



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Preparación de adsorbentes mesoporosos a partir de lodos secundarios de depuradora para la eliminación de tintas en aguas residuales

por

Tamara Joglar del Dago

Tutora:

Paula Oulego Blanco

Oviedo, febrero de 2024

En primer lugar, deseo destacar mi profundo agradecimiento y admiración hacia mi tutora, Paula Oulego. Su confianza, orientación y apoyo han sido pilares esenciales para mi éxito. La excepcional vocación por la enseñanza de Paula se evidencia en su entrega constante y el aliento inagotable que brinda a sus alumnos.

Paula, gracias por ser una fuente constante de inspiración a lo largo de este viaje educativo. Aprecio tu valoración y confianza en mí. Tu influencia positiva será una guía en cada paso de mi futuro laboral.

Agradezco también a mi mentor, Luis Romero, por compartir su experiencia y brindarme consejos fundamentales para llevar a cabo este proyecto con éxito.

Quiero expresar mi gratitud al grupo de Tecnología de Bioprocesos y Reactores de la Universidad de Oviedo por ofrecerme la oportunidad y poner a mi disposición los medios necesarios para llevar a cabo este Trabajo Fin de Máster.

Por último, mi más profundo agradecimiento a mis padres y amigos. Su amor, paciencia y aliento constante han sido mi mayor fortaleza a lo largo de esta travesía académica. Su apoyo ha sido invaluable y ha hecho posible alcanzar este logro.

Gracias a todos por ser parte esencial de este camino y contribuir al éxito de este proyecto.

RESUMEN

La gestión sostenible de los recursos hídricos y la reducción de la contaminación del agua es una de las prioridades de la Agenda Europea. En este sentido, las aguas residuales contienen sustancias tóxicas, nutrientes en exceso y metales pesados; componentes que suponen un peligro tanto para el medio ambiente como para la salud pública. Por ello, una gestión inadecuada de estas aguas supone un problema de gran magnitud, siendo preciso implementar sistemas de tratamiento efectivos y sostenibles.

Este trabajo aborda una gestión sostenible del lodo secundario obtenido tras el tratamiento de aguas residuales urbanas en las depuradoras. Para ello, se somete al lodo secundario a un proceso de oxidación húmeda a 160 °C y 60 bar durante 90 min con el fin de conseguir la solubilización de compuestos orgánicos de interés como proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos. El presente estudio tiene con objetivo la revalorización de la fracción no solubilizada durante la oxidación, planteándose su uso como adsorbente para llevar a cabo la descontaminación de aguas residuales de origen textil.

Para ello, se caracterizaron de manera completa a nivel de composición, estructura, textura y morfología el lodo inicial y la fracción sólida tanto fresca como agotada. Asimismo, se estudió la capacidad de adsorción para dos tintas (azul de metileno y safranina) de manera individual y para la mezcla de ambas. Las condiciones de operación de la adsorción fueron analizadas en profundidad, estudiando el efecto del pH, concentración de adsorbente, concentración de contaminante y temperatura. Los resultados obtenidos indicaron que las condiciones óptimas de adsorción se producen para un pH alcalino (11-11.5), una temperatura de 25 °C y una cantidad de adsorbente en un rango de 700-1000 mg/L.

Se llevaron a cabo estudios cinéticos, de equilibrio y termodinámicos junto con su correspondiente modelización a fin de evaluar en detalle el proceso de adsorción. Los estudios cinéticos mostraron que la adsorción de las tintas se describe mediante el modelo de pseudo-segundo orden, mientras que los datos de equilibrio fueron ajustados con éxito al modelo de Langmuir, sugiriendo que la adsorción tiene lugar en monocapa. Por otro lado, el análisis termodinámico indicó que se trata de un proceso exotérmico.

El adsorbente pudo ser regenerado de manera eficaz para todas las tintas estudiadas utilizando HCl 0.1 M, demostrando una excelente reciclabilidad. Así, se obtuvieron eficacias de eliminación superiores al 70% después de 5 ciclos de adsorción-desorción en todos los casos.

EXECUTIVE SUMMARY

Sustainable management of water resources and the reduction of water pollution are among the main priorities outlined in the European Agenda for Sustainable Development. In this context, wastewaters contain toxic substances, excess nutrients, and heavy metals-components that pose a risk to both the environment and public health. Therefore, inadequate management of these waters represents a significant problem, necessitating the implementation of effective and sustainable treatment systems.

The present work is focused on the sustainable management of secondary sludge obtained from urban wastewater treatment in wastewater treatment plants. To achieve this, sewage sludge waste is treated by wet oxidation at 160°C and 60 bar for 90 min in order to solubilize organic compounds of interest, such as proteins, humic acids and carbohydrates. The main objective of this study was the valorizations of the non-solubilised fraction obtained during this oxidation, considering its use as an adsorbent for decontamination of wastewater from textile industry.

Thus, a complete characterization of the initial sludge and the solid fraction, both before and after adsorption was conducted in terms of composition, structure, texture and morphology. Besides, adsorption capacity was also studied using two different dyes (methylene blue and safranin) both individually and in combination. Adsorption operating conditions were thoroughly analyzed, examining the effects of pH, adsorbent concentration, pollutant concentration and temperature. The results showed that the optimal adsorption conditions occurred at an alkaline pH (11-11.5), a temperature of 25°C and adsorbent concentrations in the range of 700-1000mg/L.

Kinetic, equilibrium and thermodynamics tests, along with their corresponding modeling, were conducted to study in depth the adsorption process. Kinetic studies revealed that the adsorption of dyes is well described by the pseudo-second-order model, while equilibrium data were successfully fitted to the Langmuir model, suggesting monolayer adsorption. Thermodynamic analysis indicated that it is an exothermic process.

The adsorbent showed excellent recyclability, being effectively regenerated for all the studied dyes using HCl 0.1M. Thus, removal efficiencies above 70% were achieved after 5 cycles of adsorption-desorption in all cases.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. OBJETO.....	14
3. CONSIDERACIONES BÁSICAS.....	16
3.1. Definición y composición del lodo	17
3.2. Gestión de los lodos de depuradora.....	18
3.3. Efluentes procedentes de la industria textil.....	20
3.4. Parámetros que afectan a la adsorción	22
3.5. Regeneración	24
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
4.1. Preparación del adsorbente	26
4.2. Contaminantes	27
4.2.1. Azul de metileno (MB)	27
4.2.2. Safranina (SF).....	28
4.2.3. Mezcla de MB y SF	28
4.3. Caracterización del adsorbente	28
4.3.1. Análisis elemental y de cenizas.....	29
4.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	30
4.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	30
4.3.4. Adsorción-desorción con nitrógeno (BET).....	31
4.3.5. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	33
4.3.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	34
4.4. Experimentos de adsorción en discontinuo (o en lotes).....	35
4.5. Regeneración del adsorbente	37
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
5.1. Caracterización del adsorbente	39
5.1.1. Análisis elemental y de cenizas.....	39
5.1.2. Difracción de Rayos X (XDR).....	40
5.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	41

5.1.4.	Adsorción-desorción con nitrógeno (BET).....	46
5.1.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	49
5.1.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
5.2.	Capacidad de adsorción	52
5.3.	Efecto de los parámetros de operación.....	53
5.3.1.	pH del medio.....	53
5.3.2.	Concentración de adsorbente	55
5.4.	Estudios cinéticos y de equilibrio.....	57
5.4.1.	Cinéticas de adsorción	57
5.4.2.	Isotermas de adsorción	61
5.4.3.	Análisis termodinámico	67
5.5.	Comparación con otros estudios de adsorción.....	69
5.6.	Regeneración	70
5.6.1.	Selección del agente desorbente	70
5.6.2.	Ciclos de adsorción-desorción	71
6.	CONCLUSIONES.....	74
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
8.	APÉNDICE	85
8.1.	LISTA DE SÍMBOLOS	86
8.2.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
8.2.1.	Resultados análisis BET	87
8.2.2.	Análisis elemental por zonas mediante EDX	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Datos de composición del lodo primario y secundario.	17
Tabla II. Parámetros característicos del lodo de partida y de la fracción líquida del lodo tras la oxidación húmeda.....	27
Tabla III. Resultados análisis elemental.	39
Tabla IV. Resultados del análisis de cenizas	40
Tabla V. Propiedades texturales del lodo sin tratar (LS), la fracción sólida tras la oxidación (FSO) y la fracción sólida oxidada tras la adsorción (FSO usado) de azul de metileno (MB).....	46
Tabla VI. Análisis elemental medio obtenido mediante EDX (% masa).	52
Tabla VII. Parámetros cinéticos de adsorción del azul de metileno (MB).....	59
Tabla VIII. Parámetros cinéticos de adsorción para la safranina (SF).	60
Tabla IX. Parámetros cinéticos de adsorción para la mezcla.....	60
Tabla X. Parámetros de las isothermas de adsorción para el azul de metileno (MB) a 25, 35 y 45 °C.....	63
Tabla XI. Parámetros de las isothermas de adsorción para la safranina (SF) a 25, 35 y 45 °C.....	64
Tabla XII. Parámetros de las isothermas de adsorción para la mezcla (mezcla) a 25, 35 Y 45 °C.....	64
Tabla XIII. Parámetros termodinámicos para el azul de metileno (MB) Condiciones: concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.....	68
Tabla XIV. Parámetros termodinámicos para la safranina (SF) Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.....	68
Tabla XV. Parámetros termodinámicos para la mezcla de tintas Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.....	68

Tabla XVI. Eliminación de colorantes mediante adsorbentes a base de lodos de depuradora.....	69
Tabla XVII. Propiedades texturales de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de safranina (FSO usado + SF).....	87
Tabla XVIII. Propiedades texturales de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de la mezcla de tintas (FSO usado + mezcla).....	88
Tabla XIX. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) para el lodo sin tratar (LS).	89
Tabla XX. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) para la fracción sólida del lodo oxidado (FSO).....	89
Tabla XXI. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de azul de metileno (FSO + MB).	90
Tabla XXII. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de safranina (FSO + SF).....	90
Tabla XXIII. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de la mezcla (FSO + mezcla).....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado del equipo experimental de oxidación húmeda empleado.	26
Figura 2. Estructura química del azul de metileno.....	28
Figura 3. Estructura química de la safranina.....	28
Figura 4. Esquema de funcionamiento del analizador elemental elemental vario EL.....	29
Figura 5. Espectrómetro Varian 620-IR	31
Figura 6. Clasificación de la isoterma de adsorción según Sing.....	32
Figura 7. Equipo JEOL-2000-EXII microscopio electrónico de transmisión	33
Figura 8. Equipo JEOL-6610LV microscopio electrónico de barrido.....	34
Figura 9. Incubador ECOLAN 70-R.....	35
Figura 10. Barrido del espectro entre 300 y 1100 nm.....	37
Figura 11. Espectro XDR para el LS y el FSO. Compuestos Compuestos: SiO_2 (♦), $\text{Mg}(\text{Fe})_2\text{O}_4$ (■) y AlPO_4 (▲).....	41
Figura 12. Espectros FTIR del lodo sin tratar (LS) y de la fracción sólida tras oxidación húmeda (FSO) entre 600 y 4000 cm^{-1}	41
Figura 13. Espectro FTIR del azul de metileno (MB) y la fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO usado) de la adsorción del azul de metileno.....	43
Figura 14. Espectro FTIR para la safranina (SF) y fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO usado) de la adsorción de safranina	44
Figura 15. Espectro FTIR para la mezcla y la fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO USADO) de la adsorción de la mezcla.	45
Figura 16. Isoterma adsorción-desorción con N_2 del lodo sin tratamiento (LS).	47
Figura 17. Isoterma adsorción-desorción con N_2 de la fracción sólida tras la oxidación (FSO).....	47

Figura 18. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ de la fracción sólida oxida tras la adsorción de azul de metileno (FSO usada).....	48
Figura 19. Micrografías TEM del lodo sin tratar (LS) y la fracción solida del lodo tras el tratamiento de oxidación húmeda (FSO).....	49
Figura 20. Micrografías SEM del lodo sin tratar (LS) y la fracción sólida del lodo tras el tratamiento de oxidación húmeda (FSO) y la adsorción de safranina (FSO usado).	50
Figura 21. Zonas seleccionadas para el análisis de composición EDX de lodo sin tratar (LS), fracción sólida del lodo tras oxidación húmeda (FSO) y tras la adsorción de azul de metileno (FSO + MB), safranina (FSO + SF) y la mezcla de ambas (FSO + mezcla).	51
Figura 22. Valor del pH _{pzc} para la fracción sólida tras la oxidación (FSO).....	53
Figura 23. Porcentaje de eliminación del azul de metileno en función del pH inicial. Condiciones: Concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.....	54
Figura 24. Porcentaje de eliminación de la safranina en función del pH inicial . condiciones: Concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.....	54
Figura 25. Porcentaje de eliminación de la mezcla en función del pH inicial. Condiciones: Concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.....	55
Figura 26. Concentración óptima de adsorbente para el azul de metileno. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11.5 y temperatura: 25°C.....	56
Figura 27. Concentración óptima de adsorbente para la safranina. Condiciones: Concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11 y temperatura: 25°C.....	56
Figura 28. Concentración óptima de adsorbente para la mezcla. Condiciones: Concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11.5 y temperatura: 25°C.....	57
Figura 29. Ajuste de los datos experimentales los modelos termodinámicos para el azul de metileno. condiciones: Concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta variable 25–500 mg/L y temperatura: 25°C	65
Figura 30. Ajuste de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (◆) y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (----) para el azul de metileno. Condiciones: Concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5 y concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L.....	66

Figura 31. Ajuste de los datos experimentales de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (♦) Y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (-----) para la safranina. Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11, concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L y concentración de adsorbente: 1000 mg/L	66
Figura 32. Ajuste de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (♦) Y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (-----) para la mezcla. condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11, concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L y concentración de adsorbente: 1000 mg/L	67
Figura 33. Eficacia de eliminación para el azul de metileno, la safranina y la mezcla de ambas con distintos agentes desorbentes: HCl, Etanol, acetona y NaOH. Condiciones de operación óptimas.	70
Figura 34. Ciclos de adsorción-desorción para el azul de metileno. condiciones adsorción: concentración de tinta: 700 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta 100 mg/L y temperatura 25°C.....	71
Figura 35. Ciclos de adsorción-desorción para la safranina. Condiciones adsorción: Concentración de tinta: 1000 mg/L, pH 11, Concentración de tinta 100 mg/L y temperatura: 25°C.....	72
Figura 36. Ciclos de adsorción-desorción para la mezcla de tintas. condiciones adsorción: Concentración de tinta: 1000 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta 100 mg/L y temperatura: 25°C.....	72
Figura 37. Isotherma adsorción- desorción de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de safranina (FSO usado + safranina).	87
Figura 38. Isotherma adsorción- desorción de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de la mezcla de tintas (FSO usado + mezcla).	88
Figura 39. Espectro del análisis de composición EDX de lodo sin tratar (LS) para la zona 7.....	91

1. INTRODUCCIÓN

El suministro de agua limpia es esencial para el desarrollo de diversas actividades humanas. Los recursos hídricos son la base de la vida acuática y resultan esenciales en la producción agrícola a fin de obtener alimentos. Sin embargo, los asentamientos humanos y la actividad industrial generan una elevada cantidad de residuos tanto líquidos como sólidos que contaminan la mayoría de las fuentes de agua de todo el mundo (Dhote et al., 2012).

La presión sobre este recurso aumenta cada año como consecuencia del rápido crecimiento de la población mundial, que actualmente, resulta ser tres veces mayor que a mediados del siglo XX (Naciones Unidas). Esta situación ha dado lugar a una distribución inadecuada de los limitados recursos de agua entre los distintos países, especialmente en los que se encuentran en vías de desarrollo (Ezugbe & Rathilal, 2020).

Con el objetivo de devolver estos efluentes a mares y océanos, se llevan a cabo procesos de tratamiento para eliminar aquellos componentes nocivos que suponen un riesgo para el entorno natural. La depuración de aguas residuales se lleva a cabo mediante procesos de tipo biológico dados los bajos costes de instalación y la obtención de un efluente tratado de buena calidad (Rezai & Allahkarami, 2021). Sin embargo, este proceso conlleva inevitablemente la formación de lodos secundarios como subproducto. Estos lodos son suspensiones muy diluidas que suelen contener entre un 0,25 y un 12 % en peso de sólidos. Además, estos sólidos contienen la mayoría de las sustancias responsables de las características peligrosas de las aguas residuales no tratadas (Méndez et al., 2005). Actualmente, el tratamiento de este subproducto persigue reducir el olor y la cantidad de compuestos volátiles orgánicos, así como, eliminar los patógenos presentes. El tratamiento y la eliminación de los lodos causan problemas ambientales, tales como la emisión de gases de efecto invernadero o la contaminación de las aguas subterráneas y del suelo (Devi & Saroha, 2017).

Entre los métodos más habituales de gestión de los lodos secundarios de depuradora se incluyen el depósito en vertedero, la producción de biogás y el compostaje para uso agrícola. En los últimos años, el depósito en vertedero ha sido la opción más recurrente, sin embargo, esta opción no se considera sostenible, dada la creciente escasez de espacio en los vertederos junto con la legislación medioambiental cada vez más estricta (Méndez et al., 2005).

El manejo y tratamiento de los lodos secundarios de depuradora supone un coste elevado dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales, por ello, aquellas alternativas que implican almacenamiento están siendo sustituidas por métodos que conducen a la estabilización de los residuos y a un reciclaje seguro (Ciešlik et al., 2015).

2. OBJETO

El objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es evaluar el potencial como adsorbente del residuo sólido generado tras el tratamiento hidrotérmico del lodo secundario de depuradora.

El enfoque del trabajo persigue determinar la eficacia como adsorbente de dicho material para el tratamiento de aguas residuales industriales, contribuyendo así a la mejora de la sostenibilidad en este tipo de procesos. La evaluación de este adsorbente busca determinar su potencial implementación en procesos de gestión ambiental, promoviendo así estrategias eficaces y respetuosas con el medio ambiente. El sólido adsorbente estudiado se empleó para eliminar tintas que fueron seleccionadas como contaminantes modelo de aguas residuales textiles. Así, se analizó la eliminación de azul de metileno, safranina y la mezcla de ambas. Para lograr este objetivo general, se tienen en cuenta los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización completa del lodo sin tratar y del residuo sólido obtenido tras la oxidación húmeda a nivel de composición, estructura, textura y morfología.
- Estudio del efecto de diferentes parámetros de operación, tales como pH, temperatura, concentración de adsorbente y de contaminante, en el proceso de adsorción.
- Estudio del equilibrio, cinética y termodinámica del proceso de adsorción, así como su modelización a fin de conocer en profundidad el fenómeno de la adsorción.
- Estudio del proceso de desorción del adsorbente agotado a fin de evaluar la posibilidad de su regeneración, así como el número de ciclos de adsorción-desorción adecuados.

3. CONSIDERACIONES BÁSICAS

3.1. Definición y composición del lodo

El lodo es un residuo peligroso con alto contenido en agua y materia sólida suspendida o disuelta. Su composición varía en función de su origen y de las técnicas de tratamiento utilizadas, ya que, estas se encargan de concentrar los contaminantes presentes, por ello, pueden clasificarse según su origen en lodos primarios o secundarios. Los primarios son de naturaleza inorgánica, se generan durante los procesos de tratamiento del lodo primario, tales como la sedimentación, filtración o coagulación. Por otra parte, el lodo secundario posee naturaleza biológica y está constituido principalmente por componentes bacterianos como proteínas, polisacáridos y lípidos. Contiene en mucha menor cantidad sales inorgánicas y metales pesados (Xiao & Zhou, 2020). Debido a su naturaleza biológica son difíciles de deshidratar, por ello, en algunos casos, con el objetivo de aumentar su potencial de deshidratación se mezclan con los lodos primarios (Devi & Saroha, 2017).

Los lodos secundarios de depuradora son ricos en componentes como nitrógeno, fósforo o potasio que poseen valor agronómico, sin embargo, los metales pesados y los patógenos tienen un elevado poder contaminante que hace que se clasifiquen como residuo peligroso.

A continuación, en la Tabla I (Xiao & Zhou, 2020) se indican las diferencias de composición entre el lodo primario y secundario.

Tabla I. Datos de composición del lodo primario y secundario.

Parámetros (%)	Lodo primario	Lodo secundario
pH	5.0-8.0	6.5-8.0
Sólidos suspendidos totales (TSS)	5.0-9.0	0.8-12.0
Sólidos suspendidos volátiles (VSS)	60-80	59-68
Nitrógeno	1.5-4.0	2.4-5.0
Fósforo	0.8-2.8	0.5-0.7
Potasio	0-1	0.5-0.7
Proteínas	20-30	32-41

3.2. Gestión de los lodos de depuradora

Como ya se ha mencionado anteriormente, la legislación en materia medioambiental es cada vez más estricta. Esto unido a la falta de espacio en los vertederos hace imprescindible el tratamiento y valorización del lodo. La naturaleza tóxica del mismo junto con su baja deshidratabilidad dificulta su gestión. A este fin existen técnicas físicas, tales como el secado por centrifugación, el secado térmico, el espesamiento gravitacional o los filtros prensa, pero su coste es elevado y resultan difíciles de implementar (García et al., 2017).

Actualmente, la digestión anaerobia destaca entre las alternativas de gestión de lodo existentes. Se trata de un proceso biológico en ausencia de oxígeno en el cual se transforma la materia orgánica presente en biogás, una fuente de energía aprovechable que permite optimizar el balance económico de las depuradoras de aguas residuales. Además, durante la digestión anaerobia se reduce la cantidad de sólidos y se destruyen la mayoría de los patógenos presentes. Con ello, se minimizan los problemas asociados a olores procedentes de la materia en putrefacción (Appels et al., 2008).

La digestión anaerobia permite convertir un residuo en un recurso, sin embargo, su principal inconveniente reside en que se trata de un proceso muy lento, que además requiere un control exhaustivo de las condiciones de operación. Para mejorar este aspecto se utilizan pretratamientos que permiten estabilizar y acondicionar el lodo (Carrère et al., 2010).

Se dispone de diferentes posibilidades, que incluyen tratamientos físicos, químicos e hidrotérmicos, entre otros, que contribuyen a mejorar la fermentación y, en consecuencia, aumentar la cantidad de metano generado durante la digestión. De entre estas técnicas destacan (Xiao & Zhou, 2020):

- Tratamiento con ultrasonidos: se consigue la solubilización gracias al aumento de actividad enzimática inducida por la sonicación.
- Tratamiento con microondas: la radiación de microondas sirve para calentar el lodo y con ello, desestabilizar los sólidos presentes en el mismo.
- Tratamiento en condiciones alcalinas o ácidas: Las condiciones alcalinas facilitan la solubilización de biomoléculas como las proteínas, sin embargo, se forman sales residuales que requieren de un tratamiento posterior. Las condiciones ácidas también ayudan a la solubilización de proteínas, aunque es menos eficaz que el medio alcalino.

- Procesos hidrotérmicos: Los lodos se exponen a altas temperaturas para favorecer la solubilización de las biomoléculas.

En la actualidad, los procesos hidrotérmicos se presentan como técnicas prometedoras en la gestión de lodos, de los cuales destacan principalmente dos, la hidrólisis térmica y la oxidación húmeda. En ambos casos, se requiere trabajar con temperaturas y presiones elevadas, en general superiores a 200 °C y 60 bar, respectivamente (Abe et al., 2013).

Los procesos hidrotérmicos del lodo tienen como finalidad incrementar la biodegradabilidad del carbono orgánico presente en el lodo al descomponer la pared celular, liberando sustancias intracelulares como proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos. Estos procesos mejoran el rendimiento de la digestión, reducen el tiempo de retención y aumenta la producción de biogás (Khanal et al., 2007).

La oxidación húmeda necesita un agente oxidante, normalmente, aire u oxígeno, mientras que, la hidrólisis térmica no lo requiere, en esta técnica solo intervienen la presión y la temperatura. En consecuencia, los resultados obtenidos con ambas técnicas son distintos, la oxidación húmeda permite solubilizar y oxidar parcialmente el lodo, mientras que, como es lógico, debido a la ausencia de agente oxidante en la hidrólisis térmica no hay degradación o resulta mucho menor. La hidrólisis térmica se considera un pretratamiento adecuado para tratar el lodo mediante digestión anaerobia, ya que se consigue aumentar el rendimiento de la producción de metano en más de un 50% (Pilli et al., 2015).

La elección de una de estas alternativas dependerá tanto de los objetivos como de la naturaleza del efluente. La oxidación húmeda gracias a la formación y ataque de los radicales hidroxilos presenta mayor grado de solubilización a la vez que permite una mayor reducción de la carga orgánica (DQO) (García et al., 2017).

La liberación de compuestos intracelulares durante los procesos hidrotérmicos aporta una nueva perspectiva en la gestión de lodos. A este fin, se puede considerar no sólo como una fuente renovable de tipo energético, sino también para la obtención de productos de valor añadido (Suárez-Iglesias et al., 2017). Este aspecto resulta clave para la implantación de los procesos hidrotérmicos, ya que, las condiciones de operación hacen que se trate de un procedimiento costoso.

Los productos que se pueden obtener a partir del lodo hidrolizado son proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos. Las proteínas, se presentan en una elevada proporción,

por ello, representan el biopolímero de mayor interés. Así, pueden aprovecharse en diversas aplicaciones, como adhesivos, fertilizantes o piensos. Además, su solubilización contribuye a la reducción de nitrógeno en el efluente (L. F. Wang et al., 2014). La baja biodegradabilidad de los ácidos húmicos aumenta el interés en su liberación, con el objetivo de incrementar la producción de metano durante la digestión, y al mismo tiempo, se considera su aplicación como fertilizantes y surfactantes (Wang et al., 2014; Gamboa & Olea, 2006). Finalmente, los hidratos de carbono tienen utilidad en el campo de las fermentaciones, al tratarse de un sustrato asequible y de bajo coste (García et al., 2017).

3.3. Efluentes procedentes de la industria textil

La industria textil se conoce por su elevado consumo de energía, agua y recursos químicos, así como, por la generación de efluentes con contaminantes peligrosos. La presencia de colorantes en los efluentes supone un riesgo para el ecosistema acuático. La coloración de las aguas interfiere en los procesos de fotosíntesis, generando una mayor carga orgánica que reduce los niveles de oxígeno disuelto (Choudhary et al., 2020). Además, también tienen efectos nocivos sobre la salud humana, desde irritación de piel y ojos hasta efectos mutagénicos. Los colorantes utilizados en este tipo de industrias son resistentes a los métodos de separación física y a los tratamientos biológicos. Por ello, tienden a acumularse en la biomasa al no poder ser degradados por los microorganismos (Oke & Mohan, 2022).

La problemática de la baja biodegradabilidad de las tintas se une a la cada día más elevada demanda de productos del sector textil. Ello hace que sea necesario buscar alternativas para poder llevar a cabo la gestión de los contaminantes presentes en los efluentes procedentes de dicha industria.

Actualmente, se disponen de las siguientes opciones de tratamiento (Pavithra et al., 2019):

- **Coagulación sintética:** Es uno de los tratamientos más populares, sin embargo, el coste de los coagulantes y la generación de una cantidad significativa de lodos hacen que, no sea favorable económicamente.
- **Electrocoagulación:** Es una técnica alternativa a la coagulación, la producción de lodos es menor y no se generan contaminantes secundarios. Sin embargo, la implementación a gran escala se ve obstaculizada por los costes operativos y de mantenimiento asociados al suministro de energía y la vida útil del electrodo.

- **Tecnologías de membrana:** Esta tecnología gracias a repulsión electrostática permite retener partículas y coloides, por lo que se considera a un método eficaz para la eliminación de tintas. Además, permite trabajar de forma continua facilitando el escalado e integración a las EDAR. No obstante, se trata de una tecnología que puede presentar elevados costes al estar sujeta a la formación de incrustaciones que degradan la membrana a lo largo del tiempo.
- **Oxidación:** La oxidación es el método preferido para la eliminación de tintas en aguas residuales (Ibrahim et al., 2022), al tratarse de una técnica versátil y eficaz. Por el contrario, presenta claras desventajas como la generación de subproductos no deseables o tóxicos, que dan lugar a un impacto ambiental negativo.
- **Adsorción:** Se caracteriza por su simplicidad operativa, bajo coste de implementación y alto rendimiento. Debe tenerse en cuenta que con el tiempo el material adsorbente alcanza la saturación (llega a su capacidad máxima). Sin embargo, este inconveniente puede solventarse por medio de su regeneración.

En este sentido, la adsorción es un proceso sencillo, que requiere baja inversión y que permite una eliminación efectiva de los contaminantes sin generar productos intermedios de reacción (Liu et al., 2020). Sus costes operativos y de capital dependen principalmente del coste del adsorbente, que es un material de tipo poroso y, en general, de elevada área superficial. En consecuencia, el uso de adsorbentes económicos y respetuosos con el medio ambiente se considera esencial de cara a su posible implementación en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales. En este sentido, los lodos procedentes de las EDARs, son un residuo de fácil acceso y bajo coste, de ahí su interés como materia prima. Lo que se plantea es conseguir un compromiso entre la solubilización del lodo a fin de recuperar las biomoléculas presentes en dicho lodo (proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos) y obtener una fracción sólida con buenas propiedades adsorbentes. Por ello, se plantea el tratamiento del lodo mediante hidrólisis u oxidaciones parciales (no se solubiliza completamente el lodo) para obtener una fracción sólida no hidrolizable, no volátil y que presente propiedades carbonosas. Por ello, se considera que podría presentar un buen comportamiento como adsorbente (Devi & Saroha, 2014).

La utilización de adsorbentes procedentes de lodos supone un impacto positivo, ya que permitiría la revalorización de un residuo. Además, supondría una gestión integral del lodo, al ser potencialmente valorizables tanto la fracción líquida (biomoléculas) como

la sólida (adsorbentes). Es importante tener en cuenta que la eficacia depende de las características del lodo de partida y de las tintas a tratar. A pesar de estas variaciones, al tratarse de un compuesto carbonoso su eficacia podría ser comparable a la de los adsorbentes comerciales (Devi & Saroha, 2017).

3.4. Parámetros que afectan a la adsorción

Dado que la eliminación de tintas se va a realizar mediante un proceso de adsorción, es necesario tener en cuenta los aspectos que afectan a la capacidad de adsorción del material, así como las condiciones de operación que influyen en el rendimiento global del proceso.

El material adsorbente, tal y como se ha comentado, poseerá diferentes propiedades en función de las características inherentes del lodo de partida, pero además de esto, aspectos como la temperatura de hidrólisis/oxidación, el contenido en carbono y la presencia de grupos funcionales también afectarán directamente al rendimiento (Devi & Saroha, 2014). Así, al incrementar la temperatura de hidrólisis/oxidación, se favorecerán sólidos con mayor área superficial y porosidad. No obstante, se podrían obtener resultados semejantes a temperaturas más bajas empleando un mayor tiempo de tratamiento (Devi & Saroha, 2014).

Por otro lado, la capacidad de adsorción se puede incrementar por medio de procesos de activación, siendo la activación química la más común. Dicho proceso involucra la introducción de agentes como ZnCl_2 , H_2SO_4 , KOH o NaOH , entre otros. La concentración óptima del agente activador no solo depende de la naturaleza de este, sino que, también se ve influenciada por la composición del lodo. Por ello, resulta importante optimizar la relación agente de activación/lodo, ya que, un exceso de agente puede tener un efecto negativo (Xi & Guo, 2013).

A continuación, se indican los parámetros que intervienen en el rendimiento del proceso de adsorción:

- **pH del medio de reacción:** Es uno de los parámetros más importantes que se debe tener en cuenta, puesto que, el cambio de pH afecta a la carga superficial y a los grupos funcionales, así como a su capacidad de ionización. En general, para colorantes aniónicos se obtienen mejores resultados al trabajar con pH ácidos. Por el contrario, la adsorción en colorantes catiónicos se ve favorecida a pH básicos. Este fenómeno se debe al número de sitios adsorción de carga positiva disponibles, el cual disminuye en el rango de pH básico, coincidiendo a

su vez con la aparición de sitios de carga negativa. Por ello, se utilizarán condiciones alcalinas para trabajar con colorantes catiónicos y ácidas para los aniónicos (Cai et al., 2009a).

- **Tiempo de contacto:** Este parámetro es clave para determinar el tiempo de equilibrio, para el estudio de la cinética y la termodinámica. A tiempos bajos la capacidad de adsorción es alta gracias a la alta disponibilidad de sitios activos de adsorción, con el transcurso del tiempo, los sitios libres se reducen, y con ello, también lo hace la velocidad hasta alcanzar el equilibrio. En este punto, la tasa de adsorción se iguala con la de desorción (Gobi et al., 2011; Yang et al., 2010).
- **Concentración de adsorbente:** Una mayor concentración de adsorbente implica mayores sitios activos para el contaminante y, por tanto, una mayor capacidad de eliminación por parte de dichos adsorbentes (Devi & Saroha, 2014). Sin embargo, existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción y la dosis de adsorbente utilizado. Esta correlación negativa puede deberse a una insaturación o al solapamiento de los sitios de unión (Devi & Saroha, 2014).
- **Concentración inicial del contaminante:** Para concentraciones bajas de contaminante hay suficientes sitios activos de adsorción de alta energía libres y, por tanto, la capacidad de adsorción es alta. Por el contrario, si la concentración es elevada, una vez saturados los sitios de alta energía, parte de los contaminantes quedan sin adsorber, reduciendo la eficacia global del proceso (Naiya et al., 2009a) .
- **Temperatura:** En función de las características del adsorbente y el adsorbato, el proceso puede ser tanto exotérmico como endotérmico. Si se trata de un proceso exotérmico, se espera que un aumento de temperatura resulte en una disminución de la capacidad de adsorción, dándose el efecto contrario si se trata de una adsorción de tipo endotérmico (Chakhtouna et al., 2021). Por ello, el comportamiento termodinámico de la adsorción debe ser estudiado para cada caso particular.
- **Velocidad de agitación:** La capacidad de adsorción se ve favorecida por la velocidad de agitación cuando esta varía entre los 100 y los 200 rpm. La agitación reduce la capa límite existente sobre la superficie del adsorbente, aumentando con ello la capacidad de adsorción (Geethakarathi & Phanikumar,

2012). Debe tenerse en cuenta que este parámetro afecta a la cinética y a el equilibrio de la adsorción (Devi & Saroha, 2014).

3.5. Regeneración

Tras el proceso de adsorción, el material adsorbente se encuentra saturado, es decir, ha alcanzado su capacidad máxima para retener contaminantes. Sin embargo, para una implementación práctica resulta necesaria la regeneración del adsorbente a fin de extender su vida útil. Ello conlleva una importante mejora del proceso, al reducir los costes y los residuos generados. Dicha regeneración se consigue mediante la desorción del contaminante de la superficie sólida, permitiendo, por tanto, su reutilización.

La regeneración química es uno de los métodos más empleados para regenerar materiales adsorbentes (Wu et al., 2020). Este método utiliza disolventes y reactivos químicos para la desorción del contaminante. Su eficacia depende de la concentración de dicho contaminante y de las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato (Barquilha & Braga, 2021). Los agentes desorbentes más comunes son ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄), bases (NaOH), sales (NaCl) y compuestos orgánicos (C₂H₆O) (Gorzin & Ghoreyshi, 2013).

Este tipo de regeneración se clasifica atendiendo al tipo de contaminante, ya sea metales pesados, tintas o antibióticos, entre otros (Alsawy et al., 2022). Por lo tanto, la naturaleza química del contaminante desempeña un papel crucial en la selección de las condiciones operativas y del agente desorbente correspondiente.

Las tintas estudiadas en este trabajo son compuestos orgánicos que resultan adecuados para la regeneración química (Dai et al., 2019). En este sentido, otros estudios han obtenido resultados positivos durante la desorción de azul de metileno en medio ácido, mientras que en medio alcalino resultaron ineficientes (Alsawy et al., 2022). Así, la tasa de regeneración alcanzada con los desorbentes ácidos fue superior al 20%. Por otro lado, la desorción llevada a cabo con sales, como NaCl 0.1M, también resultó inferior al 20%. Los mejores resultados se obtuvieron con etanol, obteniéndose eficiencias en el primer ciclo superiores al 60%.

A pesar de la escasez de investigación sobre este aspecto, se han obtenido buenos resultados en la regeneración de los adsorbentes procedentes de lodos, consiguiendo una eficacia mayor al 90% tras dos ciclos completos de adsorción (Devi & Saroha, 2014).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Preparación del adsorbente

El lodo de partida procede de la EDAR de Baíña situada en Mieres (Asturias). Se trata de un lodo secundario espesado por flotación. Dicho lodo se somete a un tratamiento hidrotérmico de tipo oxidativo (oxidación húmeda). Este proceso se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado de un litro de capacidad, con el que se opera a un 70% de su capacidad máxima por seguridad. Dicho reactor presenta controladores de temperatura, presión, caudal de gas y agitación para mantener fijas las condiciones de operación, que se corresponden con 160°C, 60 bar, 1200 mL/min y 300 rpm. El gas empleado para llevar a cabo la oxidación es oxígeno de calidad industrial (99.9%). También se dispone de un humidificador que trabaja siempre 5°C por encima de la temperatura de operación, es decir, a 165°C, y que tiene como objetivo suministrar el gas saturado de humedad.

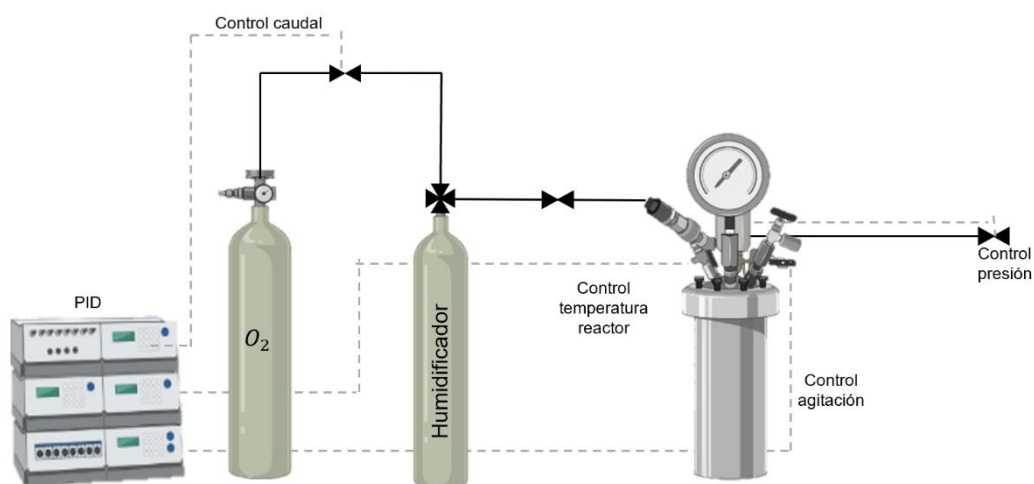


Figura 1. Esquema simplificado del equipo experimental de oxidación húmeda empleado.

Una vez finalizada la oxidación (tras 90 min), el lodo, se centrifuga para separar las dos fases obtenidas: i) la fase líquida en la cual se encuentran las biomoléculas solubilizadas predominantes en el lodo (proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos) y ii) la fracción sólida carbonosa no solubilizada que, tras ser lavada varias veces con agua destilada, centrifugada y secada a 105°C, se emplea como adsorbente en la eliminación de tintas en efluentes acuosos sintéticos.

Debe tenerse en cuenta que, a mayor tiempo de oxidación, más se reduce la cantidad de carbono presente en la fracción sólida y, por tanto, también se reduciría la capacidad de adsorción. Por ello, tal y como se comentó anteriormente, se busca un compromiso entre el grado de solubilización de las biomoléculas y la capacidad adsorbente de la fase sólida.

En la Tabla II, se muestran las características del lodo de partida y tras su tratamiento por oxidación húmeda. El contenido en sólidos suspendidos volátiles (SSV) disminuyó un 54,6% a consecuencia del tratamiento oxidativo. Asimismo, se produjo un incremento significativo en la concentración de los diferentes biopolímeros presentes el lodo, obteniéndose el mayor valor para las proteínas (5025 ± 11 mg/L) siendo todos ellos superiores a los presentes inicialmente en la fracción soluble del mismo (<70 mg/L), quedando así demostrada la eficacia de la oxidación en la liberación de proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos.

Tabla II. Parámetros característicos del lodo de partida y de la fracción líquida del lodo tras la oxidación húmeda (Romero et al., 2023).

	Unidades	Lodo	Fracción líquida tras WO ^(b)
pH	-	7.3 ± 0.2	5.5 ± 0.3
Proteínas	mg/L	$24 \pm 5^{(a)}$	5025 ± 11
Ácidos húmicos	mg/L	$67 \pm 5^{(a)}$	3492 ± 145
Carbohidratos	mg/L	$47.0 \pm 0.3^{(a)}$	1129 ± 96
SST	g/L	29.0 ± 0.3	12.9 ± 0.2
SSV	g/L	19.9 ± 0.4	9.0 ± 0.2

^(a) indica concentraciones solubles; ^(b) WO: oxidación húmeda

4.2. Contaminantes

4.2.1. Azul de metileno (MB)

El azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$) es un compuesto químico aromático heterocíclico (Figura 2), de gran aplicación en diferentes campos, como el teñido de seda, madera y algodón (Xu et al., 2015). La descarga de aguas residuales contaminadas con este colorante puede ocasionar diferentes riesgos medioambientales y para la salud. Así, en seres humanos, puede inducir diversas dolencias como cianosis, necrosis de tejidos, formación de cuerpos de Heinz, vómitos, ictericia, shock y aumento de la frecuencia cardíaca, entre otros (Oladoye et al., 2022). En animales puede causar lesiones oculares permanentes (Xu et al., 2015). En relación con las plantas, la presencia de MB se ha convertido en un desafío importante, causando inhibición del

crecimiento, reducción de pigmentos y contenido de proteínas en microalgas como *Chlorella vulgaris* y *Spirulina platensis* (Oladoye et al., 2022).

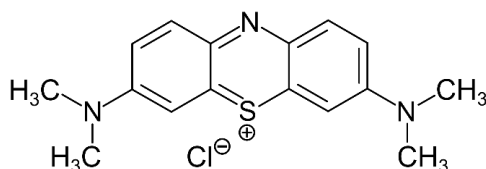


Figura 2. Estructura química del azul de metileno (Hormaza & Suárez García, 2009).

4.2.2. Safranina (SF)

La safranina ($C_{20}H_{19}ClN_4$) es un colorante biológico catiónico que aporta un color rojo de contraste (Figura 3). Por ello, ha sido utilizado habitualmente para realizar la tinción de Gram. Además, también se ha empleado en el teñido de cuero, papel, lana, seda, algodón y fibras de yute (Zheng et al., 2018). Sin embargo, la exposición aguda a la SF puede provocar efectos perjudiciales para la salud, como dolores de estómago, vómitos y diarrea, irritación ocular y cutánea, entre otros (Zheng et al., 2018).

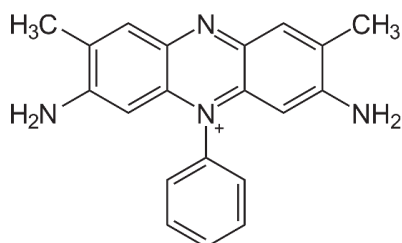


Figura 3. Estructura química de la safranina (Lárez Velásquez et al., n.d.).

4.2.3. Mezcla de MB y SF

El comportamiento de disoluciones acuosas sintéticas de MB y SF en igual proporción también ha sido estudiado a fin de simular las condiciones de un efluente industrial real.

4.3. Caracterización del adsorbente

Se han empleado diferentes técnicas de caracterización con el objetivo de analizar la composición química, estructura, textura y morfología, ya que resultan fundamentales para comprender el comportamiento del adsorbente.

4.3.1. Análisis elemental y de cenizas

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presente en una muestra de naturaleza orgánica e inorgánica tanto de tipo sólida como líquida. El equipo empleado fue un analizador elemental C, H, N, S Elementar Vario EL (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo) cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 4. La técnica está basada en la oxidación completa de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1200°C. Los diferentes productos de combustión, CO₂, H₂O, N₂ y SO₂, son transportados a la columna cromatográfica por medio de un gas portador (helio). Posteriormente, se separan y se detectan cuantitativamente mediante un detector de conductividad térmica (TCD) (Universidad de Alicante, 2021).

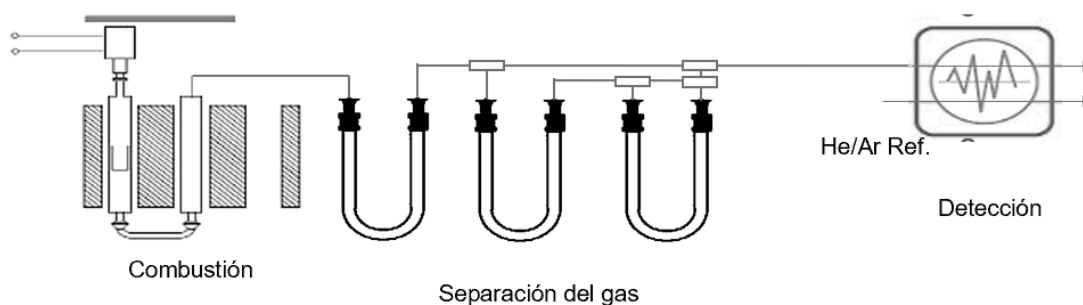


Figura 4. Esquema de funcionamiento del analizador elemental Elementar Vario EL (VERTEX, n.d.).

El análisis de cenizas permite determinar la cantidad de materia inorgánica. Para llevarlo a cabo, en primer lugar, se seca la muestra a 105°C para eliminar la humedad y se pesa. Posteriormente se lleva a una mufla Heraeus M110 – Gemini BV en la que se somete a calcinación a 550°C durante 4 horas. Finalizado este proceso se deja enfriar y se pesa nuevamente. El contenido de cenizas se expresa como porcentaje en masa y se calcula como se indica a continuación:

$$\% \text{ Cenizas} = \left(\frac{\text{Peso residuo inorgánico}}{\text{Peso muestra}} \right) \cdot 100 \quad [1]$$

Donde el peso del residuo inorgánico se corresponde con el peso final de la muestra, es decir, tras la incineración y el de la muestra con el peso inicial de la misma.

4.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica fundamental en el estudio de estructuras cristalinas y, más concretamente, en la identificación de las fases cristalinas presentes en los sólidos. Así, cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo específico, parte de dicho haz se dispersa al interactuar con la capa de átomos de la superficie. La parte no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde nuevamente experimenta dispersión parcial. El ángulo de dispersión se puede relacionar con la distancia entre los planos del cristal mediante la ley de Bragg (ecuación 2). Este parámetro es característico de cada sistema de cristalización, lo que permite identificar las fases cristalinas de los sólidos analizados.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad [2]$$

Donde: n es el periodo, λ la longitud de onda de la radiación incidente, θ el ángulo de difracción y d la distancia interplanar del cristal.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo cristalino Philips X'Pert Pro (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo) en el que se empleó como radiación incidente la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en un intervalo de 2θ entre 5° y 80° , con una velocidad de barrido de 0.02° por segundo (Universidad de Portland, n.d.)

4.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético, convirtiéndola en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra. El resultado es un espectro IR que sirve como una característica huella digital molecular que se puede utilizar para identificar muestras orgánicas e inorgánicas (Bruker, n.d.).

El equipo empleado fue un espectrómetro Varian 620-IR (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo) al que se le incorporó el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros se adquirieron en la región de infrarrojo medio desde 4000 hasta 600 cm^{-1} y las señales fueron recopiladas en 16 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} .

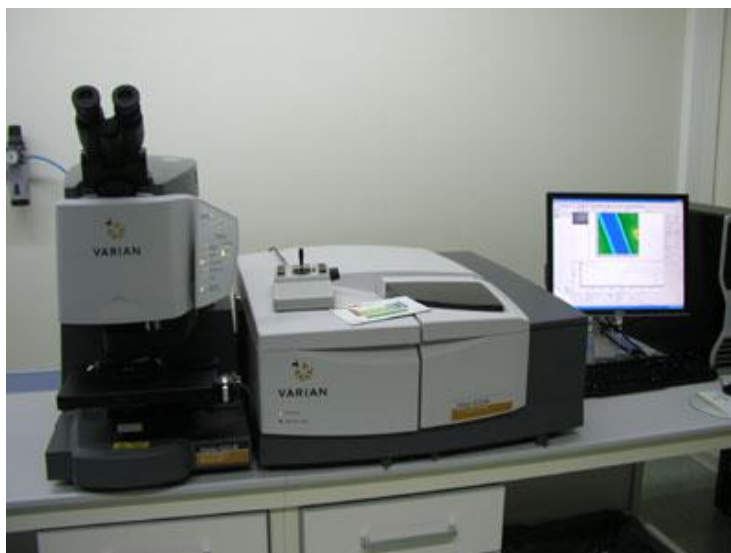


Figura 5. Espectrómetro Varian 620-IR (Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo, n.d.).

4.3.4. Adsorción-desorción con nitrógeno (BET)

Los procesos de adsorción y desorción de gases constituyen un conjunto de técnicas muy utilizadas para la obtención de propiedades superficiales de sólidos. En este sentido, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se basa en la adsorción física de un gas inerte sobre un sólido para la determinación de la superficie a baja temperatura. Esta técnica se puede utilizar con todo tipo de materiales sólidos y secos en forma de pellet, gránulo o polvo (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco,” n.d.)

Esta técnica no destructiva permite obtener información esencial sobre el área superficial y las propiedades físicas de los poros (distribución del tamaño de poros) que afectan de forma directa al comportamiento del adsorbente.

Los sólidos porosos son clasificados por la IUPAC según el diámetro de poro en (Sing, 1982):

- Microporosos: con diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporosos: con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporosos: con diámetros superiores a 50 nm.

Para un adsorbente-adsorbato dado, la cantidad de adsorbida frente a la concentración (obtenida en condiciones isotérmicas) se conoce como isoterma de adsorción. Dichas isotermas presentan un eje de abscisas normalizado, expresando la

presión de forma relativa (p/p_0), donde p_0 se corresponde con la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de trabajo. Las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas, en base a su forma, en seis tipos, tal y como se muestra en la Figura 6 (Sing, 1982):

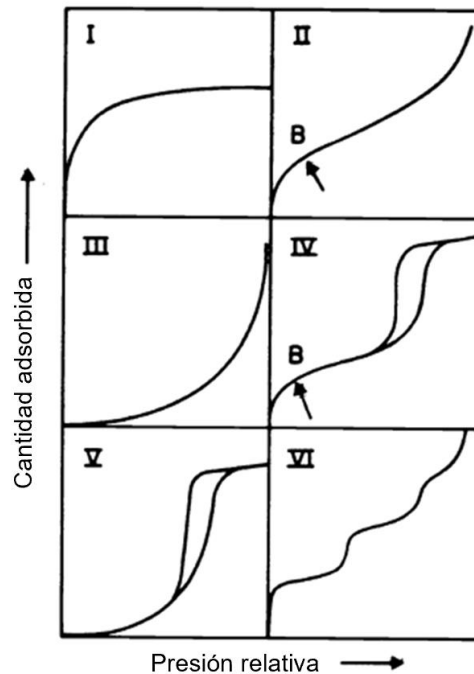


Figura 6. Clasificación de la isoterma de adsorción según Sing (Sing, 1982).

- La isoterma tipo I es típica de sólidos microporosos, donde el escalón inicial representa el llenado en monocapa de los microporos y la zona de pendiente suave, la adsorción en multicapa sobre la superficie externa.
- La isoterma tipo II es característica de adsorbentes no porosos o macroporosos en el que la interacción adsorbente-adsorbato es importante.
- La isoterma tipo III se produce cuando la interacción adsorbente-adsorbato es débil, en el caso de sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma tipo IV corresponde a sólidos mesoporosos. Se caracteriza por el bucle de histéresis, asociado a la condensación capilar en mesoporos. La primera parte, análoga a la de la isoterma Tipo II, se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma Tipo III, es el resultado de interacciones adsorbente-adsorbato débiles. La diferencia entre ambas radica en que la Tipo V

se obtiene en el caso de sólidos mesoporosos, de ahí la presencia del bucle de histéresis.

- La isoterma tipo VI, poco frecuente, representa la adsorción en multicapa en etapas perfectamente definidas sobre una superficie uniforme no porosa.

El equipo empleado fue un analizador Micromeritics ASAP 2020. Los adsorbentes (aproximadamente 0.3 g) fueron desgasificados a 125°C durante 12 h. El software MicroActive (V4.03) de Micromeritics fue utilizado para el análisis de los datos texturales.

4.3.5. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un fino haz de electrones acelerados como fuente de iluminación. Los electrones colisionan con la muestra, dando lugar a la dispersión de estos en diferentes trayectorias, características de la microestructura del material. La imagen final, obtenida en una escala de grises, presenta diferente intensidad en función del grado de dispersión de los electrones.

Las micrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de transmisión MET JEOL-2000 EXII (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo).

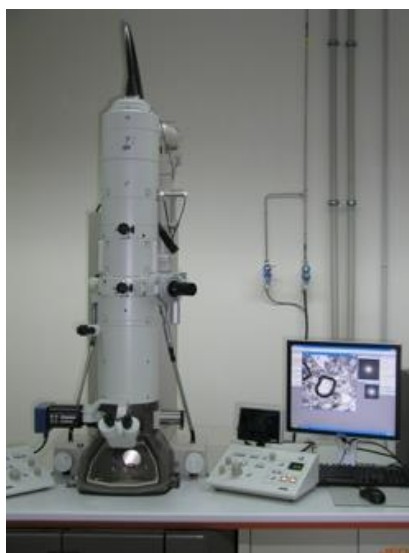


Figura 7. Equipo JEOL-2000-EXII Microscopio Electrónico de Transmisión (Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo, n.d.).

Previamente a la observación, los adsorbentes fueron molidos en un mortero de ágata y suspendidos en etanol absoluto. Unas gotas de la suspensión fueron

depositadas sobre una rejilla de cobre y se secaron a temperatura ambiente antes de ser introducidas en el microscopio, en el cual se operó a 120 kV.

4.3.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio electrónico que permite obtener imágenes de alta resolución. Para formar dicha imagen el equipo dispone de un filamento de wolframio con el que genera un haz de electrones, que interaccionan con la superficie de la muestra. Los detectores recogen los electrones generados en dicha interacción, que principalmente se tratan de electrones secundarios para crear una imagen, proporcionando información sobre la forma, textura y morfología de la muestra.

La superficie de la muestra debe ser conductora de la electricidad. En caso contrario, es preciso recubrir la misma con una fina capa conductora, generalmente de oro, para evitar que la superficie se cargue, lo que ocasionaría distorsión en la imagen.

En este caso particular, el equipo utilizado fue un JEOL 6610LV perteneciente a los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. Este equipo, además se completa con un microanálisis por espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX) Inca energy- 350 de la casa Oxford Instruments, con detector SDD modelo Xmax 50. Ambas técnicas se complementan y permiten extraer información fundamental sobre la composición del material, obteniendo un resultados cualitativos y semicuantitativos (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (UMA), n.d.). Previamente al análisis, los adsorbentes se colocaron en soportes de aluminio y fueron recubiertos con oro durante 180 segundos para que la superficie fuera conductora.



Figura 8. Equipo JEOL-6610LV Microscopio Electrónico de Barrido (Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo, n.d.).

4.4. Experimentos de adsorción en discontinuo (o en lotes)

Una vez secada y molida la fracción sólida resultante de la oxidación, se procederá con la adsorción. La adsorción es un procedimiento que permite adherir los contaminantes del efluente a la superficie del sólido. Este procedimiento se ha llevado a cabo en un incubador Ecolan 70-R con agitación orbital y control de temperatura.



Figura 9. Incubador Ecolan 70-R (LABOLAN, n.d.).

Los estudios de adsorción se han llevado a cabo con 100 mL de adsorbato y 150 rpm.

Los experimentos relativos al equilibrio de la adsorción se llevaron a cabo con concentraciones iniciales de contaminante (tinta) entre 25 y 500 mg/L y una dosis de adsorbente de 1000 mg/L. Se tomaron muestras (1 mL) para seguir el proceso a diferentes tiempos: 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 300 y 420 min.

Para ajustar las condiciones de pH que permiten optimizar la adsorción se debe conocer el pH_{pzc}. El pH_{pzc} es un parámetro que establece carga nula en la superficie del adsorbente, de forma que, por encima de este valor la superficie se encuentra cargada negativamente. Asimismo, se observa un comportamiento opuesto si se trabaja por debajo de este valor. En este caso, el estudio se realizó con tintas catiónicas, por lo que, resultado adecuado trabajar por encima del pH_{pzc}. Para determinar su valor, se preparan disoluciones con un pH inicial conocido y se modifica este por adición de HCl o NaOH con el objetivo de representar el incremento de pH frente al valor inicial del mismo. La recta resultante muestra como varía el pH cuando se le añade un ácido o una base respecto al inicial, y la pendiente de esta indica la resistencia al cambio de

pH.(Al-Maliky et al., 2021) El valor del pH_{pzc} se obtiene de la intersección con el eje donde el cambio de pH es cero.

Los experimentos relativos a la optimización del pH se llevaron a cabo por duplicado para un rango de pH de 2 -12 con intervalos de 2, reduciendo el mismo para pH superiores al pH_{pzc} , con el objetivo de ver con precisión el aumento en la eficacia de eliminación del contaminante. El resto de las variables de operación se mantienen constantes, 100 mg/L de tinta, 1000 mg/L de adsorbente a 25 °C y 150 rpm. Conocido el pH óptimo se lleva a cabo la optimización de la concentración de adsorbente, en un rango de 100 a 2000 mg/L manteniendo constantes el resto de los parámetros.

Los experimentos relativos a los estudios termodinámicos se realizaron fijando la concentración del adsorbente y el pH en sus valores óptimos, y variando la temperatura entre 25y 45 °C. Estos experimentos permiten determinar el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción. Conocida esta, se estudia el equilibrio de adsorción a temperatura constante y condiciones de adsorbente y pH óptimos, variando la concentración de adsorbato (tintas) en un rango de 25 a 500 mg/L.

Para determinar la capacidad adsorbente del sólido es preciso conocer la disminución de concentración de la tinta. Para ello, se ha utilizado un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 150. Se trata de un equipo que permite medir la cantidad de luz absorbida tras atravesar una muestra líquida. Este equipo nos permite relacionar dicha propiedad con la concentración de contaminante presente en las muestras. Para poder relacionar la concentración y la absortividad se realiza un calibrado para cada una de las tintas, así como, para la mezcla de ambas. Previamente se requiere conocer el máximo de absorbancia de cada una de las tintas, por ello, se realiza un barrido espectral en un rango de longitud de onda de 300-1100 nm con el objetivo de hallar la que proporciona la mayor sensibilidad en la medida. A continuación, se muestran los barridos para el MB, la SF y la mezcla de ambos.

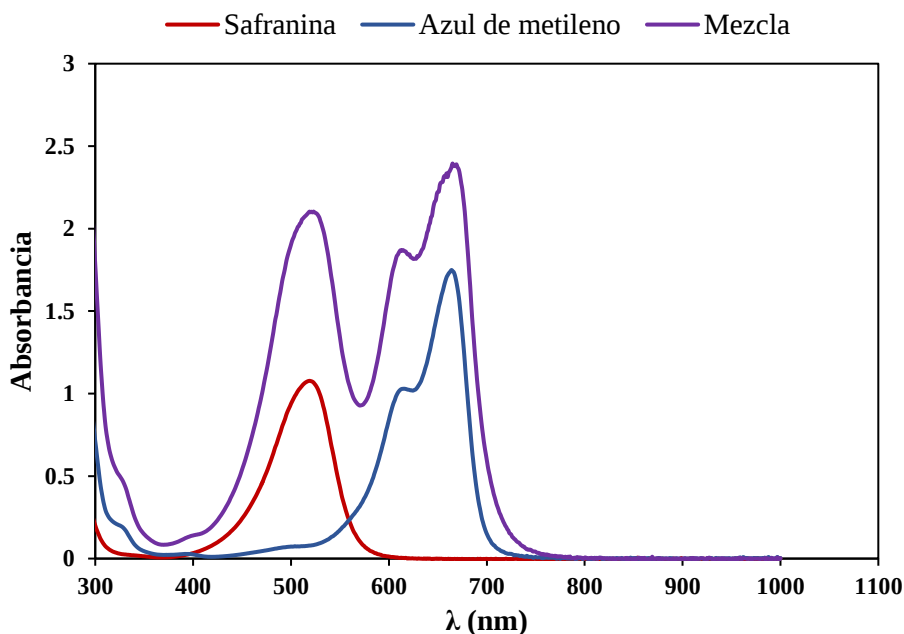


Figura 10. Barrido del espectro entre 300 y 1100 nm.

En el barrido del espectro, se puede observar que la mejor medida para el MB se obtendrá con una longitud de onda de 664 nm, mientras, que para la SF se utiliza una longitud de onda de 516 nm. En la mezcla dichas longitudes de onda se mantienen.

4.5. Regeneración del adsorbente

La capacidad de reutilización del adsorbente se analizó tras someter al sólido a 5 ciclos de adsorción-desorción. Los estudios se realizaron por duplicado para las tintas de manera individual (MB y SF) y la mezcla de ambas.

En este caso, las adsorciones se llevaron a cabo con un volumen de 35 mL, una concentración de tinta de 100 mg/L y condiciones óptimas de pH (11.5 para el MB y la mezcla y 11 para la SF) y concentración de adsorbente (700 mg/L para el MB y 1000 mg/L para la SF y la mezcla). Tras el proceso de regeneración el adsorbente se somete a un secado a 80°C durante 24 h. El proceso de regeneración se realizó con diferentes desorbentes, entre los que se incluyen ácidos: HCl 0.1M), bases: NaOH 0.1M) y compuestos orgánicos: etanol (96%) y acetona (99%).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización del adsorbente

5.1.1. Análisis elemental y de cenizas

A continuación, se muestra el resultado del análisis elemental para el lodo sin tratar (LS) y para la fracción sólida (FSO) del lodo tras el tratamiento por oxidación húmeda.

Tabla 1. Resultados análisis elemental.

Muestra	%N	%C	%S	%H	%O ^(a)
LS^(b)	7.61 ± 0.05	51.9 ± 0.1	1.58 ± 0.08	5.7 ± 0.5	33.2 ± 0.2
FSO^(c)	4.36 ± 0.04	43.48 ± 0.01	1.20 ± 0.04	5.0 ± 0.1	46.0 ± 0.1

^(a) Determinado teóricamente a partir de la ecuación [3]; ^(b) Lodo sin tratar; ^(c) Fracción sólida oxidada

Los resultados obtenidos indicaron que, al someter el lodo a un proceso de oxidación, los elementos que lo componen se hidrolizan, disminuyendo así el porcentaje de todos los elementos analizados. Dicha disminución fue más acusada en el caso del nitrógeno que se redujo un 43%, en comparación con el carbono cuyo valor fue del 16%. La solubilización es un aspecto de vital importancia para conseguir resultados satisfactorios en lo relativo a la producción de biomoléculas, sin embargo, se debe encontrar un compromiso que no suponga una reducción excesiva del carbono, ya que, de ser así, podría dificultar la posterior revalorización de la fracción sólida como adsorbente.

Además, también se determinó el contenido de oxígeno presente mediante la siguiente expresión:

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) - \text{Cenizas} (\%) \quad [3]$$

Para poder aplicar la expresión anterior, es necesario disponer de información sobre la composición en masa de cenizas. La determinación de cenizas también se realizó para el sólido tras haber sido sometido a adsorción con cada una de las tintas y su mezcla. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Tabla IV. Resultados del análisis de cenizas (expresados en porcentaje en masa).

Muestra	Cenizas (%)
LS ^(a)	30.530 ± 0.002
FSO ^(b)	29.882 ± 0.009
FSO + MB ^(c)	33.16 ± 0.02
FSO + SF ^(d)	37.16 ± 0.09
FSO + MEZCLA ^(e)	30.38 ± 0.02

^(a) Lodo sin tratar; ^(b) Fracción sólida oxidada ^(c); Fracción sólida oxidada tras adsorción de MB^(c), SF^(d) y la mezcla^(e), respectivamente

Como se ha comentado anteriormente, el análisis de cenizas nos da el contenido de la muestra que no se ha oxidado tras el proceso de pirólisis, es decir, el contenido inorgánico. Como podemos observar en la tabla IV el contenido de cenizas es de, aproximadamente, un 30% para todas las muestras. Esto se debe a que los elementos inorgánicos generalmente se ven poco afectados por la oxidación.

En cuanto al contenido de oxígeno, se obtuvo un valor superior para la fracción sólida (46.0 ± 0.1) en comparación con el lodo (33.17 ± 0.20).

5.1.2. Difracción de Rayos X (XDR)

En la Figura 11 se muestran los difractogramas para el LS y la FSO. Así, se observó un pico notable de amorficidad entre 20 y 25°, el cual es consistente con la presencia carbono (Kalyani & Anitha, 2013), siendo más acusado en el LS que en la FSO debido a la pérdida de materia orgánica carbonosa por el tratamiento oxidativo (Palanichamy y Ariharaputhiran, 2013). Además, se determinó la existencia de diferentes fases cristalinas tanto en el LS como la FSO. En este sentido, a 26.6° puede apreciarse al pico más característico del dióxido de silicio cristalino (SiO₂), con un valor de la distancia interplanar de 3.35 Å (0 1 1) (Matthaiou et al., 2019). Otro pico menos intenso del SiO₂ también se observó a 50.1° (1 1 2). Asimismo, a 35.1° (1 1 3), se determinó la presencia del pico característico de la magnesioferrita (Mg(Fe)₂O₄), así como otros picos menos intensos a 29.8° (0 2 2), 36.5° (2 2 2), 42.5° (0 0 4) (Morales-Pérez et al., 2021). Además, se observaron también picos característicos del fosfato de aluminio (AlPO₄) a 20.1° (1 0 0) y 29.5° (1 2 0) (Sajan et al., 2016). Por otro lado, cabe destacar que estos compuestos también presentan picos solapados entre ellos.

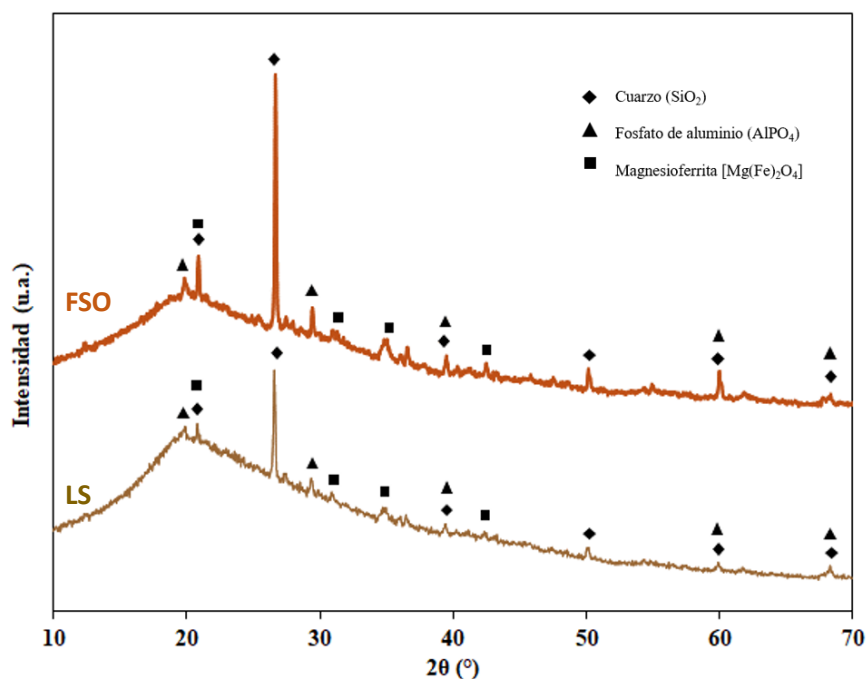


Figura 11. Espectro de XRD para el LS y el FSO. Compuestos: SiO_2 (◆), $\text{Mg(Fe)}_2\text{O}_4$ (■) y AlPO_4 (▲).

5.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 12, se presentan los espectros FTIR del LS y de la FSO, a fin de conocer los cambios en la estructura del lodo debido al tratamiento oxidativo.

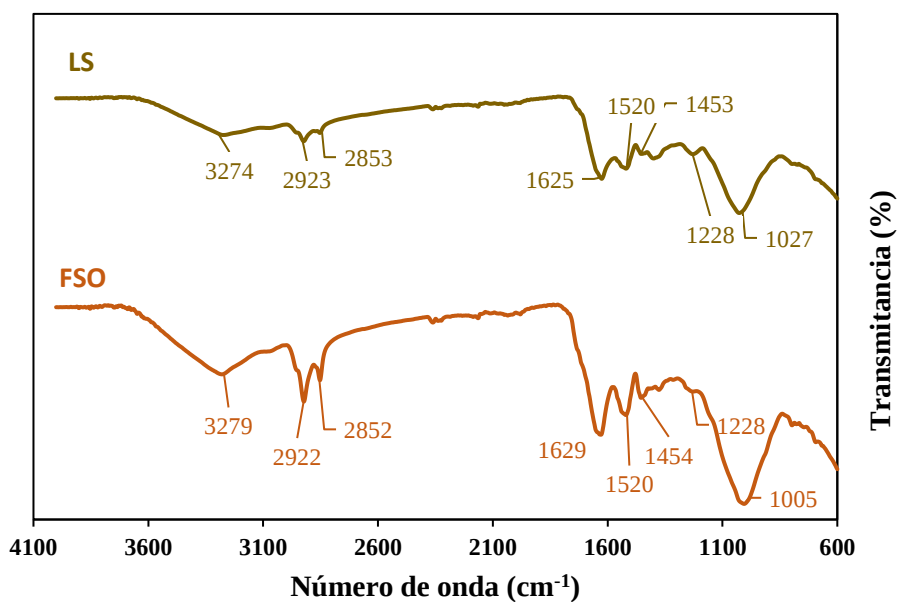


Figura 12. Espectros FTIR del lodo sin tratar (LS) y de la fracción sólida tras oxidación húmeda (FSO) entre 600 y 4000 cm^{-1} .

Los resultados obtenidos muestran bandas a números de onda muy similares, lo que implica que el tratamiento térmico afectó ligeramente a la estructura del sólido tras

la oxidación. Sin embargo, se puede apreciar que la FSO presenta picos más intensos que el LS.

Seguidamente se comentan las bandas más importantes del espectro:

- **Banda a 3270 cm^{-1} :** Está asociada a los grupos hidroxilo OH, concretamente con la vibración de estiramiento de los enlaces O-H debido a la presencia de agua. Asimismo, también puede asociarse a las proteínas, concretamente a las vibraciones de estiramiento N-H y a la formación de enlaces de hidrógeno del grupo amida A (Romero et al., 2024).
- **Bandas entre 2900 y 2800 cm^{-1} :** Se corresponden con las vibraciones de estiramiento debidas al enlace C-H alifático (De Oliveira Silva et al., 2012). La primera banda, se asocia con grupos metilo (-CH₃), mientras que, la banda a 2800 se asocia a grupos metileno (-CH₂) (Coates, 2000).
- **Banda alrededor de 1620 cm^{-1} :** Se asocia a la vibración de estiramiento de dobles enlaces carbono-carbono (C=C) de moléculas orgánicas. Además, también pueden atribuirse a las bandas de la amida I presentes en las proteínas (Frank S. Parker, 1971).
- **Banda en torno a 1540 cm^{-1} :** Las bandas en torno a estos valores pueden atribuirse a la vibración de estiramiento del enlace C-N de la amida II presente en las proteínas (Sm Idt et al., 2002).
- **Bandas alrededor de 1450 y 1220 cm^{-1} :** Estas bandas, se deben respectivamente al estiramiento simétrico de los grupos carboxilato y la vibración de estiramiento de los enlaces C-O de los grupos carboxílicos presentes en las sustancias húmicas (Amir et al., 2004; Sm Idt et al., 2002).
- **Bandas alrededor de 1000 cm^{-1} :** Se deben a vibraciones de estiramiento en los enlaces C-O en polisacáridos o compuestos análogos basados en polisacáridos (Grube et al., 2006).

Seguidamente, en la Figura 13 se muestran los resultados del análisis FTIR obtenidos para el MB, la FSO y la FSO usada.

Las bandas presentes en la FSO han sido explicadas anteriormente, por lo que, se centrará la atención en las diferencias apreciables tras la adsorción. Dichas diferencias aportan información sobre las interacciones entre las moléculas adsorbidas y la superficie, resultando de utilidad para identificar el mecanismo de adsorción.

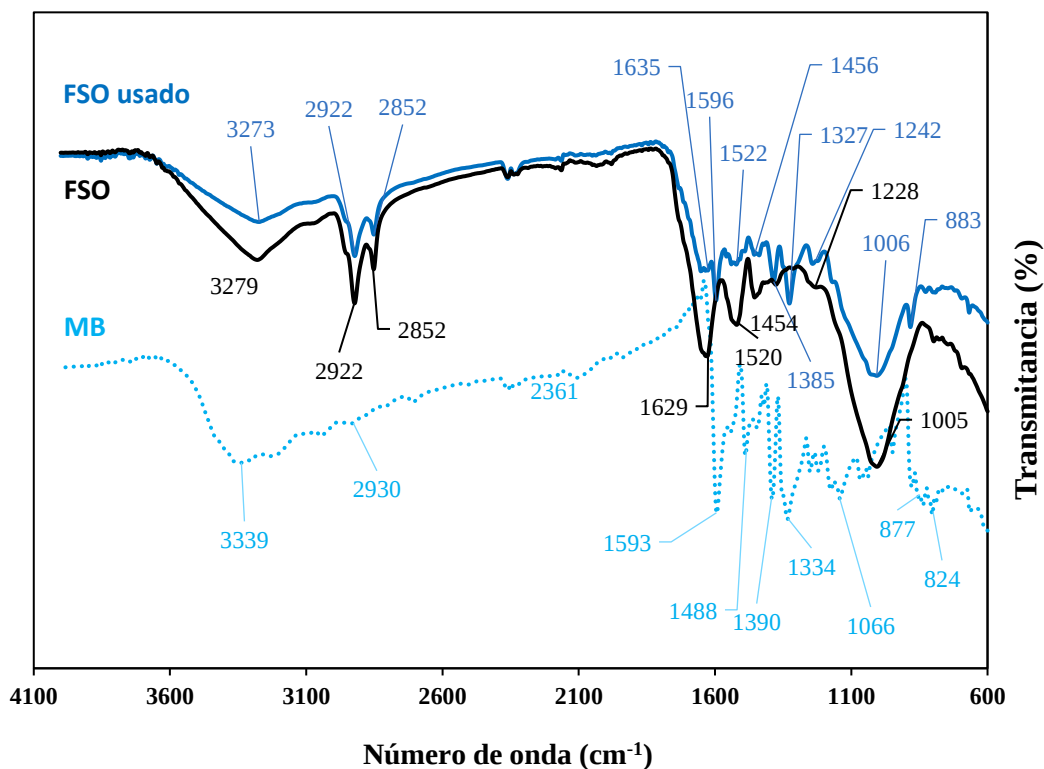


Figura 13. Espectro FTIR del azul de metileno (MB) y la fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO usado) de la adsorción del azul de metileno.

A continuación, se muestran las bandas características del MB (Alshehri & Malik, 2019):

- **Banda a 3334 cm^{-1} :** Esta banda está asociada a vibraciones en los enlaces O-H y N-H correspondiente al grupo amino.
- **Banda a 1593 cm^{-1} :** Esta banda es especialmente intensa y se corresponde con las vibraciones del anillo aromático C=C presente en su estructura química.
- **Banda a 1488 cm^{-1} :** Se corresponde con deformaciones angulares en los enlaces C-H de los anillos aromáticos.
- **Banda a 1390 cm^{-1} :** Esta banda se atribuye a vibraciones en los enlaces C-N del grupo amino presente en la molécula.
- **Banda a 1066 cm^{-1} :** Se corresponde con las vibraciones del anillo aromático y de los enlaces C-H de fuera del mismo.

En los espectros que hacen referencia a la FSO y la FSO usada se aprecian diferencias significativas entre las bandas representativas. En este sentido, las bandas del espectro que contienen MB son menos intensas, lo que puede ser debido a la adsorción preferencial en algunos grupos funcionales en la superficie del adsorbente,

pudiendo ocasionar cambios en la orientación o la intensidad de las bandas características en comparación con el espectro FTIR del LS.

Además, se han identificado nuevas bandas debidas a las interacciones adsorbato-adsorbente que se indican a continuación:

- **Banda a 1596 cm⁻¹:** La estructura del MB tiene un anillo aromático fenotiazínico, siendo probable que esta banda se deba a vibraciones de los dobles en laces del mismo.
- **Banda a 1242 cm⁻¹:** Vibración de los enlaces C-N del grupo amino terciario (N(CH₃)₃) presente en el azul de metileno.
- **Banda a 883 cm⁻¹:** Esta vibración se debe nuevamente al anillo aromático, concretamente a la vibración de los enlaces C-H.

Estos resultados sugieren que el mecanismo de unión al adsorbente podría tener lugar gracias a los anillos aromáticos de la estructura molecular del MB.

Seguidamente, al igual que en el caso anterior, se realizó el análisis FTIR para la adsorción de SF Figura 14.

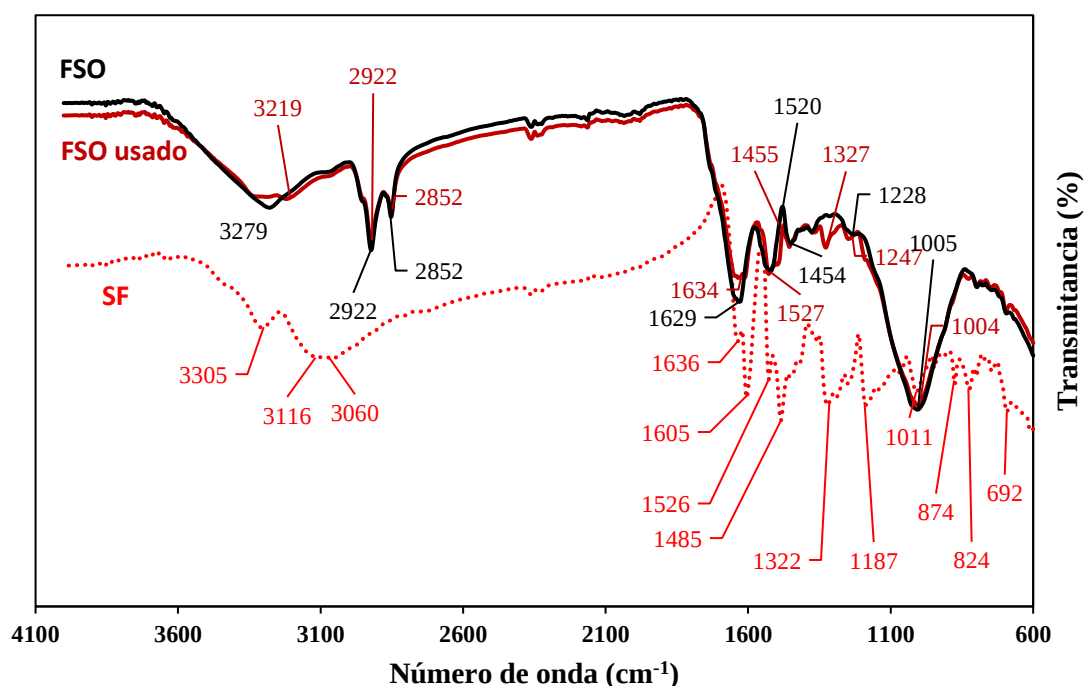


Figura 14. Espectro FTIR para la safranina (SF) y fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO usado) de la adsorción de safranina.

A continuación, se van a comentar las bandas del espectro de la SF más destacables (Sahu et al., 2016):

- **Banda a 3300 cm^{-1} :** Se corresponde con vibraciones del enlace C-H del anillo aromático.
- **Banda a 1605 cm^{-1} :** Esta banda se asocia a las vibraciones del enlace C=C del anillo aromático.
- **Banda a 1485 cm^{-1} :** Esta banda se atribuye a la deformación angular de los enlaces C-H del anillo aromático.
- **Banda a 1322 cm^{-1} :** Se atribuye a vibraciones del enlace C-N.
- **Banda a 1011 cm^{-1} :** Asociada a las vibraciones del anillo aromático.

Conocidas las bandas características de la SF, se procede a comparar el espectro resultante de la FSO y la FSO usada. Ambos espectros son muy similares, lo cual indica que la estructura del adsorbente no ha experimentado cambios sustanciales durante el proceso de adsorción. Cabe destacar la presencia de la banda a 1327 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones del enlace C-N del anillo aromático presente en la safranina, siendo este, la posible clave en la interacción adsorbato-adsorbente. Ello indica que la adsorción es superficial y de tipo físico, basada en fuerzas intermoleculares débiles como las de Van der Waals.

Por último, se muestran el análisis FTIR para la mezcla de ambas tintas y la FSO antes y después de su adsorción (Figura 15).

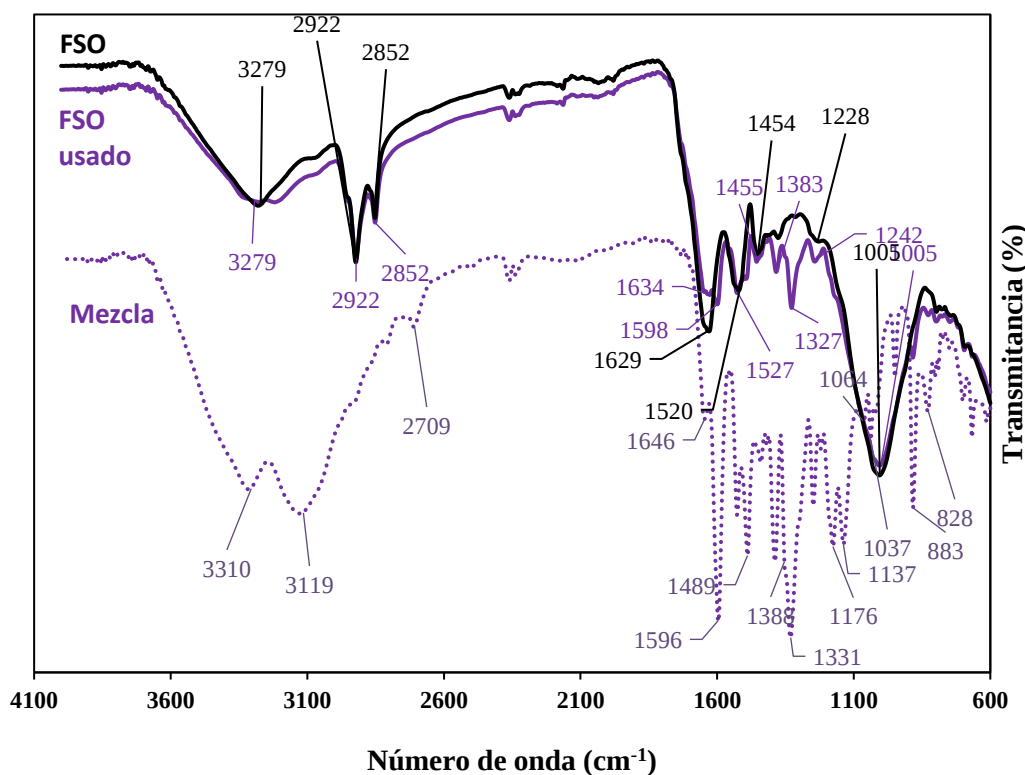


Figura 15. Espectro FTIR para la mezcla y la fracción sólida del lodo sometido a oxidación húmeda antes (FSO) y después (FSO usada) de la adsorción de la mezcla.

Se puede observar como el espectro obtenido es una combinación de las bandas características asociadas con los grupos funcionales presentes en cada tinta de forma individual.

Además, al igual que en el estudio de la interacción tinta-adsorbente individual, se pueden identificar bandas presentes debidas al MB y la SF. Así, las bandas características que se corresponden con el MB aparecen a 1598, 1242 y 828 cm^{-1} , y se asocian a vibraciones de los enlaces dobles del anillo aromático, a vibraciones en el grupo amino terciario y a vibraciones C-H del anillo respectivamente. Asimismo, se aprecia una banda característica de la SF a 1327 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C-N del anillo aromático.

5.1.4. Adsorción-desorción con nitrógeno (BET)

Las isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno tanto para el LS como para la FSO, y la FSO usado se muestran en las Figuras 16 a 18.

Además, se estudió la distribución del tamaño de poro, ya que constituye una de las características estructurales más significativas. La determinación de otros parámetros del sólido poroso, como el tamaño medio de poro, el área superficial específica y la porosidad, se hizo posible mediante el empleo de modelos estadísticos (Ojeda et al., 2003). En este contexto, se aplicó el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda), un modelo estimativo que facilita la obtención de la distribución del tamaño de poro. Las propiedades texturales determinadas para el LS, FSO y FSO usado tras la adsorción de MB se muestran a continuación (Tabla V).

Tabla V. Propiedades texturales del lodo sin tratar (LS), la fracción sólida tras la oxidación (FSO) y la fracción sólida oxidada tras la adsorción (FSO usado) de azul de metileno (MB).

Muestra	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	A partir de adsorción BJH ^(a)	A partir de desorción BJH ^(a)
			Diámetro medio de poro (nm)	Diámetro medio de poro (nm)
LS	0.7	0.028	103.37	86.23
FSO	52.2	0.358	16.54	22.15
FSO +MB	40.4	0.215	16.69	19.64

^(a) Modelo Barrett–Joyner–Halenda

Como se puede observar en la Figura 16, la isoterma se ajusta al tipo III según la clasificación de isothermas de adsorción de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Este tipo de isoterma es característica de materiales heterogéneos de baja porosidad (Tabla V), es decir, sólidos macroporosos (diámetro de poro superior a 50 nm) (Sing, 1982).

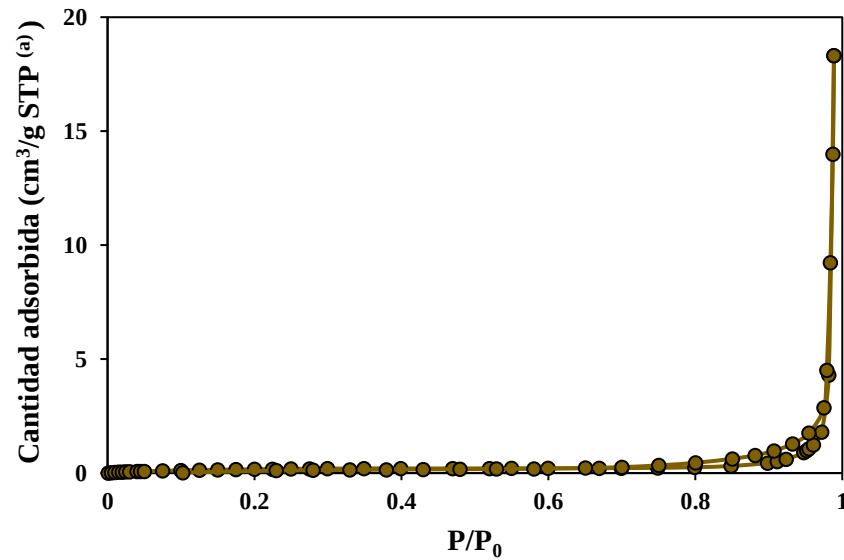


Figura 16. Isotherma adsorción-desorción con N_2 del lodo sin tratamiento (LS).

^(a) Condiciones estándar de presión y temperatura

La isoterma para la FSO (Figura 17) es de tipo IV en base a la clasificación de la IUPAC. Dicha isoterma es característica de sólidos mesoporosos, con un diámetro de poro entre 2-50 nm (Tabla V) (Sing, 1982). La histéresis nos indica que el proceso de adsorción tiene lugar en equilibrio, pero no ocurre lo mismo con la desorción (debido a la condensación capilar). Además, se trata de una histéresis de tipo H3, que está asociada a la presencia de poros de tipo rendija (Keluo et al., 2018).

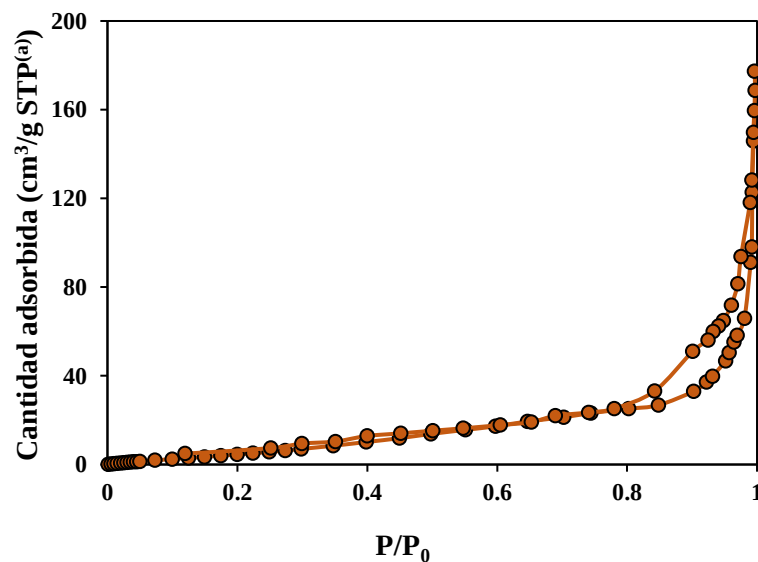


Figura 17. Isotherma adsorción-desorción con N_2 de la fracción sólida tras la oxidación (FSO).

^(a) Condiciones estándar de presión y temperatura

A continuación, se muestra la isoterma resultante para la FSO usado tras la adsorción de MB (Figura 18). Los resultados para la SF y la mezcla de tintas se encuentran en el apartado 8.2.1 del apéndice.

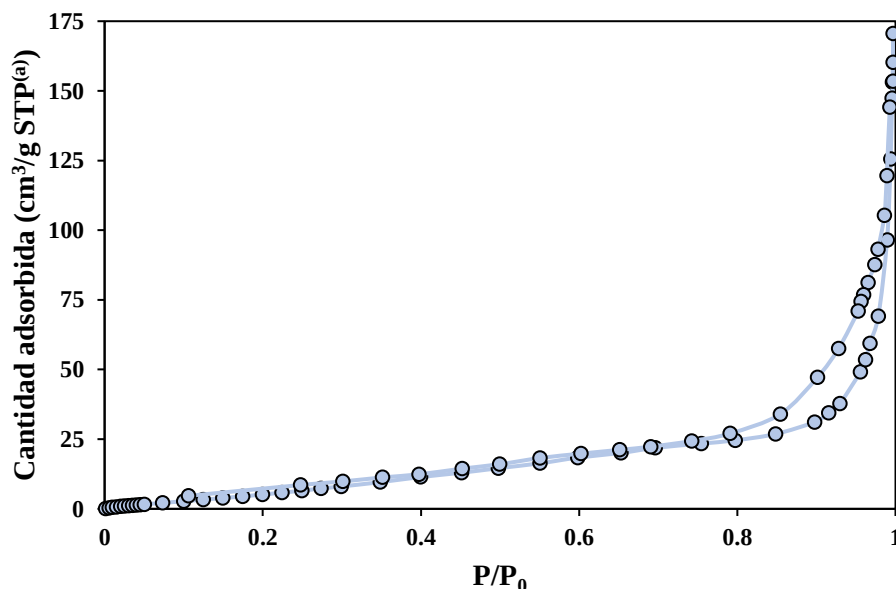


Figura 18. Isotherma adsorción-desorción con N_2 de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de azul de metileno (FSO usada).

^(a)Condiciones estándar de presión y temperatura

La isoterma obtenida para la FSO usada (Figura 18) es semejante a la representada en la Figura 17 para la FSO. Se trata de una isoterma de tipo IV con histéresis tipo H3 asociada a mesoporos de tipo rendija.

Atendiendo a las propiedades texturales presentadas en la Tabla V, se puede apreciar como el proceso de oxidación da lugar a un aumento de área como consecuencia del aumento en la porosidad. Este cambio transforma la estructura de macroporosa a mesoporosa, otorgándole características adecuadas para su posterior aplicación como adsorbente. Asimismo, se observó una disminución en el área BET tras el proceso de oxidación.

5.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías tomadas con el microscopio electrónico de transmisión a 100 000 aumentos nos proporcionan información morfológica y estructural del material de estudio en dos dimensiones.

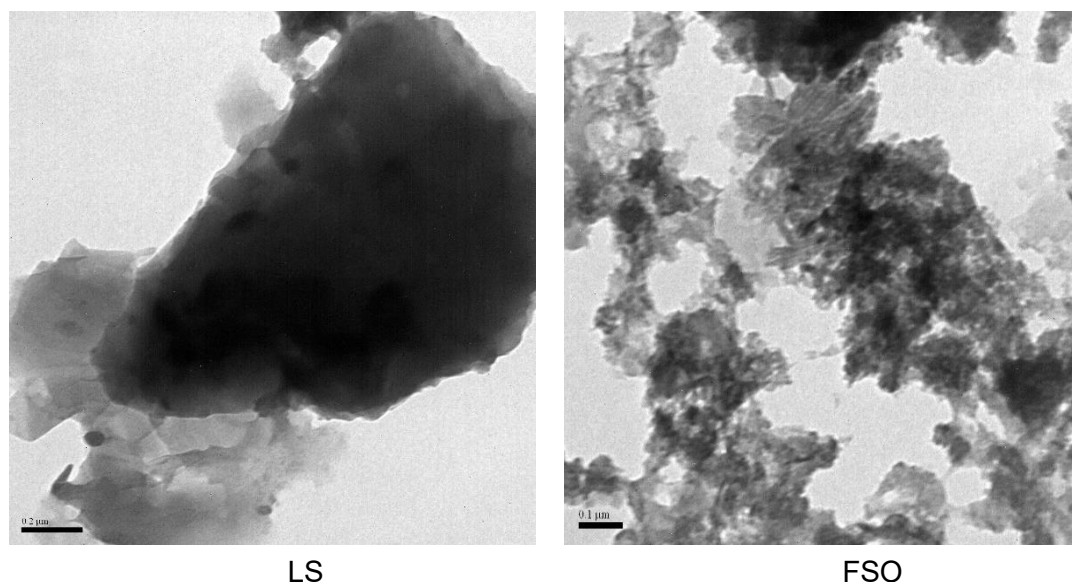


Figura 19. Micrografías TEM del lodo sin tratar (LS) y la fracción sólida del lodo tras el tratamiento de oxidación húmeda (FSO).

En la Figura 19, se puede observar un tamaño de partícula significativamente mayor en el caso del LS y la ausencia de porosidad, mientras que la FSO presenta partículas de mucho menor tamaño, donde se distinguen poros tipo rendija. Este tipo de poros es característico de los ciclos de histéresis tipo H3, lo que coincide con lo observado en las isothermas de adsorción comentadas en el apartado anterior (5.1.4). Dicha reducción en el tamaño y la presencia de porosidad se atribuye al proceso oxidativo.

5.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del material sólido se completó con la microscopía electrónica de barrido. Así, se han obtenido micrografías a distintos aumentos ($\times 1500$ y $\times 5000$). A continuación, se muestran imágenes del LS y de la FSO tras el tratamiento hidrotérmico.

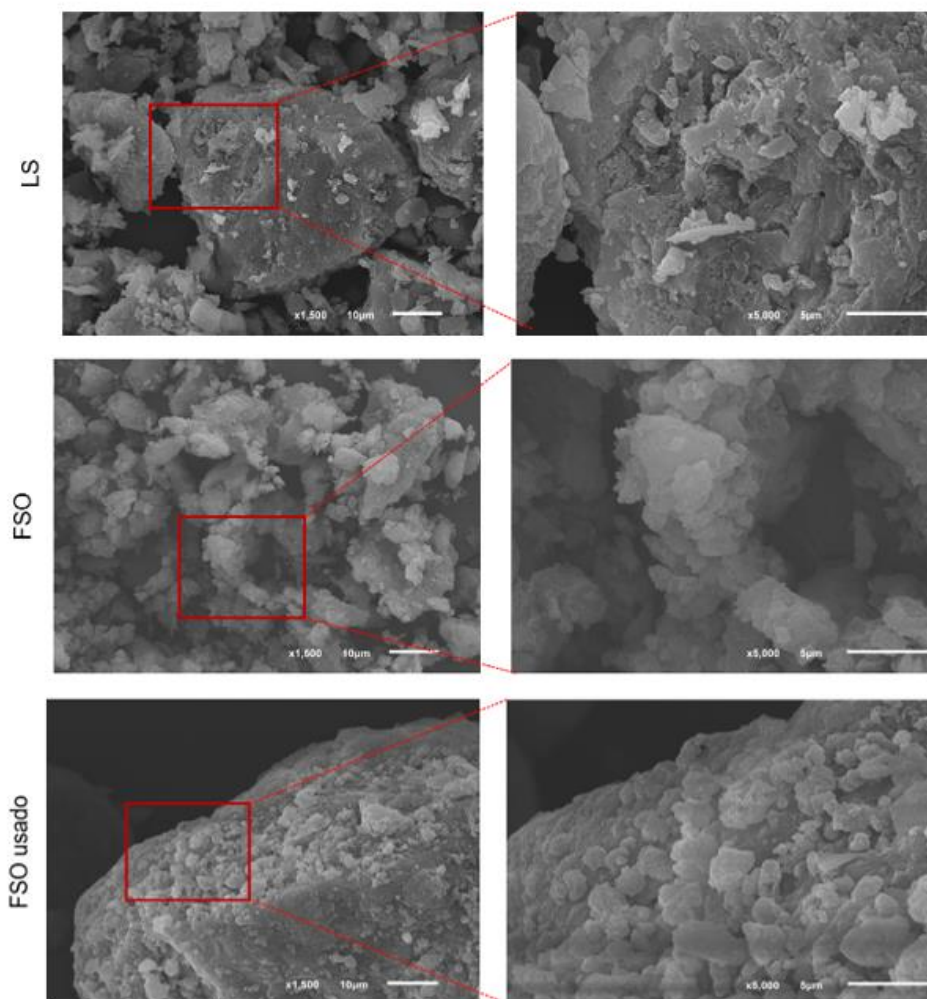


Figura 20. Micrografías SEM del lodo sin tratar (LS) y la fracción sólida del lodo tras el tratamiento de oxidación húmeda (FSO) y la adsorción de safranina (FSO usado).

Como se puede observar en la Figura 20, el LS está compuesto por aglomerados o agregados de partículas de diferentes tamaños y con una estructura más compacta, mientras que la FSO presenta agregados de partículas de menor tamaño y con mayores espacios intraparticulares. Tal y como se ha comentado anteriormente, el proceso de oxidación descompone y rompe enlaces del lodo para solubilizar las biomoléculas. Ello trae consigo modificaciones en la morfología del sólido, una mayor fragmentación de las partículas y una mayor porosidad, propiedades muy adecuadas para su posterior aplicación como adsorbente.

Por otro lado, en las imágenes de la FSO usado tras la adsorción de tinta (SF) se aprecia que el tamaño de partícula es mayor que en el lodo de partida. Ello puede ser debido a la aglomeración de las partículas de tinta, las cuales se acumulan en la superficie del sólido.

Para completar la información aportada por estas imágenes, se ha realizado el análisis elemental mediante EDX para el LS, la FSO y la FSO usado como adsorbente para la eliminación de MB, SF y la mezcla de ambas. Este análisis permite conocer los cambios de composición sufridos por el sólido.

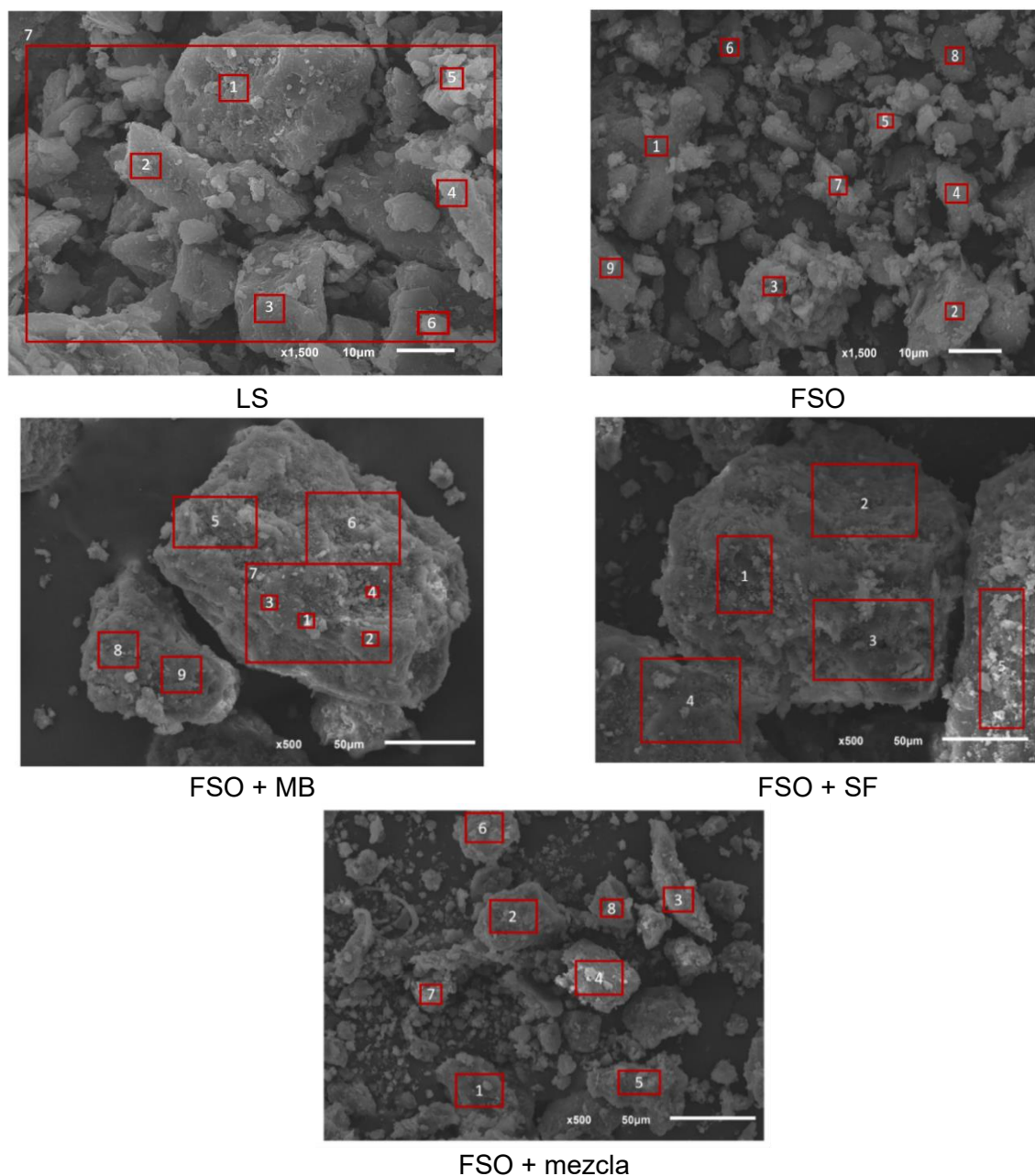


Figura 21. Zonas seleccionadas para el análisis de composición EDX de lodo sin tratar (LS), fracción sólida del lodo tras oxidación húmeda (FSO) y tras la adsorción de azul de metileno (FSO + MB), safranina (FSO + SF) y la mezcla de ambas (FSO + mezcla).

En la Figura 21, se indican las distintas áreas de la superficie del sólido que han sido analizadas. A fin de disponer de una información lo más completa posible se han realizado un mínimo de cinco análisis por muestra. Como resultado de cada área se obtiene un espectro de composición donde se indican los diferentes elementos

identificados. A modo de ejemplo, se muestra un espectro de composición del LS en el apéndice (Figura 39).

A continuación, se muestran los resultados medios obtenidos expresados en porcentaje en masa para cada una de las muestras. Los resultados para cada una de las zonas se encuentran en el apartado 8.2.2 del apéndice.

Tabla VI. Análisis elemental medio obtenido mediante EDX (% masa).

	C	O	N	Fe	P	Ca	S	Si	Al	Mg	Cl	Total
LS^(a)	53.44	32.84	9.36	1.00	1.12	0.68	0.47	0.42	0.37	0.11	0.07	100
FSO^(b)	44.18	33.21	10.31	3.20	2.50	1.29	0.36	1.00	0.70	0.18	0.06	100
FSO + MB^(c)	47.42	30.85	13.41	2.89	2.48	11.81	0.92	2.08	1.17	0.14	-	100
FSO + SF^(d)	45.84	31.35	14.19	2.35	1.96	1.39	0.40	1.53	0.85	0.14	-	100
FSO + Mezcla^(e)	46.18	31.32	14.49	2.07	1.90	1.21	0.67	1.11	0.84	0.22	-	100

^(a)LS: lodo sin tratar, ^(b)FSO: fracción sólida del lodo tras oxidación, ^(c)FSO + MB: fracción sólida tras adsorción de azul de metileno, ^(d)FSO + SF: fracción sólida tras adsorción de safranina, y ^(e)FSO + Mezcla: fracción sólida tras adsorción de mezcla de tintas.

En la Tabla VI, se observa que el porcentaje de carbono presente en el LS (53.44%) resultó un 20% mayor que el obtenido en la FSO. Ello concuerda con lo esperado, ya que el lodo se solubiliza liberando biomoléculas y sufre una mineralización parcial formándose dióxido de carbono. Dichos análisis son semicuantitativos, pero concuerdan con lo obtenido en el análisis elemental.

Por otro lado, cabe destacar que el contenido en nitrógeno aumentó entre un 4 y un 5% en el sólido tras la adsorción de tinta. Esto se debe a que tanto la SF como el MB presentan nitrógeno en su composición. Además, el MB también contiene azufre, por ello, también aumentó su contenido en el sólido tras la adsorción tanto de MB como de la mezcla. Así, se obtuvo en torno al doble del valor (0.92%) en la FSO en comparación con el LS.

5.2. Capacidad de adsorción

Con el objetivo de realizar un análisis completo de la adsorción se llevó a cabo un estudio tanto la cinética como la termodinámica del proceso.

Para ello, debe determinarse previamente la capacidad de adsorción, calculada mediante la expresión [4]:

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{W} \quad [4]$$

Donde C_o es la concentración inicial de tinta en la disolución (mg/L), C_t es la concentración de tinta en un instante t , V es el volumen de la disolución (L) y W es el peso añadido de adsorbente en mg (Figuroa et al., n.d.). Si el tiempo de tratamiento es suficiente como para alcanzar el equilibrio, la capacidad de adsorción y la concentración en ese instante será igual a la de equilibrio.

5.3. Efecto de los parámetros de operación

En este apartado se detalla el procedimiento de optimización global del proceso de adsorción. En primer lugar, se llevó a cabo la optimización del pH pues es un parámetro crucial en la adsorción. Una vez seleccionado el pH óptimo, se procede a estudiar el efecto de la concentración de adsorbente con el objetivo de obtener una elevada eficacia con la menor cantidad de sólido posible.

5.3.1. pH del medio

Como ya se ha mencionado anteriormente, el pH es uno de los parámetros que más influye en la adsorción, pues modifica la carga superficial y los grupos funcionales del adsorbente. Asimismo, también se ha indicado, que el pH_{pzc} es un parámetro clave para la optimización de pH. El valor de dicho parámetro para el sólido tras el proceso de oxidación es igual a 6.02 (Figura 22).

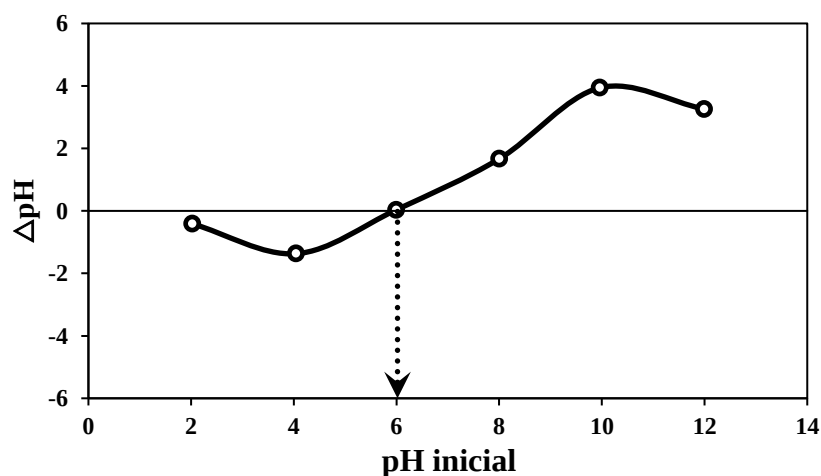


Figura 22. Valor del pH_{pzc} para la fracción sólida tras la oxidación (FSO).

A continuación, se muestran las eficacias de eliminaciones obtenidas para cada una de las tintas en función del pH inicial (Figura 23 a 25). En base a los resultados obtenidos, el pH óptimo resultó ser 11 para la SF y 11.5 para el resto de los casos.

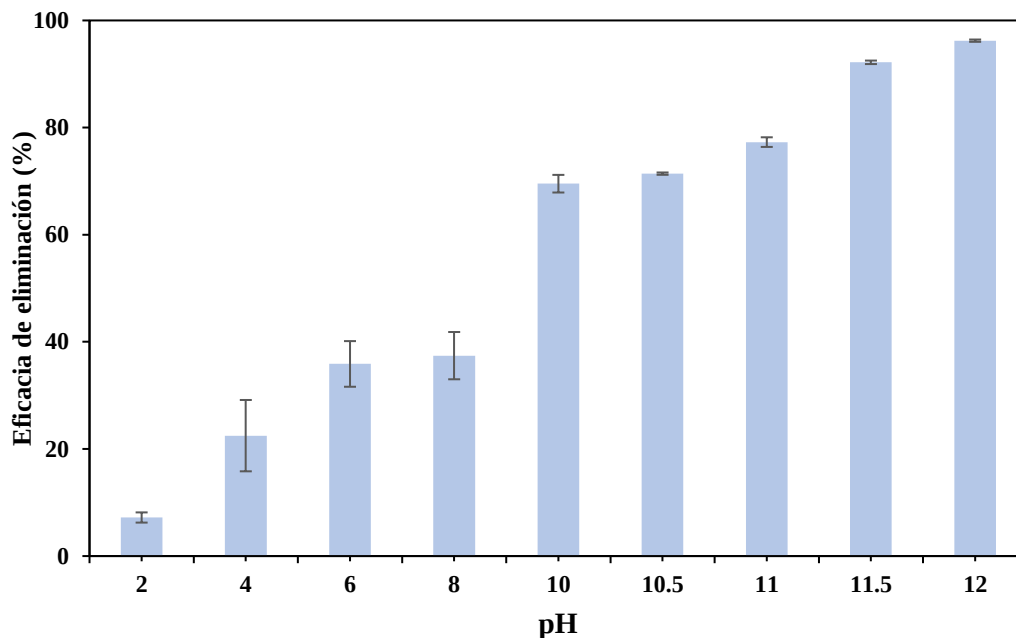


Figura 23. Porcentaje de eliminación del azul de metileno en función del pH inicial. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

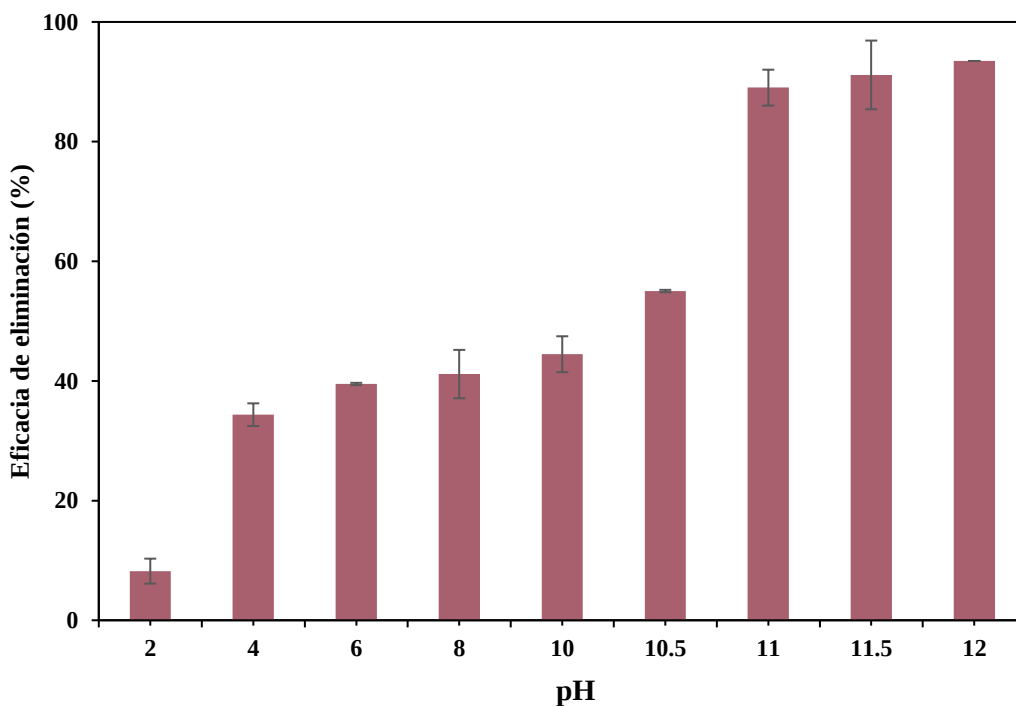


Figura 24. Porcentaje de eliminación de la safranina en función del pH inicial. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

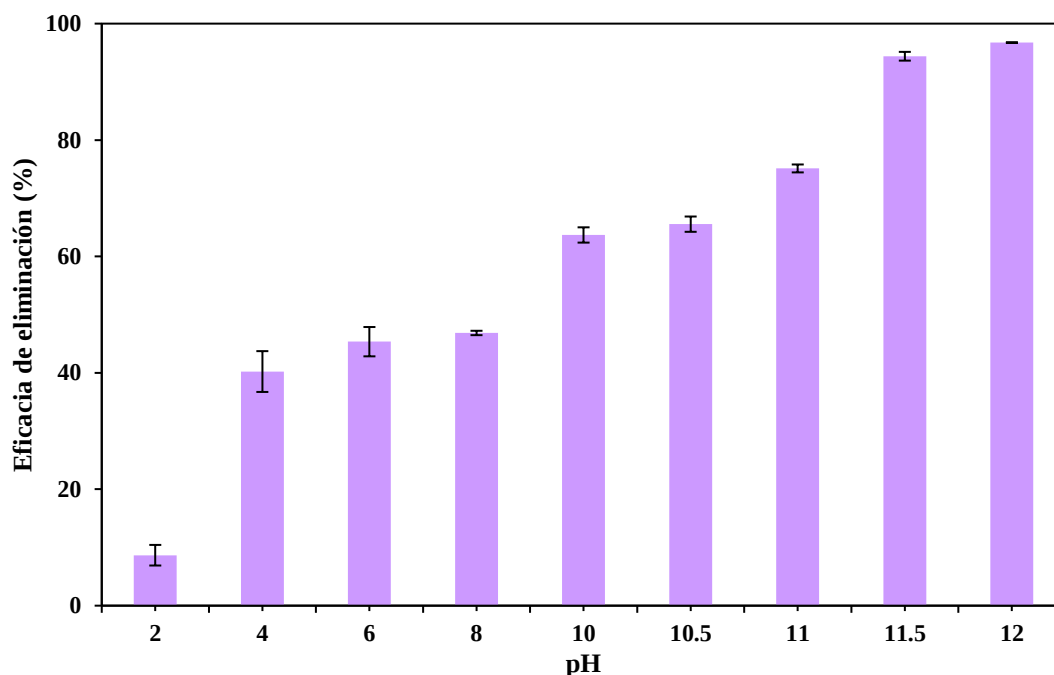


Figura 25. Porcentaje de eliminación de la mezcla en función del pH inicial. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

5.3.2. Concentración de adsorbente

Como ya ha sido mencionado en el apartado 4.4, otro aspecto fundamental que debe tenerse en cuenta en la adsorción es la concentración de sólido o adsorbente utilizado.

Así, se determinó que tanto para la SF como para la mezcla se precisa de una concentración de 1000 mg/L, ya que se obtienen eliminaciones cercanas al 90%, no siendo necesarias concentraciones superiores (1500 o 2000 mg/L). Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 26 para el MB eliminaciones mayores del 90% se consiguieron con una concentración de 700 mg/L. El porcentaje de eliminación es muy similar para la concentración de 700 y de 1000, por lo que, se selecciona la menor de ellas, esta decisión implica un ahorro de material sólido sin perjudicar la eficacia del proceso.

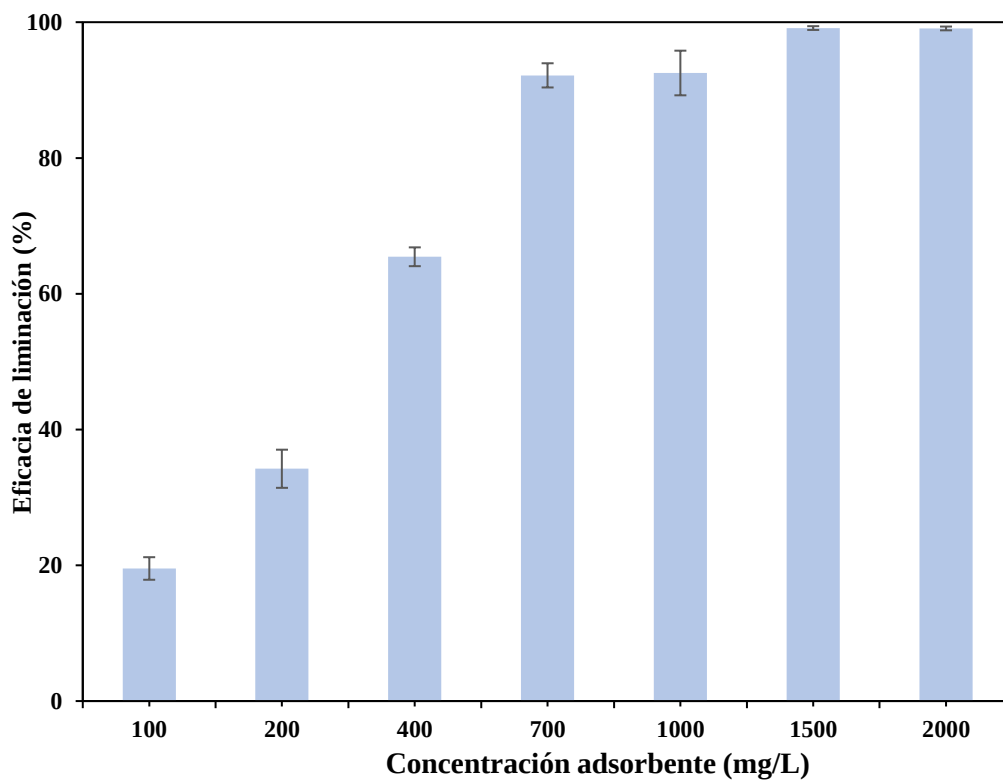


Figura 26. Concentración óptima de adsorbente para el azul de metileno. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11.5 y temperatura: 25°C

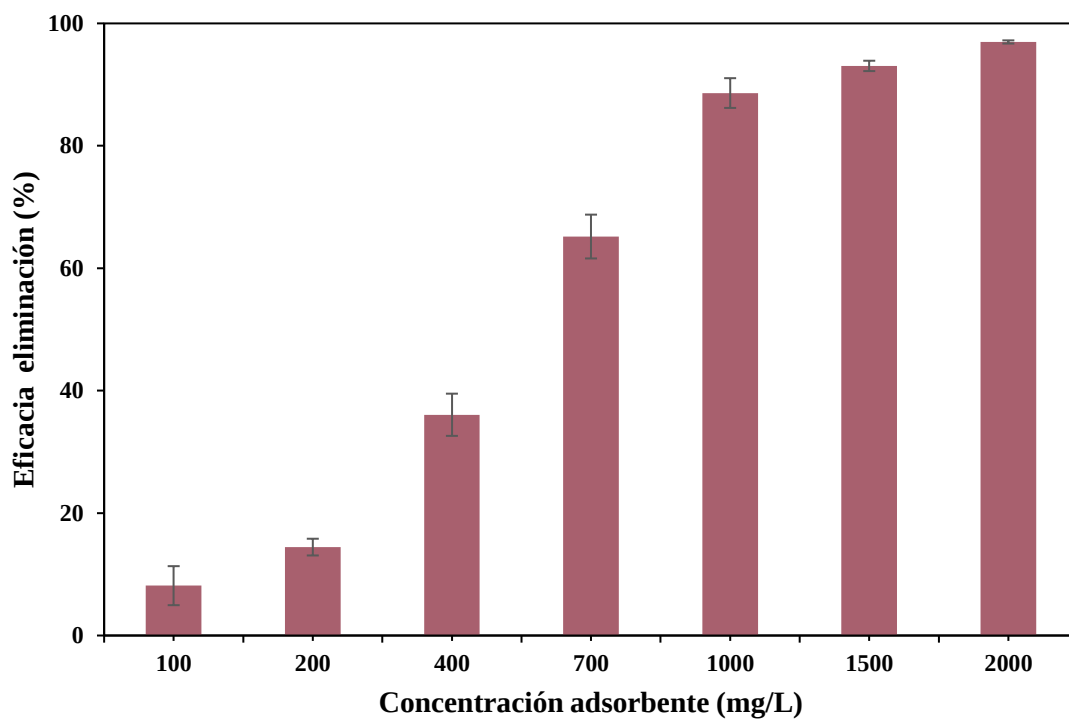


Figura 27. Concentración óptima de adsorbente para la safranina. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11 y temperatura: 25°C.

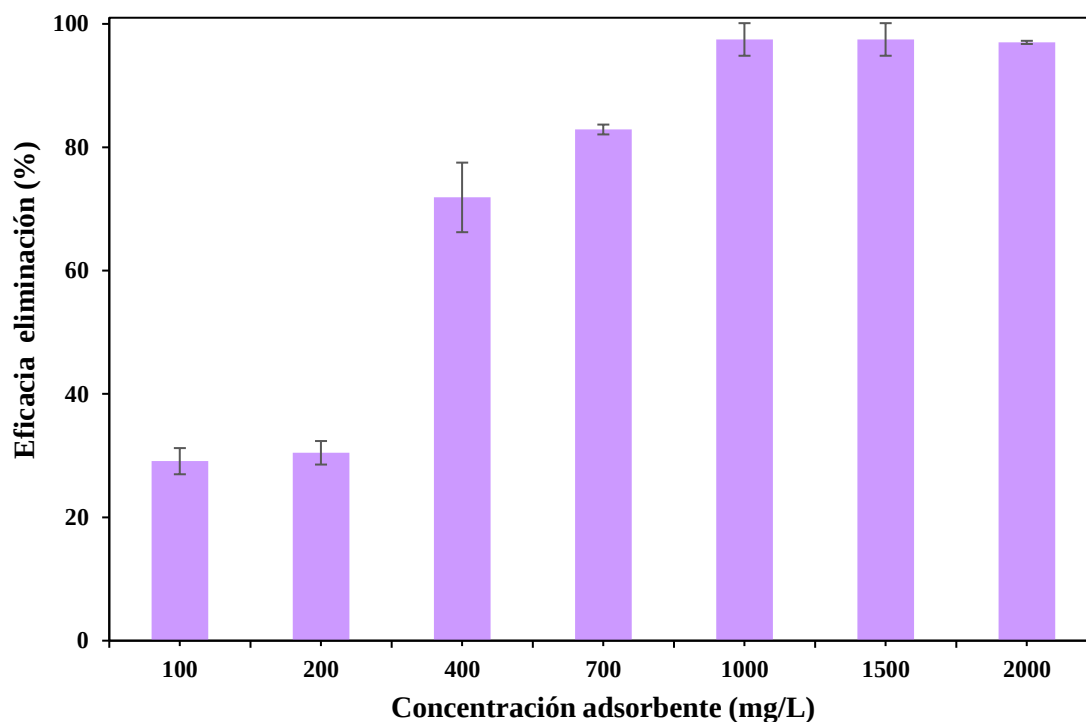


Figura 28. Concentración óptima de adsorbente para la mezcla. Condiciones: concentración de tinta: 100 mg/L, pH 11.5 y temperatura: 25°C.

5.4. Estudios cinéticos y de equilibrio

5.4.1. Cinéticas de adsorción

Es importante predecir la relación entre la capacidad de adsorción y el tiempo de reacción para comprender las interacciones adsorbato-adsorbente.

Se tiene en cuenta que la adsorción puede estar influenciada no solo por reacción de adsorción, sino también por la transferencia de masa. Por ello, se considera la transferencia de masa del seno de la disolución a la superficie del adsorbente, la adsorción y la posterior difusión interna en el adsorbente (Castro et al., 2013).

El modelo de pseudo-primer orden está descrito por la expresión [5] (S. Fan et al., 2016):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [5]$$

Donde k_1 se corresponde con la constante cinética de primer orden, expresada en min^{-1} , t se corresponde con el tiempo, q_t y q_e se refieren a capacidad de adsorción

en un instante t y en el equilibrio en mg/g . La ecuación [6] con la condición inicial de $q=0$ y $t=0$ viene dada por la siguiente expresión (Yao & Chen, 2019):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad [6]$$

Este modelo asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del compuesto del seno de la disolución hacia la superficie del adsorbente (Castro et al., 2013). Se considera que a tiempo cero el adsorbente está libre de contaminante y, por tanto, la capacidad de adsorción es cero.

A continuación, se muestra la expresión que modeliza la cinética de pseudo-segundo orden (Yao & Chen, 2019):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad [7]$$

La constante cinética de pseudo-segundo orden se representa por k_2 y se expresa en g/mg min . La ecuación integrada se escribe como (Yao & Chen, 2019):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad [8]$$

En este caso, se relaciona el mecanismo de adsorción con una reacción química de segundo orden, donde la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y la velocidad de adsorción es controlada por procesos fisicoquímicos (Magaly et al., n.d.).

Elovich supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, y, por tanto, con diferentes energías de activación (Figueroa et al., n.d.) y se describe matemáticamente con la expresión [9] (Yao & Chen, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [9]$$

La velocidad inicial de adsorción, representada por α se expresa en mg/gmin y β (g/mg) coeficiente de desorción (S. Fan et al., 2016). La forma integrada es (Yao & Chen, 2019):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad [10]$$

Y, por último, el modelo intraparticular, se expresa en función de la velocidad de difusión interparticular k_d (g/ mg min^{0.5}) y la constante C.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad [11]$$

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular está basada en el transporte del soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a suponer que el adsorbente posee una estructura porosa homogénea (Lucia Pinzón-Bedoya et al., 2009).

Los resultados obtenidos tras ajustar los datos experimentales a los modelos cinéticos se muestran a continuación (Tablas VII a IX).

Tabla VII. Parámetros cinéticos de adsorción del azul de metileno (MB).

Modelo	Unidades	Concentración MB (mg/L)						
		25	50	100	150	250	350	500
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	39	19	39	78	127	138	162
	k_1 (min ⁻¹)	0.0170	0.0086	0.0221	0.0158	0.0104	0.0094	0.0160
	R^2	0.584	0.514	0.870	0.885	0.839	0.921	0.989
	χ^2	3719	6503	3364	2614	1400	1333	337
Pseudo-segundo orden	q_e (mg/g)	34	65	124	165	196	197	203
	k_2 (g/mg min)	$4.33 \cdot 10^{-2}$	$2.09 \cdot 10^{-2}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$3.08 \cdot 10^{-4}$	$3.06 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0.9996	0.9997	0.9996	0.9995	0.9981	0.9971	0.9974
	χ^2	8	12	20	15	13	13	8
Intraparticular	k_d (mg/g min ^{0.5})	0.55	0.80	2.61	4.49	7.45	7.48	8.12
	c (mg/g)	26.414	53.273	83.507	92.894	68.669	63.118	60.474
	R^2	0.511	0.318	0.588	0.694	0.897	0.913	0.976
	χ^2	8	283	37	49	61	35	41
Elovich	α (mg/g min)	34.524	97.706	75.877	62.553	33.926	32.793	30.378
	β (g/mg)	0.194	0.109	0.051	0.036	0.029	0.030	0.028
	R^2	0.871	0.783	0.911	0.947	0.960	0.955	0.976
	χ^2	9	21	27	26	18	11	8

Tabla VIII. Parámetros cinéticos de adsorción para la safranina (SF).

Modelo	Unidades	Concentración SF (mg/L)						
		25	50	100	150	250	350	500
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	7.96	12.77	33.89	53.65	57.63	57.63	127.03
	k_1 (min^{-1})	0.040	0.012	0.007	0.012	0.006	0.014	0.011
	R^2	0.723	0.655	0.456	0.856	0.459	0.943	0.931
	χ^2	1128	4246	5727	4876	11647	933	1083
Pseudo-segundo orden	q_e (mg/g)	23.04	45.28	89.10	110.64	127.90	138.40	148.85
	k_2 (g/mg min)	$4.01 \cdot 10^{-2}$	$2.31 \cdot 10^{-2}$	$5.76 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$7.98 \cdot 10^{-4}$	$5.47 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0.9998	0.9996	0.9995	0.9998	0.9989	0.9998	0.9997
	χ^2	1	1	0	14	6	2	4
Intraparticular	k_d (mg/g $\text{min}^{0.5}$)	0.306	0.371	0.498	1.292	1.647	3.758	4.432
	c (mg/g)	18.354	39.516	80.321	87.197	99.099	73.608	69.750
	R^2	0.644	0.413	0.577	0.930	0.702	0.702	0.878
	χ^2	2	197	1	1	7	27	17
Elovich	α (mg/g min)	34.071	128.599	121.053	234.245	201.964	133.734	44.877
	β (g/mg)	0.313	0.173	0.080	0.072	0.059	0.055	0.042
	R^2	0.847	0.744	0.769	0.7155	0.821	0.881	0.985
	χ^2	4	10	19	20	21	11	5

Tabla IIIX. Parámetros cinéticos de adsorción para la mezcla.

Modelo	Unidades	Concentración Mezcla (mg/L)						
		25	50	100	150	250	350	500
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	2	7	11	40	82	98	123
	k_1 (min^{-1})	0.0057	0.0375	0.0145	0.0111	0.009	0.0003	0.0136
	R^2	0.23	0.513	0.5262	0.8136	0.824	0.781	0.979
	χ^2	17502	3597	17936	6481	2876	2472	751
Pseudo-segundo orden	q_e (mg/g)	23	46	91	123	165	175	184
	k_2 (g/mg min)	$9.56 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-2}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$4.358 \cdot 10^{-4}$	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$2.76 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0.99996	0.9999	0.9998	0.9998	0.999	0.9967	0.9997
	χ^2	0.71	0.96	0.76	3.18	4.05	4.55	1.55
Intraparticular	k_d (mg/g $\text{min}^{0.5}$)	0.174	0.416	0.762	2.324	5.246	6.189	6.837
	c (mg/g)	20	40	78	82	70.866	61	60
	R^2	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953
	χ^2	0.87	1.91	3.75	9.03	28.802	30.79	31.50
Elovich	α (mg/g min)	$2.00 \cdot 10^{-8}$	$4.16 \cdot 10^{-1}$	$1.26 \cdot 10^8$	$2.38 \cdot 10^3$	6.13	35	31
	β (g/mg)	1.049	39.541	0.250	0.090	0.041	0.041	0.0321
	R^2	0.777	0.953	0.953	0.777	0.777	0.777	0.78
	χ^2	0.54	1.08	2.43	3.31	7.64	5.90	3.85

En base a los resultados obtenidos se puede indicar que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo al obtener valores de R^2 superiores a 0.999. Este modelo representa tanto los procesos la adsorción superficial como los de difusión intraparticular (S. Fan et al., 2016).

Además, se puede apreciar como en todos los casos a medida que aumenta la concentración de contaminante disminuye el valor de la constante cinética, es decir, se hace más lenta la reacción. Esto se debe a que a concentraciones de contaminante bajas hay suficientes sitios activos de alta energía libres, por el contrario, con concentraciones de contaminante elevadas la adsorción es más lenta pues los sitios libres de alta energía se saturan, quedando parte del contaminante sin adsorber (Naiya et al., 2009b).

5.4.2. Isotermas de adsorción

La modelización de las isotermas de adsorción permite comprender el equilibrio entre la cantidad adsorbida y la concentración de adsorbato a temperatura constante.

Se dispone de diferentes modelos para predecir el equilibrio de la adsorción. Así, la isoterma de Langmuir describe la adsorción basándose en tres premisas (Sandoval-Ibarra et al., 2015):

- Formación de monocapa de las moléculas adsorbidas.
- Todos los sitios tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

Dicho modelo se corresponde con la siguiente expresión (Figuroa et al., n.d.):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [12]$$

Donde el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, C_e la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L), q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) y K_L (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente. La representación lineal de Langmuir es (J. Wang & Guo, 2020):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} \quad [13]$$

El segundo modelo utilizado para modelizar el equilibrio de adsorción es el de Freundlich. En este caso, no se considera homogeneidad en la energía de los sitios de adsorción de la superficie, de ahí que no se considere la misma probabilidad de ocupación. Por tanto, considera que la superficie del sólido es heterogénea (Figueroa et al., n.d.).

Este modelo se representa con la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/2} \quad [14]$$

La capacidad de adsorción en el equilibrio q_e (mg/g) se caracteriza por el parámetro K_F (mg/g) $(L/mg)^{1/n_F}$, C_e la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L) y n caracterizan la intensidad de adsorción. El modelo linealizado se define como sigue (J. Wang & Guo, 2020):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad [15]$$

El modelo Temkin considera que la energía de adsorción disminuye linealmente con el grado de recubrimiento de la superficie del sólido. Introduce dos constantes, B que dependen del calor de adsorción inicial y A (L/mg) que se corresponde con la máxima energía de unión. Y se define como (Figueroa et al., n.d.):

$$q_e = B \ln(A C_e) \quad [16]$$

Y, por último, se ha utilizado el modelo Dubinin-Radushkevich (D-R), utilizado comúnmente para describir la adsorción en mesoporos, y que supone que la capacidad de adsorción es heterogénea. Se representa por la expresión [17].

$$q = q_{m\acute{a}x} \exp^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_0)^2} \quad [17]$$

Donde β es la constante del modelo (mol/kJ²) y ε se calcula como sigue (S. Fan et al., 2016):

$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{C_s}{C_e} \right) \quad [18]$$

Seguidamente se muestran los valores obtenidos para los parámetros característicos de cada modelo (Tablas X a XII), así como, el coeficiente de determinación, R^2 y la X^2 , ambos son parámetros estadísticos que permiten evaluar la calidad del ajuste.

Tabla X. Parámetros de las isotermas de adsorción para el azul de metileno (MB) a 25, 35 y 45 °C.

Temperatura (°C)		25	35	45
Langmuir	$q_{e,max}$ (mg/g)	197	185	170
	k_L (L/mg)	0.245	0.166	0.131
	X^2	2.76	12.11	38.65
	R^2	0.99998	0.9998	0.9997
Freundlich	k_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n_F}	65	48	37
	n_F	4.64	3.81	3.41
	X^2	19.49	27.79	26.55
	R^2	0.954	0.918	0.812
Temkin	b_T (J/mol)	99.6	100.8	95.7
	K_T (L/g)	11.39	6.83	2.82
	X^2	7.20	5.14	32.76
	R^2	0.934	0.973	0.906
D-R	q_{D-R} (mg/g)	173	146	153
	β (mol ² /kJ ²)	0.933	0.324	2.399
	E (kJ/mol)	0.732	1.243	0.457
	X^2	15.927	48.965	73.423
	R^2	0.871	0.804	0.979

Tabla XI. Parámetros de las isotermas de adsorción para la safranina (SF) a 25, 35 y 45 °C.

Temperatura (°C)		25	35	45
Langmuir	$q_{e,max}$ (mg/g)	145	129	119
	k_L (L/mg)	0.138	0.104	0.081
	χ^2	1.82	3.53	1.26
	R^2	0.999	0.999	0.999
Freundlich	k_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n_F}	40	32	42
	n_F	4.10	3.91	5.82
	χ^2	13.87	6.63	6.00
	R^2	0.843	0.974	0.822
Temkin	b_T (J/mol)	152	33	38
	K_T (L/g)	17.20	7.69	20.47
	χ^2	4.13	4.13	7.82
	R^2	0.938	0.964	0.971
D-R	q_{D-R} (mg/g)	126	93	86
	β (mol ² /kJ ²)	0.05	0.12	0.11
	E (kJ/mol)	3.19	2.08	2.14
	χ^2	68.16	55.61	46.93
	R^2	0.934	0.804	0.840

Tabla XII. Parámetros de las isotermas de adsorción para la mezcla (Mezcla) a 25, 35 y 45 °C.

Temperatura (°C)		25	35	45
Langmuir	$q_{e,max}$ (mg/g)	178	169	153
	k_L (L/mg)	0.266	0.099	0.052
	χ^2	10.53	20.13	11.08
	R^2	0.9996	0.9998	0.9982
Freundlich	k_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n_F}	69	43	28
	n_F	5.43	3.80	3.26
	χ^2	32.63	40.49	21.14
	R^2	0.924	0.873	0.939
Temkin	b_T (J/mol)	74.6	104.1	101.4
	K_T (L/g)	50.57	4.34	1.32
	χ^2	29.06	31.67	14.17
	R^2	0.986	0.957	0.773
D-R	q_{D-R} (mg/g)	146	135	114
	β (mol ² /kJ ²)	0.092	0.898	2.413
	E (kJ/mol)	2.326	0.746	0.455
	χ^2	29.06	31.67	14.17
	R^2	0.841	0.844	0.773

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se puede indicar que los datos se ajustan mejor al modelo de Langmuir, al presentar valores R^2 superiores a 0.999 y los más valores de χ^2 más bajos. Esto indica que la adsorción tiene lugar en sitios

específicos de la superficie del adsorbente y en monocapa en base a las suposiciones del modelo de Langmuir. Así, los valores de la capacidad máxima de adsorción ($q_{e,max}$) en el equilibrio a 25°C fueron de 197 mg/g, 145 mg/g y 178 mg/g para el MB, SF y la mezcla, respectivamente. Otro aspecto a destacar es la influencia negativa de la temperatura sobre la capacidad de adsorción en el equilibrio. Así, cuando las adsorciones de MB, SF, y la mezcla se realizaron a 45°C, los valores de $q_{e,max}$ fueron un 13.7%, 17.9% y 14% menores, respectivamente, en comparación con los obtenidos a 25°C. Esto puede deberse al carácter exotérmico de las adsorciones tal y como indica (Chakhtouna et al., 2023). Ello, fue posteriormente comprobado en el estudio termodinámico.

Una vez conocidos los parámetros de cada modelo, se representa la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) frente a la concentración del adsorbato, también en el equilibrio (C_e) a fin de disponer de manera gráfica de los diferentes ajustes a los datos experimentales. A continuación, a modo de ejemplo se muestra el ajuste gráfico a los modelos para el MB a 25 °C (Figura 29). De igual modo, se muestra el ajuste del modelo de Langmuir para el MB, la SF y la mezcla (Figuras 30 a 32) para las tres temperaturas de operación (25, 35 y 45 °C).

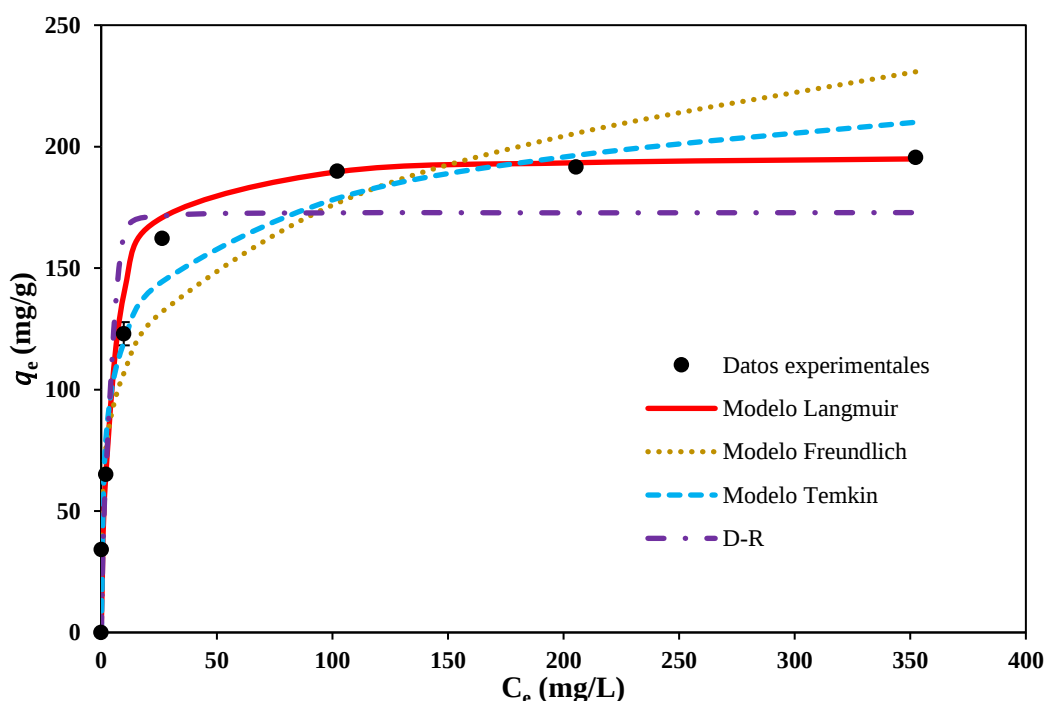


Figura 29. Ajuste de los datos experimentales los modelos termodinámicos para el azul de metileno. Condiciones: concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta variable 25–500 mg/L y temperatura: 25°C.

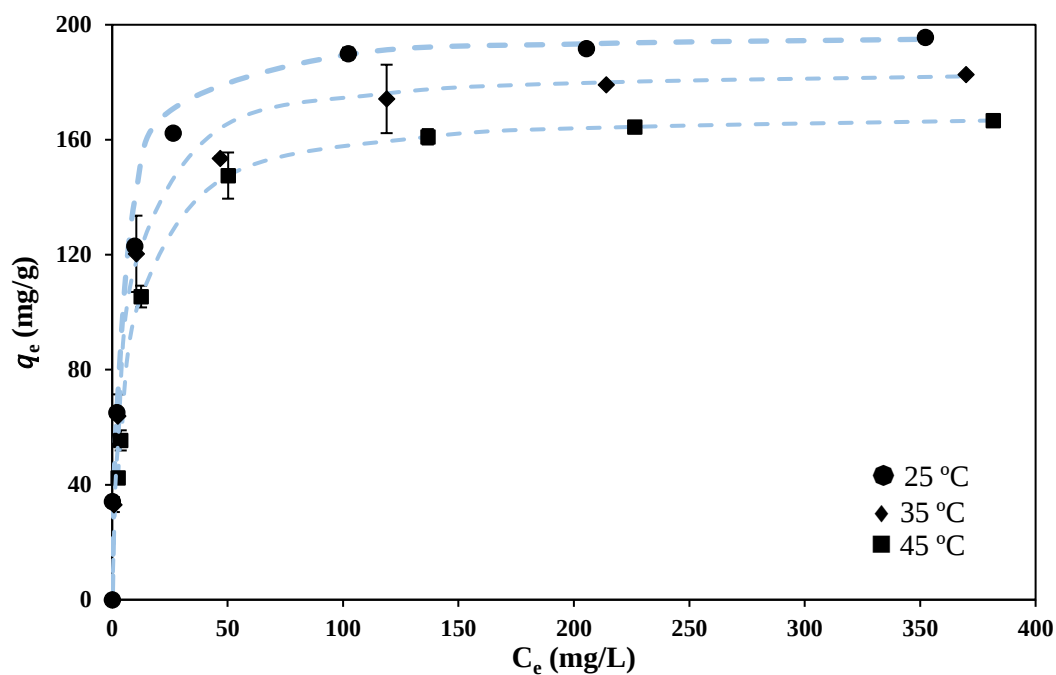


Figura 30. Ajuste de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (◆) y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (-----) para el azul de metileno. Condiciones: concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5 y concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L.

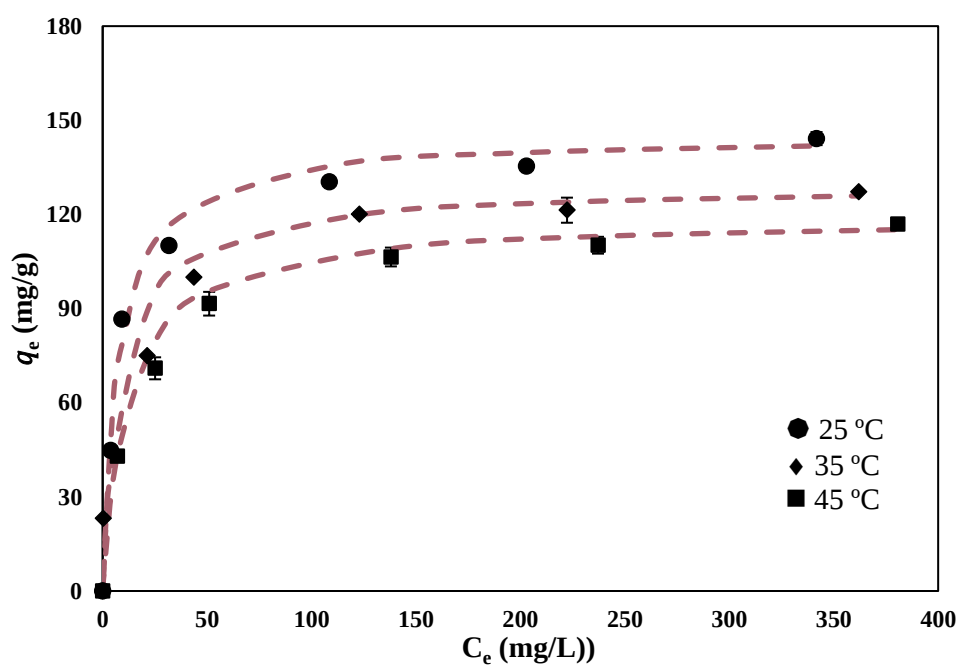


Figura 31. Ajuste de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (◆) y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (-----) para la safranina. Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11, concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L y concentración de adsorbente: 1000 mg/L.

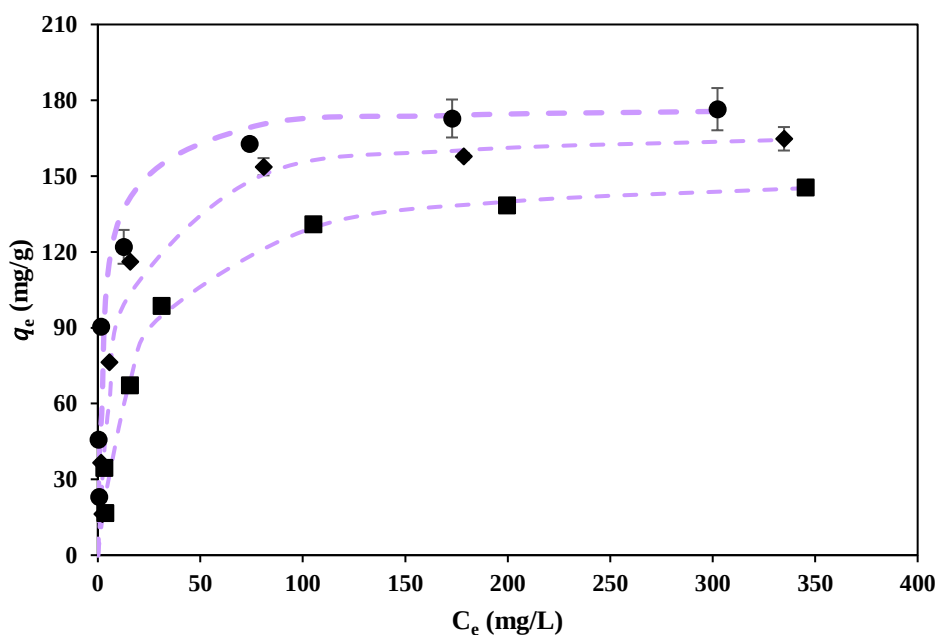


Figura 32. Ajuste de los datos experimentales de los datos experimentales a 25°C (●), 35°C (◆) y 45°C (■) al modelo termodinámico de Langmuir (-----) para la mezcla. Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11, concentración de tinta variable 25 – 500 mg/L y concentración de adsorbente: 1000 mg/L

5.4.3. Análisis termodinámico

El análisis termodinámico resulta muy interesante en la predicción de mecanismos de adsorción de contaminantes sobre materiales adsorbentes. Por ello, se estudió la termodinámica de la adsorción de MB, SF y la mezcla de ambos con FSO en un rango de temperatura entre 25 y 45°C. La energía libre de Gibbs (ΔG^0) determina si se trata de una reacción espontánea y se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad [19]$$

Donde; K la constante termodinámica de equilibrio determinada gracias al modelo de Langmuir, R la constante de los gases ideales (Jmol/K) y T la temperatura absoluta (K).

El cambio de entalpía (ΔH^0) y entropía (ΔS^0) se calcularon a partir de la pendiente y la intersección de la ecuación de Van't Hoff: $\ln K$ vs. $1/T$. La ecuación linealizada se muestra a continuación:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad [20]$$

La regresión lineal (Ecuación 20) presenta un valor de R^2 superior a 0.99 para el MB, la SF y la mezcla y los parámetros termodinámicos calculados se muestran a continuación (Tabla XIII a XV).

Tabla IV. Parámetros termodinámicos para el azul de metileno (MB) Condiciones: concentración de adsorbente: 700 mg/L, pH 11.5 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.

Temperatura (°C)	25	35	45
ΔG° (kJ/mol)	-9.61	-8.78	-8.20
ΔH° (kJ/mol)		-26.58	
ΔS° (J/mol K)		-70.78	

Tabla XIV. Parámetros termodinámicos para la safranina (SF) Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.

Temperatura (°C)	25	35	45
ΔG° (kJ/mol)	-7.24	-6.65	-5.98
ΔH° (kJ/mol)		-27.50	
ΔS° (J/mol K)		-63.30	

Tabla XV. Parámetros termodinámicos para la mezcla de tintas. Condiciones: concentración de adsorbente: 1000 mg/L, pH 11.5 y temperatura variable: 25, 35 y 45°C.

Temperatura (°C)	25	35	45
ΔG° (kJ/mol)	-9.57	-7.24	-5.49
ΔH° (kJ/mol)		-61.16	
ΔS° (J/mol K)		-204.35	

Los valores de ΔH° determinados para todos los casos fueron negativos, indicando la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción. Dicha naturaleza exotérmica, explicaría el efecto negativo de la temperatura que se observó sobre la capacidad de adsorción para los diferentes contaminantes (Chakhtouna et al., 2021). Además, el valor de ΔG° resultó negativo en todos los casos y disminuyó con el descenso de la temperatura, indicando que se trata de un proceso espontáneo, que aumenta su espontaneidad con la disminución de la temperatura. El parámetro ΔS° que indica la aleatoriedad en la interfaz sólido-contaminante durante la adsorción presentó valores negativos, indicando un aumento del estado del orden en la interfaz (Khan et al., 2010).

Por otro lado, cabe señalar que el cambio de entalpía de adsorción para la fisisorción está en el rango de -20 a -40 kJ/mol, mientras que, para la quimisorción está entre -400 y -80 kJ/mol. Así, los valores de ΔH° para el MB y la SF se encuentran en el rango de fisisorción (Tablas XV y XVI), siendo por tanto dominantes las fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, en el caso de la mezcla de tintas este valor resultó mayor, siendo un valor más cercano a la quimisorción (Khan et al., 2010).

5.5. Comparación con otros estudios de adsorción

A continuación, se muestran varios estudios realizados con distintos adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora (Tabla XVI). Cabe señalar que los resultados descritos por otros autores con relación a la capacidad de adsorción son comparables con los obtenidos en este estudio, y en algunos casos, incluso superiores.

Por otro lado, los trabajos de otros autores también describen un buen ajuste de los datos de equilibrio de adsorción a la isoterma de Langmuir lo que concuerda con los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla XVI. Eliminación de colorantes mediante adsorbentes a base de lodos de depuradora

Materia prima	Adsorbato	Área BET	Modelo	Capacidad de adsorción	Rango de concentración	Tiempo de contacto	%Eliminación	Ref.
Lodo de depuradora	Tinta	814.48 m ² /g	-	-	-	-	96	(X. Fan & Zhang, 2008a)
Lodo de depuradora activado H ₂ SO ₄	MB	-	Langmuir	24.3 mg/g	10-4000 mg/L	-	-	(Rozada et al., 2005)
Lodo de depuradora	Tinta orgánica	-	Langmuir	0.9 g/mol	100 mg/L	-	99.7	(X. Fan & Zhang, 2008b)
Lodo de depuradora	Índigo carmín	100 m ² /g	Langmuir	92.83 mg/g	2000 mg/L	40 h	-	(Gutierrez-Segura et al., 2009)
Lodo de depuradora	MB	-	Langmuir	235.3 mg/g	50-1500 mg/L	24 h	-	(Cai et al., 2009b)
Lodo de aceite de palma	MB	-	Langmuir	66.23 mg/g	5-100 mg/L	8 h	-	(Gobi et al., 2011)
Lodo de depuradora	Índigo azul	625.61 m ² /g	Langmuir	103.38 mg/g	10-100 mg/L	40 min	-	(Trujillo-Reyes et al., 2010)
Lodo de depuradora	MB	40.4 m ² /g	Langmuir	197 mg/g	25-500 mg/L	7 h	>90	Este estudio
Lodo de depuradora	SF	46.4 m ² /g	Langmuir	145 mg/g	25-500 mg/L	7 h	>90	Este estudio
Lodo de depuradora	Mezcla	44.7 m ² /g	Langmuir	178 mg/g	25-500 mg/L	7 h	>90	Este estudio

5.6. Regeneración

5.6.1. Selección del agente desorbente

Como ya se ha mencionado anteriormente, con el objetivo de encontrar el desorbente más adecuado se han realizado experimentos diferentes compuestos, entre los que se incluyen HCl 0.1M, NaOH 0.1M, acetona y etanol.

La capacidad de adsorción en mg/g se calcula con la expresión [21], mientras que la capacidad de desorción se calcula como sigue:

$$q_{e,desorción} = V \left(\frac{C_f}{M} \right) \quad [21]$$

Donde M es la masa de adsorbente en gramos, V el volumen de disolvente en L y C_f la concentración de tinta en el disolvente una vez acabado el ciclo, en mg/L.

Conocida la capacidad tanto del adsorbente como del desorbente se calculó la eficacia de eliminación con la siguiente expresión:

$$R_e(\%) = \frac{q_{e,desorción}}{q_{e,adsorción}} \cdot 100 \quad [22]$$

Las eficacias de eliminación obtenidas para cada uno de los desorbentes se muestran a continuación:

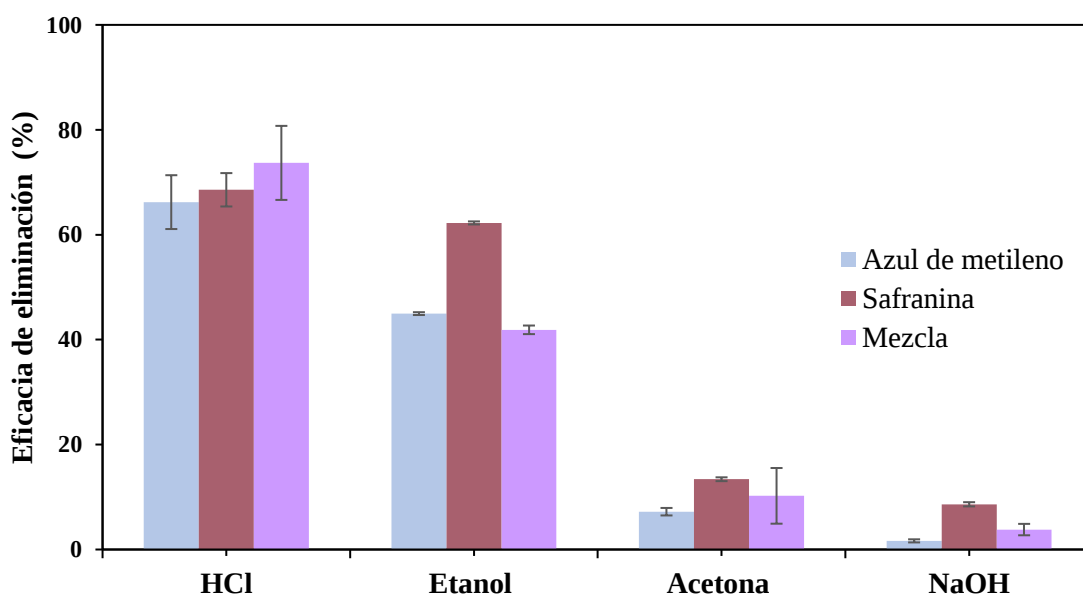


Figura 33. Eficacia de eliminación para el azul de metileno, la safranina y la mezcla de ambas con distintos agentes desorbentes: HCl, Etanol, Acetona y NaOH. Condiciones de operación óptimas.

Como se muestra en la Figura 33, el disolvente con el que se obtienen mejores resultados es el ácido clorhídrico, siendo la eficacia superior al 60% en todos los casos. El segundo mejor disolvente resultó ser el etanol, sin embargo, la eficacia es notablemente menor para ambas tintas y su mezcla. Con la acetona y el NaOH se obtuvieron resultados inferiores al 20%. En vista de los resultados obtenidos, se seleccionó para el estudio de la regeneración el ácido clorhídrico en todos los casos a fin de incrementar la vida útil del adsorbente lo máximo posible.

5.6.2. Ciclos de adsorción-desorción

Desde el punto de vista industrial, es imprescindible que el adsorbente sea reutilizable con el fin de mejorar la rentabilidad de los procesos de tratamiento de aguas residuales. A continuación, se muestra la capacidad de regeneración del adsorbente para las distintas tintas (Figura de 34 a 36).

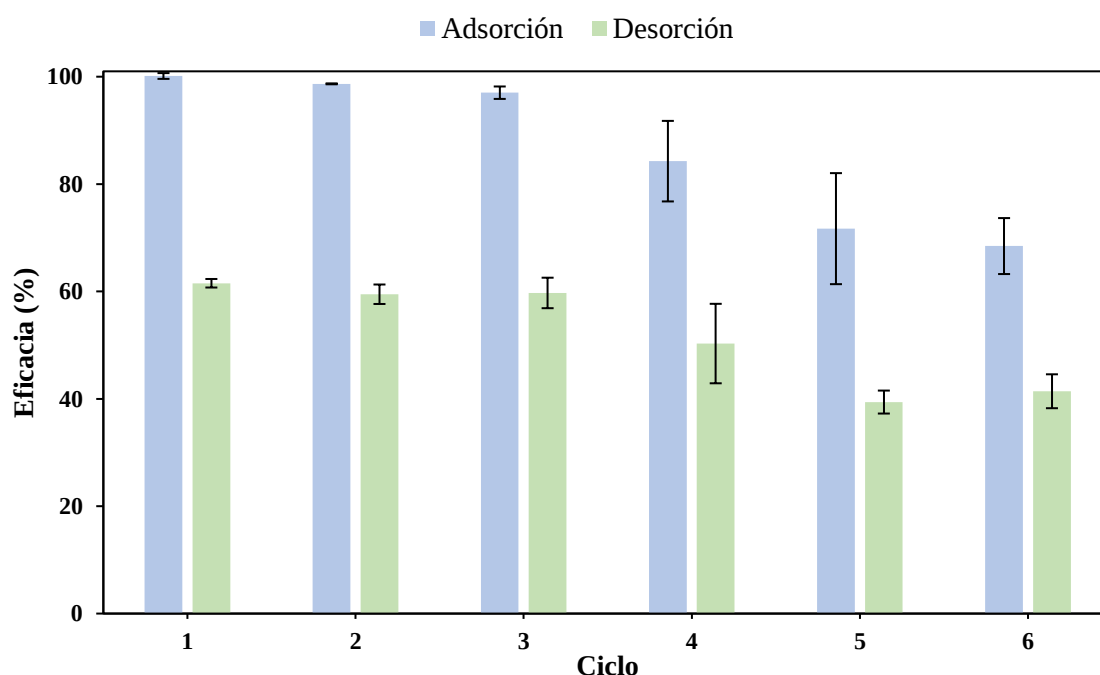


Figura 34. Ciclos de adsorción-desorción para el azul de metileno. Condiciones adsorción: concentración de tinta: 700 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta 100 mg/L y temperatura 25°C.

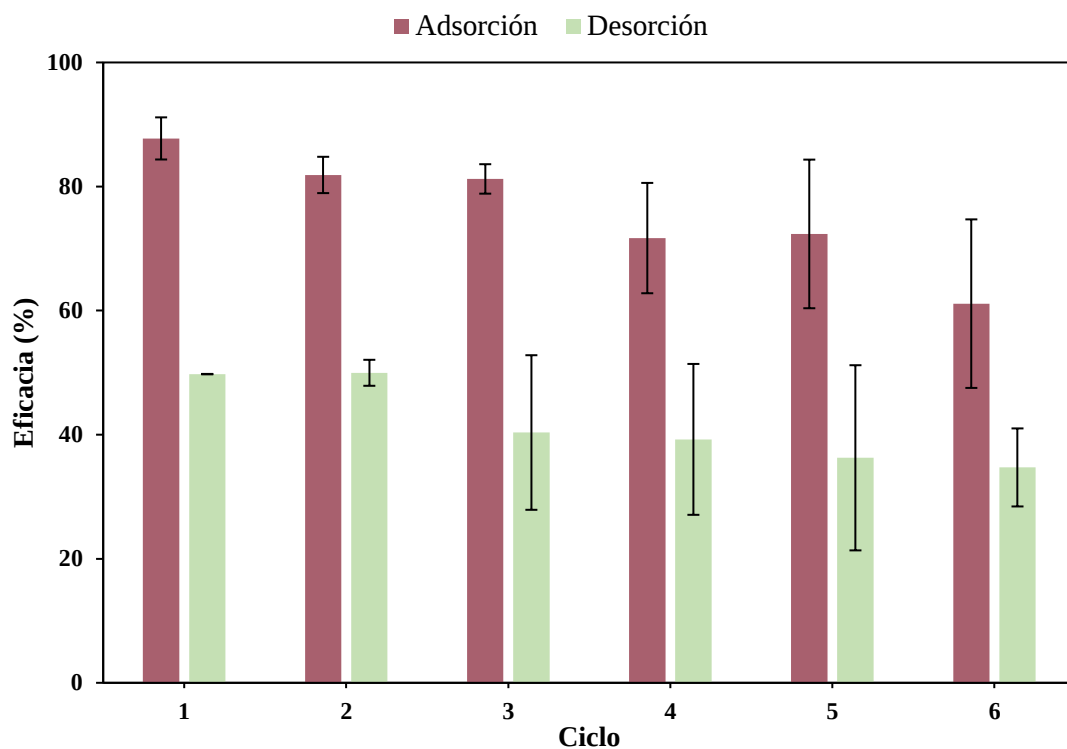


Figura 35. Ciclos de adsorción-desorción para la safranina. Condiciones adsorción: concentración de tinta: 1000 mg/L, pH 11, concentración de tinta 100 mg/L y temperatura: 25°C.

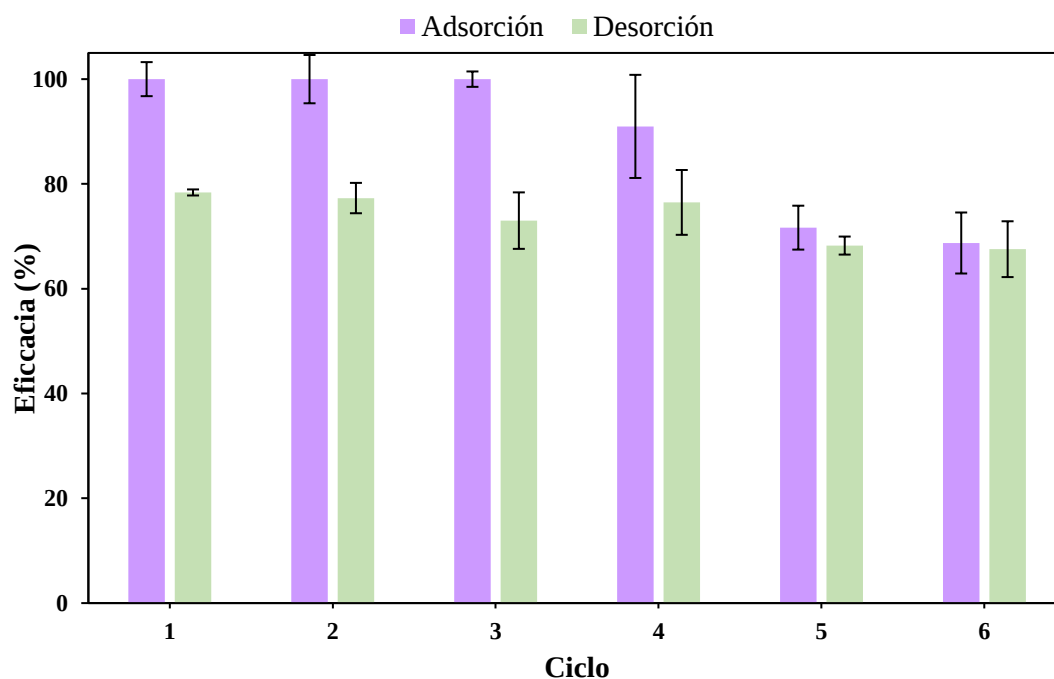


Figura 36. Ciclos de adsorción-desorción para la mezcla de tintas. Condiciones adsorción: concentración de tinta: 1000 mg/L, pH 11.5, concentración de tinta 100 mg/L y temperatura: 25°C.

Los resultados demuestran que el adsorbente puede ser utilizado durante tres ciclos sin perder eficacia en el proceso de adsorción, a partir del tercer ciclo comienza

a disminuir la capacidad de regeneración del sólido y, en consecuencia, la eficacia de adsorción.

6. CONCLUSIONES

Este trabajo persigue una gestión sostenible del lodo secundario por medio de un tratamiento de oxidación húmeda gracias al cual se obtienen dos fases: i) fase líquida rica en biomoléculas y ii) fracción sólida no solubilizada. Centrando el estudio en la revalorización de la fracción sólida como adsorbente de tintas. Las conclusiones obtenidas se presentan a continuación:

- El tratamiento de oxidación húmeda, llevado a cabo a 160 °C y 60 bar durante 90 min, permitió obtener una fracción sólida con un contenido moderado de carbono (43.48 ± 0.01 %), que también presentaba óxido de silicio, fosfato de aluminio, y magnesioferrita en su composición. Además, se consiguió solubilizar adecuadamente las biomoléculas de interés (proteínas, carbohidratos y ácidos húmicos) presentes en el lodo.
- La fracción sólida oxidada resultó ser un material de tipo mesoporoso con diámetros medios de poro inferiores a 25 nm.
- Los resultados cinéticos llevados a cabo demostraron que la adsorción de las tintas empleando la fracción sólida oxidada se ajustó correctamente a una cinética de pseudo-segundo orden.
- Los estudios de equilibrio para la adsorción de tintas demostraron el buen ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir, implicando un proceso de adsorción en monocapa.
- Los análisis termodinámicos indicaron que las adsorciones de tintas son procesos espontáneos y exotérmicos, viéndose así favorecidos por el empleo de bajas temperaturas. Además, la entalpía presentó, en general, valores bajos lo que cual se asocia a procesos de fisisorción, donde las fuerzas de Van der Waals son dominantes.
- Los estudios de regeneración del adsorbente mostraron la idoneidad del HCl 0.1M como agente desorbente.
- Los resultados obtenidos en los ciclos de adsorción-desorción demostraron la posibilidad de regenerar el adsorbente durante al menos 5 ciclos con eficacias superiores al 70%.

Por tanto, el estudio llevado a cabo demuestra la posibilidad de revalorización del lodo oxidado con dos finalidades, la recuperación de biomoléculas; y la reutilización del residuo carbonoso como material adsorbente al obtenerse eficacias similares a las descritas con otros adsorbentes de base carbonosa. Además, las condiciones de operación suaves, la sencillez y la adaptabilidad del proceso hace interesante su acoplamiento a plantas de tratamiento de aguas residuales.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, N., Tang, Y. Q., Iwamura, M., Morimura, S., & Kida, K. (2013). Pretreatment followed by anaerobic digestion of secondary sludge for reduction of sewage sludge volume. *Water Science and Technology*, 67(11), 2527–2533. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.154>
- Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021). Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1184(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1184/1/012004>
- Alsawy, T., Rashad, E., El-Qelish, M., & Mohammed, R. H. (2022). A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. In *npj Clean Water* (Vol. 5, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00172-3>
- Alshehri, A. A., & Malik, M. A. (2019). Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(17), 16156–16173. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01985-8>
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., & Revel, J.-C. (2004). *Elemental analysis, FTIR and 13C-NMR of humic acids from sewage sludge composting*. 24(1), 13–18. <https://doi.org/10.1051/agro:2003054i>
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 34, Issue 6, pp. 755–781). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Barquilha, C. E. R., & Braga, M. C. B. (2021). Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. In *Bioresource Technology Reports* (Vol. 15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>
- Bruker. (n.d.). *Guide to Infrared Spectroscopy*.
- CAI, J., CUI, L., WANG, Y., & LIU, C. (2009a). Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 534–538. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62304-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62304-9)
- CAI, J., CUI, L., WANG, Y., & LIU, C. (2009b). Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 534–538. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62304-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62304-9)

- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Ferrer, I. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 183, Issues 1–3, pp. 1–15). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). *Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre*. 26(02), 56–68. <http://www.lamjol.info/index.php/NEXO>
- Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco.” (n.d.). *ANÁLISIS DE SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO*.
- Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. el kacem, & Bouhfid, R. (2021). Functional CoFe₂O₄-modified biochar derived from banana pseudostem as an efficient adsorbent for the removal of amoxicillin from water. *Separation and Purification Technology*, 266. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118592>
- Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., Qaiss, A. el kacem, & Bouhfid, R. (2023). Microwave-assisted synthesis of MIL–53(Fe)/biochar composite from date palm for ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics removal. *Separation and Purification Technology*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122850>
- Choudhary, M., Kumar, R., & Neogi, S. (2020). Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu⁺² and Ni⁺² from water. *Journal of Hazardous Materials*, 392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122441>
- Ciešlik, B. M., Namieśnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 90, pp. 1–15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.031>
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., & Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. In *Chemosphere* (Vol. 223, pp. 12–27). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>
- De Oliveira Silva, J., Filho, G. R., Da Silva Meireles, C., Ribeiro, S. D., Vieira, J. G., Da Silva, C. V., & Cerqueira, D. A. (2012). Thermal analysis and FTIR studies of

- sewage sludge produced in treatment plants. the case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. *Thermochimica Acta*, 528, 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.010>
- Devi, P., & Saroha, A. K. (2014). Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology*, 162, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.093>
 - Devi, P., & Saroha, A. K. (2017). Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 578, pp. 16–33). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>
 - Dhote, J., Ingole, S., & Chavhan, A. (2012). Review on wastewater treatment technologies. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 1. www.ijert.org
 - Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. In *Membranes* (Vol. 10, Issue 5). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
 - Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., Wang, Z., & Li, X. (2016). Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.107>
 - Fan, X., & Zhang, X. (2008a). Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black. *Materials Letters*, 62(10–11), 1704–1706. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.085>
 - Fan, X., & Zhang, X. (2008b). Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black. *Materials Letters*, 62(10–11), 1704–1706. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.085>
 - Figueroa, D., Moreno, A., Hormaza, A., Sc, M., & Asociado, P. (n.d.). *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz* (Vol. 14, Issue 26).
 - Frank S. Parker. (1971). *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*.
 - Gamboa, C., & Olea, A. F. (2006). Association of cationic surfactants to humic acid: Effect on the surface activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1–3), 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.026>

- García, M., Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017). Protein recovery from solubilized sludge by hydrothermal treatments. *Waste Management*, 67, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.051>
- Geethakarthis, A., & Phanikumar, B. R. (2012). Characterization of tannery sludge activated carbon and its utilization in the removal of azo reactive dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(3), 656–665. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0608-z>
- Gobi, K., Mashitah, M. D., & Vadivelu, V. M. (2011). Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1246–1252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.036>
- Gorzin, F., & Ghoreyshi, A. A. (2013). Synthesis of a new low-cost activated carbon from activated sludge for the removal of Cr (VI) from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(8), 1594–1602. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0079-7>
- Grube, M., Lin, J. G., Lee, P. H., & Kokorevicha, S. (2006). Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 130(3–4), 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.02.005>
- Gutierrez-Segura, E., Colin-Cruz, A., Fall, C., Solache-Rios, M., & Balderas-Hernández, P. (2009). Comparison of Cd-Pb adsorption on commercial activated carbon and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge in column system. *Environmental Technology*, 30(5), 455–461. <https://doi.org/10.1080/09593330902767834>
- Hormaza, A., & Suárez García, E. (2009). Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas comparative study of biosorption process of two structurally different dyes on poultry wastes. In *Rev Soc Quím Perú* (Vol. 75, Issue 3).
- Ibrahim, S. M., Al-Hossainy, A. F., Saha, B., & El-Aal, M. A. (2022). Removal of bromothymol blue dye by the oxidation method using KMnO₄: Accelerating the oxidation reaction by Ru (III) catalyst. *Journal of Molecular Structure*, 1268. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133679>
- Kalyani, P., & Anitha, A. (2013). Refuse derived energy - tea derived boric acid activated carbon as an electrode material for electrochemical capacitors. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 31(3), 165–174. <https://doi.org/10.4152/pea.201303165>

- Keluo, C., Zhang, T., Xiaohui, C., & Liang, X. (2018). *Model construction of micropores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China* (Vol. 45, Issue 3).
- Khan, M. A., Kim, S. wook, Rao, R. A. K., Abou-Shanab, R. A. I., Bhatnagar, A., Song, H., & Jeon, B. H. (2010). Adsorption studies of Dichloromethane on some commercially available GACs: Effect of kinetics, thermodynamics and competitive ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 963–972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.032>
- Khanal, S. K., Grewell, D., Sung, S., & Van Leeuwen, J. (2007). Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 37, Issue 4, pp. 277–313). <https://doi.org/10.1080/10643380600860249>
- LABOLAN. (n.d.). *Incubador refrigerado con agitación orbital ECOLAN-70R*.
- Lárez Velásquez, C., Quiñonez, V., Suárez, D., & Santos, I. (n.d.). *Preparación de un adsorbente basado en la ectodermis de los cladodios de tuna (Opuntia ficus) para la remoción del colorante Safranina*.
- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., & Zhou, Y. (2020). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121040>
- Lucia Pinzón-Bedoya, M., Estella, L., & Villamizar, V. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja kinetic modeling biosorption of cr(iii) using orange shell. *Año*, 76, 95–106.
- Magaly, J., Piedra, B., Andrés, P., Durán, A., María, I., Peñafiel, E., & Mgt, T. (n.d.). *“Estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz de los fármacos sulfametoxazol, diclofenaco y ciprofloxacina.”*
- Matthaiou, V., Oulego, P., Frontistis, Z., Collado, S., Hela, D., Konstantinou, I. K., Diaz, M., & Mantzavinos, D. (2019). Valorization of steel slag towards a Fenton-like catalyst for the degradation of paraben by activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 360, 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.198>
- Méndez, A., Gascó, G., Freitas, M. M. A., Siebielec, G., Stuczynski, T., & Figueiredo, J. L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, 108(1–2), 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.01.015>

- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., & Das, S. K. (2009a). Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge) - an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions - kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.103>
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., & Das, S. K. (2009b). Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge) - an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions - kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.103>
- Ojeda, M. L., Esparza, J. M., Campero, A., Cordero, S., Kornhauser, I., & Rojas, F. (2003). On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N₂ sorption on SBA-15 substrata. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9), 1859–1866. <https://doi.org/10.1039/b300821e>
- Oke, N., & Mohan, S. (2022). Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126864>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. In *Results in Engineering* (Vol. 16). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Pavithra, K. G., P., S. K., Jaikumar, V., & P., S. R. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 75, pp. 1–19). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015). Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 45, Issue 6, pp. 669–702). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876527>
- Rezai, B., & Allahkarami, E. (2021). *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*. (R. R. , R. G. , and D. M. H. Karri, Ed.). Elsevier.
- Romero, L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2023). Advanced thermal hydrolysis for biopolymer production from waste activated sludge: Kinetics and fingerprints. *Journal of Environmental Management*, 342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118243>
- Rozada, F., Otero, M., Parra, J. B., Morán, A., & García, A. I. (2005). Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chemical Engineering Journal*, 114(1–3), 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.08.019>

- Sahu, M. K., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2016). Correction: Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: Process modelling, analysis and optimization using statistical design (RSC Adv. (2015) 5 (42294-42304)). In *RSC Advances* (Vol. 6, Issue 39, p. 32721). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ra90033j>
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., & Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educacion Quimica*, 26(4), 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.03.002>
- Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (UMA). (n.d.). *Microscopía Electrónica de Barrido*.
- Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. (n.d.). *Microscopía electrónica*.
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Sm Idt, E., Lechner, P., Schw Anninger, M., Haberhauer, G., & Gerzabek, M. H. (2002). Characterization of Waste Organic Matter by FT-IR Spectroscopy: Application in Waste Science. In *APPLIED SPECTROSCOPY* (Vol. 56, Issue 9).
- Suárez-Iglesias, O., Urrea, J. L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2017). Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review. In *Science of the Total Environment* (Vols. 584–585, pp. 921–934). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>
- Trujillo-Reyes, J., Sánchez-Mendieta, V., Colín-Cruz, A., & Morales-Luckie, R. A. (2010). Removal of indigo blue in aqueous solution using Fe/Cu nanoparticles and C/Fe-Cu nanoalloy composites. *Water, Air, and Soil Pollution*, 207(1–4), 307–317. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0138-1>
- Universidad de Alicante. (2021). *Análisis elemental*. Servicios Técnicos de Investigación.
- Universidad de Portland. (n.d.). *X-ray Diffraction (XRD)*.
- VERTEX. (n.d.). *Elementar GmbH: Análisis Elemental. Dpto. de Laboratorio. VERTEX Technics*.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. In *Chemosphere* (Vol. 258). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, L. F., Wang, L. L., Li, W. W., He, D. Q., Jiang, H., Ye, X. D., Yuan, H. P., Zhu, N. W., & Yu, H. Q. (2014). Surfactant-mediated settleability and dewaterability of

- activated sludge. *Chemical Engineering Science*, 116, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.05.014>
- Wu, Z., Chen, X., Yuan, B., & Fu, M. L. (2020). A facile foaming-polymerization strategy to prepare 3D MnO₂ modified biochar-based porous hydrogels for efficient removal of Cd(II) and Pb(II). *Chemosphere*, 239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124745>
 - Xi, X., & Guo, X. (2013). Preparation of bio-charcoal from sewage sludge and its performance on removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 183, 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.020>
 - Xiao, K., & Zhou, Y. (2020). Protein recovery from sludge: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 249). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119373>
 - Xu, G., Yang, X., & Spinoso, L. (2015). Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 151, pp. 221–232). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>
 - Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., & Luo, S. (2010). Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 22(5), 675–680. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60162-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60162-5)
 - Yao, C., & Chen, T. (2019). An improved regression method for kinetics of adsorption from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100840>
 - Zheng, X., Ruan, Q., Jiang, Q., Wang, K., Wang, Q., Tang, Y., Huang, H., & Zhong, C. (2018). Integrated adsorption and catalytic degradation of safranin T by a porous covalent triazine-based framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.113>

8. APÉNDICE

8.1. LISTA DE SÍMBOLOS

SST	Sólidos totales en suspensión
SSV	Sólidos volátiles en suspensión
TH	Hidrólisis térmica
WO	Oxidación húmeda
LS	Lodo sin tratar
FSO	Fracción sólida del lodo oxidado
MB	Azul de metileno
SF	Safranina
q_t	Capacidad de adsorción (mg/g)
q_t	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
q_e	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
$q_{máx}$	Capacidad máxima de adsorción en el equilibrio (mg/g)
C_o	Concentración inicial de la solución (mg/L)
C_t	Concentración de la solución en un instante t (mg/L)
C_e	Concentración la solución en el equilibrio (mg/L)
t	Tiempo
V	Volumen solución
W	Peso adsorbente (mg)
k_1	Constante cinética de pseudo primer orden (s^{-1})
k_2	Constante cinética de segundo orden (g/mg min)
α	Velocidad inicial de adsorción (mg/g min)
β	Coeficiente de desorción
k_d	Velocidad de difusión interparticular (g/ mg min ²)
C	Constante
K_L	Constante de afinidad adsorbato-adsorbente (L/mg)
KF	Capacidad de adsorción en Freundlich (mg g ⁻¹ (mgL ⁻¹) ^{-1/n})
n	Intensidad de adsorción
B	Constante Temkin
A	Máxima energía de unión (L/mg)
R	Constante de los gases ideales (J/mol K)
T	Temperatura (K)
ΔG°	Energía libre de Gibbs
K	Constante termodinámica
ΔS°	Incremento de entropía (J/mol K)

ΔH°	Incremento de entalpía (kJ/mol)
R_e	Eficacia de eliminación (%)
Std	Desviación estándar
Ref.	Referencia

8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.2.1. Resultados análisis BET

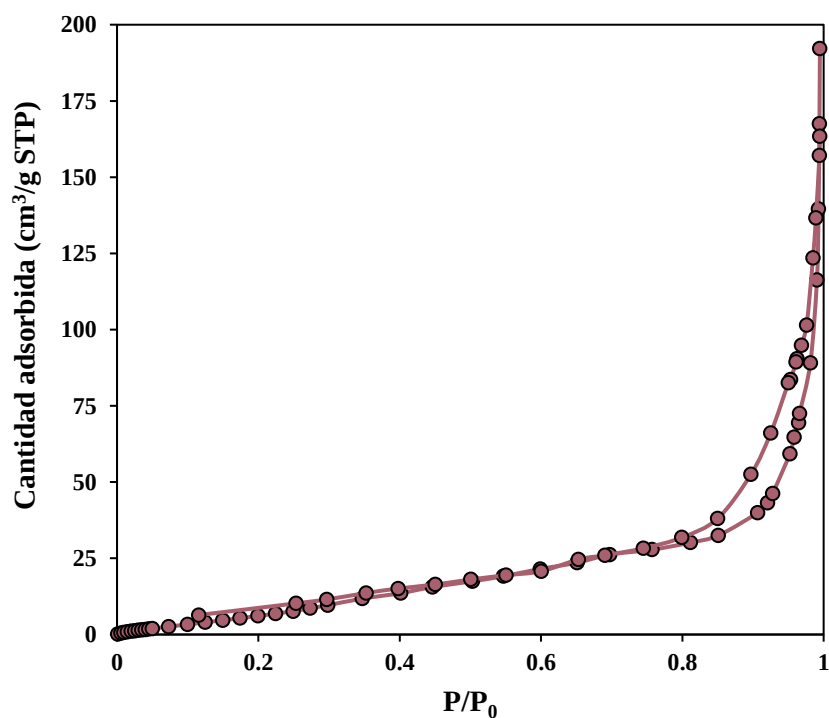


Figura 37. Isotherma adsorción- desorción de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de safranina (FSO usado + safranina).

Tabla XVII. Propiedades texturales de la fracción sólida oxidada tras la adsorción de safranina (FSO usado + SF).

Muestra	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	A partir de adsorción BJH	A partir de desorción BJH
			Diámetro medio de poro (nm) ^(a)	Diámetro medio de poro (nm) ^(a)
FSO + SF	46.4	0.267	16.69	19.63

^(a) Modelo Barrett–Joyner–Halenda

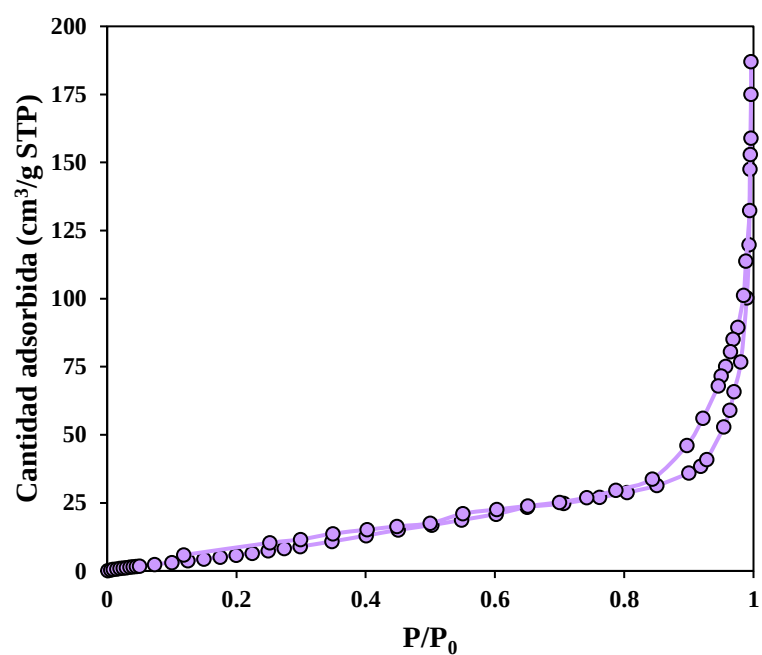


Figura 38. Isotherma adsorción- desorción de la fracción sólida oxida tras la adsorción de la mezcla de tintas (FSO usado + Mezcla).

Tabla XVIII. Propiedades texturales de la fracción solida oxida tras la adsorción de la mezcla de tintas (FSO usado + mezcla).

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	A partir de adsorción BJH	A partir de desorción BJH
			Diámetro medio de poro (nm) ^(a)	Diámetro medio de poro (nm) ^(a)
FSO+ Mezcla	44.7	0.205	14.09	18.3

^(a) Modelo Barrett–Joyner–Halenda

8.2.2. Análisis elemental por zonas mediante EDX

Tabla XIX. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) para el lodo sin tratar (LS).

Espectro	C	O	N	Fe	P	Ca	S	Si	Mg	Al	Total
1	52.61	34.07	8.39	0.98	1.28	0.74	0.48	0.59	0.10	0.53	100.00
2	53.85	31.07	9.56	1.37	1.78	0.93	0.52	0.24	0.15	0.37	100.00
3	55.48	31.90	9.52	0.43	0.65	0.40	0.53	0.43	0.13	0.40	100.00
4	54.92	32.10	7.57	1.33	1.37	0.95	0.57	0.47	0.14	0.35	100.00
5	50.20	35.65	10.26	1.14	1.03	0.52	0.34	0.33	0.10	0.26	100.00
6	51.54	31.98	12.98	0.78	0.80	0.54	0.51	0.35	0.05	0.31	100.00
7	55.50	33.10	7.26	0.95	0.90	0.66	0.37	0.53	0.11	0.34	100.00
Media	53.44	32.84	9.36		1.12	0.68	0.47	0.42	0.11	0.37	100.00
Std.	2.07	1.57	1.94		0.39	0.21	0.09	0.12	0.03	0.09	
Max.	55.50	35.65	12.98		1.78	0.95	0.57	0.59	0.15	0.53	
Min.	50.20	31.07	7.26		0.65	0.40	0.34	0.24	0.05	0.26	

Tabla XX. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) para la fracción sólida del lodo oxidado (FSO).

Espectro	C	O	N	Fe	P	Ca	S	Si	Mg	Al	Total
1	55.76	26.54	14.65	0.45	1.07	0.52	0.19	0.30	0.12	0.36	100.00
2	51.44	29.07	17.31	0.23	0.54	0.27	0.21	0.50	0.09	0.32	100.00
3	35.48	47.65	6.29	4.91	4.35	0.90	0.02	0.10	0.15	0.13	100.00
4	55.43	29.53	12.34	0.34	0.79	0.41	0.16	0.41	0.12	0.44	100.00
5	53.08	29.60	15.64	0.20	0.46	0.24	0.09	0.37	0.07	0.23	100.00
6	57.21	25.36	12.62	0.90	1.32	0.69	0.24	0.70	0.15	0.77	100.00
7	52.15	28.40	17.70	0.28	0.54	0.26	0.10	0.22	0.07	0.24	100.00
8	55.76	28.72	11.70	0.39	0.91	0.43	0.19	1.42	0.12	0.34	
9	56.43	26.90	13.14	0.51	1.11	0.54	0.24	0.55	0.09	0.49	
Media	52.53	30.20	13.49	0.91	1.23	0.47	0.16	0.51	0.11	0.37	100.00
Std.	6.70	6.71	3.46	1.51	1.20	0.22	0.08	0.38	0.03	0.18	
Max.	57.21	47.65	17.70	4.91	4.35	0.90	0.24	1.42	0.15	0.77	
Min.	35.48	25.36	6.29	0.20	0.46	0.24	0.02	0.10	0.07	0.13	

Tabla XXI. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de azul de metileno (FSO + MB).

Espectro	C	O	N	Fe	P	Ca	S	Si	Al	Mg	Total
1	46.33	29.2	15.33	2.37	2.18	1.31	0.9	1.29	0.98	0.1	100
2	56.09	30.9	-	2.67	2.79	1.75	1.17	2.52	1.93	0.2	100
3	44.64	33.7	10.99	2.13	2.19	1.37	0.66	2.75	1.39	0.17	100
4	41.23	29.34	13.09	4.32	4.09	4.03	0.95	2.06	0.78	0.12	100
5	52.21	36.42	-	2.07	1.92	1.33	0.84	3.44	1.61	0.16	100
6	44.88	29.93	13.23	3.62	2.39	1.82	0.73	2.38	0.95	0.08	100
7	46.35	30.17	13.35	2.55	2.28	1.56	0.87	1.73	1.02	0.11	100
8	48.08	30.33	14.69	1.59	1.73	1.06	0.9	0.78	0.69	0.15	100
9	46.94	27.67	13.21	2.89	2.79	2.05	1.28	1.8	1.21	0.17	100
Media	47.42	30.85	13.41	2.69	2.48	1.81	0.92	2.08	1.17	0.14	
Std.	4.38	2.64	1.38	0.84	0.70	0.89	0.20	0.80	0.40	0.04	
Max.	56.09	36.42	15.33	4.32	4.09	4.03	1.28	3.44	1.93	0.2	
Min.	41.23	27.67	10.99	1.59	1.73	1.06	0.66	0.78	0.69	0.08	

Tabla XXII. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de safranina (FSO + SF).

Espectro	C	O	N	Fe	P	Ca	S	Si	Al	Mg	Total
1	45.18	32.43	13.97	1.61	1.43	1.23	0.35	2.95	0.71	0.13	100.00
2	46.16	32.00	14.38	2.10	1.78	1.34	0.41	1.03	0.68	0.13	100.00
3	44.42	29.35	14.45	3.88	2.54	1.91	0.51	1.64	1.14	0.15	100.00
4	48.17	29.79	13.66	2.26	2.15	1.28	0.41	1.18	0.97	0.14	100.00
5	45.29	33.16	14.48	1.91	1.90	1.18	0.33	0.85	0.76	0.14	100.00
Media	45.84	31.35	14.19	2.35	1.96	1.39	0.40	1.53	0.85	0.14	100.00
Std.	1.44	1.68	0.36	0.89	0.41	0.30	0.07	0.85	0.20	0.01	
Max.	48.17	33.16	14.48	3.88	2.54	1.91	0.51	2.95	1.14	0.15	
Min.	44.42	29.35	13.66	1.61	1.43	1.18	0.33	0.85	0.68	0.13	

Tabla V. Análisis elemental por zonas obtenido mediante EDX (% masa) tras la adsorción de la mezcla (FSO +mezcla).

Espectro	C	O	N	Fe	Ca	S	Si	Al	Mg	Total
1	47.71	31.07	13.43	2.15	1.20	0.63	0.80	0.71	0.08	100.00
2	43.62	34.88	13.20	1.84	0.85	0.40	1.90	1.06	0.87	100.00
3	46.28	30.82	13.96	2.39	1.59	0.67	0.97	0.83	0.14	100.00
4	44.94	28.79	15.86	2.97	1.73	0.77	1.39	0.92	0.13	100.00
5	46.98	30.19	14.26	2.26	1.14	1.24	1.08	0.88	0.13	100.00
6	47.46	31.14	15.14	1.64	0.92	0.52	0.79	0.71	0.11	100.00
7	47.50	30.88	15.48	1.38	0.95	0.55	0.83	0.70	0.16	100.00
8	44.96	32.75	14.63	1.93	1.30	0.55	1.08	0.91	0.11	100.00
Media	46.18	31.32	14.49	2.07	1.21	0.67	1.11	0.84	0.22	100.00
Std	1.51	1.81	0.96	0.49	0.32	0.26	0.38	0.13	0.26	
Max.	47.71	34.88	15.86	2.97	1.73	1.24	1.90	1.06	0.87	
Min.	43.62	28.79	13.20	1.38	0.85	0.40	0.79	0.70	0.08	

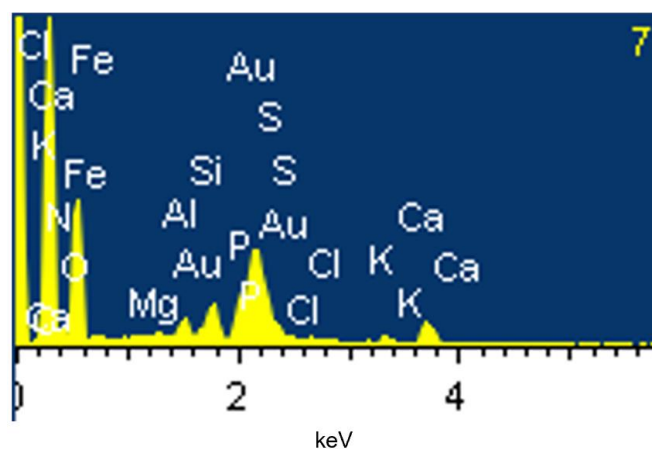


Figura 39. Espectro del análisis de composición EDX de lodo sin tratar (LS) para la zona 7.