



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Funcionalización superficial de residuos lignocelulósicos de bajo coste para su empleo en la eliminación de nitratos en agua

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Autor:** Anelisse Pol Zenteno

**Director:** José Antonio Fernández López

**Codirector:** José Manuel Moreno Angosto

Cartagena, 21 de julio de 2021



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

## Índice

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....	8
1.1. Problemática del exceso de nitratos en aguas de riego.....	9
1.2. Bioadsorción de nitratos .....	15
1.3. Caracterización del residuo solido de almazara .....	22
2. CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....	25
2.1. Justificación .....	25
2.2. Objetivo general .....	27
3. CAPÍTULO: MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
3.2. Caracterización del material adsorbente .....	31
3.3. Optimización de proceso de Bioadsorción .....	31
3.3. Análisis de nitratos .....	33
3.4. Experimentos de adsorción tipo batch.....	34
3.4. Procesamiento de datos .....	37
4. CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1. Optimización del proceso de bioadsorción $\text{NO}_3^-$ .....	40
4.2. Caracterización del bioadsorbente.....	43
4.3. Estudio cinético .....	44
4.4. Isotermas de adsorción .....	49
4.5. Análisis comparativo de capacidades de adsorción de bioadsorbentes en la literatura científica .....	57
5. CAPÍTULO 5: CONCLUSIÓN .....	61
6. CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA .....	64

## Índice de figuras

Figura 1. Distribución del volumen de agua para riego por fuentes en España año 2018 .	11
Figura 2. Valor anual de $[\text{NO}_3^-]$ en aguas subterráneas de los países miembros de la Unión Europea.....	13
Figura 3. Valor anual de $[\text{NO}_3^-]$ en aguas de superficie de los países miembros de la Unión Europea.....	14
Figura 4. Mapa de zonas vulnerables de la región de Murcia.....	15
Figura 5. Tipos de fuentes de materia prima para bioadsorbentes .....	16
Figura 6. Estrategias de revalorización de residuos lignocelulósicos.....	23
Figura 7.Pretratamiento de residuo lignocelulósico: Hueso de Olivo.....	29
Figura 8. Etapas del proceso de la funcionalización del bioadsorbente HO-AMINA .....	30
Figura 9. Bioadsorbente HO-AMINA para fracciones de partícula del rango de tamaño 0,2-0,5;0,5-0,8 y 0,8-1 mm .....	30
Figura 10.Equipo Hitachi S-3500N empleado en el análisis SEM de caracterización de bioadsorbente HO-AMINA.....	31
Figura 11. Resultados esperados del método Taguchi.....	32
Figura 12.Procedimiento del método Taguchi .....	32
Figura 13.Sonda LAQUAtwin (HORIBA) empleado en la medición de $\text{NO}_3^-$ .....	33
Figura 14. Equipo Metrohm (827 pH lab) empleado para medir el pH .....	34
Figura 15. Filtro de membrana de acetato (tamaño de poro 45 $\mu\text{m}$ ) .....	34
Figura 16. Reporte fotográfico del estudio cinético.....	36
Figura 17. Reporte fotográfico del estudio de isotermas de adsorción.....	37
Figura 18. Efectos principales para relaciones S/N .....	41
Figura 19. Efectos principales para medias para $q_e$ .....	42
Figura 20. Imagen SEM del bioadsorbente HO-AMINA.....	43
Figura 21. Evolución de la capacidad de adsorción a tiempo t ( $q_t$ ).....	45
Figura 22. Ecuación lineal de pseudo primer orden.....	46
Figura 23. Ecuación lineal de pseudo segundo orden .....	47
Figura 24. Ecuación lineal de Elovich.....	48
Figura 25.Isoterma de adsorción del bioadsorbente HO-AMINA .....	50
Figura 26. Isoterma Langmuir.....	52

Figura 27. Isosterma Freundlich .....	53
Figura 28. Isosterma Elovich .....	55
Figura 29. Isosterma Temkin .....	55
Figura 30. Isosterma de Dubinin-Radushkevich.....	56
Figura 31. Comparación del bioadsorbente HO-AMINA con otros bioadsorbentes publicados en la literatura científica.....	59

## Índice de tablas

Tabla 1. Uso del agua en España en 2018 por sistemas de riego ( $m^3/ha/año$ ). .....	11
Tabla 2. Regulación de nitratos en agua de consumo humano .....	12
Tabla 4. Lista de zonas vulnerables en la Región de Murcia .....	15
Tabla 3. Datos de descarga de nitrógeno al medio ambiente de la Región de Murcia .....	15
Tabla 5. Enfoques en el estudio de adsorbentes .....	18
Tabla 7. Tipo de interacción adsorbente y soluto .....	19
Tabla 9. Propiedades generales de los adsorbentes .....	20
Tabla 11. Resultados obtenidos estudios publicados en la literatura científica de Bioadsorbentes para eliminar $NO_3^-$ .....	21
Tabla 14. Políticas y estrategias sobre la reutilización de aguas.....	26
Tabla 17. Factores y niveles del diseño Taguchi.....	35
Tabla 18. Diseño Taguchi de arreglo ortogonal .....	35
Tabla 19. Registro de datos del estudio cinético.....	36
Tabla 20. Datos experimentales del diseño Taguchi .....	40
Tabla 23. Respuesta para relaciones de señal a ruido S/N para $q_e$ .....	41
Tabla 24. Respuesta para medias para $q_e$ .....	42
Tabla 25. Diseño Taguchi experimento $^oN$ 10 .....	43
Tabla 26. Datos experimentales del ensayo $^oN$ 10.....	43
Tabla 27. Datos del Estudio Cinético .....	44
Tabla 28. Parámetros de la ecuación pseudo primer orden .....	45
Tabla 29. Parámetros de la ecuación pseudo segundo orden .....	47
Tabla 31. Parámetros de la ecuación lineal Elovich .....	48
Tabla 32. Resumen de parámetros calculados con los tres modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y elovich .....	49
Tabla 34. Datos experimentales de equilibrios de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de solución acuosa de $NO_3^-$ .....	50
Tabla 35. Modelos de isoterma de adsorción Langmuir y Freundlich .....	50
Tabla 36. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción.....	51
Tabla 40. Calculo constante adimensional factor de separación ( $R_L$ ) .....	52
Tabla 43. Modelos de isoterma de adsorción: Elovich, Temkin y Dubinin – Radushkevich	54

Tabla 44. Parámetros de los modelos de isothermas de adsorción.....	54
Tabla 46. Resumen de parámetros calculados de las isothermas.....	57
Tabla 47. Comparación de los resultados obtenidos con el bioadsorbente HO-AMINA con otros estudios publicados en la literatura científica .....	58

# **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

## 1. INTRODUCCIÓN

El Medio Ambiente está compuesto por sistemas dinámicos que presentan cierto nivel de estabilidad, por su capacidad de resiliencia y autodepuración; reciten a tenciones del medio o recuperan de perturbaciones como la contaminación. Sin embargo, el aumento de la población y la demanda creciente recursos naturales genera una fuerte presión en todos compartimientos del Medio Ambiente (atmosfera, biosfera y geosfera) por la extracción, transformación de los recursos y la mala disposición de los mismo. El aire, agua y suelo constituyen los medios donde se vierten estos residuos, que participan en una serie de procesos de transformación físico, química y biológica que tienen lugar en el medio natural, y en muchos casos alterado los ecosistemas, a su vez pueden afectar la salud de los seres humanos.

Tal es el caso de los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), contaminante del agua que están presentes en el medio ambiente de manera natural. Pero con la actividad industrial, urbanización y las actividades agrícolas, las fuentes de contaminación de  $\text{NO}_3^-$  han aumentado, y por ende los niveles de concentraciones en aguas subterráneas y residuales. Existe evidencia creciente sobre los efectos negativos de la contaminación del agua por  $\text{NO}_3^-$  en los ecosistemas acuáticos, como la eutrofización de los lagos que ocasiona la degradación del medio acuático, por cambios en la composición de especies, floraciones de algas nocivas y estado de anoxia (Maier *et al.*, 2009). Los efectos negativos registrados en ecosistemas acuáticos y en la salud humana son contundentes. Por tanto, se ha promulgado regulaciones medioambientales estrictas sobre los niveles permisibles de  $\text{NO}_3^-$  en agua potable por parte de organismos reguladoras y directrices para regular la contaminación de aguas por  $\text{NO}_3^-$ .

Simultáneamente, se han desarrollado tecnologías físico-químicas y biológicos para eliminar los  $\text{NO}_3^-$  en el tratamiento de aguas residuales que incluyen; osmosis inversa, electrodiálisis, reducción catalítica, resina de intercambio iónico, adsorción y desnitrificación biológica. La desnitrificación biológica, es decir, la reducción de nitratos a nitrógeno gaseoso en condiciones anóxicas/anaeróbicas, suele ser el método elegido. Tiene algunas ventajas en comparación con los métodos físico-químicos: es barato, eficaz y respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, también es relativamente lento, en



condiciones a baja temperatura y en aguas con alta carga de  $\text{NO}_3^-$ . Requiere la eliminación de los lodos activados residuales y el postratamiento debido a los microorganismos. En este sentido, la adsorción es una opción interesante porque tiene varias ventajas en comparación con los métodos mencionados, como facilidad de operación, eficiencia mejorada, costo limitado y diseño y funcionamiento versátil y regenerable, tiene la gran ventaja de reducir los problemas de eliminación de lodos (Moubarik & Grimi, 2015; Nunell *et al.*, 2015). Por ello, se considera una de las tecnologías con potencial a escala industrial.

Actualmente, se estudian diferentes tipos de adsorbente como arcillas, zeolitas, materiales lignocelulósicos, desechos agrícolas, biopolímeros, óxidos metálicos, microorganismos, lodos, cenizas volantes y carbón activado en sistemas de adsorción, para la eliminación de contaminantes en agua (Aziz *et al.*, 2009; Kula *et al.*, 2008; Moubarik & Grimi, 2015; Qin *et al.*, 2009). En particular, se ha enfatizado el uso de residuos agrícolas, agroindustriales y / o forestales como bioadsorbentes, ya que representan una opción muy atractiva por su carácter renovable, bajo costo y abundancia (Bedia *et al.*, 2018). Los últimos estudios de bioadsorbentes se centran en estrategias con postratamientos que implican modificaciones en las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, esto con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de contaminantes (Bedia *et al.*, 2018; Nkuigue Fotsing *et al.*, 2021; Qin *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2016). En particular, la presente investigación se enfocada en la remoción de  $\text{NO}_3^-$  con bioadsorbente en base a Hueso de Olivo funcionalizado con amina (HO-AMINA).

### 1.1. Problemática del exceso de nitratos en aguas de riego

El agua es un recurso escaso solo el 2,66% del total integran aguas subterráneas, lagos y ríos, hielo polar y glaciares son agua dulce. De este pequeño porcentaje, únicamente el 0,6% se puede utilizar como agua potable. *“La escasez de agua afecta a más del 40% de la población mundial y se prevé que este porcentaje aumente”*(WHO, 2019). El acelerado crecimiento urbano, la industrialización y las actividades agrícolas introdujo contaminación al medio ambiente. *“Más del 80% de las aguas residuales resultantes de actividades humanas se vierten en los ríos o el mar sin ningún tratamiento, lo que provoca su contaminación”*(WHO, 2019). La contaminación por  $\text{NO}_3^-$  de los recursos hídricos se ha

convertido en un problema creciente a nivel mundial debido a la aplicación extensiva de fertilizantes con alto aporte en nitrógeno y al tratamiento inadecuado de las aguas residuales de los emplazamientos industriales (Ghafari *et al.*, 2008). En este sentido, es fundamental que el tratamiento sea adecuado y de manera eficiente de aguas residuales, para incrementar la disponibilidad de agua y regeneración, así como para adecuar el agua para todos los usos posibles de reutilización.

La magnitud del problema de la escasez del agua y las sequías aumentará frente a los escenarios de los efectos de cambio climático y al aumento de la población (Banco Mundial, s. f.). *“Durante los últimos treinta años, las sequías han aumentado drásticamente en número e intensidad en la Unión Europea y al menos el 11% de la población Europea y el 17% de su territorio se han visto afectados por la escasez de agua hasta la fecha”* (Comisión Europea, 2007). La masiva extracción de agua es una de las principales causas de estrés hídrico. Las principales presiones derivadas del consumo de agua se concentran en el riego y la demanda interna (Comisión Europea, 2018).

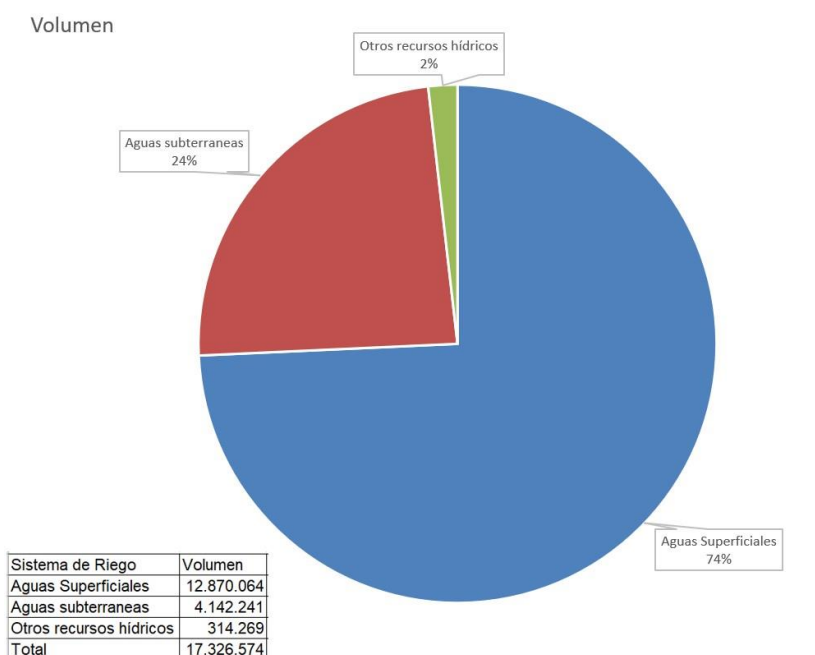
La reutilización de aguas residuales tratadas puede considerarse un suministro de agua confiable e independiente de la sequía estacional y la variabilidad climática y capaz de cubrir los picos de demanda de agua. Esto puede ser muy beneficioso para las actividades agrícolas que pueden depender de una continuidad confiable del suministro de agua durante el período de riego, reduciendo en consecuencia el riesgo de pérdida de cosechas y pérdidas de ingresos.

El agua es fundamental para la producción de alimentos, y en concreto para la agricultura que sigue siendo el sector que más agua consume (69 % del total). El último informe de estadística sobre el uso de agua de España; registra un volumen de agua de riego de 15.495 hm<sup>3</sup> en el año 2018 (INE, 2018). El proceso de modernización de regadíos solo redujo 15% del consumo. El 74 % provienen de aguas superficiales, el 24 % de aguas subterráneas y 2 % otros recursos hídricos (INE, 2018):

**Tabla 1. Uso del agua en España en 2018 por sistemas de riego, expresado en m<sup>3</sup>/ha/año.**

CCAA	Uso de agua (m <sup>3</sup> /ha/año)			
	Gravedad	Aspersión	Goteo	Total
Andalucía	5.307	4.281	3.438	3.789
Aragón	5.238	5.605	3.377	5.067
Castilla y León	5.925	4.732	3.872	4.986
Castilla – La Mancha	4.863	3.729	2.090	2.751
Cataluña	4.524	5.464	2.285	3.846
Comunidad Valenciana	8.143	7.456	3.123	4.583
Extremadura	7.996	7.390	5.038	6.326
La Rioja	5.197	3.736	2.943	3.751
Navarra	4.568	4.625	3.045	4.268
Región de Murcia	2.543	6.246	2.634	2.634
Asturias				
Baleares				
Canarias				
Cantabria				
Galicia				
Madrid				
País Vasco				
Resto de comunidades	4.124	2.047	3.011	3.057
<b>Total</b>	<b>5.624</b>	<b>4.695</b>	<b>3.151</b>	<b>4.105</b>

Fuente: (INE, 2018)



Fuente: (INE, 2018)

**Figura 1. Distribución del volumen de agua para riego por fuentes en España año 2018**

### 1.1.1. Contaminación por nitratos

La agricultura es la principal fuente de nitrógeno (N<sub>2</sub>) al medio ambiente (Comisión Europea, 2018). El N<sub>2</sub> es considerado como nutriente indispensable, para las plantas y algas

acuáticas, pero cuando se encuentra en exceso es considerado un contaminante. El N<sub>2</sub> contenido en un agua es la suma del nitrógeno orgánico (R-N), amoníaco (NH<sub>3</sub>), nitrito (NO<sub>2</sub>) y nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). El último, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, es considerado como uno de contaminantes inorgánicos más importante, encontrado en el suelo, aguas subterráneas y superficiales. La acumulación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en exceso constituye efectos negativos en el desequilibrio de ecosistemas acuáticos, como la eutrofización de los lagos, que ocasiona la degradación del medio acuático; por cambios en la composición de especies, floraciones de algas nocivas y estado de anoxia nivel mundial (Maier *et al.*, 2009).

### 1.1.2. Regulación de nitratos

El uso indiscriminado de fertilizantes y la mala gestión de los residuos y efluentes; aumentan significativamente los niveles NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en aguas subterráneas y residuales; ocasionando problemas en la gestión integral del agua. Por tanto, se ha promulgado regulaciones medioambientales estrictas sobre los niveles permisibles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para agua potable por parte de organismos reguladores. Como se muestra en la Tabla 2, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y los países miembros de la Unión Europea (UE) han establecido estrictamente las concentraciones máximas permisibles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el agua potable.

**Tabla 2. Regulación de nitratos en agua de consumo humano**

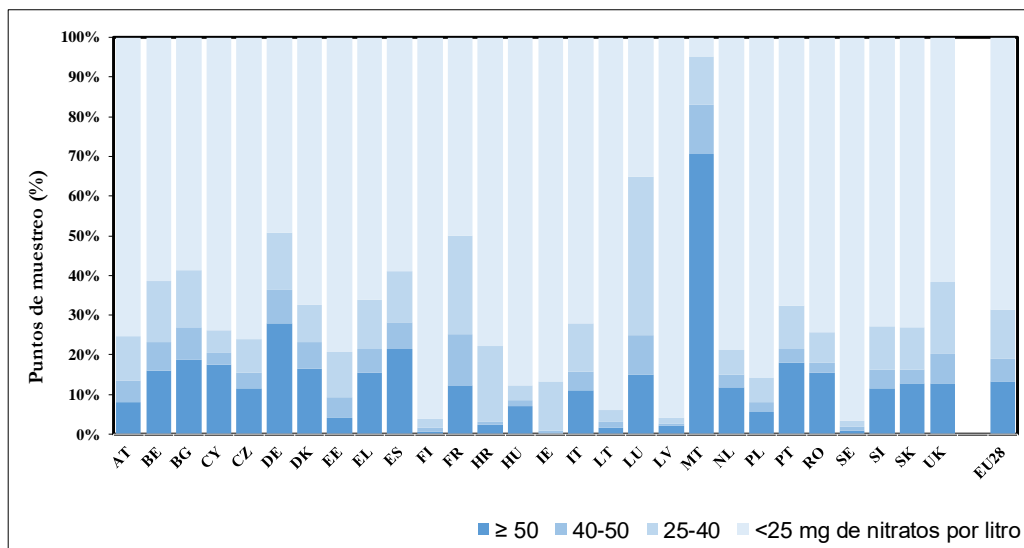
	Nivel guía OMS (mg.L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Concentración máxima admisible Directiva UE (mg.L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Concentración máxima admisible Real Decreto 140/2003 (mg.L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<b>Agua de consumo humano</b>	50	50	50

Fuente: (Real Decreto 140/2003, s. f.) (Real Decreto 1138/1999, s. f.; WHO, 2011)

Asimismo, “La Directiva 91/676/CEE del Consejo (Directiva sobre nitratos) tiene por objeto reducir la contaminación de las aguas provocada por los nitratos utilizados en la agricultura y prevenir en mayor medida dicha contaminación”. La Directiva sobre NO<sub>3</sub><sup>-</sup> forma parte importante de la Regulación en el marco de la gestión integral del agua se considera un instrumento clave, para el cuidado de las fuentes de agua frente a las presiones agrícolas.

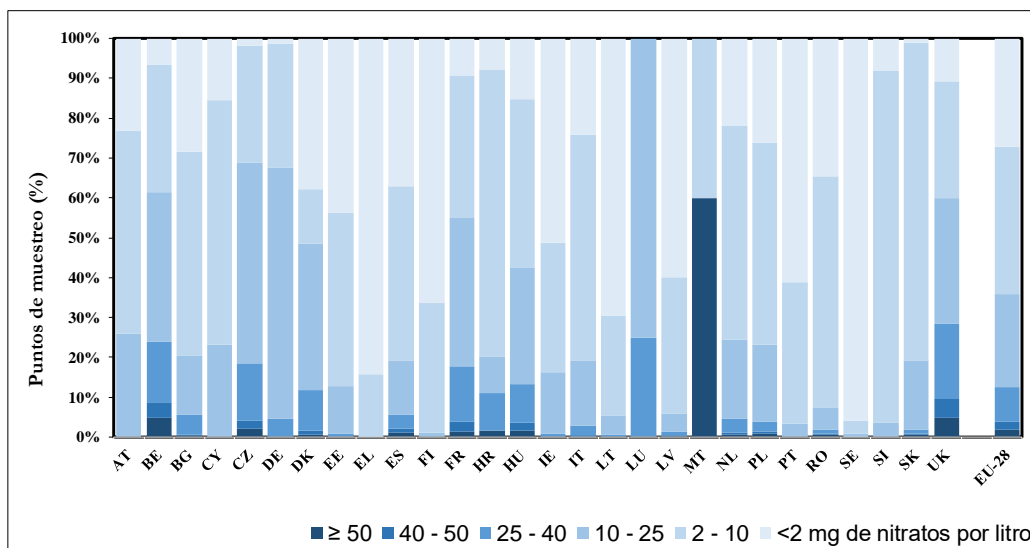
La Directiva sobre  $\text{NO}_3^-$  establece lineamiento de acción que deben cumplir los Estados miembros: control y monitoreo de la calidad del agua y zonificación y declaración de zonas vulnerables a los  $\text{NO}_3^-$  (ZVN), para establecer acciones necesarias (Comisión Europea, 2018).

De los países que conforman la UE, España es uno de los países con valores más altos de contaminación por  $\text{NO}_3^-$  en aguas subterráneas. El 28 % de sus fuentes subterráneas ha excedido los  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 2). Los  $\text{NO}_3^-$  son sales o ésteres del ácido nítrico, siendo esencial en los abonados nitrogenados que se utilizan en el ámbito de la agricultura, ya que las plantas absorben el  $\text{N}_2$  del suelo en forma de  $\text{NO}_3^-$  y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), y de ahí que se le considere un macronutriente primario para que las plantas tengan un crecimiento adecuado. Se caracteriza por su alta solubilidad y, por tanto, es susceptible de ser arrastrado fácilmente por las aguas de lluvia hasta las fuentes de agua naturales ocasionando problemas graves de eutrofización. Asimismo, España registro porcentajes considerablemente alto en los puntos de monitoreo de zonas en estado eutróficas o hipertróficas en los ríos. Por lo tanto, la contaminación por  $\text{NO}_3^-$  constituye uno de los principales problemas de las aguas superficiales y subterráneas (Comisión Europea, 2018).



Fuente: Comisión Europea, (2018).

**Figura 2. Valor anual de  $[\text{NO}_3^-]$  en aguas subterráneas de los países miembros de la Unión Europea**



Fuente: Comisión Europea, (2018)

**Figura 3. Valor anual de [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] en aguas de superficie de los países miembros de la Unión Europea**

### 1.1.3. Situación de la contaminación de nitratos en la Región de Murcia

En la región de Murcia, las principales fuentes de aporte de N<sub>2</sub> al medio ambiente provienen de la agricultura y ganadería intensiva, como consecuencia del aporte masivo de abonados nitrogenados y, en algunos casos por utilizar formas inadecuadas, así como por una mala gestión de los residuos ganaderos. En la Tabla 4, se observa la contribución del sector agrario que representa el 96,7 % del total de los excedentes. Actualmente, la superficie de zonas vulnerables declaradas en esta Comunidad Autónoma es de 2.857,97 km<sup>2</sup>, lo cual supone un 25,26% de su superficie total (Tabla 3). Igualmente, el Mar Menor se detectado como un área afectada o en riesgo de estarlo, recibe importantes aportes de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> procedentes de la agricultura intensiva que tiene lugar en todo su perímetro, en consecuencia, gran parte de su masa esta un estado oligotrófico (Dirección General del Agua & Secretaria de Estado de Medio Ambiente (DGM y SEMA), 2020). En este sentido, la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, atendiendo a la Directiva 91/676/CEE (Orden de 27 de junio de 2011, de la Consejería de Agricultura y Agua), designó el entorno como zona vulnerable a la contaminación por NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, como se observa en la Tabla 4 y en el mapa de zonas vulnerables (Figura 4).

**Tabla 4. Datos de descarga de nitrógeno al medio ambiente de la Región de Murcia**

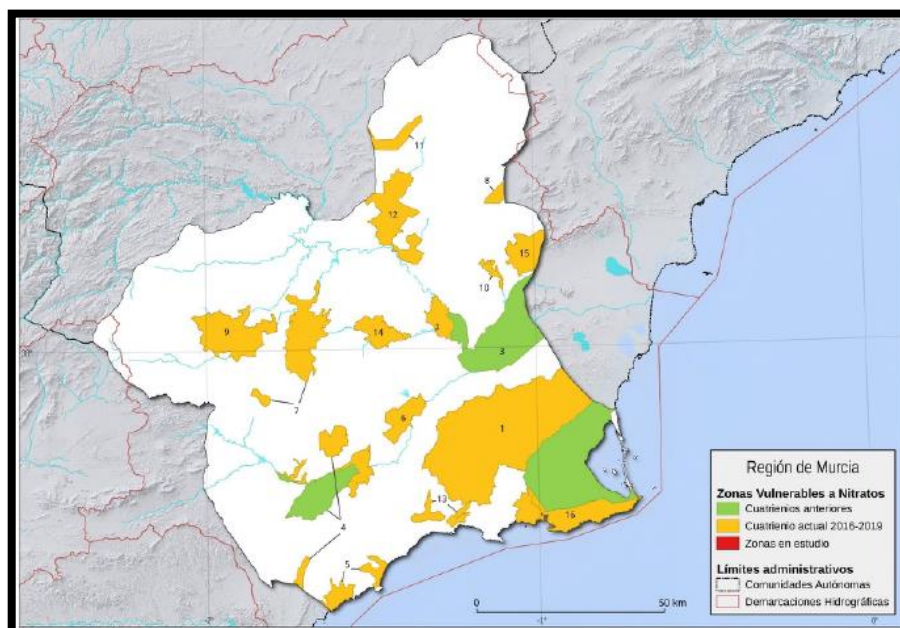
REGIÓN DE MURCIA	Período anterior 2012-2015 (t)	Período actual	
		N agrario 2016-2017 (t)	N urbano e industrial 2016-2018 (t)
N agrario	107.139,3		53.943,3
N industrial (no relacionado con el urbano)	724,7		2.137,2
N de aguas residuales urbanas	868,4		1.246,5

Fuente: DGA y SEMA, (2020)

**Tabla 3. Lista de zonas vulnerables en la Región de Murcia**

Etiqueta en figura	Código	Denominación anterior	Denominación	Fecha de publicación	Modificaciones Orden 2019
7	ES62_7		Bajo Quípar y Bullas		Nueva ZZVV
8	ES62_8		Baños de Fortuna		Nueva ZZVV
9	ES62_9		Caravaca		Nueva ZZVV
10	ES62_10		Cuaternario de Fortuna		Nueva ZZVV
11	ES62_11		Cuchillos-Cabras		Nueva ZZVV
12	ES62_12		Judío y Moro		Nueva ZZVV
13	ES62_13		Mazarrón		Nueva ZZVV
14	ES62_14		Mula		Nueva ZZVV
15	ES62_15		Quibas		Nueva ZZVV
16	ES62_16		Sierra de Cartagena		Nueva ZZVV

Fuente: DGA y SEMA, (2020)



Fuente: DGA y SEMA, (2020)

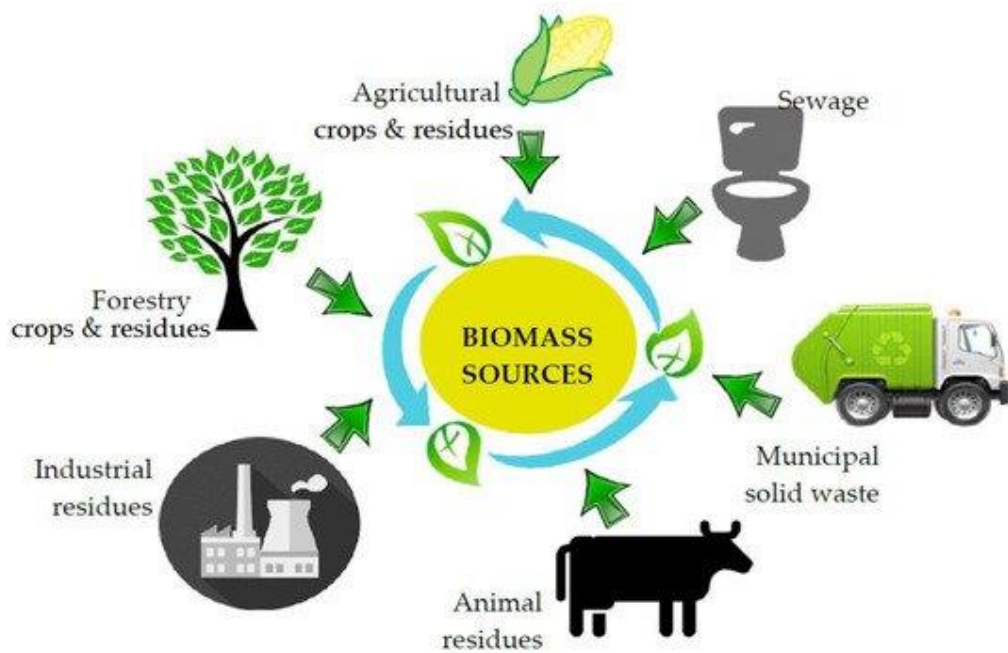
**Figura 4. Mapa de zonas vulnerables de la región de Murcia**

## 1.2. Bioadsorción de nitratos

La bioadsorción es una técnica altamente recomendado, rápido y fácil de operar. El principio de funcionamiento es la capacidad de ciertos biomateriales, para unir y

concentrar solutos de soluciones acuosas, ofrece una alternativa técnicamente viable y económicamente atractiva a las tecnologías convencionales para la eliminación de contaminantes de efluentes (Moubarik & Grimi, 2015; Nunell et al., 2015). El prefijo "bio" indica la composición orgánica del material del adsorbente, que incluye desechos industriales, desechos agrícolas, residuos naturales y otros tipos de materiales biológicos (Figura 5). La variación en las estructuras químicas de los diferentes bioadsorbentes se debe a sus diversos grupos funcionales, que aparecen en las matrices de la pared celular; grupos carboxilo, sulfonato, amina, fosfato e hidroxilo se encuentran entre los principales grupos funcionales de los bioadsorbentes. Asimismo, para que el proceso de bioadsorción sea exitoso, se busca afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que el objetivo es capturar los contaminantes en la superficie del bioadsorbente por diferentes mecanismos físicos y químicos.

**Figura 5. Tipos de fuentes de materia prima para bioadsorbentes**



Fuente: Bedia *et al.*, (2018)

Los sistemas de bioadsorción se pueden definir como un enriquecimiento de compuestos químicos de un fluido en la superficie de un biomaterial sólido. En el caso del tratamiento o purificación del agua, este proceso puede eliminar de manera eficiente una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Las superficies sólidas pueden ser modificadas químicamente y mejorar sus propiedades químicas y físicas, en consecuencia,



mejorar la capacidad de adsorción. Asimismo, la modificación de algunas propiedades de la fase líquida, como la temperatura, el pH o la concentración de adsorbato, puede afectar el rendimiento del proceso de adsorción (Worch, 2021).

Los sistemas de adsorción convencionales se considera un métodos interesantes, pero los altos costos limitan su aplicación en el tratamiento de aguas residuales (Diniz *et al.* 2008 ). Por ello, los estudios de adsorción se enfocan en evaluar nuevos adsorbentes, para acceder a un sistema de adsorción más eficientes. Se han evaluado diferentes tipos de adsorbente como arcillas, zeolitas, materiales lignocelulósicos, desechos agrícolas, biopolímeros, óxidos metálicos, microorganismos, aguas residuales, lodos, cenizas volantes y entre otros para la eliminación de contaminantes acuosos (Bedia *et al.*, 2018). En particular, los estudios se ha enfatizado en bioadsorbentes en base a residuos lignocelulósicos de bajo coste (agrícolas, agroindustriales y / o forestales), ya que representan una opción más atractiva por su carácter renovable, bajo costo y abundancia (Bedia *et al.*, 2018).

La viabilidad técnica del uso del bioadsorbente en sistemas de adsorción, para la depuración de contaminantes acuosos depende principalmente de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y cinética del proceso. El primer parámetro,  $q_e$ , indica la capacidad del bioadsorbente en términos de la cantidad en miligramos de soluto que puede ser eliminado por un gramo de bioadsorbente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Este afecta de manera directa al coste total de la unidad de adsorción. Así mismo, determinar la cantidad de bioadsorbente necesaria para una aplicación concreta, y es la base para el diseño y cálculo del volumen del sistema principal y equipos auxiliares.

La capacidad de adsorción y cinética del proceso de adsorción no se puede predecir de manera teórica, y es por tanto necesario primero obtener datos experimentales. Primero es necesario establecer la correlación de equilibrio de adsorción más apropiada, para la predicción confiable de los parámetros de adsorción y la comparación cuantitativa del comportamiento de los adsorbentes para diferentes sistemas de adsorción (o para diversas condiciones experimentales) (Bedia *et al.*, 2018).

Las relaciones de equilibrio, generalmente son conocidas como ***isotermas de adsorción***, se obtienen de manera experimental y describen cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes. Igualmente, la **cinética de la adsorción** con respecto a los fenómenos difusivos y cinéticas de superficie (Tabla 5). Por lo tanto, ambos, son fundamentales para la optimización de los mecanismos de adsorción, la expresión de las propiedades superficiales y las capacidades de los adsorbentes y el diseño eficaz del sistema de adsorción (Foo & Hameed, 2010).

**Tabla 5. Enfoques en el estudio de adsorbentes**

<b>Enfoque</b>	<b>Relación</b>
Equilibrio de adsorción,	$q = f(C); T = \text{constante}$
Cinética de adsorción	$q = f(t); T = \text{constante}$

Fuente: Worch, (2021)

### ***1.2.1. Factores que influyen en el proceso de adsorción***

#### ***1.2.1.1. Tipo de interacción soluto-adsorbente***

La adsorción de un soluto en disolución a un material sólido (adsorbente) es el resultado de dos tipos de fuerzas: la solubilidad del soluto con el disolvente e interacción específica entre el soluto y adsorbente. La primera fuerza se puede predecir por la dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir de regla de Lundelius. Dicha relación puede explicarse si se tiene en cuenta la interacción soluto en el disolvente. A mayor solubilidad, más fuerte es el enlace soluto disolvente y menor es el grado de adsorción. La segunda fuerza impulsora, es la interacción específica entre el soluto y adsorbente. Se suelen diferenciar dos tipos de adsorción: la física, o fisisorción, y la química, o quimisorción (Tabla 6). Hay quien considera como un tercer tipo el intercambio iónico. Sin embargo, es posible que adsorción física y química ocurran de manera simultánea (Ramos, 2017).

**Tabla 6. Tipo de interacción adsorbente y soluto**

Características de adsorción tipo física (fisisorción)	Características de adsorción de tipo químico (quimisorción)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fuerzas físicas de van der Waals y electrostáticas.</li> <li>• La unión entre el adsorbato y el adsorbente pueden realizarse en multicapas o en monocapa.</li> <li>• Requiere baja energía de activación <math>\Delta H</math>: 20-40 KJ.mol<sup>-1</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de fuertes enlaces localizados (normalmente de tipo covalente).</li> <li>• Formación de una monocapa del adsorbato sobre el adsorbente.</li> <li>• Requiere elevada energía de activación <math>\Delta H</math>: 200-400 kJ.mol<sup>-1</sup>.</li> </ul>

Fuente: (Ramos, 2017)

#### 1.2.1.2. La naturaleza del adsorbato

La influencia de la naturaleza del adsorbato en el proceso de adsorción se relaciona con el balance de su afinidad por el disolvente que lo contiene y por el adsorbente. Anteriormente, se ha indicado que cuanto mayor sea la solubilidad del soluto en el disolvente que lo contiene (mayor afinidad por el disolvente) menor es el grado de adsorción. Por otra parte, el aumento de la concentración de adsorbato conlleva un aumento del grado de adsorción (Ramos, 2017).

#### 1.2.1.3. El pH de la disolución

El pH de la disolución puede afectar, en muchos casos, de manera directa en la capacidad de adsorción, porque pueden generar alteraciones en el estado de ionización de los grupos funcionales del adsorbato y adsorbente. Al mismo tiempo, se traducirá en variaciones, algunas veces muy importantes, en las interacciones entre ambos. Por lo tanto, en aplicación de eliminación de contaminantes acuosos por adsorción es importante considerar la variable del pH de la solución, porque influyen en el grado de ionización y en consecuencia en las propiedades superficiales de los adsorbentes (Mohamed, 2004).

#### 1.2.1.4. Características y propiedades de los adsorbentes

Las características más determinantes en la elección de un adsorbente para un sistema de adsorción son: *capacidad de adsorción, cinética de adsorción, selectividad, regenerabilidad,*

*compatibilidad y coste*. En particular, la capacidad y la cinética de adsorción se consideran como los dos parámetros más importantes de un adsorbente. La capacidad hace referencia a la cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente, por unidad de masa o de volumen del adsorbente, y la velocidad hace referencia a la rapidez con que se realiza el proceso. Los datos de capacidad se suelen obtener, a una determinada temperatura, analizando la cantidad de adsorbato retenido de disoluciones de distinta concentración por una misma cantidad de adsorbente”. Ambos parámetros son determinantes en el coste del proceso porque definen la cantidad de adsorbente que se debe utilizar y, en consecuencia, el tamaño del equipo.

Las principales propiedades del adsorbente que intervienen en el proceso de adsorción, y en los principales parámetros (capacidad y cinética de adsorción) se enumeran y describen en la Tabla 7:

**Tabla 7. Propiedades generales de los adsorbentes**

<b>Propiedades</b>	<b>Características</b>
<b>Área superficial</b>	Se define área disponible para la adsorción. La estructura porosa favorece una mayor área superficial de contacto.
<b>Poros o espacios internos</b>	Clasificación IUPAC: microporos < ~ 20 Å; mesoporos entre ~ 20 y 500 Å; macroporos > ~ 500 Å
<b>Tamaño de partícula</b>	Determina su resistencia al flujo de fluido y su filtrabilidad.
<b>Densidad</b>	Cantidad en peso de adsorbente en un volumen determinado.
<b>Dureza</b>	Fundamental para conocer información la posibilidad de deterioro del adsorbente.

Fuente: Ramos, (2017).

### *1.2.2. Estudios sobre bioadsorbentes para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*

Las más actualizado en tema de bioadsorbentes se centran en promoción de materiales de desechos lignocelulósicos de bajo costo, para la remoción de contaminantes acuosos. Entre los principales motivos de su uso esta biomasa es la disponibilidad en la naturaleza, y existe un interés creciente en su uso como la base para la producción de bioadsorbente como una alternativa potencial para tratamiento de contaminantes presentes en el agua. En términos

generales, los bioadsorbentes basados en biomasa se pueden sintetizar a partir de cualquier precursor con una alta proporción de carbono en su composición. Por tanto, los materiales de biomasa son precursores ideales para bioadsorbentes (Fegade & Jethave, 2021). En la literatura científica contiene publicados estudios sobre la síntesis de bioadsorbentes para la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  a partir de residuos agrícolas de biomasa; como tallos de maíz, gabazo de caña de azúcar, quitosano, cáscara de cacao, cascara de nuez, entre otros (Tabla 8 Tabla 8).

La capacidad de adsorción del bioadsorbente depende de las propiedades físicas y químicas, por ello, se suele adaptar su estructura para que coincida con las propiedades requeridas en la aplicación en particular. Si el ajuste es adecuado, estas propiedades pueden mejorar la eficiencia de eliminación de contaminantes de interés (Bedia *et al.*, 2018; Nkuigue Fotsing *et al.*, 2021; Qin *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2016). Se han utilizado varios métodos de modificación como la protonación, la impregnación de metales y el injerto de amina (Bedia *et al.*, 2018). De estos, el método de injerto de amina consiste en funcionalizar la biomasa mediante la impregnación con polímeros y aminas, es altamente eficiente para desechos agrícolas donde los grupos aminos que poseen cargas positivas puedan aumentar la adsorción con el  $\text{NO}_3^-$  de carga negativa. De esta forma, mejora la interacción entre adsorbente y adsorbato (Bedia *et al.*, 2018).

Los estudios de bioadsorbentes con valores más altos de capacidad de adsorción encontrados en la literatura rondan entre 16,40 hasta 218, 23  $\text{mg.g}^{-1}$ . Los valores más altos registraron con celulosa modificado con epichlorhidrina (218, 23  $\text{mg.g}^{-1}$ ), tallos de maíz modificados con dietilentriamina (200  $\text{mg.g}^{-1}$ ) y caña gigante modificada con trietilamina (118,9  $\text{mg.g}^{-1}$ ). En Tabla 8, se detalla un listado de los resultados obtenidos con diferentes bioadsorbentes publicados en la literatura científica.

**Tabla 8. Resultados obtenidos estudios publicados en la literatura científica de Bioadsorbentes para eliminar  $\text{NO}_3^-$**

Bioadsorbente para eliminar $\text{NO}_3^-$	Funcionalización	Capacidad ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
---	------------------	----------------------------------

<b>Carbón activado granular modificado</b>	Cloruro de [3-(metacriloilamino) propil] - trimetilamonio	26
<b>Celulosa</b>	epiclorhidrina	218,23 (293 K)
<b>Caña gigante</b>	trietilamina	118,9
<b>Tallos de maíz</b>	etilendiamina	65,36 (298 K)
<b>Biocarbón de bagazo de caña de azúcar</b>	etilendiamina	28,21
<b>PEG / quitosano y PVA / quitosano</b>	polietilenglicol y alcohol polivinílico	50,68–35,03
<b>Escoria de acero modificada</b>	hidróxido de aluminio	16,40
<b>Tallos de maíz</b>	dietilamina	13,60
<b>Cáscara de cacao modificada</b>	PEI – HCl	86,95
<b>Cáscara de cacao modificada</b>	APTES-HCl	31,65

Fuente: Nkuigwe Fotsing *et al.*, (2021)

### 1.3. Caracterización del residuo sólido de almazara

El olivo (*Olea europaea L.*), se cultiva en países mediterráneos como España, Grecia, Italia, Túnez y Turquía (Boufi, 2017). La extensión de cultivo de olivo se aproxima a los 11 millones de hectáreas y con una producción de aproximada de 20 millones de toneladas de aceitunas al año (García Martín *et al.*, 2020). El fruto se consume como aceitunas o para producir aceite de oliva. La industria del aceite de oliva es una de las industrias más importantes del mundo (Boufi, 2017). España produce anualmente 30.000 toneladas de aceite de oliva. Igualmente, su procesamiento industrial genera 400.000-600.000 toneladas anuales de hueso de aceituna y desperdicios (Fúnez-Núñez *et al.*, 2020).

El hueso de olivo es un material lignocelulósico, con celulosa; las hemicelulosas y la lignina son los componentes principales, y con concentración considerable de compuestos fenólicos que dificulta la degradación por procesos naturales. Por lo tanto, la eliminación del hueso de aceituna es un problema común en los países mediterráneos porque contaminan el suelo y el agua (Moubarik & Grimi, 2015).

Una estrategia interesante para su aprovechamiento es la valorización, en particular su uso en la preparación de adsorbentes para sistemas de adsorción en el tratamiento de aguas. Dada su composición, lignocelulósico, con celulosa; las hemicelulosas y la lignina, en este material, con sitios de unión capaces de absorber contaminantes acuosos, impulsa el interés en la valorización de huesos de olivo como un bioadsorbente de bajo costo para eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en los cuerpos de agua (Figura 6).



**Figura 6. Estrategias de revalorización de residuos lignocelulósicos**

# **CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**



## 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 2.1. Justificación

La escasez de agua es un problema global, que se ve agravado por los efectos del cambio climático. Las políticas y estrategias suscritas por UE reconocen el papel potencial de la reutilización de las aguas residuales como una alternativa de suministro de agua y está integrado en las estrategias internacionales, europeas y nacionales. El agua tratada podría ser posteriormente reutilizada para diferentes fines como agricultura, siempre que se cumplan los requisitos de calidad para tal fin. En este sentido, la Comisión Europea ha propuesto recientemente nuevas normas para estimular y facilitar la reutilización de agua en la Unión Europea para irrigación en agricultura (European Commission, 2018).

Adicionalmente, las elevadas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  en los cuerpos de agua son motivo de preocupación por la posibilidad de inducir una grave eutrofización de las mismas. La presencia de elevadas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  en los efluentes bien sea industriales o urbanos, hace que sea difícil reducir los niveles de contaminación con los sistemas de depuración convencionales. En este sentido, la mejora continua de las tecnologías de eliminación de  $\text{NO}_3^-$  en aguas es de gran importancia.

La ubicación geográfica de la región de Murcia (Comarca de Cartagena), próxima a la mayor laguna salada de Europa (Mar Menor), la cual es perturbada por la acción humana, a través de la agricultura intensiva y el turismo a la que ha estado sometido en los últimos años y acompañado de una mala gestión, han causado un enorme impacto en el ciclo del nitrógeno. El informe de la Confederación Hidrográfica: *“Cuantificación, control de la calidad y seguimiento piezométrico de la descarga de agua subterránea del acuífero cuaternario del Campo de Cartagena al Mar Menor”*, ha cuantificado en 1.575 toneladas de nitratos que durante el año hidrológico 2018-19 han entrado al Mar Menor. Esta entrada de nitratos, se debe a que la proximidad del nivel freático en la zona próxima a la laguna, hace que cualquier vertido (inclusive el procedente de la infiltración en el riego agrícola) alcance las aguas subterráneas, y a través de ellas también puedan llegar a las aguas del Mar Menor, debido a la conexión hidráulica que existe entre ellas, dando lugar a la anoxia

en ciertas zonas de la laguna y provocando la muerte de grandes cantidades de peces, esto pone en manifiesto el estado de la laguna como consecuencia del proceso de eutrofización.

El estado de deterioro de Mar Menor y la fuerte presión social de los últimos años, ha ocasionado la atención a nivel regional, nacional y europeo para impulsar diferentes estrategias encaminadas a desarrollar diferentes tecnologías que pudieran ser útiles para reducir de manera considerable la entrada de  $\text{NO}_3^-$  al Mar Menor procedentes fundamentalmente de la agricultura intensiva. En este sentido, es necesario estudios sobre alternativas sostenibles para el tratamiento de  $\text{NO}_3^-$  como parte integral de la solución a la problemática de la escasez del agua y reutilización de aguas residuales para irrigación.

Las estrategias y políticas de la UE para abordar el problema están enfocadas a impulsar la reutilización del agua para riego agrícola. La planificación española esté en consonancia en sus planteamientos y ambiciones, que en su traslado a la perspectiva nacional pueden ayudar de forma importante a implementar acciones que permitan resolver los problemas y alcanzar los objetivos. A continuación, se mencionan estas políticas y estrategias, y se describe la línea de acción (Tabla 9).

**Tabla 9. Políticas y estrategias sobre la reutilización de aguas**

<b>Política/estrategia</b>	<b>Líneas de acción</b>
<b>La Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre</b>	Protección de las aguas superficiales y subterráneas de Europa contra la contaminación procedente de fuentes agrícolas al exigir a las autoridades que tomen medidas para evitar dicha contaminación.
<b>Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero</b>	Protección las aguas superficiales y subterráneas de España contra la contaminación procedente de fuentes agrícolas.
<b>Pacto Verde Europeo</b>	Impulso de la Economía Sostenible, justa e inclusiva y cumplimiento de los objetivos de neutralidad climática en 2050.
<b>Plan de Acción de Económica Circular 2020</b>	Reglamento entre las prioridades europeas para la economía circular. El plan de acción también anuncia que la Comisión facilitará la reutilización y la eficiencia del agua en

	otros sectores, incluidos los procesos industriales.
<b>Agenda 2030 de Objetivo de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas sobre el Agua (ODS 6)</b>	Aumento sustancial del reciclaje y la reutilización segura a nivel mundial para el año 2030.
<b>Plan de Implementación Estratégico de la Asociación Europea para la Innovación en el Agua</b>	La reutilización del agua es un área de máxima prioridad y objetivo específico en la Comunicación " Plan para salvaguardar los recursos hídricos de Europa " .

Fuente:(Comisión Europea, s. f.)

Por último, en España el sector agrícola produce anualmente grandes cantidades de olivo. Igualmente, su procesamiento industrial genera toneladas de hueso de olivo y desperdicios (Nayak & Bhushan, 2019). Por lo tanto, el sector agrícola y la industria agroalimentaria tiene un gran potencial en la aplicación los principios de la Economía Circular y la Agenda 2030 de Desarrollo Sostenible. En particular, los residuos orgánicos del procesamiento de aceitunas son abundantes, disponibles, renovables y no tóxicos. Tienen propiedades fisicoquímicas que pueden inducir una actividad adsorptiva significativa. La preparación de adsorbentes a partir de residuos de biomasa también tiene importantes ventajas añadidas, como una gestión eficaz de los residuos y un menor coste de síntesis (Bedia *et al.*, 2018).

## 2.2. Objetivo general

•El objetivo general del presente Trabajo Fin de Máster está enfocado a preparar un bioadsorbente a partir de residuos lignocelulósicos de bajo coste modificados por tratamiento con aminas para la eliminación de nitratos en agua de usos agrícola.

***Como objetivos más específicos se han establecido los siguientes:***

- Diseñar y optimizar el proceso de adsorción del bioadsorbente HO-AMINA.
- Caracterizar la superficie del residuo lignocelulósico de bajo coste modificados con tratamiento de aminas mediante la técnica instrumental avanzada: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción del bioadsorbente HO-AMINA.
- Obtener las isotermas de equilibrio del bioadsorbente HO-AMINA.

- Realizar un análisis comparativo con los resultados del bioadsorbente HO-AMINA con otros bioadsorbentes publicados en la literatura científica.

## **CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Modificación del bioadsorbente

La preparación y funcionalización de los residuos lignocelulósicos: Hueso de Olivo (HO), con injerto de aminas, se llevará a cabo mediante la metodología propuesta por Wu *et al.* (2016). Inicialmente, se realizó la preparación de la biomasa HO, partiendo del residuo fresco, se procedió a limpiar, triturar, secar y por último se volvió a triturar hasta alcanzar las fracciones de partículas de 0,2 hasta 1 mm. En la Figura 7, se muestra un esquema del procedimiento aplicado al HO. Posteriormente, el HO se modificó mediante funcionalización con aminas para obtener el bioadsorbente HO-AMINA.

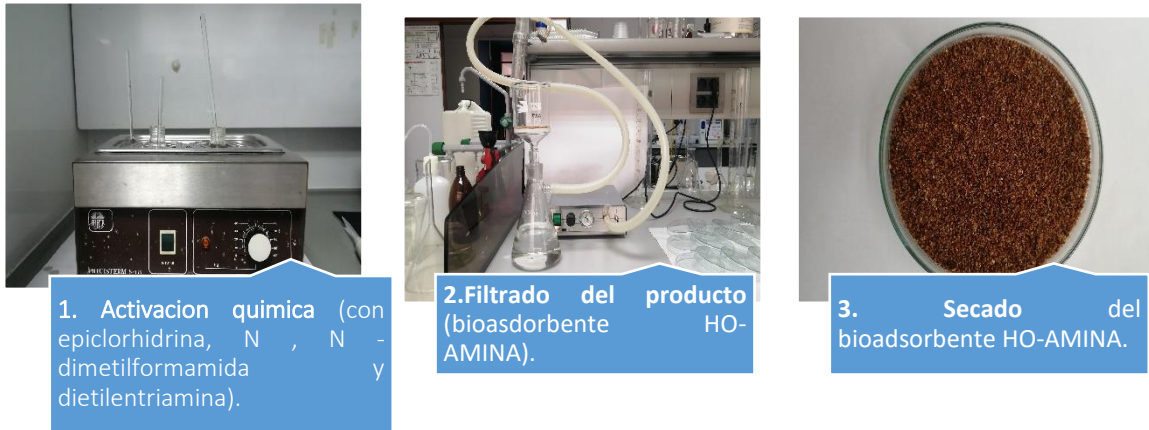


Figura 7. Pretratamiento de residuo lignocelulósico: Hueso de Olivo

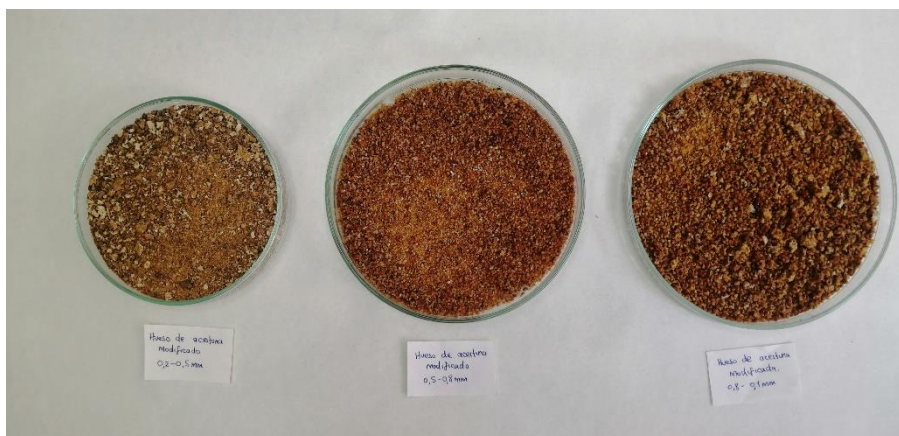
#### 3.1.2. Funcionalización con aminas

La primera parte, se realizó la **activación química**, se hicieron reaccionar 20 g de tres fracciones de tamaño de partículas (0,2-0,5; 0,5-0,8 y 0,8-1 mm) de HO acondicionado con 20 ml de epíclorhidrina y 18 ml de N, N -dimetilformamida en matraces de 250 ml. Después, la mezcla se agitó durante 1 h a 368 K. Posteriormente, se añadió 6 ml dietilentriamina y la suspensión se agitó durante 1 h a 368 K. Por último, se añadió 18 ml de trietilamina en el matraz con agitación durante 2 h a 368 K. La segunda parte, consistió en el **filtrado del producto**; se lavó con agua desionizada y se filtró. Luego, el **secado** del bioadsorbente HO-

AMINA durante 24 h a 353 K y se almacenó en un desecador(Figura 8), para posteriormente envasarlo y poder utilizar en los ensayos de adsorción (Figura 9).



**Figura 8. Etapas del proceso de la funcionalización del bioadsorbente HO-AMINA**



**Figura 9. Bioadsorbente HO-AMINA para fracciones de partícula del rango de tamaño 0,2-0,5;0,5-0,8 y 0,8-1 mm**

### 3.2. Caracterización del material adsorbente

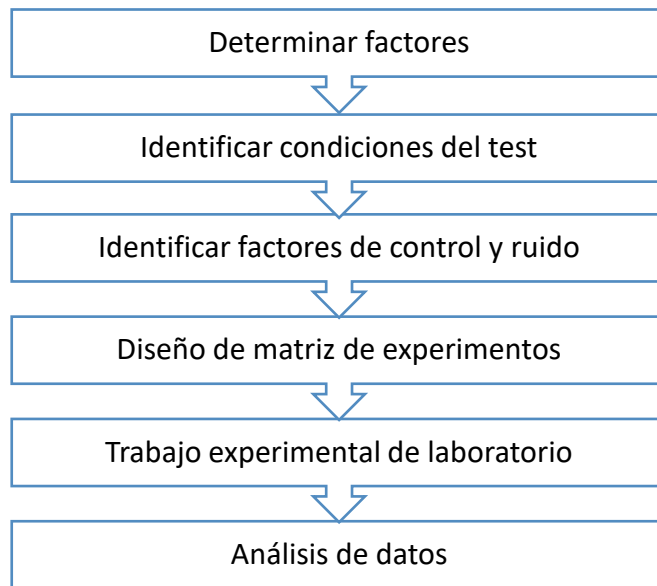
La superficie del bioadsorbente HO-AMINA, se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). El modelo del equipo empleado es Hitachi S-3500N (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) se muestra en la Figura 10:



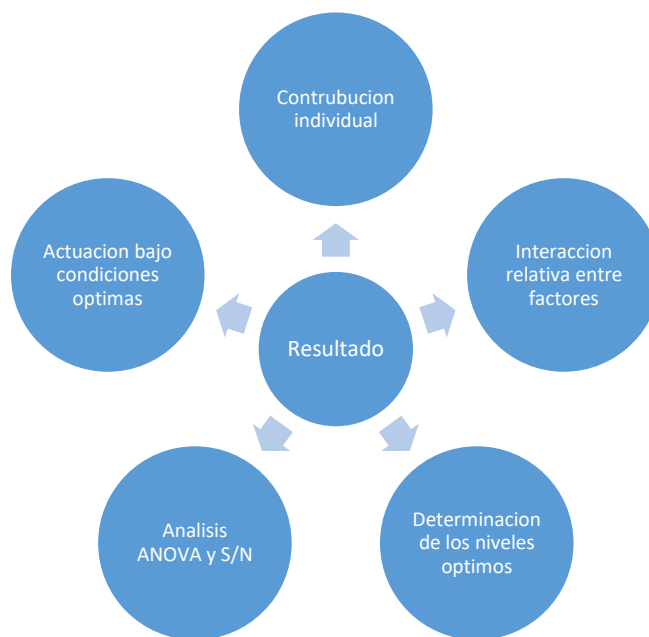
**Figura 10. Equipo Hitachi S-3500N empleado en el análisis SEM de caracterización de bioadsorbente HO-AMINA**

### 3.3. Optimización de proceso de Bioadsorción

El diseño metodológico de los ensayos de adsorción siguió el método de optimización de Taguchi, que permite identificar la mejor combinación posible de variables, en lugar de tener que probar todas las combinaciones posibles. El método Taguchi trabaja con pares combinados, para determinar qué factores afectan en mayor medida según el objetivo del estudio. En el caso particular, en el proceso de bioadsorción intervienen 3 factores; dosis de bioadsorbente HO-AMINA, concentración de  $\text{NO}_3^-$  y granulometría, y cada uno toma tres valores distintos (niveles). A continuación, se presentan el procedimiento a seguir del método Taguchi (Figura 12), y los resultados esperados (Figura 11).



**Figura 12. Procedimiento del método Taguchi**



**Figura 11. Resultados esperados del método Taguchi**



### 3.3. Análisis de nitratos

#### *Preparación de soluciones de $\text{NO}_3^-$*

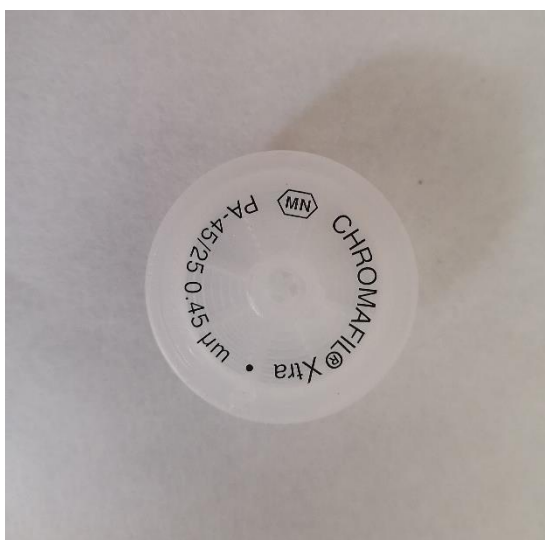
Se prepararon las disoluciones en función los requerimientos del diseño experimentos de Taguchi; 50, 200 y 400  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ . La concentración de  $\text{NO}_3^-$  en las soluciones se determinó mediante la sonda LAQUAtwin de marca HORIBA (Figura 13). Se registro el pH inicial de la solución con el equipo MetroHm modelo 827 pH lab (Figura 14). Para el análisis de  $\text{NO}_3^-$  en el estudio cinético y de isothermas de adsorción, se realizó un filtrado previo para que los sólidos suspendidos no interfieran en la medida de  $\text{NO}_3^-$  (Figura 15):



**Figura 13. Sonda LAQUAtwin (HORIBA) empleado en la medición de  $\text{NO}_3^-$**



**Figura 14. Equipo Metrohm (827 pH lab) empleado para medir el pH**



**Figura 15. Filtro de membrana de acetato (tamaño de poro 45  $\mu\text{m}$ )**

### 3.4. Experimentos de adsorción tipo batch

#### 3.4.1. Validación de experimentos del Diseño Taguchi

El programa utilizado para la optimización de proceso adsorción fue Minitab versión 15, diseño según Taguchi. El Diseño de Taguchi de arreglo ortogonal consistió en una matriz de

L9 (3X3) con tres factores y corridas. En la Tabla 10, se identifican los factores y niveles estudiados, y en la Tabla 11, se muestra el diseño como tal. Estos nueve experimentos fueron ensayados en laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Cartagena, para posteriormente identificar la mejor combinación de factores.

**Tabla 10. Factores y niveles del diseño Taguchi**

Factores	Nivel		
	1	2	3
<b>A. Dosis de biomasa (g.L<sup>-1</sup>)</b>	0,5	1	2
<b>B. Concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	50	200	400
<b>C. Granulometría (mm)</b>	0,2-0,5	0,5-0,8	0,8-1

**Tabla 11. Diseño Taguchi de arreglo ortogonal**

°N experimento	Combinación de Factores "Taguchi"		
	A (g.L <sup>-1</sup> )	B (mg.L <sup>-1</sup> )	C (mm)
<b>1</b>	0,5	50	0,2-0,5
<b>2</b>	0,5	200	0,5-0,8
<b>3</b>	0,5	400	0,8-1
<b>4</b>	1	50	0,5-0,8
<b>5</b>	1	200	0,8-1
<b>6</b>	1	400	0,2-0,5
<b>7</b>	2	50	0,8-1
<b>8</b>	2	200	0,2-0,5
<b>9</b>	2	400	0,5-0,8

#### 3.4.2. Estudio de la cinética de adsorción

El estudio cinético, se llevó a cabo considerando la mejor combinación de factores propuesta por Taguchi. El estudio de cinética del bioadsorbente HO-AMINA, se realizó en un matraz de 500 mL, se introdujo la disolución de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con una concentración de 400 mg.L<sup>-1</sup>, y con una dosis de 1 g.L<sup>-1</sup> de bioadsorbente HO-AMINA de la fracción de tamaño de 0,2-0,5 mm a 240 rpm y temperatura de ambiente (Figura 16). Se monitorio los niveles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> residual del experimento en lapsos cortos de tiempo durante 24 horas (Tabla 12).



Figura 16. Reporte fotográfico del estudio cinético

Tabla 12. Registro de datos del estudio cinético

Tiempo de muestreo (h)	°N de dato
0,00	1
0,05	2
0,08	3
0,17	4
0,25	5
0,33	6
0,42	7
0,58	8
0,75	9
1,00	10
1,50	11
2,00	12
2,50	13
3,00	14
3,50	15
4,00	16
4,50	17
5,00	18
5,50	19
6,00	20
10,00	21
12,00	22
24,00	23

### 3.4.3. Estudio isotermas de adsorción

Los experimentos de adsorción del bioadsorbente HO-AMINA, se realizó en matraz de 250 mL con una dosis de 0,05 a 0,2 g de bioadsorbente HO-AMINA y 100 mL de disolución de  $\text{NO}_3^-$  con concentración de 50, 100, 200, 300, 400 y 500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , con una agitación de 140 rpm y a temperatura de 20, 4 °C (Figura 17). También se examinaron los diferentes parámetros; tiempo de contacto 24 h, pH inicial y final, concentración inicial y final de  $\text{NO}_3^-$



**Figura 17. Reporte fotográfico del estudio de isotermas de adsorción**

### 3.4. Procesamiento de datos

Las correspondientes pruebas analíticas de la concentración de  $\text{NO}_3^-$  se realizaron más de 3 veces para obtener resultados repetibles y los resultados promedio se presentan en este estudio. El cálculo de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y rendimiento (% R) vienen dadas por las siguientes relaciones (Ec.3) y (Ec.4) . Donde masa de biomaterial (m) en g; volumen total (V) en L; concentración inicial ( $C_i$ ) en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; concentración de equilibrio ( $C_{eq}$ ) en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; cantidad adsorbida por 1 g de bioadsorbente ( $q_e$ ) en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . También se realizaron evaluaciones de isotermas y cinéticas considerando la ecuaciones lineales correspondiente a los principales modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo y Elovich, e isoterma de adsorción (Tabla 24).

$$q_e = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{m} \quad (\text{Ec.1})$$

$$\%R = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ec.2})$$

# **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Optimización del proceso de bioadsorción $\text{NO}_3^-$

La optimización del proceso de bioadsorción se obtuvo mediante el método Taguchi. En primer lugar, se seleccionó tres factores; dosis de bioadsorbente, concentración de  $\text{NO}_3^-$  y granulometría y tres niveles para cada factor. Así mismo, se identificó las condiciones del test, para obtener la matriz L9 (combinación de factores Taguchi). Como resultado se obtuvieron 9 combinaciones de experimentos, que posteriormente se puso a prueba. Los resultados mostraron que el ensayo 6 presenta la mejor combinación de factores (Tabla 13). Sin embargo, el método Taguchi puede proponer ensayos adicionales a los propuestos anteriormente en base a los resultados obtenidos, tal es caso del ensayo 10, que también se puso a prueba dando mejores resultados que los anteriores (Tabla 17).

**Tabla 13. Datos experimentales del diseño Taguchi**

°N experimento	T (°C)	pH	Combinación de Factores "Taguchi"			%R	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
			A	B	C		
			( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	(mm)		
1	20,4	4,29	0,5	42	0,2-0,5	40,48	34
2	20,4	6,36	0,5	190	0,5-0,8	10,53	40
3	20,4	5,60	0,5	370	0,8-1	5,41	40
4	20,4	5,61	1	42	0,5-0,8	57,14	24
5	20,4	5,14	1	190	0,8-1	31,58	60
6	<b>20,4</b>	<b>4,75</b>	<b>1</b>	<b>370</b>	<b>0,2-0,5</b>	<b>24,32</b>	<b>90</b>
7	20,4	4,60	2	42	0,8-1	64,29	13,5
8	20,4	4,35	2	190	0,2-0,5	60,53	57,5
9	20,4	6,42	2	370	0,5-0,8	24,32	45

El método Taguchi encuentra las condiciones experimentales óptimas con la menor variabilidad. La variabilidad es expresada por la tasa de señal ruido (por sus siglas en inglés signal-to-noise ratio S/N). La función utilizada para el caso particular fue "el más grande, mejor", dado que se requiere la mayor capacidad de adsorción ( $q_e$ ). Adicionalmente, se

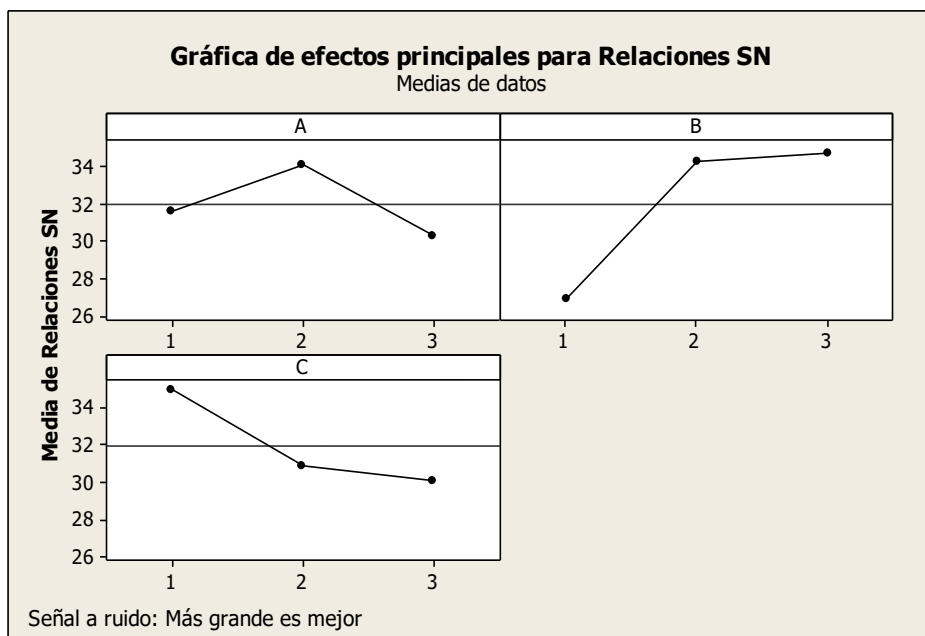


calcula el rango (diferencia entre el valor más alto y bajo de cada factor). La interpretación se hace en función del valor de rango obtenido de cada factor, cuanto mayor sea este valor mayor será el efecto en proceso de bioadsorción. Así mismo, el programa usado procesa estadísticamente, de manera que los datos obtenidos se interpretan de forma directa. En la Tabla 14, respuesta para relaciones de señal a ruido S/N para  $q_e$  y la

Tabla 15 respuesta para medias para  $q_e$ , en ambos casos indican que el factor B y C (concentración de  $\text{NO}_3^-$  y granulometría) tiene mayor influencia en el proceso de bioadsorción, respectivamente (Figura 18 y Figura 19).

**Tabla 14. Respuesta para relaciones de señal a ruido S/N para  $q_e$**

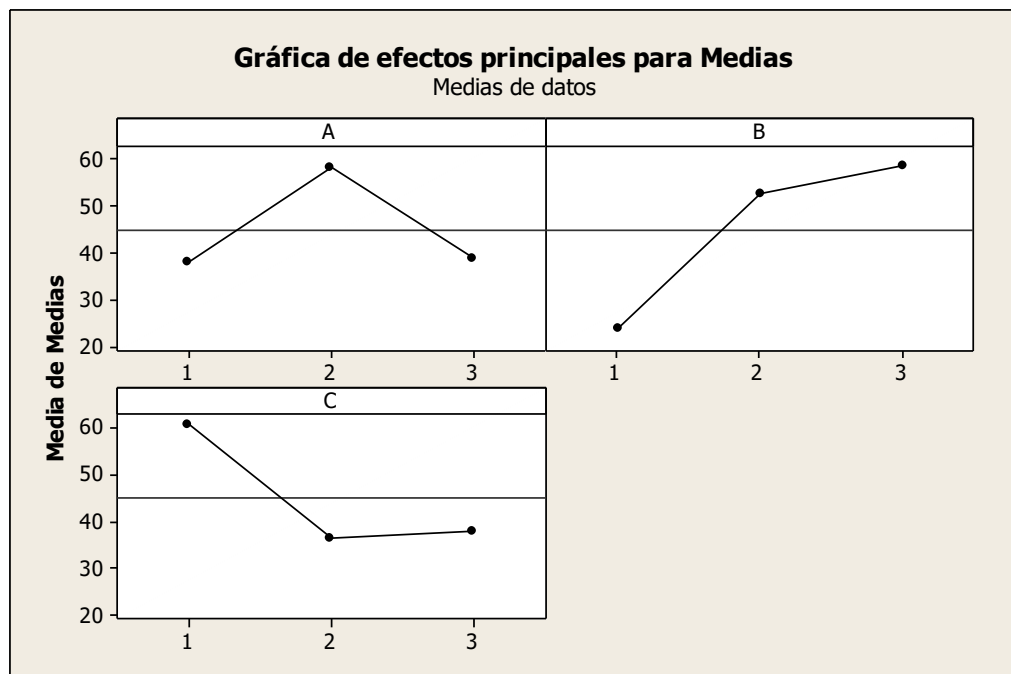
Nivel	A	B	C
1	31,57	26,95	34,97
2	34,08	34,27	30,90
3	30,29	34,73	30,07
Delta	3,80	7,78	4,90
Clasificar	3	1	2



**Figura 18. Efectos principales para relaciones S/N**

**Tabla 15. Respuesta para medias para  $q_e$**

Nivel	A	B	C
1	38,00	23,83	60,50
2	58,00	52,50	36,33
3	38,67	58,33	37,83
Delta	20,00	34,50	24,17
Clasificar	3	1	2



**Figura 19. Efectos principales para medias para  $q_e$**

El análisis de los resultados de la señal ruido (S/N) identifica los factores que más afectan al proceso de bioadsorción, así como las condiciones óptimas. En primera instancia, el método Taguchi puede seleccionar la mejor combinación matriz L9 de combinación de factores "Taguchi" o proponer un nuevo ensayo en base a los resultados obtenidos anteriormente. En el caso concreto, el método Taguchi propone un nuevo ensayo (°N 10), en las condiciones que se detalla en la Tabla 16, los datos obtenidos del ensayo en laboratorio respaldan al ensayo °N 10, como la mejor combinación de factores, dando el

valor más alto de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en comparación con los resultados anteriores (Tabla 17).

**Tabla 16. Diseño Taguchi experimento °N 10**

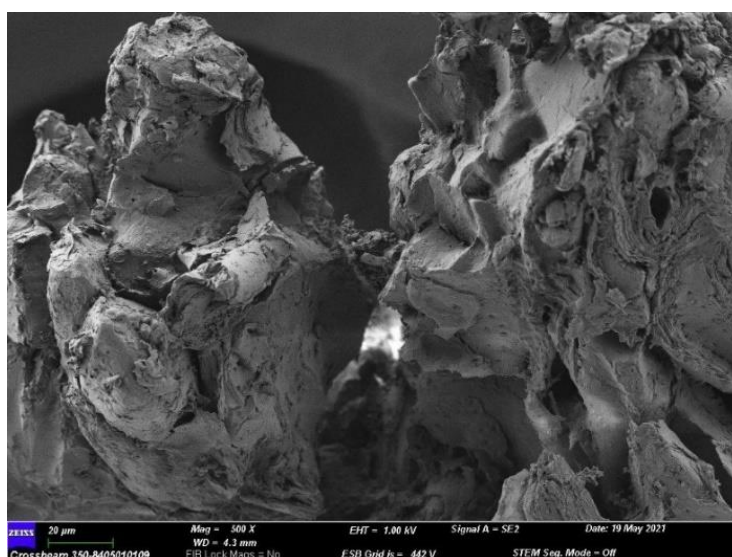
°N experimento	Combinación de Factores "Taguchi"		
	A (g.L <sup>-1</sup> )	B (mg.L <sup>-1</sup> )	C (mm)
10	1	400	0,2-0,5

**Tabla 17. Datos experimentales del ensayo °N 10**

°N experimento	T (°C)	pH	Combinación de Factores "Taguchi"			%R	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )
			A (g.L <sup>-1</sup> )	B (mg.L <sup>-1</sup> )	C (mm)		
10*	20,4	4,67	1	380	0,2-0,5	28,95	110

#### 4.2. Caracterización del bioadsorbente

La morfología de la superficie del bioadsorbente HO-AMINA se analizó mediante microscopia SEM. La superficie del HO modificado con el tratamiento de aminas muestra poros tamaño y forma irregulares, con láminas correspondientes al injerto de amina (Moubarik & Grimi, 2015; Nkuigwe Fotsing et al., 2021). Por lo tanto, el tratamiento de funcionalización con aminas provocó modificación en la estructura superficial del HO (Figura 20).



**Figura 20. Imagen SEM del bioadsorbente HO-AMINA**

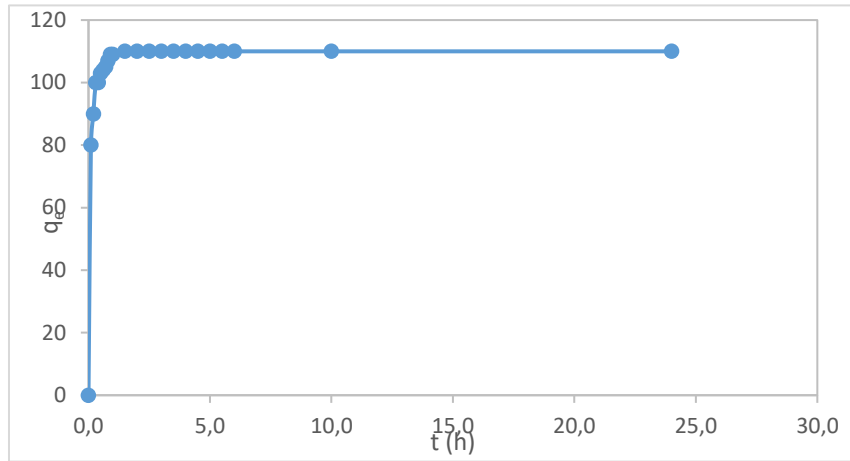
### 4.3. Estudio cinético

El estudio cinético, se llevó a cabo registrando el cambio de la concentración del adsorbato en el tiempo. En la Figura 21, se observa la evolución de capacidad de adsorción en función del tiempo ( $q_t$ ), donde a la 1,5 horas se alcanza el equilibrio fijando la capacidad de adsorción en el equilibrio a  $110 \text{ mg.g}^{-1}$  ( $q_e$ ). Posteriormente, se ajustó a los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Ec.3), pseudo segundo (Ec.4) y Elovich (Ec.1). Los tres modelos cinéticos presentados son lo más aplicados en los trabajos de investigación sobre adsorción de contaminantes por bioadsorbentes (Kalaruban *et al.*, 2016). Sin embargo, no son los únicos modelos, pero hay muchos otros que son principalmente modificaciones de los anteriores.

**Tabla 18. Datos del Estudio Cinético**

<b>t (h)</b>	<b>[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	<b>q<sub>t</sub></b>
0,0	380	0
0,1	300	80
0,2	290	90
0,3	280	100
0,4	280	100
0,5	280	103
0,6	280	104
0,7	280	105
0,8	280	107
0,9	280	109
1,0	270	109
1,5	270	110
2,0	270	110
2,5	270	110
3,0	270	110
3,5	270	110
4,0	270	110
4,5	270	110
5,0	270	110
5,5	270	110

6,0	270	110
10,0	270	110
24,0	270	110



**Figura 21. Evolución de la capacidad de adsorción a tiempo t (qt)**

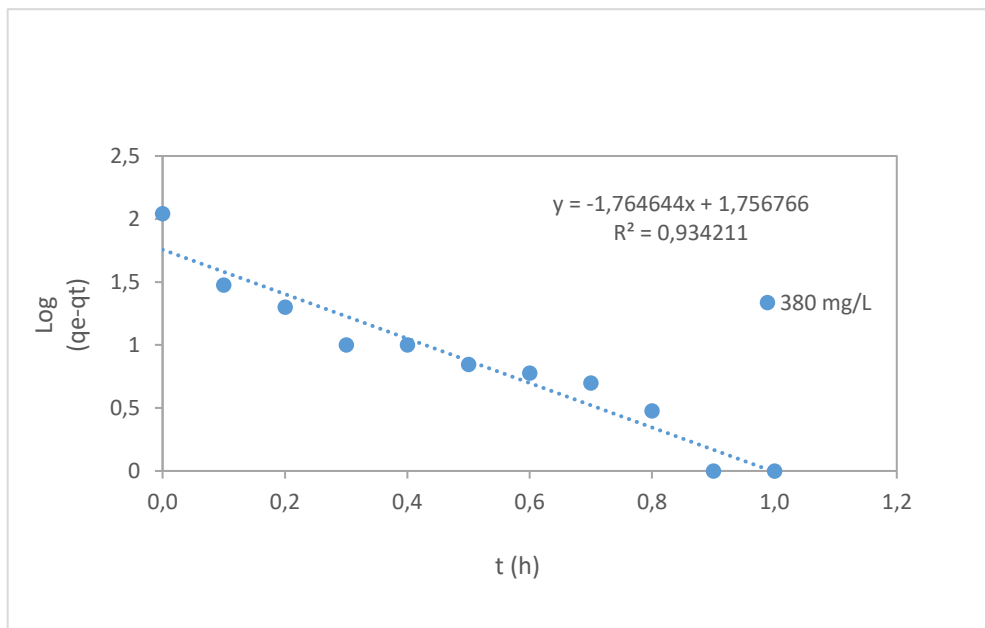
#### 4.3.1. Ecuación de velocidad pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden o conocido como ecuación de Lagergren, utiliza la relación matemática para el ajuste lineal (Ec.3). El modelo es puramente empírico y el único parámetro físico utilizado es el valor de capacidad de equilibrio ( $q_e$ ). Los parámetros de ajuste son la constante de velocidad ( $k_1$ ) y  $q_e$  (Tabla 19). La representación gráfica de  $\log(q_e - q_t)$  contra el tiempo 't', demostró un ajuste bueno para la aplicabilidad de la (Ec.3). La constante de velocidad  $k = 1,7646 \text{ h}^{-1}$  se calculó a partir de la pendiente de la línea recta (m) y  $q_e = 57,11 \text{ mg.g}^{-1}$  del antilog de la ordenada al origen (b).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k}{t}\right) t \quad (\text{Ec.3})$$

**Tabla 19. Parámetros de la ecuación pseudo primer orden**

Parámetro	Unidades	Definición
$q_e$	(mg. g <sup>-1</sup> )	Capacidad e adsorción en equilibrio
$q_t$	(mg. g <sup>-1</sup> )	Capacidad e adsorción a tiempo t
$K_1$	(h <sup>-1</sup> )	Constante de velocidad pseudo primer orden del modelo cinético



**Figura 22. Ecuación lineal de pseudo primer orden**

#### 4.3.2. Ecuación de velocidad pseudo segundo orden

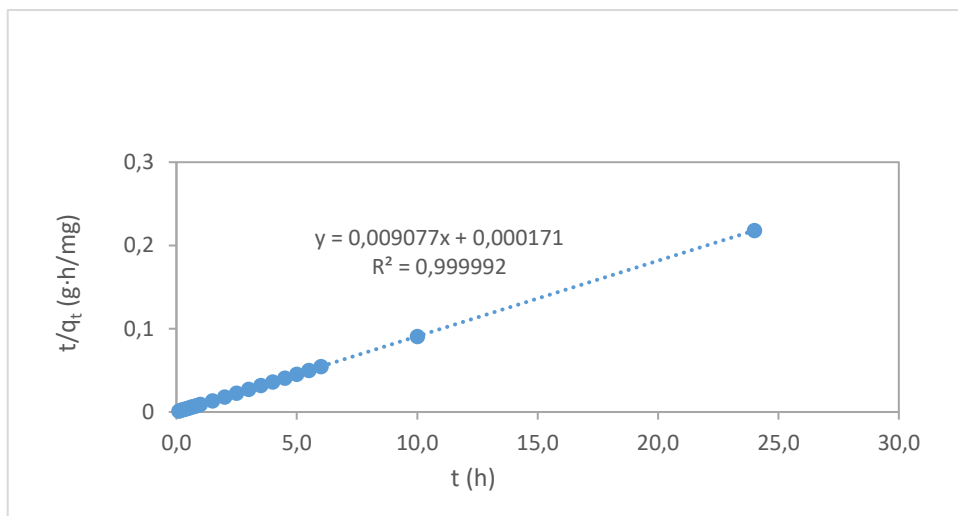
El modelo pseudo-segundo orden utilizado también es empírico y generalmente tiene un mejor ajuste que el modelo anterior. Este modelo tiene diferentes formas de transformar la relación matemática para el ajuste lineal. Lo más común es utilizar la (Ec.4). Como en el caso del modelo de primer orden, el ajuste se hace para ( $k_2$ ,  $q_e$ ). Ambos modelos se utilizan para encontrar los coeficientes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ , que se consideran parámetros de ajuste puros y, posteriormente, dependen de variables operativas como la concentración inicial ( $C_0$ ) (Bedia *et al.*, 2018).

La Figura 23, se observa la representación gráfica de  $t/q_e$  contra el tiempo ( $t$ ). Se resalta que el coeficiente de correlación tiene un ajuste alto cercano a 1 ( $R^2 = 0,9999$ ). Asimismo, los parámetros obtenidos  $k^2$  y  $q_e$  con los datos de la recta de regresión lineal; la  $q_e = 110,17$   $\text{mg.g}^{-1}$  (calculado) a partir de la inversa de la pendiente de la línea recta ( $1/m$ ) y la  $K_2 = 53,08$   $\text{h}^{-1}$  mediante la relación matemática de  $1/(b \cdot q_e^2)$ . Los valores hallados son representativos del proceso de adsorción, dado que el valor calculado es muy próximo al valor experimental de  $110 \text{ mg.g}^{-1}$  (experimental). Por lo tanto, la adsorción de  $\text{NO}_3^{-1}$  en el bioadsorbente HO-AMINA sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden, para el proceso de adsorción.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ec.4})$$

**Tabla 20. Parámetros de la ecuación pseudo segundo orden**

Parámetro	Unidades	Definición
$q_e$	(mg. g <sup>-1</sup> )	Capacidad de adsorción en equilibrio
$q_t$	(mg. g <sup>-1</sup> )	Capacidad de adsorción a tiempo t
$K_2$	(h <sup>-1</sup> )	Constante de velocidad pseudo primer orden del modelo cinético



**Figura 23. Ecuación lineal de pseudo segundo orden**

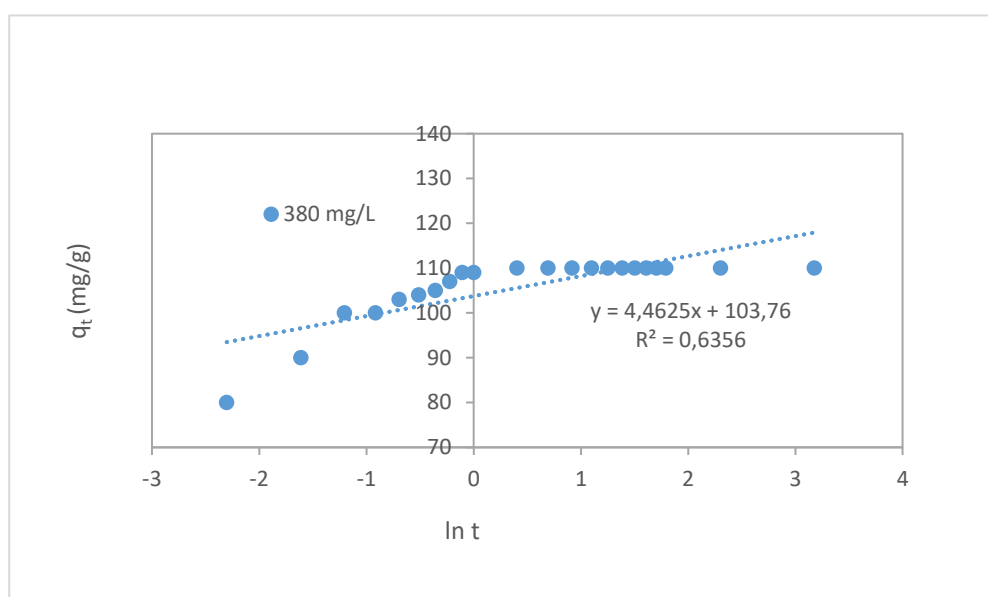
#### 4.3.3. Ecuación de velocidad Elovich

El tercer modelo Elovich, asume una dependencia temporal logarítmica de la cantidad de especies adsorbidas. La ecuación gobernante en su forma linealizada es **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, donde las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  se denominan constantes de velocidad de adsorción inicial y desorción, respectivamente (Tabla 20). Alternativamente,  $\alpha$  se relaciona con la tasa de quimisorción y  $\beta$  con la cobertura de la superficie. Esta ecuación no se ajustó a los datos experimentales. Sin embargo, es utilizado ampliamente en la literatura (Bedia *et al.*, 2018). En la Figura 24, se observa la representación gráfica:

$$q_t = \beta^{-1} \ln(\alpha\beta) + \beta^{-1} \ln(t) \quad (\text{Ec.1})$$

**Tabla 21. Parámetros de la ecuación lineal Elovich**

Parámetro	Unidades	Definición
$q_e$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Capacidad de adsorción en equilibrio
$q_t$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Capacidad de adsorción a tiempo t
$\alpha$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	Velocidad de adsorción
$\beta$	$(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	Constante de desorción



**Figura 24. Ecuación lineal de Elovich**

En resumen, el modelo cinético de pseudo-primer orden sugirió que la adsorción se produjo a través de la fisisorción en monocapa. En cambio, el modelo cinético pseudo-segundo orden indicó que la adsorción produjo mediante la quimisorción. En la Tabla 22, se muestra un resumen de los parámetros calculados con los tres modelos cinéticos. Los datos experimentales encajaron en mayor medida con el modelo cinético de pseudo segundo orden, apoyado por el coeficiente de correlación  $R^2: 0,99999$ . Por lo tanto, en el proceso de adsorción de  $\text{NO}_3^-$  con bioadsorbente HO-AMINA implica quimisorción.



**Tabla 22. Resumen de parámetros calculados con los tres modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y elovich**

Modelo	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden	Elovich
<b>Parámetros</b>	m=-1,764644	m=0,009077	m=4,4625
	b=1,756766	b=0,000171	b=103,76
	R <sup>2</sup> =0,934211	R <sup>2</sup> =0,999992	R <sup>2</sup> =0,6356
	K <sub>p1</sub> (h <sup>-1</sup> )=1,7646	K <sub>ps2</sub> (h <sup>-1</sup> )=53,082	B (g.mg <sup>-1</sup> )=0,2241
	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )=57,1171	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )=110,16	a (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )=55.923.457.556

#### 4.4. Isotermas de adsorción

El equilibrio de adsorción, representa la relación entre la cantidad adsorbida y el resto de la solución, se establece de manera experimental; cuando una fase que contiene adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente. Esto proporcionan información sobre el tipo de adsorción y el grado de afinidad del bioadsorbente (Bulut *et al.*, 2008).

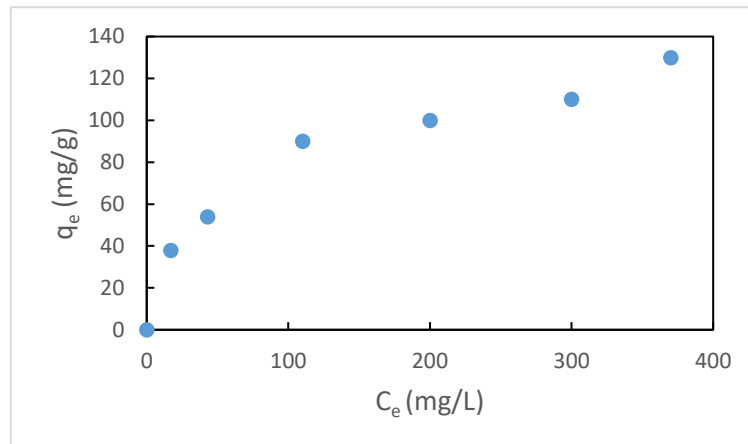
No existe una única ecuación de isoterma que se ajuste correctamente a todas las curvas de equilibrio experimentales. Por ello, existe muchas ecuaciones de isotermas a partir de modelos teóricos o empíricos como: Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin, Fowler Guggenheim, Kiselev, Hill de Boer y Dubinin – Radushkevich (Langmuir, 1918; Foo & Hameed, 2010). Sin embargo, lo que se busca es encontrar un modelo de isoterma lo más simple posible que se ajusté a los datos experimentales, para poder avanzar en el diseño de sistemas de adsorción. Probablemente, las isotermas del modelo de adsorción más utilizadas para la adsorción de contaminantes en fase líquida son las propuestas por Langmuir y Freundlich (Nkuigwe Fotsing *et al.*, 2021) , y son los que se van aplicar a continuación:

En la Tabla 23, se observa la base de datos experimentales de las cuales van a probar el ajuste de modelos de isotermas de equilibrio: Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin y Dubinin – Radushkevich (Tabla 24 y Tabla 27). De acuerdo, al ajuste entre ambos se indicarán la manera de actuar y efectividad del proceso de adsorción. En la Figura 25, se grafica la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con respecto a la capacidad de adsorción del

bioadsorbente HO-AMINA ( $q_e$ ), en la que se observa inicialmente una forma característica de isoterma de Langmuir, que corresponde a una adsorción en monocapa. La  $q_e$  de bioadsorbente HO-AMINA aumenta cuando  $C_0$  aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al equilibrio.

**Tabla 23. Datos experimentales de equilibrios de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de solución acuosa de  $\text{NO}_3^-$**

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )
55	17	38
97	43	54
200	110	90
300	200	100
400	300	110
500	370	130



**Figura 25. Isotherma de adsorción del bioadsorbente HO-AMINA**

**Tabla 24. Modelos de isoterma de adsorción Langmuir y Freundlich**

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Representación
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m k}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$

Fuente: Foo & Hameed, (2010)

**Tabla 25. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción**

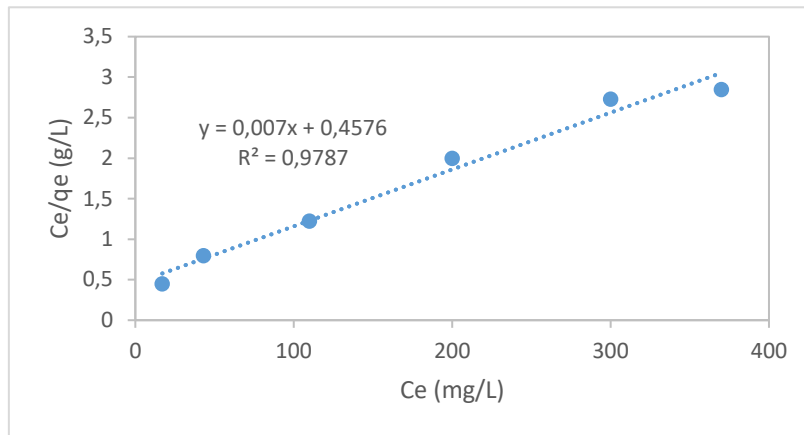
<b>Parámetros</b>	<b>Descripción</b>
<b>Comunes</b>	$C_e$ : concentración de equilibrio de soluto en el seno de la disolución ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). $C_0$ : concentración inicial de soluto en el seno de la disolución ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). $q_e$ : cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) $q_m$ : capacidad de adsorción máxima ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>Particulares</b>	<b>Langmuir</b> $b$ : constante relacionada con la energía libre de adsorción ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). $k$ : constante de Langmuir
	<b>Freundlich</b> $n_F$ : constante indicativa de la intensidad de la adsorción. $K_F$ : constante indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente

Fuente: Foo & Hameed,(2010)

#### 4.4.1. Isoterma Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir es un modelo empírico, en su formulación asume una adsorción monocapa (Foo & Hameed, 2010). La adsorción es homogénea y ocurre en sitios activos definidos idénticos y equivalentes. Gráficamente, se caracteriza por tener forma de meseta. Se utiliza comúnmente para el estudio de bioadsorbentes (Bedia *et al.*, 2018). En el presente estudio, se usó el modelo matemático de Langmuir en su forma lineal Tabla 24, para representar los datos, encontrando buen ajuste apoyado del coeficiente de correlación  $R^2$ : 0,9787 (Figura 26):

Asimismo, por medio de la relación matemática graficada anteriormente se obtiene los parámetros para hallar el constante adimensional factor de separación ( $R_L$ )(Foo & Hameed, 2010):



**Figura 26. Isotherma Langmuir**

Donde  $K_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) se refiere a la constante de Langmuir y  $C_0$  se denota a la concentración inicial de adsorbato ( $mg \cdot L^{-1}$ ) (Tabla 25). La interpretación depende del valor  $R_L$ , mientras sea más bajo el valor indica que la adsorción es más favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L=0$ ) (Foo & Hameed, 2010). En la Tabla 26, se observan los valores de  $R_L$  calculados para diferentes concentraciones iniciales  $C_0$ , estos indican que se tiene una adsorción favorable en general y en la medida que aumenta la  $C_0$  el proceso tiende hacer más favorable.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Ec.4})$$

**Tabla 26. Calculo constante adimensional factor de separación ( $R_L$ )**

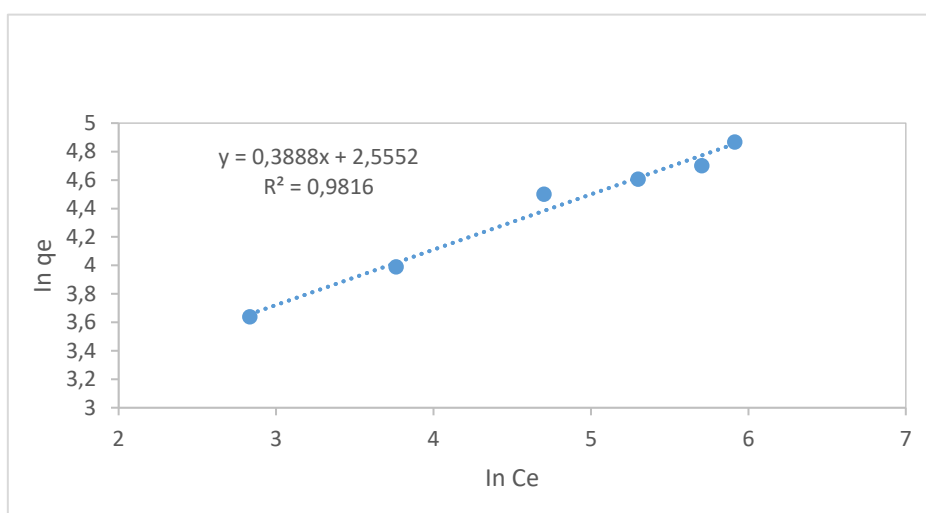
$C_0$ (mg $NO_3^- \cdot L^{-1}$ )	$R_L$
55	0,79361776
97	0,60321645
200	0,37275986
300	0,24633936
400	0,17891774
500	0,15015094

#### 4.4.2. Isotherma Freundlich

La isoterma de Freundlich, es un modelo empírico que describe la adsorción no ideal y reversible. La adsorción puede ser monocapa o multicapa, con una distribución no uniforme del calor de adsorción y las afinidades sobre la superficie heterogénea (Adamson,

1997). Primero, ocupan los sitios de enlace más fuertes hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al finalizar el proceso de adsorción (Zeldowitsch, 1934) .

En la Figura 27, se observa el ajusté de los datos experimentales con la ecuación lineal de Freundlich (Tabla 24). Los datos se ajustan con un coeficiente de correlación bueno ( $R^2 = 0,9816$ ), el valor de la pendiente ( $m$ ) se puede interpretar como una medida de la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero (Foo & Hameed, 2010). En el caso particular, el valor de  $m$  es 0,388 indicando que es heterogeneidad. Asimismo, la relación  $1/n$  por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción, que aplica en este caso y por encima de uno es un indicativo de adsorción cooperativa, que no es caso (Haghseresht & Lu, 1998). Los resultados indican que los datos se ajustan al modelo Freundlich, además se tiene una adsorción heterogeneidad que implica un proceso de quimisorción.



**Figura 27. Isoterma Freundlich**

#### 4.4.3. Otros modelos de isotermas de adsorción

Además, nuestros datos experimentales se simularon aplicando el modelo de Elovich, Temkin y Dubinin–Radushkevich. En la Tabla 23, se observan la base de datos experimentales de las cuales se derivan en diferentes expresiones matemáticas Elovich, Temkin y Dubinin – Radushkevich (Tabla 27), expresadas en forma de gráficas Figura 28, Figura 29 y Figura 30.

**Tabla 27. Modelos de isoterma de adsorción: Elovich, Temkin y Dubinin – Radushkevich**

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Representación
<b>Elovich</b>	$\frac{q_e}{C_e} = K_E C_e e^{\frac{q_e}{q_m}}$	$\ln q_e = \ln K_F q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$
<b>Temkin</b>	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	$q_e$ vs $\ln C_e$
<b>Dubinin– Radushkevich</b>	$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2$	$q_e$ vs $\ln C_e$

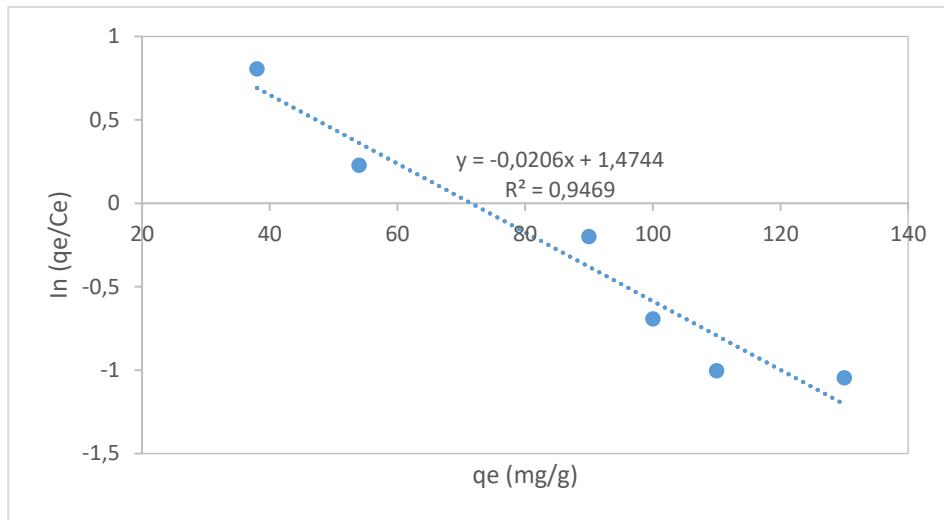
Fuente: Foo & Hameed, (2010)

**Tabla 28. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción**

Parámetros	Descripción
<b>Comunes</b>	<p><math>C_e</math>: concentración de equilibrio de soluto en el seno de la disolución (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>).</p> <p><math>C_0</math>: concentración inicial de soluto en el seno de la disolución (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>).</p> <p><math>q_e</math>: cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en el equilibrio (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>).</p> <p><math>q_m</math>: capacidad de adsorción máxima (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>).</p>
<b>Particulares</b>	<p><b>Elovich</b></p> <p><math>K_E</math>: constante de equilibrio de Elovich (<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>).</p> <p><math>K_F</math>: constante de Freundlich (<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>).</p> <hr/> <p><b>Temkin</b></p> <p><math>b_T</math>: constante de Temkin (<math>\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}</math>).</p> <p><math>R</math>: constante universal de los gases (<math>\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>),</p> <p><math>A_T</math>: constante del equilibrio de interacción (<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>)</p> <p><math>K_0</math>: constante de equilibrio de Temkin (<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>).</p> <hr/> <p><b>Dubinin– Radushkevich</b></p> <p><math>\varepsilon</math>: potencial de Polanyi, que está relacionado con la concentración de equilibrio.</p> <p><math>K</math>: coeficiente de actividad, relacionado con la energía de adsorción media.</p>

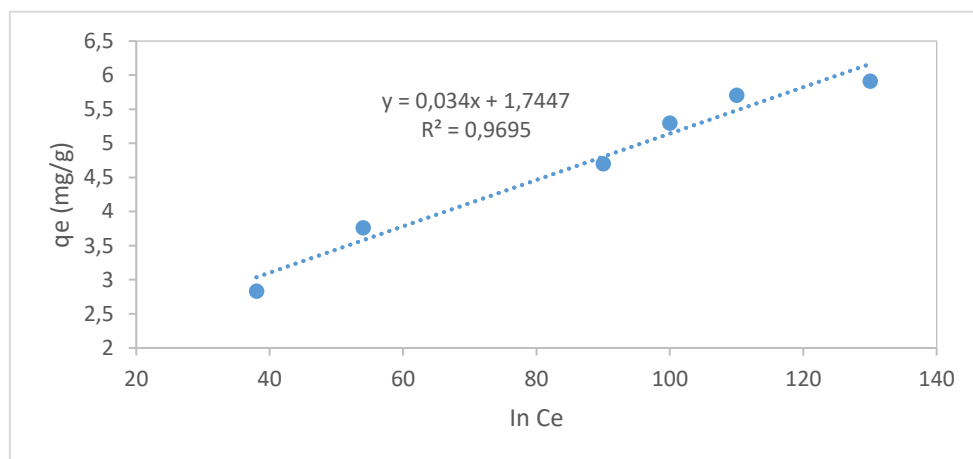
Fuente: Foo & Hameed, (2010)

#### 4.4.3.1 Isoterma Elovich



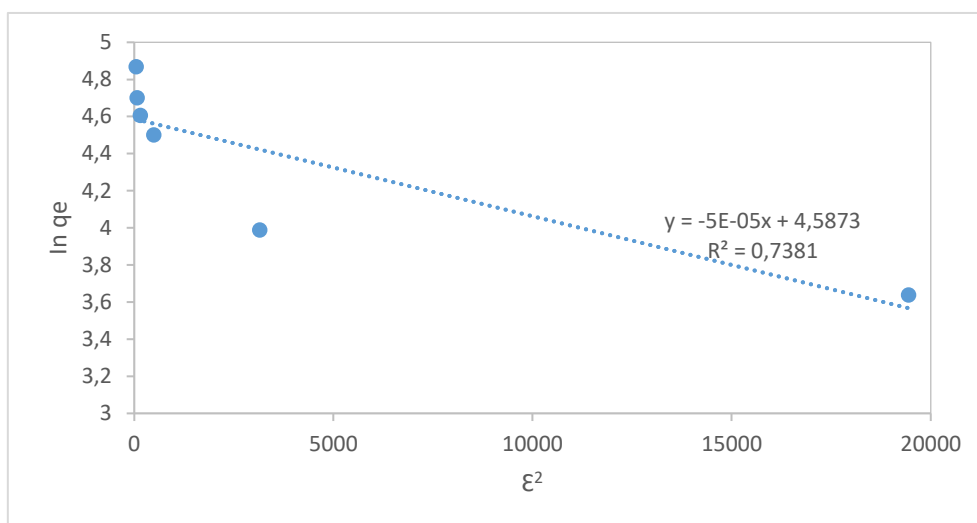
**Figura 28. Isoterma Elovich**

#### 4.4.3.2 Isoterma Temkin



**Figura 29. Isoterma Temkin**

#### 4.4.3.3. Isoterma Dubinin–Radushkevich



**Figura 30. Isoterma de Dubinin-Radushkevich**

En la Tabla 29, se presenta un resumen de todos los parámetros calculados con los cinco modelos simulados. Los coeficientes de correlación más alto se obtuvieron con el modelo de la isoterma de Freundlich y Langmuir ( $R^2:0,9816$  y  $R^2:0,979$ , respectivamente). El modelo de Freundlich indica que el proceso de adsorción es reversible. El parámetro  $K_F$  representa la capacidad de adsorción del adsorbente y  $n_F$  la intensidad de adsorción. Ambos valores altos confirman que el bioadsorbente HO-AMINA tiene una buena y fuerte capacidad de adsorción. Por otra parte, el modelo de Langmuir indica que la sorción fue un fenómeno químico que obtuvo lugar en una superficie homogénea a través de la adsorción en monocapa, según el modelo la capacidad de adsorción máxima es alta  $q_m:142,86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  muy próxima al valor experimental  $q_m:130 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta interpretación está de acuerdo con la constante de baja afinidad ( $K_L$ ) obtenida de los datos de Langmuir.

En cuanto al modelo Temkin, el valor positivo de las constantes A y B indicó que la adsorción de nitrato era endotérmica y se producía principalmente a través de la fisorción. Se utilizó el modelo Dubinin-Radushkevich (DR) para estimar la energía libre aparente de adsorción y el tipo de adsorción. Basándose en el bajo valor de la energía de sorción media E para  $\text{NO}_3^{-1}$ , los cálculos de DR confirmaron que la bioadsorción era principalmente fisorción. Estos resultados en conjunto confirmaron nuevamente la ocurrencia de fisorción y quimisorción.



**Tabla 29. Resumen de parámetros calculados de las isotermas**

Langmuir	Freundlich	Elovich	Temkim	Dubinín Raudushkevín
m:0,007	m:0,389	m:0,0206	m:0,034	m:-5,00E-05
b:0,4576	b:2,555	b:1,4744	b:1,7447	b:4,5873
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> ):142,86	n:2,572	$q_{mE}$ (mg.g <sup>-1</sup> ):	A(L.mg <sup>1</sup> ):19.306.0	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> ):98,229
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> ):0,0153	$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> ):	48,54	57.938.388.200.0	K (mol <sup>2</sup> .J <sup>-1</sup> ):0,00005
$R_L$ :0,391	12,87	$K_E$ (L.mg <sup>-1</sup> ):0,09	00.000,0	E (J.mol <sup>-1</sup> ):0,031
<b>R<sub>2</sub>:0,979</b>	<b>R<sub>2</sub>:0,9816</b>	<b>R<sub>2</sub>:0,9469</b>	B (mg.g <sup>-1</sup> ):0,034	<b>R<sub>2</sub>:0,7411</b>
			<b>R<sub>2</sub>:0,955</b>	

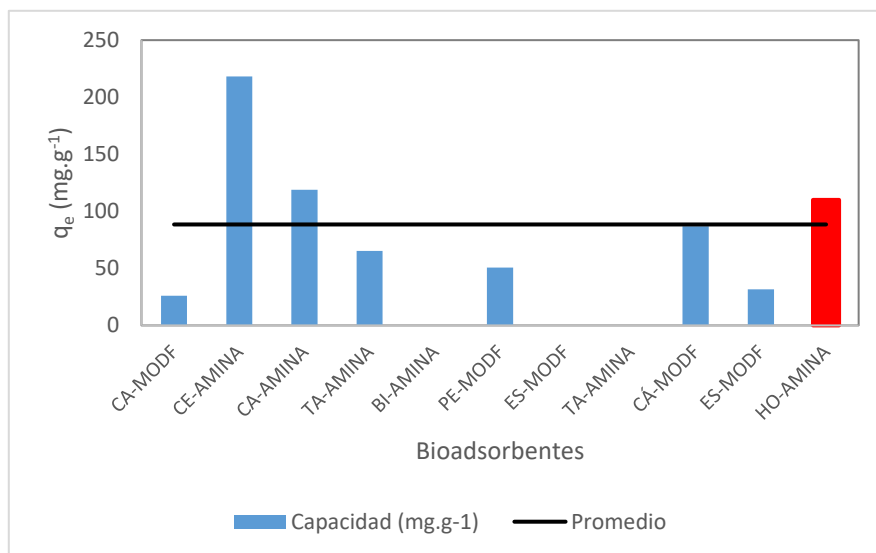
#### 4.5. Análisis comparativo de capacidades de adsorción de bioadsorbentes en la literatura científica

Los resultados obtenidos con el bioadsorbente HO-AMINA para la eliminación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> demostró estar entre los valores más altos en términos del  $q_e$  (110 mg.g<sup>-1</sup>), si se compara con los estudios publicados en la literatura científica para diferentes bioadsorbentes. Asimismo, en la Tabla 30, se enlista las  $q_e$  de los bioadsorbentes modificados, resultando que la estrategia con tratamiento de amina de los bioadsorbentes mejora notablemente la  $q_e$  para la eliminación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**Tabla 30. Comparación de los resultados obtenidos con el bioadsorbente HO-AMINA con otros estudios publicados en la literatura científica**

<b>Bioadsorbente para eliminar NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>Sigla de Bioadsorbente</b>	<b>Funcionalización</b>	<b>Capacidad (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Carbón activado granular modificado</b>	CA-MODF	Cloruro de [3-(metacriloilamino) propil] -trimetilamonio	26
<b>Celulosa</b>	CE-AMINA	epiclorhidrina	218,23
<b>Caña gigante</b>	CA-AMINA	trietilamina	118,9
<b>Tallos de maíz</b>	TA-AMINA	etilendiamina	65,36
<b>Biocarbón de bagazo de caña de azúcar</b>	BI-AMINA	etilendiamina	28,21
<b>PEG / quitosano y PVA / quitosano</b>	PE-MODF	polietilenglicol y alcohol polivinílico	50,68
<b>Escoria de acero modificada</b>	ES-MODF	hidróxido de aluminio	16,40
<b>Tallos de maíz</b>	TA-AMINA	dietilamina	13,60
<b>Cáscara de cacao modificada</b>	CÁ-MODF	PEI – HCl	86,95
<b>Cáscara de cacao modificada</b>	ES-MODF	APTES-HCl	31,65
<b>Estudio actual: Hueso de olivo modificado</b>	HO-AMINA	e	110
<b>PROMEDIO</b>			88,47

Fuente: Modificación en base a Nkuigwe Fotsing *et al.*, (2021)



Fuente: elaboración propia en base a datos de Nkuigwe Fotsing *et al.*, (2021)

**Figura 31. Comparación del bioadsorbente HO-AMINA con otros bioadsorbentes publicados en la literatura científica**

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSIÓN**

## 5. CONCLUSIÓN

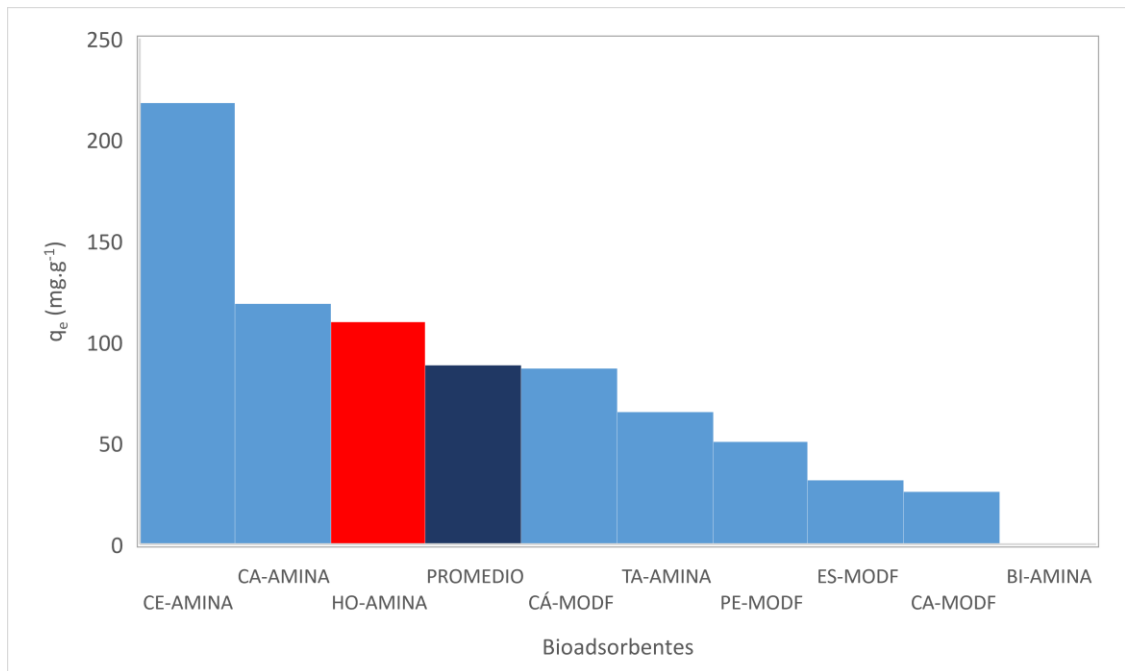
Tras la realización del presente TFM, podemos establecer las siguientes conclusiones:

- Se ha obtenido un bioadsorbente de bajo coste a partir de residuos lignocelulósicos a partir de huesos de aceituna (HO) modificados por tratamiento con aminas (HO-AMINA), para la eliminación de nitratos en agua.
- Según el diseño factorial de Taguchi, la mejor combinación de factores es la del experimento número 10, siendo éstos los siguientes:

°N experimento	T (°C)	pH	Combinación de Factores "Taguchi"			%R	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
			A (g.L <sup>-1</sup> )	B (mg.L <sup>-1</sup> )	C (mm)		
10*	20,4	4,67	1	380	0,2-0,5	28,95	110

- La caracterización de la superficie del bioadsorbente HO-AMINA con microscopia electrónica de barrido (SEM) , nos permite afirmar que el tratamiento con aminas modifica la superficie añadiendo laminas a la superficie de HO.
- Según el estudio cinético del proceso de adsorción con el bioadsorbente HO-AMINA, podemos concluir que que los datos experimentales ajustan al comportamiento del modelo cinético de pseudo segundo orden, apoyado por el coeficiente de correlación R<sup>2</sup>: 0,9999. Por lo tanto, en el proceso de adsorción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con bioadsorbente HO-AMINA predomina el proceso de quimisorción.
- Los datos experimentales se ajustan a las isoterma de Freundlich y Langmuir (R<sup>2</sup>:0,9816 y R<sup>2</sup>:0,979, respectivamente). El modelo de Freundlich indica que el proceso de adsorción es reversible. Los parámetros K<sub>F</sub> representa la capacidad de adsorción del adsorbente y n<sub>F</sub> la intensidad de adsorción. Ambos valores altos confirman que el bioadsorbente HO-AMINA tiene una buena y fuerte capacidad de adsorción. El modelo de Langmuir indica que la sorción fue un fenómeno químico que obtuvo lugar en una superficie homogénea a través de la adsorción en monocapa.
- En el análisis comparativo de los resultados del bioadsorbente HO-AMINA con otros bioadsorbentes publicados en la literatura científica, nos permite concluir que los valores obtenidos en el presente estudio q<sub>e</sub> HO-AMINA:110 mg.L<sup>-1</sup>(barra de color rojo) se encuentra por encima del valor promedio q<sub>e</sub>: 88,47 mg.L<sup>-1</sup> (barra de color azul) y

entre los valores más altos encontrados en literatura científica ( barras de color celeste): bioadsorbente de celulosa modificado con epiclorhidrina  $q_e$  CE-AMINA: 218,23  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y bioadsorbente de caña gigante modificado trietilamina  $q_e$ CA-AMINA: 118,9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fuente: elaboración propia en base a datos de Nkuigwe Fotsing *et al.*, (2021)

# **CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA**

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A. W. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces* (Sixth).
- Aziz, A., Elandaloussi, E. H., Belhalfaoui, B., Ouali, M. S., & De Ménorval, L. C. (2009). Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(2), 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.017>
- Banco Mundial. (s. f.). *High and Dry: Climate Change, Water, and the Economy* [Text/HTML]. World Bank. Recuperado 16 de julio de 2021, de <https://www.worldbank.org/en/topic/water/publication/high-and-dry-climate-change-water-and-the-economy>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J., & Belver, C. (2018). A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. *C*, 4(4), 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>
- Boufi, S. (2017). Biocomposites from olive-stone flour: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive-oil industry. En *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications* (pp. 387-408). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00018-4>
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>
- Comisión Europea. (s. f.). *Reutilización del agua—Medio ambiente—Comisión Europea*. Recuperado 18 de julio de 2021, de <https://ec.europa.eu/environment/water/reuse.htm>
- Comision Europea. (2007). *COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO Y AL CONSEJO: Afrontar el desafío de la escasez de agua y la sequía en la Unión Europea* [Text/html; charset=UTF-8]. OPOCE. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/BG/TXT/HTML/?uri=CELEX:52007DC0414&from=EN>
- Comisión Europea. (2018). *INFORME DE LA COMISIÓN AL CONSEJO Y AL PARLAMENTO EUROPEO: Aplicación de la Directiva 91/676/CEE del Consejo, relativa a la Protección de las Aguas contra la Contaminación producida por Nitratos utilizados en la Agricultura, basado en los informes de los Estados miembros para el período 2012-2015* (SWD(2018) 246 final). Comisión Europea. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0257&from=en>
- Dirección General del Agua, & Secretaría de Estado de Medio Ambiente. (2020). *INFORME DE SEGUIMIENTO DE LA DIRECTIVA 91/676/CEE CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR NITRATOS UTILIZADOS EN LA AGRICULTURA CUATRIENIO 2016-2019* (Informe de



Seguimiento Directiva 91/676/CEE D 91/676/CEE; p. 308). Gobierno de España. [https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/informe-2016-2019\\_tcm30-518402.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/informe-2016-2019_tcm30-518402.pdf)

European Commission. (2018). *REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on minimum requirements for water reuse. 0169.*

Fegade, U., & Jethave, G. (2021). Chapter 8—Advances and applications. En M. Ghaedi (Ed.), *Interface Science and Technology* (Vol. 33, pp. 557-586). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00008-4>

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

Fúnez-Núñez, I., García-Sancho, C., Cecilia, J. A., Moreno-Tost, R., Serrano-Cantador, L., & Maireles-Torres, P. (2020). Recovery of pentoses-containing olive stones for their conversion into furfural in the presence of solid acid catalysts. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.033>

García Martín, J. F., Cuevas, M., Feng, C. H., Mateos, P. Á., García, M. T., & Sánchez, S. (2020). Energetic valorisation of olive biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. En *Processes* (Vol. 8, Número 5). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/PR8050511>

Ghafari, S., Hasan, M., & Aroua, M. K. (2008). Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3965-3974. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.026>

Haghseresht, F., & Lu, G. Q. (1998). Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy and Fuels*, 12(6), 1100-1107. Scopus. <https://doi.org/10.1021/ef9801165>

INE. (2018). *INEbase / Agricultura y medio ambiente / Agua / Estadísticas sobre el uso del agua / Últimos datos.* INE. [https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=estadistica\\_C&cid=1254736176839&menu=ultiDatos&idp=1254735976602](https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=estadistica_C&cid=1254736176839&menu=ultiDatos&idp=1254735976602)

Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Ngo, H. H., & Vigneswaran, S. (2016). Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of The Total Environment*, 565, 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.194>

Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., & Çelik, A. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technology*, 99(3), 492-501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.015>

- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Maier, G., Nimmo-Smith, R. J., Glegg, G. A., Tappin, A. D., & Worsfold, P. J. (2009). Estuarine eutrophication in the UK: Current incidence and future trends. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 19(1), 43-56. <https://doi.org/10.1002/aqc.982>
- Mohamed, M. M. (2004). Acid dye removal: Comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(1), 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.071>
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Nayak, A., & Bhushan, B. (2019). An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes. *Journal of Environmental Management*, 233(July 2018), 352-370. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.041>
- Nkuigue Fotsing, P., Bouazizi, N., Djoufac Woumfo, E., Mofaddel, N., Le Derf, F., & Vieillard, J. (2021). Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104618. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>
- Nunell, G. V., Fernandez, M. E., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. *Journal of Colloid and Interface Science*, 440, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.058>
- Qin, Q., Ma, J., & Liu, K. (2009). Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.016>
- Ramos, R. (2017). *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida*.
- Real Decreto 140/2003. (s. f.). *BOE.es—BOE-A-2003-3596 Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. BOE. Recuperado 28 de junio de 2021, de <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596>
- Real Decreto 1138/1999. (s. f.). *BOE.es—BOE-A-1990-23231 Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público*. BOE. Recuperado 28 de junio de 2021, de <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1990-23231>

- WHO (Ed.). (2011). *Guidelines for drinking-water quality* (4. ed). WHO Press.
- WHO. (2019). *1 in 3 people globally do not have access to safe drinking water – UNICEF, WHO.* <https://www.who.int/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water-unicef-who>
- Worch, E. (2021). Adsorption Technology in Water Treatment. En *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110715507/html>
- Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., & Fang, P. (2016). Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr(VI) and Ni(II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>
- Zeldowitsch, J. (1934). Adsorption site energy distribution. *Acta Physicochim. URSS*, 1. Scopus.