or biological contaminants¹⁴.

The main contribution and innovation of the present work lie in the evaluation of a hybrid photocatalytic/biological system for the treatment of an acetone-contaminated gas stream. This system uses a mixed microbial culture derived from a wastewater treatment plant, packed with three types of aerenchyma as the biological fraction, and a photocatalytic system based on graphene oxide.

The objective of this work is to develop and evaluate a photocatalytic/biological system for the purification of gas streams, starting with the design of the biofiltration system, which integrates a photocatalytic unit at its upper section. The system's operating parameters were characterized, and the removal capacity and efficiency for acetone in contaminated gas streams were monitored.

Experimental section

A hybrid biological/photocatalytic system was designed, consisting of a glass column with internal space to house an inorganic support that allows for the simultaneous interaction of both treatment processes. The reactor features a packed structure incorporating a biological filtering bed, over which the photocatalytic surfaces are integrated, thereby enabling the synergistic combination of biological degradation and light-driven oxidation.

For the system design, previously reported experimental criteria were considered—especially for the biological section of the biofilter—using the reactor length to diameter ratio as a key parameter. A ratio between 3:1 and 6:1 is recommended to ensure adequate biofiltration efficiency.

The device comprises three main parts: an upper cap equipped with three 2 cm diameter female type inlets designed to connect adapters for various operational purposes; a central column packed with the filtering medium and equipped with an external jacket for thermal control; and a lower cap that serves as the main outlet for the treated gas stream and the leachates generated.

Sampling ports are distributed along the column to monitor key parameters and evaluate contaminant degradation in real time. Additionally, the system includes three outlet valves to release accumulated pressure in the gas stream, thus ensuring safe and continuous operation of the hybrid reactor.

Operating parameters

Biological System

The performance and operation of a biofilter can generally be described using the following parameters:

The time a contaminant remains in the biofilter—excluding the volume of the support—is defined as Empty Bed Residence Time (EBRT) and is calculated using **equation 2**¹⁵.

$$EBRT = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

Were:

V = Packed volume (m³)

Q =volumetric gas flow rate (m³/s)

The volumetric loading rate (VLR) indicates the amount of contaminants fed into the system, i.e., the grams of inlet contaminant per unit reactor volume and per unit time, calculated using **equation 3**

$$VLR = \frac{S_{in}}{V} Q \quad (3)$$

Were:

S_{in} = Inlet contaminant concentration (g/m³)

Bed

These types of aerenchyma—horsetail, sunflower, and bulrush—were selected due to their high porosity, a characteristic that makes them suitable as supports in the system. These structures underwent pretreatment to remove external agents that might interfere with the process. Initially, plant stems were extracted and cleaned by removing flowers, leaves, and roots. The stems were then sliced transversally to remove the epidermis and increase the contact area. After preparation, the stems were washed with acidified water using a 0.1 M hydrochloric acid solution adjusted to pH 3.0 to 4.0. Subsequently, they were rinsed with an alkaline solution of 0.5 M potassium hydroxide (KOH) until reaching a pH of 9.0, ensuring the plant material was clean and suitable for use in the hybrid reactor.

Filtering medium

To inoculate the reactor, the aerenchyma was placed inside the biofilter, and 2 liters of activated sludge were added over two consecutive days to ensure homogeneous distribution of microorganisms among the three types of aerenchyma. Subsequently, 1 liter

of a K_2HPO_4 , nutrient solution was added to promote microbial growth during the first two weeks of operation.

Photocatalytic system

Treatment of the inorganic support

To increase porosity and surface area of the glass Raschig rings used in the photocatalytic reactor, a specific treatment with graphene oxide (GO) was applied. The rings were first washed with water and soap, rinsed with ethanol and acetone, and then dried in an oven at 105 °C for 30 minutes. Next, the rings underwent nitric acid treatment for 2 hours to generate surface pores. After this step, they were rinsed with distilled water to remove residual acid and dried again at 105 °C for 30 minutes. The rings were then placed in a desiccator for 30 minutes. To incorporate GO, the rings were treated with a 1.2 M HCl solution containing graphene oxide. They remained in the solution for 30 minutes to facilitate impregnation and were finally dried at 105 °C for another 30 minutes before being packed into the photocatalytic reactor.

Graphene oxide

In the photocatalytic system, 2 g of GO in the form of multilayer nanoflakes with a size of 80 to 100 nm were used, supported in a volume of 300 cm³ of glass Raschig rings 2 cm long and 0.5 cm in diameter.

Operating conditions and characteristics of the UV lamp

A UVC-type lamp was used with a wavelength of 254 nm, 127 volts, and 8 watts of power. It has a length of 150 mm and an illumination area of 3 m². Nominal electric current of 0.062 amps and 60 Hz as the operating frequency.

The system operated with an inlet flow rate of 8 L/min and a contaminant load of 5 to 80 g/m³h, which were maintained in the biological system.

Microbiological characterization and in-silico studies

Bacterial load identification was performed using successive grid plating on nutrient agar (NA), composed of meat extract, peptone, and agar, and incubated at 37 °C for 48 hours. The resulting strains were characterized macroscopically and microscopically, with Gram staining used for morphological classification. Representative colonies

were re-plated on selective media, including eosin methylene blue (EMB) agar, casein-peptone-starch-yeast extract (CPYE) agar, rose bengal (RB) agar, and casein-peptone-starch (CPA) agar. These were incubated at 37 °C for 48 hours. To explore potential acetone metabolic sites in the identified strains, in-silico predictions were carried out using the Way2Drug, XenoSite platforms, and molecular docking simulations.

Evaluation of removal efficiency in the system

To evaluate the system's performance, the equations described in the operating parameters section were used. Removal Efficiency (RE) indicates the percentage of toxic compound degraded by the system, while Elimination Capacity (EC) represents the amount of compound removed per unit of bed volume and time¹⁵.

The Removal Efficiency is calculated with **equation 4**

$$RE = \left(1 - \frac{S_{out}}{S_{in}}\right) 100 \quad (4)$$

Where:

S_{out} = Concentration of contaminants at the outlet (g/m³)

Elimination Capacity, expressed as grams of contaminant removed per reactor volume per unit time (g/m³h), is calculated with **equation 5**¹⁶.

$$EC = \frac{Q(S_{in} - S_{out})}{V} \quad (5)$$

Results and discussion

The hybrid photocatalytic-biological system was operated continuously for 15 weeks under conditions that favored both microbial activity and oxidative efficiency. ¡Error! No se encuentra el origen de la r eferencia. shows the reactor in operation.

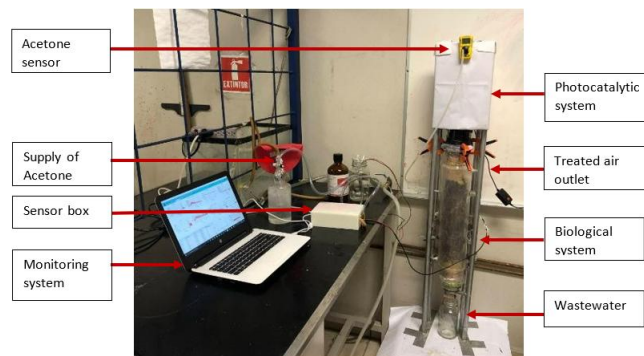


Figure 1. Hybrid system in operation

The bed temperature was maintained between 22 °C and 28 °C using an external jacket for regulation. The pH ranged from 5.0 to 7.0 and was adjusted with a buffering nutrient solution that also stimulated biomass growth. Bed moisture was kept between 50% and 75%, preventing anaerobic conditions and ensuring good oxygen transfer. Variations in pH and moisture during system operation directly affected removal efficiency, as shown in **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

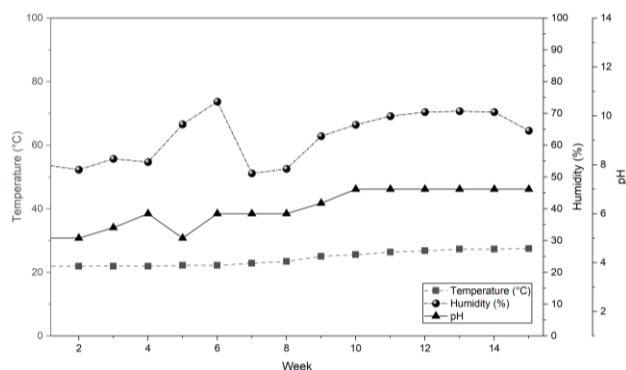


Figure 2. Parameters monitored during operation.

The photocatalytic reactor employed Raschig rings coated with graphene oxide, activated by ultraviolet (UV) light. This configuration enabled a stable average acetone degradation rate of 70–80%, due to effective contact between GO and UV light, which facilitated the generation of hydroxyl radicals responsible for contaminant oxidation, as illustrated in **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

At pH 6.0, the best performance was observed, while deviations led to the formation of chemical species that were less accessible to microorganisms. Additionally, increased fungal presence caused support compaction, reducing mass transfer and hindering degradation.

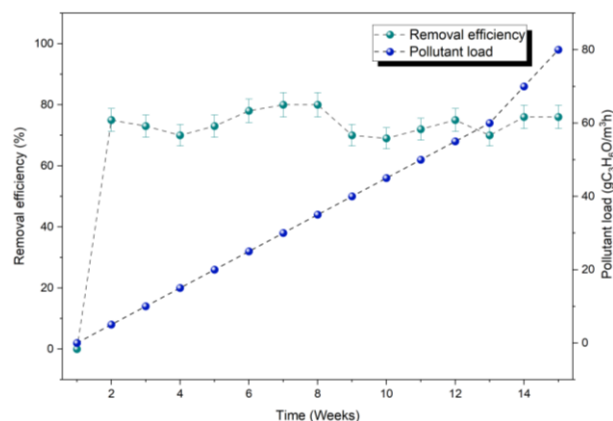


Figure 3. Load behavior and removal efficiency as a function of acetone concentration in the photocatalytic reactor.

Performance of the biological reactor

The final products of acetone degradation are CO₂, H₂O, and biomass. Using acetone as a substrate created a concentration gradient within the biofilm, promoting diffusion of contaminant molecules from the gas–biofilm interface to the biofilm–solid interface on the various organic supports. According to **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**, the maximum degradation percentage was reached in the fourth week of operation, achieving 96% removal, then dropping to 20% at the maximum applied loading of 80 g/m³h.

Increasing acetone concentrations were evaluated to determine if performance was like that of the photocatalytic reactor.

Throughout the experiment with different supports, the initial feeding rate was 5 g/m³h and then incremented as shown in **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** During the experiment, the acetone residence time in the reactor was 76.5 seconds. Initial conditions included a pH of 5.0 and a moisture level of 54%. Additionally, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** shows the correlation between elimination capacity and CO₂ production, which reached a maximum value of 52.63 g/m³h.

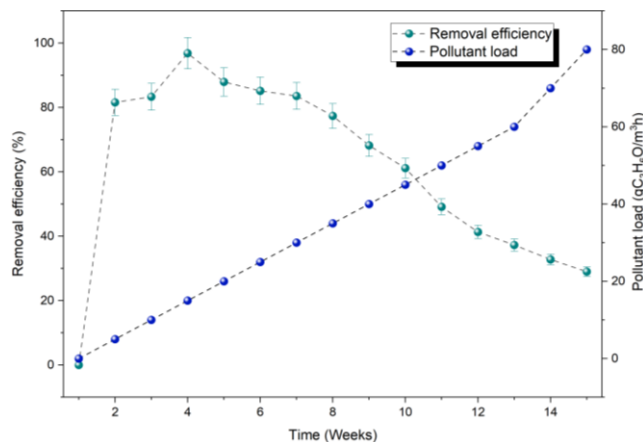


Figure 4. Load behavior and removal efficiency as a function of acetone concentration in the biological reactor.

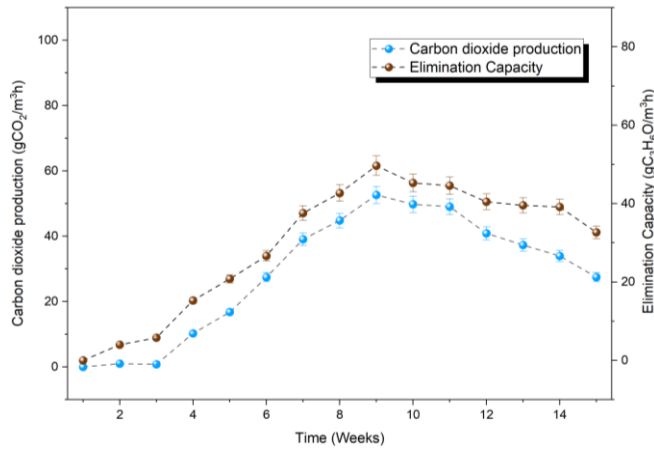


Figure 5. Correlation between elimination capacity and CO₂ production over time.

Performance of the hybrid system

During the first seven weeks, the system maintained a stable removal efficiency between 60% and 80%, with a pH range of 5.0 to 6.0 and 62% humidity. At peak performance (weeks 3 to 7), the system achieved an average efficiency of 80% and a maximum elimination capacity of 49.66 g/m³h. From week 8 onward, a gradual decline was observed, reaching a minimum value of 59%. This decline was attributed to fungal overgrowth and support deterioration, as shown in **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

The residence time in the hybrid reactor was 76.5 seconds, while in the biofilter alone it was 66.5 seconds. The aerenchyma types used (sunflower, bulrush, and horsetail) proved effective as supports due to their porosity and availability, allowing for the formation of active biofilms without requiring costly treatments.

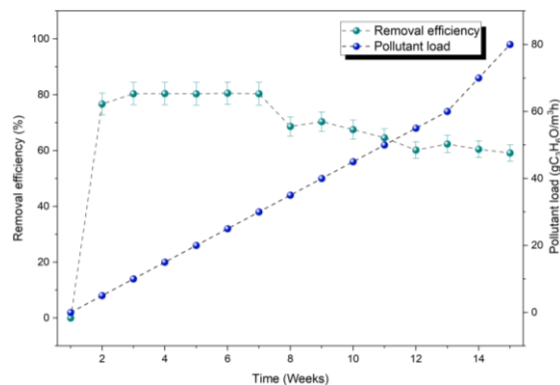


Figure 6. Load and removal efficiency behavior as a function of acetone concentration in a hybrid reactor.

The reactor's design increases UV light–catalyst contact, enhancing the oxidative power of the reaction. The use of GO enables acetone degradation through free radical OH[•] formation at GO's electron holes when activated by UV light.

Microbial adaptation and dynamics in the biofilter

During biofilter operation, a progressive shift in microbial composition was observed, coinciding with a decrease in removal efficiency. Initially, bacterial genera such as *Zooglea*, *Pseudomonas*, and *Bacillus* predominated. Over time, fungal genera such as *Penicillium*, *Cephalosporium*, and *Cladosporium* increased, likely due to the degradation of the organic support. This shift favored the growth of mycelial forms, which, although newly formed, may block airflow by compacting filter material particles, creating anaerobic zones, increasing pressure drop, and interfering with nutrient medium distribution, ultimately compromising efficient pollutant degradation.

Table 1. Microbial characterization

Microorganisms	Gnus	Initial %	Final %
Bacteria	<i>Zooglea</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Beggiatoa</i> , <i>Nitrosomonas</i> y <i>Nitrobacter</i>	56	40
Fungi	<i>Geotrichium</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Cephalosporium</i> , <i>Cladosporium</i>	14	39
Algae	<i>Chlorella</i>	14	9
Protozoa	<i>Amiboidea</i>	10	7
Others	-	6	5

The microbial characterization of the trickling biofilter, shown in **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**, revealed a significant evolution in the composition of the dominant groups over the operating period. Initially, bacteria accounted for 56% relative abundance, decreasing to 40% by the end. This decrease was associated with a substantial increase in fungal proportion, from 14% to 39%. This behavior has been reported in studies where organic support begins to degrade, creating favorable conditions for fungal development^{17–19}. Fungi, due to their tolerance to low humidity, variable pH, and toxic compounds, may displace bacteria when operating conditions become unfavorable for the latter as

commonly occurs in biofilters under high loading or intermittent humidification²⁰. The identified bacteria, such as *Zooglea*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Nitrosomonas*, and *Nitrobacter*, are typically associated with the oxidation of VOCs, sulfurous, and nitrogenous compounds and are widely reported in air biofilters²¹. Their reduction suggests a shift in microenvironmental conditions within the filter bed, favoring a microbial succession toward fungal species like *Geotrichium*, *Penicillium*, *Cephalosporium*, and *Cladosporium*, which are commonly found in systems where the organic support serves as a carbon source and where compaction or clogging occurs^{19,22}.

Algae (*Chlorella*) decreased from 14% to 9%, possibly due to limited light and specific nutrient availability inside the biofilter. Although some microalgae species can form symbiotic relationships with nitrifying bacteria, their persistence in closed systems like biofilters is typically short-lived^{23,24}.

These results reflect a typical microbial succession process in biofilters exposed to physicochemical operational changes, emphasizing the need to monitor microbial structure as an indicator of system functionality.

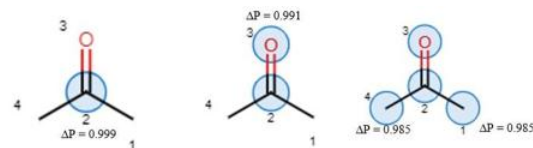
In-silico studies

In-silico predictions of metabolic sites for acetone were performed. The first simulation used the Way2Drug portal, which comprises several web services for bioactivity prediction. Predictions are generated using the PASS software, which estimates approximately 4,000 different biological activities based on the structural formula of organic compounds.

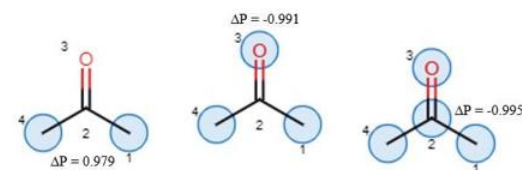
Table 2. Reaction predictions

Pa (Probability of Activity)	Pi (Probability of Inactivity)	Reaction	Atom	Range	ΔP
0.992	0.003	Hydrogenation	2	1	0.999
0.320	0.121	Glutathione	1	1	0.979
0.333	0.141	Dehydrogenation	1	1	0.756

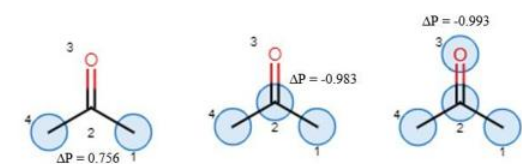
¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. presents the main reaction sites in acetone metabolism, along with the probability of compound interacting with those active sites. When the base line (Pa – Pi) is greater than 0.5, the likelihood of that reaction occurring is considered high. For instance, hydrogenation is predicted at the double bond of the carbonyl group (atom 2).



Prediction of hydrogenation sites obtained with PASS software.



Prediction of glutathione sites obtained with PASS software.



Prediction of dehydrogenation sites obtained with PASS software.

Figure 7. Reaction predictions with PASS software

The second prediction was performed using the XenoSite tool, which predicts atomic sites in organic compounds that are likely to undergo metabolic transformation via cytochrome P450 enzymes (Sites of Metabolism). ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. shows, in red, the regions vulnerable to metabolic biotransformation. In all cases, these are in the methyl radical of the hydrocarbon group (atom 1). There is also a high probability that metabolism is associated with CYP3A4.

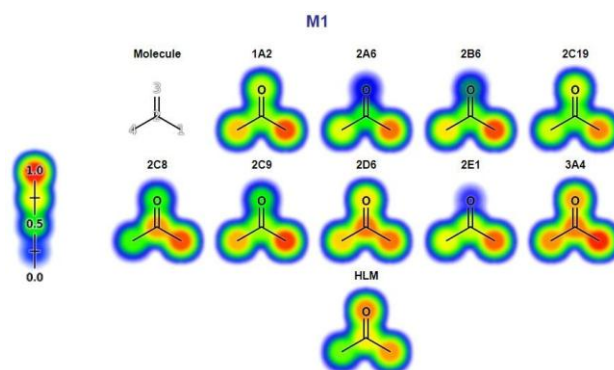


Figure 8. In-silico metabolic prediction of acetone

Finally, molecular dynamics simulations were performed using UCSF Chimera software and the Protein Data Bank to identify a target protein. The *sfPAFB* protein from the fungus *Penicillium chrysogenum* was selected, since this microorganism

began to proliferate on all three organic supports of the biofilter from week eight onward. **Figures 9 and 10** show the structure of the cluster, with acetone occupying the catalytic site in its most stable conformation when interacting with *sfPAFB*. The resulting binding affinity energy was -2.7 kcal/mol. This value relates to the ligand's favorability to bind to the receptor and the spontaneity of the interaction. Generally, values lower than -18 kcal/mol indicate strong affinity, while values between 0 and -4 kcal/mol suggest weak affinity; thus, this is considered a low binding energy.



Figure 9. Protein structure of *sfPAFB* from *P. chrysogenum*

The in-silico analyses of the interaction between *Penicillium chrysogenum* and acetone revealed a low affinity of the compound for the *sfPAFB* protein (binding energy of -2.7 kcal/mol), initially suggesting a limited capacity of this fungus to degrade high concentrations of the contaminant. However, these results should be interpreted in the context of the developed hybrid system, where most of the acetone is oxidized in the photocatalytic reactor through hydroxyl radicals generated by UV-activated graphene oxide.

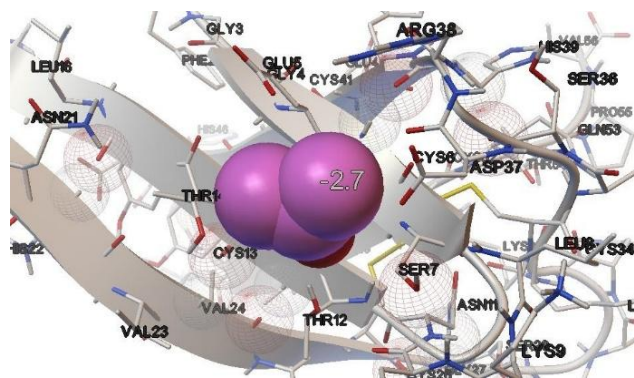


Figure 10. Key binding interaction of *sfPAFB* with acetone

This initial treatment step fragments acetone into simpler by products mainly aldehydes, organic acids, and intermediate radicals significantly reducing the acetone concentration reaching the biofilter. Thus, the biofilter's function is not to degrade large amounts of the original acetone, but rather to mineralize the residual compounds and intermediates generated in the photocatalytic stage. In this context, the presence and proliferation of *Penicillium chrysogenum* in the filter bed can be considered beneficial, as this fungus acts on residual metabolites under low load conditions, completing the purification process.

The low binding affinity calculated in the in-silico studies aligns with this functional role, as high enzymatic specificity is not required to treat low concentrations of the compound. Additionally, its growth during the final operation phase suggests progressive adaptation to biofilter conditions, likely favored by its tolerance to pH fluctuations, elevated humidity, and limited carbon availability. Collectively, these findings confirm that *P. chrysogenum* plays a complementary role in the efficiency of the hybrid system, mainly contributing to the final mineralization of residual contaminants.

This discovery has important implications for the design and optimization of hybrid gas treatment systems. Identifying *Penicillium chrysogenum* as an organism capable of metabolizing residual by-products from photocatalytic processes positions this fungus as a key microorganism in the final stages of purification—especially in systems using advanced oxidation technologies. Its tolerance to variable operational conditions, such as slightly acidic pH and high humidity, makes it especially suitable for use in biofilters coupled with high-efficiency primary treatments. Future research could explore the intentional integration of adaptive fungal cultures like *P. chrysogenum* in combination with VOC-specific high-affinity bacteria to enhance the resilience and efficacy of biofilters exposed to intermittent loads or complex contaminant mixtures, thereby advancing sustainable and low-cost treatment strategies.

Conclusions

The developed hybrid photocatalytic/biological system proved to be an efficient technological alternative for the removal of gaseous-phase acetone, achieving a maximum removal efficiency of up to 80%. The synergistic combination of a photocatalytic reactor based on graphene oxide and a biofilter packed with plant-based organic supports

enabled the integration of advanced oxidation mechanisms with microbial biodegradation, operating continuously under controlled conditions.

The use of aerobic activated sludge as a microbial source was appropriate, allowing for the formation of an active biofilm on the bulrush, sunflower, and horsetail aerenchyma. These supports provided adequate porosity and surface area to sustain biological activity, enhancing contaminant removal across different system segments.

The in-silico studies complemented the interpretation of observed processes by providing theoretical evidence of acetone's susceptibility to oxidative and biological transformations. Metabolism predictions using the PASS software indicated viable transformation routes for acetone via hydrogenation, dehydrogenation, glutathione interaction, and binding to key proteins such as *sfPAPB* from *P. chrysogenum*. These simulations support the hypothesis that acetone can be aerobically degraded by complex microbial communities like those present in activated sludge.

Altogether, this research provides both experimental and theoretical evidence validating the feasibility of the hybrid system as a treatment strategy for gas emissions containing volatile organic compounds. Future studies are recommended to assess the system's scalability, long-term biofilm stability, and efficiency when exposed to complex mixtures of pollutants.

References

- (1) Baltrėnas, P.; Zagorskis, A.; Misevičius, A. Research into Acetone Removal from Air by Biofiltration Using a Biofilter with Straight Structure Plates. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* **2015**, 29 (2), 404–413. <https://doi.org/10.1080/13102818.2015.1006413>.
- (2) *IQAir World Air Quality Report | IQAir*. https://www.iqair.com/us/newsroom/waqr_2021_pr (accessed 2024-03-13).
- (3) Raherison Semjen, C. Contaminación Atmosférica y Medioambiental y Patología Respiratoria. *EMC - Tratado de Medicina* **2020**, 24 (3), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S1636-5410\(20\)44024-3](https://doi.org/10.1016/S1636-5410(20)44024-3).
- (4) Sonne, C.; Xia, C.; Dadvand, P.; Targino, A. C.; Lam, S. S. Indoor Volatile and Semi-Volatile Organic Toxic Compounds: Need for Global Action. *Journal of Building Engineering* **2022**, 62, 105344. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.105344>.
- (5) US EPA, O. *Technical Overview of Volatile Organic Compounds*. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (accessed 2025-07-23).
- (6) Martínez-Iniesta, A. D.; Morelos-Gómez, A.; Morán-Lázaro, J. P.; Muñoz-Sandoval, E.; López-Urías, F. Zigzagging Graphitic Ribbons: Synthesis, Characterization, and Acetone Vapor Sensing. *Diamond and Related Materials* **2023**, 138, 110209. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110209>.
- (7) Patra, C. K.; Bhattacharya, A.; Das, P. K. Heat Transfer Characteristics of Acetone and Methanol Flow Boiling in Parallel Microchannel Heat Sink: A Parametric Study and Assessment of Predictive Correlations. *Applied Thermal Engineering* **2025**, 270, 126217. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126217>.
- (8) Biotechnology as Sustainable Environmental Protection Technology. In *Sustainable Environmental Protection Technologies*; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 187–258. https://doi.org/10.1007/978-3-030-47725-7_5.
- (9) Rybarczyk, P.; Szulczyński, B.; Gębicki, J.; Hupka, J. Treatment of Malodorous Air in Biotrickling Filters: A Review. *Biochemical Engineering Journal* **2019**, 141, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.014>.
- (10) *Tecnología Ambiental: Ciencias Aplicadas*; Mendoza Pérez, J. A., Morales González, J. A., Prado Rubianes, Óscar Jesús, Eds.; Instituto Politécnico Nacional : Universidad del Papaloapan: México, 2012.
- (11) Ma, H.; Li, Y.; Wang, C.; Li, Y.; Zhang, X. TiO₂-Based Photocatalysts for Removal of Low-Concentration NO_x Contamination. *Catalysts* **2025**, 15 (2), 103. <https://doi.org/10.3390/catal15020103>.
- (12) Shi, T.; Duan, Y.; Lv, K.; Hu, Z.; Li, Q.; Li, M.; Li, X. Photocatalytic Oxidation of Acetone Over High Thermally Stable TiO₂ Nanosheets With Exposed (001) Facets. *Front. Chem.* **2018**, 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00175>.
- (13) Samriti; Thakur, S.; Ojha, A.; Gupta, R.; Bechelany, M.; Kuznetsov, A. Yu.; Swart, H. C.; Prakash, J. Graphene Oxide as Novel Visible Light Active Photocatalyst: Synthesis, Modification by Nitrogen and Boron Doping, and Photocatalytic Application. *physica status solidi (a)* **2025**, 222 (12), 2400169. <https://doi.org/10.1002/pssa.202400169>.
- (14) Wang, Y.; Pan, C.; Chu, W.; Vipin, A. K.; Sun, L. Environmental Remediation Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. *Nanomaterials* **2019**, 9 (3), 439. <https://doi.org/10.3390/nano9030439>.
- (15) Dumont, É. Validation of a Rapid Procedure to Determine Biofilter Performances. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5 (3), 2668–2680. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.022>.
- (16) Andriamanohiarisoamanana, F. J.; Yasui, S.; Iwasaki, M.; Yamashiro, T.; Ihara, I.; Umetsu, K. Performance Study of a Bio-Trickling Filter to Remove High Hydrogen Sulfide Concentration from Biogas: A Pilot-Scale Experiment. *J Mater Cycles Waste Manag* **2020**, 22 (5), 1390–1398. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01031-4>.
- (17) Hou, J.; Yu, C.; Meng, F.; He, X.; Wang, Y.; Chen, W.; Li, M. Succession of the Microbial Community during the Process of Mechanical and Biological Pretreatment Coupled with a Bio-

Filter for Removal of VOCs Derived from Domestic Waste: A Field Study. *RSC Adv.* **2021**, *11* (63), 39924–39933.

<https://doi.org/10.1039/d1ra05962a>.

(18) Bai, X.; Dinkla, I. J. T.; Muyzer, G. Microbial Ecology of Biofiltration Used for Producing Safe Drinking Water. *Appl Microbiol Biotechnol* **2022**, *106* (13–16), 4813–4829.

<https://doi.org/10.1007/s00253-022-12013-x>.

(19) Ni, J.; Yang, H.; Chen, L.; Xu, J.; Zheng, L.; Xie, G.; Shen, C.; Li, W.; Liu, Q. Metagenomic Analysis of Microbial Community Structure and Function in a Improved Biofilter with Odorous Gases. *Sci Rep* **2022**, *12* (1).

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-05858-9>.

(20) Zhou, X.; Wang, J.; Huan, Y.; Jin, T.; Wang, L.; Zhao, Y. Fungal-Bacterial Co-Culture Enhanced the Biodegradation of Cholorobenzen in Biotrickling Filters: Analysis of Performance and Microbial Characterization. *Journal of Water Process Engineering* **2024**, *67*, 106181. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106181>.

(21) Molari, M.; Hassenrueck, C.; Laso-Pérez, R.; Wegener, G.; Offre, P.; Scilipoti, S.; Boetius, A. A Hydrogenotrophic Sulfurimonas Is Globally Abundant in Deep-Sea Oxygen-Saturated Hydrothermal Plumes. *Nat Microbiol* **2023**, *8* (4), 651–665.

<https://doi.org/10.1038/s41564-023-01342-w>.

(22) Peng, F.; Gao, Y.; Zhu, X.; Pang, Q.; Wang, L.; Xu, W.; Yu, J.; Gao, P.; Huang, J.; Cui, Y. Removal of High-Strength Ammonia Nitrogen in Biofilters: Nitrifying Bacterial Community Compositions and Their Effects on Nitrogen Transformation. *Water* **2020**, *12* (3), 712. <https://doi.org/10.3390/w12030712>.

(23) Xu, S.; Li, Z.; Yu, S.; Chen, Z.; Xu, J.; Qiu, S.; Ge, S. Microalgal–Bacteria Biofilm in Wastewater Treatment: Advantages, Principles, and Establishment. *Water* **2024**, *16* (18), 2561.

<https://doi.org/10.3390/w16182561>.

(24) Odibo, A.; Janpum, C.; Pombubpa, N.; Monshupanee, T.; Incharoensakdi, A.; Ur Rehman, Z.; In-na, P. Microalgal-Bacterial Immobilized Co-Culture as Living Biofilters for Nutrient Recovery from Synthetic Wastewater and Their Potential as Biofertilizers.

Bioresource Technology **2024**, *398*, 130509.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130509>.

Evaluación de la adsorción de metamidofos utilizando biomasa microalgal no modificada

Evaluation of metamidophos adsorption using unmodified microalgal biomass

Ianelly Trejo-Carrizalez, Víctor Manuel Ovando-Medina, Elsa Cervantes-González*

Unidad Académica Multidisciplinaria Región Altiplano. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Carretera a Cedral km 5+600 San José de las Trojes 78700, Matehuala, San Luis Potosí, México.

*E-mail: elsa.cervantes@uaslp.mx

Received: november 18, 2025; Revised: December 12, 2025; Accepted: December 15, 2025

Resumen

En este estudio se evaluaron las características fisicoquímicas y los mecanismos de adsorción involucrados en la remoción de metamidofos utilizando biomasa inactiva de *Chlorella vulgaris*. La caracterización superficial mostró que la biomasa posee grupos funcionales anfóteros cuya ionización depende del pH del medio, y se determinó un punto de carga cero (pH_{PCZ}) de 5.85. La relación entre el pH del sistema, los valores de pK_a del metamidofos (1.21 y 10) y la carga superficial de la biomasa permitió identificar las interacciones electrostáticas como el mecanismo predominante de adsorción. A pH 7, el metamidofos se encuentra principalmente en forma catiónica, mientras que la biomasa presenta carga negativa al encontrarse por encima del pH_{PCZ} . Esta condición favorece la atracción electrostática y explica la mayor capacidad de adsorción registrada a este pH. El análisis de grupos funcionales mediante el método de Boehm evidenció la presencia de grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos y básicos, con ligera predominancia de estos últimos. Los espectros FTIR confirmaron la existencia de grupos amino, hidroxilo, carbonilos y carboxilatos propios de la biomasa, así como cambios en bandas asociados a compuestos organofosforados después de la adsorción, lo que respalda la intervención de atracciones electrostáticas y la formación de puentes de hidrógeno. Las isotermas de adsorción se ajustaron satisfactoriamente a los modelos de Freundlich y Langmuir, aunque este último mostró un mejor ajuste, indicando adsorción en monocapa. La capacidad máxima (q_m) alcanzó 25.84 mg g^{-1} a 35 °C. Los parámetros termodinámicos indicaron un proceso espontáneo y exotérmico, dominado por fisiorción. En conjunto, estos resultados posicionan a la biomasa de *C. vulgaris* como un adsorbente potencial para la remoción de metamidofos en soluciones acuosas.

Palabras clave: Adsorción; Metamidofos; Biomasa; *Chlorella vulgaris*

Abstract

In this study, the physicochemical characteristics and adsorption mechanisms involved in the removal of metamidophos using inactive *Chlorella vulgaris* biomass were evaluated. Surface characterization showed that the biomass contains amphoteric functional groups whose ionization depends on the pH of the medium, and a point of zero charge (pH_{PCZ}) of 5.85 was determined. The relationship between the system pH, the pK_a values of metamidophos (1.21 and 10), and the surface charge of the biomass allowed the identification of electrostatic interactions as the predominant adsorption mechanism. At pH 7, metamidophos is mainly present in its cationic form, while the biomass exhibits a negative charge due to being above its pH_{PCZ} . This condition favors electrostatic attraction and explains the higher adsorption capacity observed at this pH. The analysis of functional groups using the Boehm method revealed the presence of carboxylic, phenolic, lactonic, and basic groups, with a slight predominance of the latter. FTIR spectra confirmed the presence of amino, hydroxyl, carbonyl, and carboxylate groups characteristic of the biomass, as well as shifts in bands associated with organophosphorus compounds after

adsorption, supporting the involvement of electrostatic interactions and hydrogen bonding. The adsorption isotherms fitted satisfactorily to the Freundlich and Langmuir models, although the Langmuir model showed a better fit, indicating monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity (q_m) reached 25.84 mg g⁻¹ at 35 °C. Thermodynamic parameters indicated a spontaneous and exothermic process dominated by physisorption. Overall, these findings position *C. vulgaris* biomass as a potential adsorbent for the removal of metamidophos from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption; Metamidophos; Biomass; *Chlorella vulgaris*

Introduction

Los contaminantes orgánicos se encuentran en mayor proporción que los inorgánicos, debido a que son compuestos que se utilizan a gran escala y que su uso ha ido en aumento por efecto de la industrialización y el crecimiento poblacional. Dentro de los más utilizados se encuentran fármacos, hidrocarburos, productos de higiene personal, colorantes, detergentes y algunos desechos orgánicos. La principal preocupación ante este tipo de compuestos es que provienen de diferentes fuentes como los son la descarga directa de aguas residuales, escorrentías de aguas superficiales, actividades agrícolas e industriales, entre otras, generando una alta pluma de contaminación a nivel mundial que no solo se reduce en agua superficial y subterránea sino también, en agua potable, provocando en su mayoría problemas ambientales debido a su persistencia y bioacumulación en el ambiente; además, de sus alteraciones a la salud en los seres humanos y otros seres vivos (Smith y Rodrigues 2015, Lu et al., 2021).

La alta preocupación en base a los daños colaterales que generan estos tipos de contaminantes (inorgánicos y orgánicos) tanto a la salud de los seres vivos como a los ecosistemas, ha generado el desglose de los contaminantes tradicionales a clasificaciones que agrupan a los contaminantes en base a las afectaciones directas a los seres vivos y su erradicación de las fuentes de agua, ejemplo de ello son los denominados contaminantes emergentes, los cuales de manera general son compuestos de distinto origen y naturaleza química, que no se encuentran incluidos en los programas de monitoreo ambiental de rutina ya que su presencia en el ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración; sin embargo, pueden ser candidatos a futuras regulaciones pese a su alta persistencia y efectos adversos a la salud de los seres vivos y de los ecosistemas (NORMAN 2016, Rigoletto et al., 2022). Gran parte de estos compuestos son de consumo habitual por lo que se producen en grandes cantidades y de forma constante, desencadenando un derroche continuo de

ellos, los cuales provienen de fuentes puntuales como los son industrias productoras de compuestos químicos, hospitales y en su mayoría plantas de tratamiento de agua residual, donde la principal preocupación es que debido a que no son considerados compuestos regulados no existe un control adecuado de su eliminación, de tal forma que logran contaminar de forma directa en el medio acuático (Bernal et al., 2019; Tröger et al., 2021).

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos diversos y sus productos de transformación, dentro de los cuales se encuentran una variedad de medicamentos para diferentes enfermedades tales como antiinflamatorios, analgésico, antibióticos y hormonales; algunos colorantes de uso en la industria textil, y pesticidas utilizados en la producción agrícola. Muchos de estos compuestos tienen características en común dentro de las cuales se encuentra que son altamente persistentes, por lo que tienden a acumularse en el ambiente acuático, tienen dificultades para ser eliminados por los sistemas convencionales de tratamiento de agua residuales desencadenando una contaminación generalizada a diferentes destinos ambientales impidiendo una evaluación completa de los posibles riesgos generados por este tipo de contaminantes que se han ido detectado cada vez más los sistemas de agua (Gavrilescu et al., 2015; Rigoletto et al., 2022).

Entre los compuestos químicos de mayor relevancia para la producción agrícola se destacan los plaguicidas; los cuales son utilizados para prevenir y controlar la propagación de malezas, enfermedades infecciosas, insectos y roedores, garantizando desde este punto de vista la calidad de la cosecha. En estudios a nivel mundial ya se ha demostrado la relación de la implementación de pesticidas con el aumento del rendimiento de los cultivos obteniendo que sin su uso se puede generar la pérdida del 78 % de cultivos de frutas, 54 % de verduras y el 32 % de cereales por acción de plagas y enfermedades infecciosas, su utilización es tan grande que tan solo

en el año 2016 de acuerdo a datos establecidos por la FAO se reportó la utilización a gran escala de más de 4 millones de toneladas de plaguicidas con diferentes ingredientes activos a nivel mundial (FAO, 2019). Razón por la cual la producción agrícola mundial depende considerablemente de su utilización (Materon E et al., 2020; Tudi et al., 2021).

Debido a las alteraciones que genera el uso intensivo de pesticidas en diferentes matrices ambientales y la necesidad de su uso para el abasto de alimentos a nivel mundial es la razón por la cual múltiples organismos nacionales e internacionales como la OMS, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la FAO han generado estrategias para la reducción del consumo excesivo de plaguicidas, así como también el manejo integral de residuos y la reducción de la dependencia de los cultivos a este tipo de compuestos químicos.

El metamidofos (O, S -dimetilfosforamidotioato) es un metabolito del acefato, otro OP ampliamente utilizado, representa el ingrediente activo en varios insecticidas organofosforados comerciales tales como; Monitor, Tamaron, Filitox, Tamarox, Tam, Patrole, entre otros. Tiene actividad insecticida y acaricida por ingestión y contacto, eficaz en la inhibición de insectos masticadores y chupadores y se utiliza para controlar pulgones, pulgas, gusanos, moscas blancas, pinzas, gusanos de la patata, ácaros, saltahojas, entre otros (Thomson 1997). Es utilizado en cultivos, como pimiento dulce, uvas, fresas y tomates (Baer et al., 2014; Jardim et al., 2018).

No existe registro de ninguna normativa que dé a conocer los límites permisibles de metamidofos en el ambiente o en receptores como el agua, suelo o aire; sin embargo, dada su alta toxicidad registrada se han realizado serias investigaciones sobre daños causados en seres vivos, obteniéndose que el metamidofos exhibe toxicidad aguda y crónica y tiene una dosis letal media DL_{50} aguda oral y dérmica de 10-50 y 50-110 $mg\ kg^{-1}$ (ingrediente activo), respectivamente en diferentes especies de prueba, y además, se ha establecido una ingesta diaria aceptable (IDA) de 0.004 $mg\ kg^{-1}$ de peso corporal por día para el metamidofos, concentración relativamente pequeña y que puede ser rebasada por las personas encargadas de distribuir el metamidofos en las cosechas (JMPR 2002).

La OMS en 1996 clasificó al metamidofos como IB “sumamente peligroso” basado en la ingesta oral del pesticida, con un porcentaje de ingrediente activo mayor al 10 % con una dosis letal media de 30 $mg\ kg^{-1}$ de peso corporal; de igual forma para la toxicidad dérmica de preparados líquido con más del 10 % de ingrediente activo es clasificado como IB con una DL_{50} de 50 $mg\ kg^{-1}$ de peso corporal. Es por ello que se encuentra prohibido en algunos países como China; sin embargo, en México de acuerdo con la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (2021) el metamidofos se encuentra solo restringido para su uso agrícola a una concentración de 600 $mg\ L^{-1}$; sin embargo, este es de venta libre bajo sus múltiples nombres comerciales y además de acuerdo con datos del INECC (2019) el metamidofos ocupa el tercer lugar en la lista de pesticidas con mayor importación al país, y se encuentra incluido en algunos convenios internacionales como son el convenio de Rotterdam y la lista de plaguicidas altamente peligrosos publicada por el Pesticide Action Network (PAN 2019).

Con base en los daños causados por los pesticidas organofosforados, y por contaminantes tóxicos y persistentes en general, se han desarrollado diversas alternativas para su remoción. Entre los métodos fisicoquímicos convencionales destacan la adsorción, la ozonización, la irradiación ultrasónica, la fotocatalisis y, más recientemente, los procesos avanzados de oxidación, los cuales buscan disminuir las concentraciones residuales de estos compuestos en solución acuosa. En el presente trabajo se evalúa el proceso de adsorción de metamidofos en su presentación comercial utilizando biomasa de la microalga *Chlorella vulgaris*.

Experimental section

Inactivación de biomasa

Se cultivó a *Chlorella vulgaris* bajo durante 15 días en medio Bold y posteriormente la biomasa fue inactivada para inhibir el proceso metabólico que realiza la microalga y asegurar únicamente el proceso de adsorción. La inactivación se realizó de acuerdo con el método establecido por Moghaddam et al., (2019) en donde la biomasa es esterilizada en autoclave a 121 °C por un lapso de 15 minutos.

Caracterización de biomasa

El punto de carga cero (pH_{PCZ}) de la biomasa inactiva de *C. vulgaris* se determinó siguiendo el procedimiento descrito por Rivera-Utrilla et al. (2001). La determinación del contenido de grupos funcionales ácidos y básicos presentes en la superficie de la biomasa inactiva de microalga, se determinó mediante el método de titulación de Boehm (1994).

El análisis FTIR se realizó utilizando un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR, en un rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Se analizó la biomasa inactiva de *C. vulgaris* en ausencia de contaminantes (biomasa virgen) y la biomasa posterior al proceso de adsorción de metamidofos.

Evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la biomasa de microalga fue evaluado en valores de pH de 4, 5, 6, 7 y 8. Para la elaboración del estudio se prepararon sistemas de adsorción por duplicado adicionados con 5 mL a 50 $mg\ L^{-1}$ de metamidofos y ajustados a los valores de pH mencionados anteriormente, mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH) según correspondiera. A cada sistema se le agregaron 0.002 g de biomasa seca y se mantuvieron en agitación durante 48 h a una temperatura constante de 25 °C. Transcurrido el tiempo de contacto, se extrajo una muestra de cada sistema y se centrifugaron a 12,000 rpm durante 5 min para el análisis de la concentración remanente, la cual se realizó mediante HPLC a una longitud de onda de 214 nm, con una composición de la fase móvil de agua-metanol (80/20) y un flujo de 0.53 $mL\ min^{-1}$, columna C18 a temperatura de horno de 30 °C.

Análisis estadístico

Los resultados experimentales de capacidad de adsorción en los valores de pH evaluados fueron analizados mediante la prueba estadística de análisis de varianza (ANOVA) y complementada con una prueba de diferencia honestamente significativa (HSD por sus siglas en inglés) de Tukey ($\alpha=0.05$).

Estudio de equilibrio de adsorción

En el estudio de equilibrio de adsorción de metamidofos, se evaluó a temperaturas de 20 y 35 °C. Las isothermas de adsorción se obtuvieron empleando concentraciones 30, 60, 90, 120, 150 y 180 $mg\ L^{-1}$ de metamidofos. Todas las soluciones fueron ajustadas al pH óptimo de 7. Cada sistema de adsorción consistió en 10 mL de solución de metamidofos con 0.02 g de biomasa inactiva de microalga, posteriormente se mantuvieron en contacto hasta alcanzar el equilibrio ($C_{t1}-C_{t2}\approx 0$, 48 h). Después del tiempo de contacto, una alícuota de 2 mL se extrajo de cada sistema y se centrifugó a 12,000 rpm durante 5 minutos, posterior a la centrifugación cada muestra se filtró con un filtro de celulosa de 0.20 μm y la concentración de metamidofos residual se evaluó en HPLC a una longitud de onda de 214 nm con las condiciones establecidas previamente. La capacidad de adsorción de ambos pesticidas fue estimada mediante balance de masa.

Los datos experimentales de equilibrio fueron ajustados a los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de isothermas fueron estimados mediante el método de mínimos cuadrados en el software STATISTICA donde la ecuación 1 fue la función objetivo a minimizar.

$$LS = \sum_{i=1}^{N_m} (q_{iexp} - q_{ical})^2 \quad \dots\dots Ec\ 1$$

Donde: N_m es el número de datos experimentales, q_{iexp} es la capacidad de adsorción obtenida de manera experimental y q_{ical} es la capacidad de adsorción predicha por el modelo matemático.

Determinación de parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos de energía libre de Gibbs ΔG° , cambio de entalpía ΔH° y cambio en la entropía ΔS° se calcularon utilizando las ecuaciones 2, 3 y 4.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad \dots\dots Ec\ 2$$

Donde: R es la constante universal de los gases ideales (8.314 $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$), T es la temperatura del sistema (K) y K_e es la constante termodinámica de equilibrio obtenida a partir de la ecuación de Langmuir.

$$K_e = \frac{(1000 \times PM \times K_L)[Dz \text{ o } Mta]^\circ}{\gamma} \quad \text{.....Ec 3}$$

Donde: K_L es constante de equilibrio obtenida a partir de la isoterma de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$), PM es el peso molecular del metamidofos (141.1 g mol^{-1}), $[Mta \text{ o } Dz]^\circ$ es la concentraciones estándar de metamidofos (1 mol L^{-1}) y γ es el coeficiente de actividad (adimensional); para este cálculo, se considera que la solución de adsorbato está muy diluida por lo tanto el coeficiente de actividad es unitario.

Los valores de entalpía y entropía del sistema de adsorción se determinaron a partir de la ecuación lineal de Van't Hoff:

$$\ln K_e = \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad \text{..... Ec 4}$$

Resultados y Discusión

Se ha demostrado que la estructura de las microalgas presenta grupos anfóteros los cuales son susceptibles a cambios de acuerdo con el pH de la solución, de tal forma que el pH_{PCZ} es un parámetro esencial para estudiar las interacciones entre los sitios positivos y negativos presentes en la estructura del biosorbente. En el presente estudio, la biomasa presentó un valor de 5.85, dando un carácter ácido. Resultados similares fueron reportados por Fernandes et al., (2019) quienes realizaron el estudio de la eliminación de fluoxetina por biosorción utilizando la microalga *C. vulgaris*, en donde realizaron el experimento utilizando una biomasa viva y otra liofilizada, obteniendo como resultado que el valor de pH_{PCZ} para la biomasa viva fue de 7.0 y cuando se liofilizó redujo a 5.8 por efecto de la descomposición de algunas proteínas que le daban carácter básico a la biomasa.

Por lo que en base al pH_{PCZ} del biosorbente y la constante de disociación (pK_a) del adsorbato se pueden establecer posibles mecanismos de interacción electroestáticas de acuerdo con el pH del medio en cual se lleva a cabo el proceso de adsorción. De acuerdo con estudios reportados, el metamidofos cuenta con dos constantes de disociación (pK_a), la primera es un pK_a de 1.21 en donde, en valores superior al pK_a el metamidofos podría predominar en forma protonada, atribuido a la protonación del grupo amino (NH_3^+). Y, por el contrario, en valores por debajo del pK_a este tiene un

carácter neutro, atribuida a la desprotonación del grupo amino (Alvarez-García et al., 2018). La segunda constante de disociación (pK_a) que posee el metamidofos tiene un valor de 10, en donde; en pH por debajo de su pK_a , este puede generar un proceso de ionización, formando especies protonadas y que la molécula se encuentre en estado catiónico. La ionización se puede dar a través de la protonación del grupo $P=O$ o del grupo $-NH_2-$, preferentemente en intervalo de pH de 4 a 8. Por el contrario, a un pH por encima de su pK_a , las especies permanecerán en forma no ionizada dando un carácter neutro a la molécula de metamidofos (Yu et al., 2005).

La **Tabla 1** muestra los resultados obtenidos de la cuantificación de las concentraciones de grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de la biomasa inactiva, dentro de los cuales se puede observar una cantidad ligeramente más altas de grupos básicos con una concentración de $0.479 \text{ mmol g}^{-1}$, en contraste con el total grupos ácidos de 0.44 mmol g^{-1} . Resultados similares fueron reportados por Nicomel et al., (2020) quienes caracterizaron la biomasa liofilizada de un consorcio de microalgas dentro de las cuales se encontraba en mayor proporción *C. vulgaris*, obteniendo como resultado una estimación de la superficie de la biomasa de una cantidad mayor de grupos básicos con un total de 1.79 mmol g^{-1} en comparación con los grupos de las superficies con propiedades ácidas. Dentro de los principales grupos básicos que contienen oxígeno en las microalgas se caracterizan las quinonas o dicetonas y grupos similares a pirógenos (Zakhama et al., 2011). Por otro lado, dentro de los principales grupos ácidos detectados en la biomasa de microalga se encuentran en mayor proporción los grupos carboxílicos ($0.303 \text{ mmol g}^{-1}$), siendo de los grupos funcionales que se han reportado más ampliamente para este tipo de material. Los grupos carboxílicos provienen principalmente del alto contenido de polisacáridos, lípidos y proteínas que están contenidos en la pared celular de la microalga (Monteiro et al., 2012). De igual forma se obtuvo la presencia de grupos lactónicos ($0.1106 \text{ mmol g}^{-1}$) y fenólicos ($0.0257 \text{ mmol g}^{-1}$), dentro de esta clasificación debido al rango de los valores de pK_a , también pueden estar incluidos grupos amino, los cuales se ha reportado su presencia por otros autores y debido a sus características químicas tiene la capacidad de ionizarse por efecto del pH posibilitando la adsorción de pesticidas por interacciones electroestáticas.

Tabla 1. Grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa inactiva de *C. vulgaris*, determinación realizada a partir del método Boehm (1994)

Grupos ácidos mmol/g				Grupos básicos mmol/g
Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	total	
0.303±0.2	0.1106±0.3	0.0257±0.07	0.44±0.12	0.479±0.09

Los resultados obtenidos del análisis FTIR de la biomasa inactiva virgen se muestran en la **Figura 1**, en donde se encuentran señalados los principales grupos presentes en la molécula de la microalga. Se detectó una banda ancha ubicada en números de onda de entre 3200 a 3300 cm^{-1} característica de las vibraciones de los estiramientos de grupos amino (-NH₂) y grupos hidroxilo (-OH), los cuales atribuyen a la hidrólisis de proteínas y lípidos presentes en las células de la microalga (Fu et al., 2021). Dos picos en los rangos de 2917 y 2936 cm^{-1} corresponden principalmente al estiramiento asimétrico de grupos alcanos formado por lípidos y carbohidratos, y se observó una banda de absorción a un número de onda de 1617 cm^{-1} el cual es característico de la banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), el cual puede atribuirse a compuestos que se forman durante la degradación de celulosa y hemicelulosa tales como ácidos, aldehídos y cetonas. En un intervalo de 1400 a 1530 cm^{-1} se localizan las bandas asignadas a la frecuencia de estiramiento asimétrico de los grupos carboxilato (COO⁻), la vibración del estiramiento C=N y grupos carbonilo (C=O). La banda que se encuentra a un número de onda de 1222 cm^{-1} podría corresponder al ion carboxilato (C=O) y compuestos fenólicos (C-OH), de los cuales su presencia quedo demostrada en base a la cuantificación de sitios activos, en donde se evidenció que la biomasa de microalga está compuesta por grupos carboxílicos y fenólicos. Además, de acuerdo con el estudio presentado por Nicomel et al., (2020) quienes realizaron el análisis de la adsorción de indio (III) utilizando la biomasa liofilizada de *C. vulgaris*, reportaron que la biomasa de microalga presenta la formación de un grupo fosforado (P=O) en intervalos de números de onda de 1300 a 1200 cm^{-1} . Por último, un pico ancho comprendido entre números de onda de 1100 a 1000 cm^{-1} el cual puede ser atribuido al estiramiento de C-O de algunos compuestos de tipo oxigenado, los cuales se pueden relacionar con algunos carbohidratos que dan como resultado la vibración del estiramiento C-O-C asociados con polisacáridos presentes en la pared celular de la microalga

(Moghaddam et al: 2019; Politaeva et al., 2020; Kumar et al., 2020; Zambrano et al., 2021).

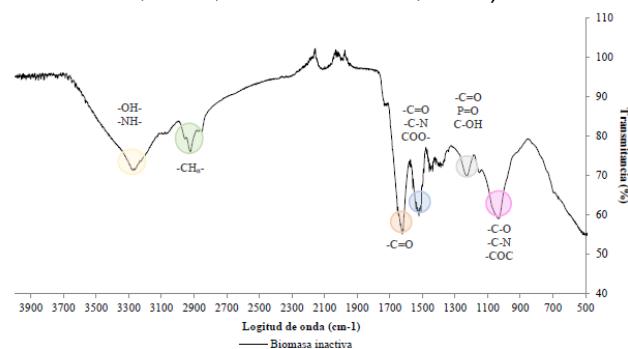


Figura 1. Espectro de absorción FTIR de la biomasa inactiva de *C. vulgaris*.

La **Figura 2A** muestra el espectro de absorción infrarroja de metamidofos, dentro de los principales grupos se encuentran bandas de los 3000 a 2800 cm^{-1} y de 400 a 1600 cm^{-1} los cuales forman parte de un conjunto de vibraciones características de los compuestos organofosforados, dentro de las cuales se encuentran grupos C-H, y en una región del 1088 a 920 cm^{-1} se sitúan las bandas características de grupos alquilo o arilo de tipo P-O-R (Albiter et al., 2019). El enlace P-S se presenta en bandas de números de onda entre 613 y 440 cm^{-1} y frecuentemente se forma una banda de alta intensidad en regiones de entre 1320 y 1140 cm^{-1} característica de la vibración del estiramiento P=O que se encuentra en compuestos organofosforados como el metamidofos. Por otro lado, el grupo P-NH₂ es representado por bandas que se sitúan en número de onda de 850 a 750 cm^{-1} (Fleming et al., 2013).

Por otro lado, la **Figura 2B** muestra la comparación de los espectros de absorción FTIR de la biomasa de microalga antes y después del proceso de adsorción de metamidofos, en donde; posterior a la adsorción de metamidofos se pueden observar cambios en el espectro de la biomasa, ejemplo de ello es una máxima transmitancia antes del proceso de adsorción, lo que sugiere que posterior a la adsorción se tiene una menor absorción de radiación IR que podría ser ocasionada por las uniones del adsorbato y adsorbente en el proceso de adsorción. La aparición de una banda a los 1040 cm^{-1} la cual indica los enlaces de tipo P-O-C característica de los compuestos organofosforados, la participación de grupos aminos presentes en la estructura del metamidofos en el proceso de adsorción se evidencian con bandas a 3340 cm^{-1} y la presencia de

alquenos en bandas de 906, 1456 y 1627 cm^{-1} confirman la adsorción de compuestos organofosforados. Por último, una banda amplia de los 3400 a 3000 cm^{-1} puede estar relacionada a un estiramiento N-H enlazante a vibraciones de grupos hidroxilos (-OH) presentes en la superficie de la biomasa, dicho fenómeno ocurre por una tautomerización, la cual involucra la migración de un átomo de hidrógeno o protón, acompañada por una modificación de enlaces simples y dobles adyacentes, generando un conjunto de estados de protonación isomérica de comportamiento ácido-base que le permite a los grupos (-OH) interactuar por medio de enlaces de hidrógeno facilitando la adsorción de metamidofos en la superficie de la biomasa (Kodali et al., 2021).

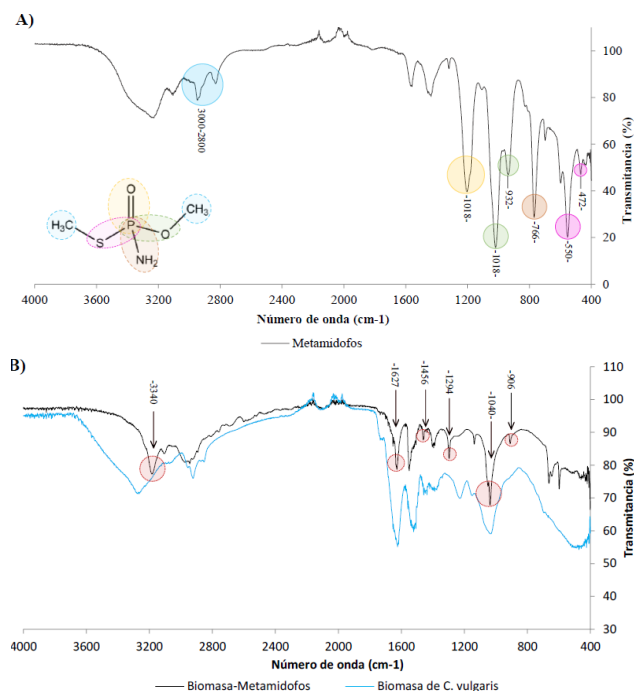


Figura 2. A) Espectro de absorción FTIR de metamidofos puro B) Metamidofos adsorbido sobre biomasa inactiva de *C. vulgaris*.

Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

La biomasa de microalgas ha demostrado una alta heterogeneidad de grupos funcionales dada principalmente por la presencia de heteropolisacáridos los cuales ofrecen una composición de grupos carboxilo, hidroxilo, sulfidrido, fosforilo, amino; entre otros, que pueden provocar una superficie celular cargada positiva o negativamente, influenciada por la variación del valor

de pH, el cual afecta de manera significativa su carga superficial (Vogel et al., 2010).

La **Figura 3** muestra que se obtuvieron capacidades de adsorción mayores en valores de pH 7, siendo estadísticamente significativos ($p < 0.05$) respecto a los valores de pH evaluados.

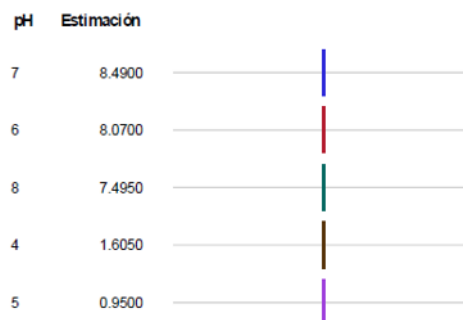


Figura 3 Prueba de diferencia honestamente significativa (HSD) de Tukey para capacidad de adsorción. Nivel de significancia: 0.05. Metamidofos (50 mg L^{-1}). Las medias cubiertas por la misma barra no son significativamente diferentes

El metamidofos posee dos constantes de disociación, el primer valor es un pK_a de 1.21 en donde, en valores de pH superiores predomina en forma protonada y la segunda constante de disociación con un valor de 10, en donde; en pH por debajo de su pK_a , este puede generar un proceso de ionización, formando especies protonadas encontrándose a la molécula en estado catiónico. El valor de pH 7, en donde se obtuvo la mayor capacidad de adsorción, corresponde a posibles interacciones de cargas entre la superficie de la biomasa cargada de forma negativa ($\text{pH } 7 > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) y la molécula de metamidofos con una proporción del 100% de especies catiónicas. Cuando el pH en solución es menor a 5.85 correspondiente al pH_{PCZ} de la biomasa, los grupos funcionales en la superficie de la biomasa se encontrarán cargados positivamente generando una repulsión electrostática entre las especie protonadas de metamidofos que se encuentran en intervalos de 1.21 y 10, por lo que como se muestra en la **Figura 4**; y valores de pH de 5 y 4 generan cargas de adsorción de 0.95 y 1.6 mg g^{-1} , respectivamente, las cuales están muy por debajo de las obtenidas en pH de 7 en donde no existe la repulsión electrostática por cargas iguales entre el adsorbato y el adsorbente.

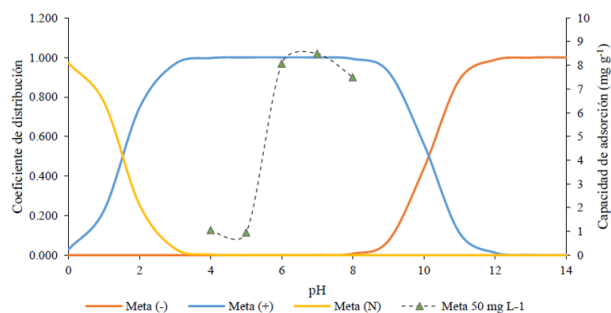


Figura 4. Distribución de especies de metamidofos (50 mg L⁻¹) y capacidades de adsorción en función del pH. Los signos corresponden a: (+) especie protonada, (-) especie desprotonada y (N) especie neutra.

Los mecanismos de adsorción que pueden generarse durante la remoción de metamidofos mediante biomasa inactiva de microalga se muestran en la **Figura 5**. Entre las principales interacciones destacan las atracciones electrostáticas entre los átomos protonados del metamidofos y los grupos funcionales de la biomasa. De acuerdo con sus valores de pKa (1.21 y 10), a pH 7 el metamidofos se encuentra predominantemente en su forma zwitteriónica, con el grupo fosforamidato desprotonado (P-O⁻) y el grupo amina protonado (-NH₃⁺). Esta distribución de cargas permite la atracción electrostática tanto hacia sitios cargados positivamente como negativamente en la superficie de la biomasa, principalmente grupos carboxílicos e hidroxilos. Además, es posible la formación de puentes de hidrógeno, derivados de fenómenos de tautomerización que implican la migración de un protón en grupos hidroxilo (-OH) presentes en la biomasa. Estos grupos pueden interactuar con variaciones en los enlaces simples y dobles de la estructura del metamidofos, generando un comportamiento ácido-base que favorece la unión por puentes de hidrógeno.

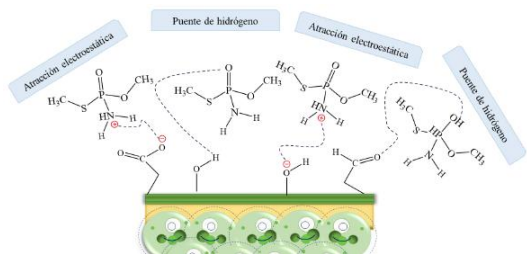


Figura 5. Representación esquemática de posibles mecanismos de adsorción de metamidofos por efecto de biomasa inactiva de microalga

Este tipo de interacción se evidencia mediante los espectros FTIR, a través de la aparición de bandas en la región de 3400 a 3000 cm⁻¹.

En la **Figura 6** se muestran las isothermas ajustadas a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich a temperaturas de 20 y 35 °C. Donde se puede observar que ambas isothermas tienen una tendencia cercana al modelo de Langmuir; sobre todo en el momento de saturación del adsorbente, la cual se evidencia con la generación de una meseta que representa el equilibrio entre la interfaz liquido-sólido y que ocurre a bajas concentraciones, proceso característico de biomasa procedentes de microorganismos ya que poseen un área superficial relativamente baja.

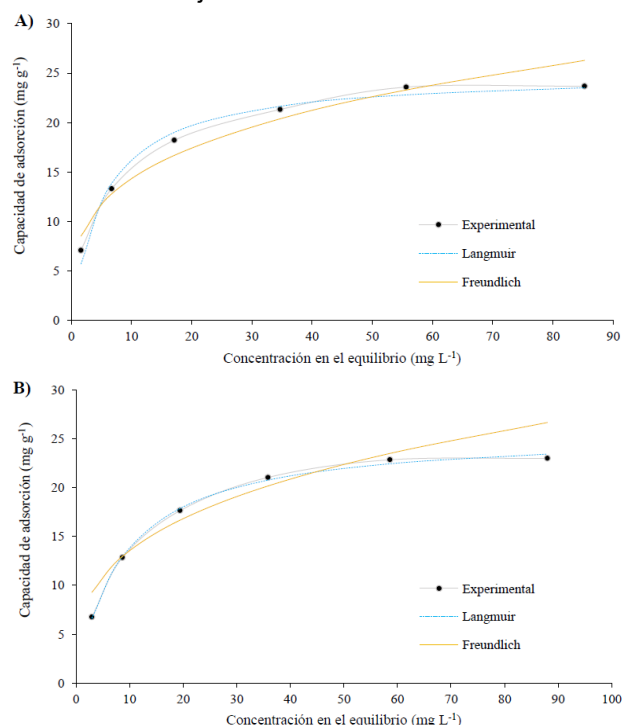


Figura 6. Isothermas de adsorción de metamidofos sobre biomasa de *C. vulgaris* ajustadas a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich a temperatura de: A) 20 °C y B) 35 °C.

La **Tabla 2** presenta los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. De acuerdo con los resultados, se observa un mejor ajuste al modelo de Langmuir en ambas isothermas de adsorción. El metamidofos ha sido estudiada su adsorción en pocos adsorbentes, tal es el caso de Chiquetti et al. (2016), quienes evaluaron la adsorción de metamidofos en suelos arenosos y arcillosos. Dichos autores

encontraron un buen ajuste al modelo de Langmuir en el suelo arenoso, atribuyendo este comportamiento a la estructura ligeramente porosa y cristalina del suelo, la cual favorece la adsorción en monocapa del pesticida.

Tabla 2. Parámetros de equilibrio de adsorción de metamidofos obtenidos a partir de los ajustes por mínimos cuadrados de los modelos de Langmuir y Freundlich

Temperatura (°C)	20	35
<i>Isoterma Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	25.25	25.84
K_L (L mg ⁻¹)	0.115	0.171
R^2	0.999	0.997
<i>Isoterma Freundlich</i>		
K_F (mg g ⁻¹) (mg ⁻ⁿ L ¹⁻ⁿ)	7.470	6.625
n	3.533	3.214
R^2	0.988	0.933

El análisis de los parámetros estimados a partir del modelo de Langmuir muestra que la q_m obtenida fue de 25.84 mg g⁻¹ a 35 °C y que la disminución de temperatura no afectó la capacidad de adsorción. Algunos estudios realizados para la adsorción de metamidofos se muestran en la **Tabla 3**, en donde se puede observar que no existen muchas investigaciones que indaguen en la utilización de materiales adsorbentes orgánicos en su remoción, sino que se basan principalmente con materiales inorgánicos cuyos precursores son zeolitas y polímeros. En ninguno de los estudios se realiza la adsorción de metamidofos utilizando una biomasa procedente de algún microorganismo, pese a ello es posible comparar la capacidad de adsorción que tienen distintos materiales en el proceso de adsorción de metamidofos.

Tabla 3. Capacidad de adsorción de la biomasa inactiva de microalga y otros adsorbentes reportados en la adsorción.

Adsorbente	Capacidad de adsorción Q_m (mg/g)	Temperatura (°C)	Referencia
Zeolitas modificadas			
ZN*	0.150		Alvarez et al., 2018
ZN-Na*	0.108		
ZHDTMA25*	1.011	20	
ZHDTMA50*	0.615		Alvarez et al., 2019
ZHDTMA75*	0.541		
ZHDTMA100*	0.782		
Polímero no impreso	6.500	Temperatura ambiente	Wang et al., 2013
Polímero impreso	9.730		
Biomasa inactiva de microalga <i>C. vulgaris</i>	25.84	25	Presente estudio

*ZN: zeolita natural, ZN-Na: zeolita modificada con cloruro de sodio, ZHDTMA25: zeolita modificada con tensioactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) a diferentes concentraciones 25, 50, 75 y 100 mg/L.

La determinación de los parámetros termodinámicos para la adsorción de metamidofos se muestran en la

Tabla 4, donde se puede observar que se obtuvieron valores negativos de la energía libre de Gibbs (ΔG°), dicho comportamiento se encuentra relacionado a un proceso de adsorción espontáneo y favorable (Gunasundari et al., 2020).

Tabla 4. Parámetros termodinámicos en el equilibrio de adsorción de metamidofos

Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
20	-23.71	-19.86	148.25	1
35	-25.84			

Valores negativos de entalpía (ΔH°), demuestra la tendencia exotérmica del proceso de adsorción y, además; su magnitud esta relacionada con el mecanismo de adsorción que prevalece en el proceso, en este caso valores de entre 0 y 20 kJ mol⁻¹ indican que la adsorción es controlada por la adsorción física o fisisorción (Chaari et al., 2019). Por otro lado, diversas investigaciones abordan más a fondo la magnitud de la entalpía estableciendo que en valores dentro de ese intervalo de entalpía predominan las interacciones de tipo Van der Waals y fuerzas electroestáticas consideradas reacciones débiles que no requieren gran variación de energía (Cheruiyot et al., 2019). Lo cual es congruente con el mecanismo propuesto, el cual son predominantes fuerzas intermoleculares como puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de atracción electroestáticas. Por último, se obtuvieron valores positivos de entropía (ΔS°) indica un mayor desorden en la interfaz sólido-líquido, lo cual revelan cambios significativos en la estructura interna de la biomasa promoviendo una mejor adsorción por afinidad de los sitios activos de la biomasa.

References

- (1) Alvarez-García, S., Ramírez-García, J. J., Granados-Correa, F., & Sánchez-Meza, J. C. (2018). Determination of kinetic, isotherm, and thermodynamic parameters of the methamidophos adsorption onto cationic surfactant-modified zeolitic materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(11), 1-17.
- (2) Bernal-Romero del Hombre Bueno, M., Boluda-Botella, N. & Prats Rico, D. (2019). Removal of emerging pollutants in water treatment plants: adsorption of methyl and propylparaben onto powdered activated carbon. *Adsorption* 25, 983–999.
- (3) Chaari, I., Fakhfakh, E., Medhioub, M., & Jamoussi, F. (2019). Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 672-677.
- (4) Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye

- using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, e00116.
- (5) Fernandes, D. A. F. (2019). Remoção de Fluoxetina por Bio sorção Usando a Microalga *Chlorella Vulgaris* (Master's thesis, Instituto Politecnico do Porto (Portugal)).
 - (6) Fleming, G. D., Villagrán, J., & Koch, R. (2013). IR, Raman and SERS spectral analysis and DFT calculations on the Herbicide O, S-Dimethyl phosphoramidothioate, metamidophos. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 120-128.
 - (7) Fu, Q., Xiao, C., Liao, Q., Huang, Y., Xia, A., & Zhu, X. (2021). Kinetics of hydrolysis of microalgae biomass during hydrothermal pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 149, 106074.
 - (8) Gavrilescu M, Demnerová K, Aamand J, Agathos S, Fava F (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*. 32:147–56.
 - (9) Gunasundari, E., Kumar, P. S., Rajamohan, N., & Vellaichamy, P. (2020). Feasibility of naphthol green-b dye adsorption using microalgae: Thermodynamic and kinetic analysis. *Desalination and Water Treatment*, 192, 358-370.
 - (10) INECC. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2019). Martínez Arroyo A., Gavilán García A, Mendoza Cantú A. Diagnóstico sobre la Contaminación por Plaguicidas en Agua Superficial, Agua Subterránea y Suelo. pp. 37.
 - (11) Jardim, A. N. O., Brito, A. P., van Donkersgoed, G., Boon, P. E., & Caldas, E. D. (2018). Dietary cumulative acute risk assessment of organophosphorus, carbamates and pyrethroids insecticides for the Brazilian population. *Food and chemical toxicology*, 112, 108-117.
 - (12) JMPR (2002). Pesticide residues in food – (2002) -Joint FAO/WHO Meeting on pesticide residues-methamidophos. http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/2002p_r10.htm#1.3
 - (13) Kodali, J., Talasila, S., Arunraj, B., & Nagarathnam, R. (2021). Activated Coconut Charcoal as a super adsorbent for the removal of organophosphorous pesticide monocrotophos from water. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100099.
 - (14) Kumar, M., Singh, A. K., & Sikandar, M. (2020). Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: Kinetics and isotherm studies. *Heliyon*, 6(1), e03321.
 - (15) Lu, F., & Astruc, D. (2020). Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, 408, 213180.
 - (16) Materon E.M., Ibáñez-Redín G., Joshi N., Gonçalves D., Oliveira O.N., Faria R.C. (2020) Analytical Detection of Pesticides, Pollutants, and Pharmaceutical Waste in the Environment. In: Kumar Tuteja S., Arora D., Dilbaghi N., Lichtfouse E. (eds) *Nanosensors for Environmental Applications. Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol 43. Springer, Cham.
 - (17) Moghaddam, S. A. E., Harun, R., Mokhtar, M. N., & Zakaria, R. (2019). Stability improvement of algal-alginate beads by zeolite molecular sieves 13X. *International journal of biological macromolecules*, 132, 592-599.
 - (18) Monteiro, C. M., Castro, P. M., & Malcata, F. X. (2012). Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications. *Biotechnology progress*, 28(2), 299-311.
 - (19) Nicomel, N. R., Otero-Gonzalez, L., Arashiro, L., Garfi, M., Ferrer, I., Van Der Voort, P., ... & Du Laing, G. (2020). Microalgae: a sustainable adsorbent with high potential for upconcentration of indium (iii) from liquid process and waste streams. *Green Chemistry*, 22(6), 1985-1995.
 - (20) PAN. (Pesticide Action Network) International. 2019. International List of Highly Hazardous Pesticides. http://pan-international.org/wpcontent/uploads/PAN_HHP_List.pdf
 - (21) Politaeva, N., Smyatskaya, Y., Al Afif, R., Pfeifer, C., & Mukhametova, L. (2020). Development of Full-Cycle Utilization of *Chlorella sorokiniana* Microalgae Biomass for Environmental and Food Purposes. *Energies*, 13(10), 2648.
 - (22) Rigoletto, M., Calza, P., Gaggero, E., & Laurenti, E. (2022). Hybrid materials for the removal of emerging pollutants in water: classification, synthesis, and properties. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100252.
 - (23) Smith SC, Rodrigues DF (2015) Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: a review of mechanisms and applications. *Carbon* 91:122–143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.043>
 - (24) Thomson, W. T. (1977). *Agricultural chemicals-Book I. Insecticides, acaricides and ovicides. 1977 Revision.*
 - (25) Tröger, R., Ren, H., Yin, D., Postigo, C., Nguyen, P. D., Baduel, C., ... & Wiberg, K. (2021). What's in the water?—Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. *Water research*, 198, 117099.
 - (26) Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., ... & Phung, D. T. (2021). Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International journal of environmental research and public health*, 18(3), 1112.
 - (27) Vogel, M., Günther, A., Rossberg, A., Li, B., Bernhard, G., & Raff, J. (2010). Biosorption of U (VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity. *Science of the total environment*, 409(2), 384-395.
 - (28) Wang, X., Zhang, L., Li, M., & Xu, Z. (2013). Synthesis of a novel imprinted polymeric material for simultaneous recognition of methamidophos and acephate. *Advances in polymer technology*, 32(3).
 - (29) Yu, Y., & Zhou, Q. X. (2005). Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere*, 58(6), 811-816.
 - (30) Zakhama, S., Dhaouadi, H., & M'henni, F. (2011). Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. *Bioresource technology*, 102(2), 786-796.
 - (31) Zambrano, J., García-Encina, P. A., Hernández, F., Botero-Coy, A. M., Jiménez, J. J., & Irusta-Mata, R. (2021). Removal of a mixture of veterinary medicinal products by adsorption onto a *Scenedesmus almeriensis* microalgae-bacteria consortium. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102226.