



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

## MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

# **Valorización de lodos de depuradora mediante la producción de biochar para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes alimentarios**

*Por*

Lucía Abello Villanueva

*Tutora*

Paula Oulego Blanco

**Oviedo, julio 2025**

*En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora, Paula Oulego, por brindarme su confianza y apoyo para llevar a cabo este trabajo, pero especialmente por creer en mí desde mi primer contacto con la investigación. Siento una profunda admiración por tu entrega y dedicación hacia la enseñanza. Eres un ejemplo, para mí y todo el que te rodea, de lo que uno desea llegar a ser.*

*Agradecer también a todos los miembros del grupo de Tecnología de Bioprocesos y Reactores de la Universidad de Oviedo, y en especial a Luis Romero, por brindarme sus conocimientos y aconsejarme desde el primer momento.*

*El más especial de los agradecimientos, para mis padres y hermanos. Gracias por todo lo que soy y lo que no soy. No existen palabras que describan el apoyo y amor que me habéis dado. Este, y todos mis logros, son un reflejo de vosotros en mí.*

*Gracias a todos los que habéis formado parte de este camino, amigos, familia, compañeros, profesores.*

## RESUMEN

Las aguas residuales procedentes de la industria alimentaria contienen compuestos potencialmente peligrosos que pueden generar un impacto significativo en el medio ambiente y en la salud pública, por lo que resulta fundamental la búsqueda de tratamientos sostenibles. En este sentido, el presente trabajo evalúa el potencial del biochar, obtenido tras la activación con cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) de la fracción sólida generada en la hidrólisis térmica de lodos de depuradora, como bioadsorbente para la eliminación de los colorantes aniónicos azul brillante (BB) y tartrazina (TZ).

La hidrólisis de los lodos se llevó a cabo a  $150^\circ\text{C}$  durante una hora, y la fracción sólida resultante fue activada posteriormente a  $600^\circ\text{C}$  con un 50 % p/p de  $\text{FeCl}_3$ . Se realizó una caracterización completa de la fracción sólida y del biochar antes y después de su uso, incluyendo análisis de composición, estructura, textura y morfología. El material activado presentó un contenido en carbono del 29%, un área superficial BET de  $355.3 \text{ m}^2/\text{g}$  y una estructura mesoporosa con un diámetro medio de poro de 8.8 nm.

La capacidad de adsorción del biochar se evaluó para los colorantes BB y TZ tanto de forma individual como en la mezcla. Las condiciones óptimas de adsorción, determinadas a  $25^\circ\text{C}$  en una disolución de 100 mg/L de adsorbato, fueron una concentración de adsorbente de 750 mg/L y un pH inicial de 2.

Una vez optimizadas las condiciones de operación, se realizaron estudios cinéticos, de equilibrio y termodinámicos. La cinética de adsorción a  $25^\circ\text{C}$  se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, mientras que los datos de equilibrio mostraron una buena correlación con el modelo de Langmuir, lo que indica una adsorción en monocapa. El estudio termodinámico reveló que el proceso es endotérmico y espontáneo, siendo más eficiente a  $45^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, se alcanzaron capacidades máximas de adsorción de 81.8 mg/g para BB y 125.7 mg/g para TZ.

Adicionalmente, se evaluó la eficacia del bioadsorbente en un medio real, mediante la eliminación del colorante BB presente en una bebida energética (*Powerade*), observándose una elevada eficiencia de eliminación.

Finalmente, el bioadsorbente fue sometido a ciclos de regeneración mediante desorción con NaOH 0.1 M, manteniendo una eficiencia de eliminación próxima al 30 % durante los dos primeros ciclos.

## EXECUTIVE SUMMARY

Wastewater from the food industry contains potentially hazardous compounds that can have a significant impact on both the environment and public health, making the development of sustainable treatment strategies essential. In this context, the present study evaluates the potential of biochar obtained by activation with ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) of the solid fraction generated through thermal hydrolysis of sewage sludge, as a bioadsorbent for the removal of the anionic dyes brilliant blue (BB) and tartrazine (TZ).

Thermal hydrolysis of the sludge was carried out at 150 °C for one hour, and the resulting solid fraction was subsequently activated at 600 °C using 50 wt%  $\text{FeCl}_3$ . A comprehensive characterisation of both the solid fraction and the biochar, before and after use, was conducted, including compositional, structural, textural, and morphological analyses. The activated material exhibited a carbon content of 29%, a BET surface area of 355.3 m<sup>2</sup>/g, and a mesoporous structure with an average pore diameter of 8.8 nm.

The adsorption capacity of the biochar was evaluated for BB and TZ, both individually and in mixture. The optimal adsorption conditions, determined at 25 °C with an adsorbate concentration of 100 mg/L, were found to be a biochar dose of 750 mg/L and an initial pH of 2.

Once the operating conditions were optimised, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies were conducted. The adsorption kinetics at 25 °C followed a pseudo-second-order model, while the equilibrium data correlated well with the Langmuir model, indicating monolayer adsorption. The thermodynamic analysis revealed that the process was endothermic and spontaneous, with higher efficiency at 45 °C. At this temperature, maximum adsorption capacities of 81.8 mg/g for BB and 125.7 mg/g for TZ were achieved.

Additionally, the performance of the bioadsorbent was tested in a real aqueous matrix by evaluating the removal of BB from a commercial energy drink (Powerade), showing high removal efficiency.

Finally, the bioadsorbent was subjected to regeneration cycles using 0.1 M NaOH as the desorbing agent, maintaining a removal efficiency of approximately 30% over the first two cycles.

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETO</b>	<b>13</b>
<b>3.</b>	<b>CONSIDERACIONES BÁSICAS</b>	<b>16</b>
<b>3.1.</b>	<b>CARACTERÍSTICAS Y DEFINICIÓN DEL LODO</b>	<b>17</b>
<b>3.2.</b>	<b>GESTIÓN DE LODOS DE DEPURADORA</b>	<b>18</b>
<b>3.3.</b>	<b>EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA</b>	<b>20</b>
<b>3.4.</b>	<b>MECANISMO DE ADSORCIÓN</b>	<b>21</b>
<b>3.5.</b>	<b>REGENERACIÓN</b>	<b>24</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>26</b>
<b>4.1.</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS DE DEPURADORA</b>	<b>27</b>
<b>4.2.</b>	<b>TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE LOS LODOS DE DEPURADORA</b>	<b>27</b>
<b>4.3.</b>	<b>ACTIVACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>4.4.</b>	<b>CONTAMINANTES</b>	<b>29</b>
	4.4.1. Azul brillante (BB)	30
	4.4.2. Tartrazina (TZ)	31
	4.4.3. Mezcla de BB y TZ	31
<b>4.4.</b>	<b>EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN</b>	<b>32</b>
<b>4.5.</b>	<b>REGENERACIÓN DEL BIOSORBENTE</b>	<b>35</b>
<b>4.6.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>36</b>
	4.6.1. Análisis elemental	36
	4.6.2. Difracción de rayos X (XRD)	36
	4.6.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	37
	4.6.4. Adsorción-desorción con N <sub>2</sub>	38
	4.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
	4.6.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	40
	4.6.7. Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente	41
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>42</b>

<b>5.1. CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE Y DEL LODO DE PARTIDA</b>	<b>43</b>
5.1.1. Análisis elemental	43
5.1.2. Difracción de rayos X (XRD)	44
5.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
5.1.4. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> (BET)	48
5.1.5. Microscopio electrónica de barrido (SEM)	51
5.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
<b>5.2. ESTUDIO DE ADSORCIÓN</b>	<b>56</b>
<b>5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ADSORCIÓN</b>	<b>57</b>
5.3.1. Efecto del pH inicial	57
5.3.2. Efecto de la concentración de adsorbente	61
<b>5.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN</b>	<b>64</b>
<b>5.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN</b>	<b>68</b>
<b>5.6. ANÁLISIS TERMODINÁMICO</b>	<b>74</b>
<b>5.7. COMPARACIÓN CON OTROS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN</b>	<b>75</b>
<b>5.8. EXPERIMENTOS DE REGENERACIÓN</b>	<b>77</b>
5.8.1. Selección del agente desorbente	77
5.7.2. Ciclos de adsorción-desorción	78
<b>5.9. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DEL BIOCHAR</b>	<b>80</b>
<b>5.10. ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN UNA MUESTRA REAL</b>	<b>81</b>
<b>6. CONCLUSIÓN</b>	<b>83</b>
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>86</b>
<b>8. APÉNDICE</b>	<b>99</b>
8.1. LISTA DE SÍMBOLOS	100
8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema del objetivo principal.	14
Fig. 2. Distribución de los destinos del lodo en la UE en 2021 (EurEau, 2021).	18
Fig. 3. Esquema del proceso de adsorción.	22
Fig. 4. Esquema del equipo experimental utilizado para la hidrólisis térmica.	28
Fig. 5. Estructura química del BB (EFSA, 2010).	30
Fig. 6. Estructura química de la TZ (EFSA, 2009).	31
Fig. 7. Esquema del proceso de adsorción en discontinuo.	33
Fig. 8. Esquema de la determinación de la concentración de colorante en función del tiempo mediante espectrofotometría.	34
Fig. 9. Barrido espectral entre 300 y 1000 nm.	35
Fig. 10. Espectrómetro Varian 620-IR utilizado.	37
Fig. 11. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC (Sing, 1985).	38
Fig. 12. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV empleado en los análisis.	40
Fig. 13. Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000-EXII utilizado en los análisis.	40
Fig. 14. Difractograma de la fracción sólida del lodo hidrolizado (----) y del biochar (----).	45
Fig. 15. Espectros FTIR de la fracción sólida del lodo hidrolizado, y del biochar antes y después de ser usado para la adsorción de colorantes.	46
Fig. 16. Isotherma de adsorción-desorción con N <sub>2</sub> del lodo de depuradora y de la fracción sólida de lodo hidrolizado.	49
Fig. 17. Isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para el biochar sin usar y tras su uso para adsorber BB, TZ y la mezcla de ambos.	50
Fig. 18. Micrografías SEM de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar.	51
Fig. 19. Micrografías SEM del biochar tras la adsorción del BB, de la TZ y de la mezcla.	52
Fig. 20. Análisis EDX de las muestras, indicando las zonas seleccionadas para el espectro.	53
Fig. 21. Imágenes TEM de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar antes y después de la adsorción.	55
Fig. 22. Evolución de la concentración de colorante con el tiempo en una prueba preliminar de adsorción con biochar.	57

- Fig. 23. Valor del  $pH_{pzc}$  del biochar. 58
- Fig. 24. Porcentaje de eliminación del BB en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C. 59
- Fig. 25. Porcentaje de eliminación de TZ en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de colorante:100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C. 59
- Fig. 26. Porcentaje de eliminación de TZ y BB en la mezcla en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de BB: 50 mg/L, concentración de TZ: 50 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C. 60
- Fig. 27. Concentración de adsorbente óptima para el BB. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y temperatura: 25 °C. 62
- Fig. 28. Concentración de adsorbente óptima para la TZ. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y temperatura: 25 °C. 62
- Fig. 29. Concentración de adsorbente óptima para la mezcla. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y Temperatura: 25 °C. 63
- Fig. 30. Isotermas de adsorción y ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R, para la adsorción del BB. Condiciones de operación: temperatura: 25 °C, pH:2, concentración de adsorbente:750 mg/L, concentración de colorante: 25-125 mg/L. 72
- Fig. 31. Ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de BB a 25 °C (●), 35 °C (▲) y (45 °C (■) al modelo de Langmuir. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 25-125 mg/L. 73
- Fig. 32. Ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de TZ a 25 °C (●), 35 °C (▲) y (45 °C (■) al modelo de Langmuir. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 25-300 mg/L. 73
- Fig. 33. Eficiencia de eliminación para el BB y la TZ utilizando diferentes agentes desorbentes: NaOH, etanol, acetona y HCl. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L de adsorbente y concentración de colorante: 100 mg/L. 78
- Fig. 34. Ciclos de adsorción-desorción del BB. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 100 mg/L. 79

- Fig. 35. Ciclos de adsorción-desorción de la TZ. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 100 mg/L. 79
- Fig. 36. Eficiencia de eliminación de la mezcla de BB y TZ para los ciclos de adsorción-desorción. Condiciones de operación: pH:2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente 750 mg/L de, concentración de colorantes: 50 mg/L de BB y 50 mg/L de TZ. 80
- Fig. 37. Evolución de la concentración de BB en la bebida Powerade en función del tiempo. 82
- Fig. 38. Rectas de calibrado. A) Para la TZ, B) Para el BB, C) Para la TZ en la mezcla, D) Para el BB en la mezcla. 102
- Fig. 39. Curvas de ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de azul brillante. Concentración de BB: A) 25 mg/L, B) 37.5 mg/L, C) 50 mg/L, D) 62.5 mg/L, E) 75 mg/L, F) 87.5 mg/L, G) 100 mg/L, H) 125 mg/L. 103
- Fig. 40. Curvas de ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de TZ. Concentración de TZ: A) 25 mg/L, B) 50 mg/L, C) 75 mg/L, D) 100 mg/L, E) 125 mg/L, F) 150 mg/L, G) 200 mg/L, H) 300 mg/L. 104
- Fig. 41. Isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R, para la adsorción del BB y la TZ. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L, A) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 25 °C, B) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 35 °C, C) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 45 °C, D) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 25 °C, E) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 35 °C, F) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 45 °C. 105
- Fig. 42. Datos experimentales de la mezcla de BB y TZ. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L, A) 12.5 a 250 mg/L de BB a 25 °C, B) 12.5 a 250 mg/L de BB a 35 °C, C) 12.5 a 250 mg/L de BB a 45 °C, D) 12.5 a 250 mg/L de TZ a 25 °C, E) 12.5 a 250 mg/L de TZ a 35 °C, F) 12.5 a 250 mg/L TZ a 45 °C. 106

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Composición del lodo primario y secundario (Oropeza García et al., 2006).	17
Tabla II.	Características del lodo secundario de partida.	27
Tabla III.	Información del BB.	30
Tabla IV.	Información de la TZ.	31
Tabla V.	Resultados del análisis elemental.	43
Tabla VI.	Resultados del análisis de cenizas.	44
Tabla VII.	Resultados del análisis BET de las muestras de lodos de depuradora sin tratar, de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar antes y después de su uso.	48
Tabla VIII.	Análisis elemental medio obtenido por EDX (% en masa).	54
Tabla IX.	Parámetros cinéticos de adsorción del BB.	66
Tabla X.	Parámetros cinéticos de adsorción de la TZ.	67
Tabla XI.	Parámetros de equilibrio de la adsorción del BB y el TZ.	70
Tabla XII.	Capacidades máximas de adsorción en el equilibrio de BB y TZ en la mezcla.	70
Tabla XIII.	Parámetros termodinámicos para la adsorción individual del BB y de la TZ.	75
Tabla XIV.	Comparación de otros estudios de adsorción de BB y TZ con varios materiales.	76
Tabla XV.	Concentración de Fe en la fase líquida tras la adsorción a distintas temperaturas.	81

## **1. INTRODUCCIÓN**

El agua es un recurso esencial para la vida humana cuya escasez representa una amenaza creciente a nivel global. Entre los principales responsables del elevado consumo de agua se encuentran las actividades industriales, que requieren grandes volúmenes en sus procesos productivos y generan, como consecuencia, importantes cantidades de aguas residuales que deben ser tratadas adecuadamente para evitar impactos negativos sobre el medio ambiente (Rani *et al.*, 2024).

En particular, la industria de procesamiento de alimentos se caracteriza por el uso intensivo de colorantes, con un consumo anual estimado superior a las 700 mil toneladas (Moradi *et al.*, 2021). El vertido de estos compuestos representa un riesgo considerable tanto para la salud como para los ecosistemas acuáticos, debido a su naturaleza tóxica y no biodegradable (Bankole *et al.*, 2024). Como resultado, se produce una gran cantidad de aguas residuales contaminadas que requieren un tratamiento adecuado. Esta situación, unida al creciente volumen de residuos generados y al endurecimiento progresivo de las normativas ambientales (Gironi Delaqua *et al.*, 2022), ha impulsado la investigación de diversas técnicas de descontaminación. Entre las estrategias más estudiadas se encuentran la adsorción, el tratamiento electroquímico, la filtración por membranas, los procesos de oxidación, el tratamiento bioquímico, la coagulación y la floculación (Azam *et al.*, 2022). No obstante, la adsorción se considera actualmente una alternativa prometedora debido a su simplicidad operativa, mayor eficiencia y menor coste, especialmente cuando se emplean adsorbentes económicos (Fan *et al.*, 2016).

En este contexto, los lodos de depuradora se consideran una opción atractiva para la producción de adsorbentes de bajo coste, gracias a su elevado contenido en carbono (Hadi *et al.*, 2015), y a su disponibilidad en grandes cantidades como residuo generado en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Actualmente, las crecientes presiones ambientales y socioeconómicas han promovido el desarrollo de nuevas estrategias para el tratamiento y eliminación de lodos, ya que se estima que los costes asociados a su gestión representan hasta el 50% del gasto total de operación de la planta (Gao *et al.*, 2020).

En este sentido, la producción bioadsorbentes a partir de los lodos de depuradora representa una alternativa sostenible para la eliminación de contaminantes del agua, al ofrecer una doble ventaja: por un lado, permite valorizar un residuo convirtiéndolo en un material de valor añadido, y por otro, contribuye al tratamiento de aguas contaminadas mediante el empleo de un adsorbente eficaz y de bajo coste (Hadi *et al.*, 2015).

**2. OBJETO**

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de un biochar a partir de lodos secundarios de depuradora para su empleo como bioadsorbente en el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria contaminadas con colorantes, específicamente azul brillante y tartrazina (Figura 1).



Fig. 1. Esquema del objetivo principal.

Para alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar el biochar a partir de lodos secundarios de depuradora, mediante un proceso de activación adecuado para su uso como bioadsorbente.
- ✓ Realizar una caracterización completa del lodo antes del tratamiento y del biochar resultante a fin de determinar su composición, estructura, textura y morfología.
- ✓ Evaluar la eficacia del biochar como bioadsorbente para la eliminación de colorantes alimentarios, tales como azul brillante, tartrazina y la mezcla de ambos, presentes en aguas residuales industriales.
- ✓ Analizar el efecto de las variables de operación sobre la capacidad de adsorción del biochar, tales como el pH, la concentración inicial de bioadsorbente, la concentración inicial de contaminante o contaminantes y la temperatura.
- ✓ Estudiar el equilibrio, la cinética y de la termodinámica del proceso de adsorción de azul brillante, tartrazina y la mezcla de ambos.
- ✓ Estudio de la capacidad de desorción del bioadsorbente para determinar su viabilidad de regeneración y reutilización.
- ✓ Estudiar la eficacia del biochar con aguas reales.

De forma general, los objetivos de este trabajo se enmarcan en una estrategia de valorización de residuos, orientada a minimizar el impacto ambiental asociado a su

generación. La conversión de lodos de depuradora en un material funcional como el biochar permite reducir el volumen de los residuos, y al mismo tiempo, obtener un bioadsorbente eficaz para el tratamiento de aguas contaminadas. De este modo, se propone una alternativa sostenible, alineada con los principios de la economía circular en la gestión de residuos y efluentes industriales.

### **3. CONSIDERACIONES BÁSICAS**

### 3.1. CARACTERÍSTICAS Y DEFINICIÓN DEL LODO

El lodo es el residuo generado durante las distintas etapas de tratamiento de aguas residuales y se caracteriza por su elevado contenido en agua, que puede superar el 95 % (Zhang *et al.*, 2017). Su composición puede variar en función del grado de contaminación del agua de origen y de los procesos aplicados durante su tratamiento (MITECO, s.f.).

En función de su procedencia dentro del proceso de depuración, los lodos se clasifican habitualmente en primarios y secundarios (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017):

- El lodo primario se genera en las etapas de tratamiento físico, como la sedimentación, en las que se eliminan los sólidos en suspensión y parte de la materia orgánica presente en el agua (Ostermeyer *et al.*, 2022).
- El lodo secundario, por su parte, proviene del tratamiento biológico (tratamiento secundario), donde se emplean procesos bioquímicos para eliminar la materia orgánica biodegradable, siendo el proceso de lodos activados uno de los más representativos (Ostermeyer *et al.*, 2022).

En la Tabla I, se presenta una comparación de la composición típica del lodo primario y secundario. Se observa que el lodo primario presenta una mayor proporción de sólidos suspendidos totales, debido a su naturaleza predominantemente inorgánica y a su formación a partir de procesos físicos propios del tratamiento primario (Markis *et al.*, 2014). En cambio, el lodo secundario muestra un contenido más elevado en nutrientes, como nitrógeno y fósforo, así como de proteínas, ya que se genera como resultado del tratamiento biológico (Liu *et al.*, 2012).

Tabla I. Composición del lodo primario y secundario (Oropeza García *et al.*, 2006).

Parámetro	Lodo primario	Lodo secundario
Sólidos suspendidos totales (TSS) (%)	5 - 9	0.8 - 1.2
Sólidos suspendidos volátiles (VSS) (%)	70 - 80	80 - 90
Nitrógeno (%)	2 - 5	1 - 6
Fósforo (%)	0.5 - 1.5	1.5 - 2.5
Potasio (%)	0 - 1	0.5 - 0.7
Proteínas (%)	20 - 30	32 - 41
pH	5.0 - 8.0	6.5 - 8.0

### 3.2. GESTIÓN DE LODOS DE DEPURADORA

El crecimiento acelerado de la industrialización y la urbanización en el siglo XXI ha provocado un aumento significativo en la producción de lodos, alcanzando volúmenes que en muchos casos superan la capacidad de operación de las plantas de tratamiento (Collivignarelli *et al.*, 2019). En 2022, se generaron en la Unión Europea (UE) aproximadamente 6 millones de toneladas de lodos de depuradora en materia seca (Eurostat, 2024). Esta situación, sumada al endurecimiento de la normativa ambiental y a las crecientes preocupaciones sociales, económicas y ecológicas, hace urgente la búsqueda de nuevas estrategias sostenibles para el tratamiento y valorización de los lodos de depuradora (Gao *et al.* 2020; Pérez-Elvira *et al.*, 2006).

Actualmente, en los países de la UE, los principales destinos de los lodos de depuradora incluyen la aplicación agrícola, la incineración, el depósito en vertederos, y la digestión anaerobia para la producción de energía (Romero *et al.*, 2025). En la Figura 2, se muestra la distribución de estos usos en la UE en 2021 (EurEau, 2021).

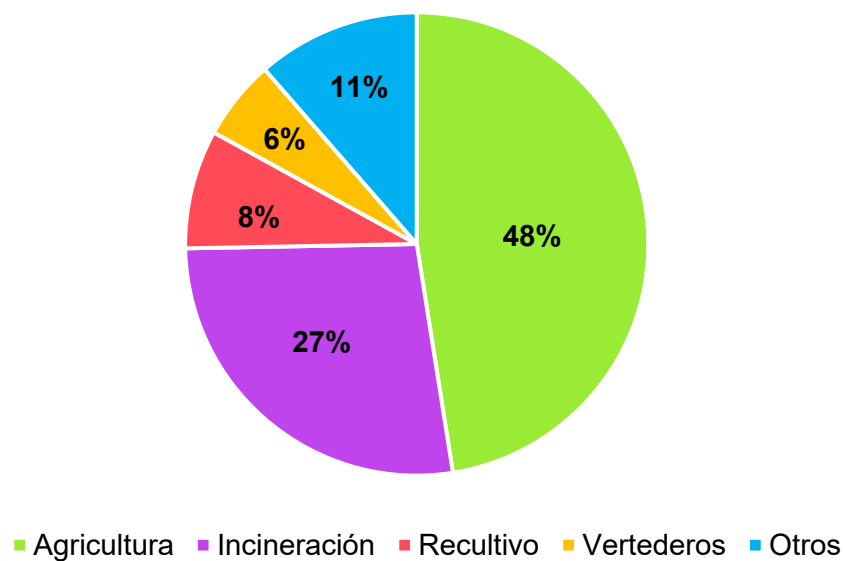


Fig. 2. Distribución de los destinos del lodo en la UE en 2021 (EurEau, 2021).

Una de las alternativas más empleadas ha sido la aplicación agrícola, debido al alto contenido de nutrientes del lodo, lo que representa una ventaja para mejorar la fertilidad de los suelos (Fyttili *et al.*, 2008). Sin embargo, su uso también puede presentar riesgos, ya que los lodos pueden contener, metales pesados, patógenos, compuestos orgánicos tóxicos, hormonas y microplásticos, los cuales pueden transferirse al medio ambiente y generar efectos adversos (Iswa *et al.*, 1997; Kominko *et al.*, 2024). Por este motivo, existen normativas específicas que limitan esta práctica, estableciendo criterios estrictos para su aplicación, como es el Real Decreto 1051/2022.

La digestión anaerobia se ha propuesto como una opción eficiente y sostenible, ya que esta permite la recuperación de energía en forma de biogás (Pilli *et al.*, 2011). No obstante, esta tecnología presenta limitaciones, como tiempos elevados de residencia y la necesidad de un control riguroso de las condiciones de operación (Khawer *et al.*, 2022).

Otras opciones, como la incineración y la disposición en vertederos se consideran opciones poco sostenibles, debido a sus elevados impactos ambientales y económicos. En el caso de la incineración, aunque permite una reducción de volumen de hasta el 90 %, conlleva la generación de cenizas que requieren de un tratamiento adicional, así como la emisión de compuestos potencialmente tóxicos a la atmósfera (Fytili *et al.*, 2008). Por su parte, la disposición en vertederos puede dar lugar a la formación de lixiviados que contaminan el suelo y aguas subterráneas, además de emisiones directas de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> (Kacprzak *et al.*, 2017).

En respuesta a estas limitaciones, en los últimos años han surgido nuevas tecnologías, como los procesos hidrotérmicos, que ofrecen una alternativa más sostenible y eficiente frente a los métodos convencionales (Fytili *et al.*, 2008). Tradicionalmente, los tratamientos de lodos se han centrado en la reducción de su volumen, y en la obtención de energía o productos de bajo valor. No obstante, el enfoque actual apuesta por su valorización como un recurso renovable con potencial para generar productos de valor añadido (Pola *et al.*, 2022). En este sentido, los procesos hidrotérmicos, se basan en reacciones que ocurren en medio acuoso bajo condiciones de temperatura (150 - 320 °C) y presión (20-150 bar) elevadas y tiempos de residencia relativamente cortos (15-120 minutos). Estas condiciones permiten descomponer la materia orgánica del lodo y transformar su estructura, favoreciendo la obtención de subproductos con valor industrial (Hii *et al.*, 2014).

En el tratamiento de lodos, los métodos hidrotérmicos se pueden clasificar en dos tipos principales en función de la atmósfera utilizada: oxidación húmeda e hidrólisis térmica. El primer tratamiento se lleva a cabo en presencia de oxígeno y el segundo bajo una atmósfera inerte. De manera que la principal diferencia entre ambos será la presencia de agentes oxidativos y los intermedios y productos finales obtenidos (Strong *et al.*, 2011).

Estos tratamientos hidrotérmicos dan como resultado dos fracciones: un líquido rico en compuestos orgánicos biodegradables formado por los compuestos solubilizados y los productos de reacción, y un residuo sólido constituido por la fracción no soluble de los lodos y los materiales precipitados (Pola *et al.*, 2022; Moreno *et al.*, 2024). La fracción líquida puede emplearse para la producción de productos de alto valor añadido, como enzimas mediante fermentación, biomateriales o utilizarse para la recuperación de ácidos orgánicos de cadena corta y proteínas. La fracción sólida constituye entre el 55 y 73 % de los sólidos suspendidos

totales iniciales (Romero *et al.*, 2024), de manera que es necesaria su valorización para avanzar hacia una gestión integral de los lodos de depuradora (Romero *et al.*, 2025).

En este sentido, el estudio realizado en este trabajo presenta una estrategia sostenible en el marco de la gestión de residuos al producir un biochar a partir de lodos de depuradora hidrolizados para la adsorción de colorantes presentes en las aguas residuales de la industria alimentaria.

### **3.3. EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA**

La industria alimentaria genera volúmenes significativos de aguas residuales contaminadas, que contienen no solo materia orgánica y nutrientes, sino también altas concentraciones de colorantes y otros contaminantes recalcitrantes, como fenoles, grasas persistentes o pesticidas (Russo *et al.*, 2021).

Actualmente, la percepción visual del color desempeña un papel determinante en la aceptación de los productos alimentarios, llegando a representar entre el 60% y el 90% de la decisión final de aceptación del consumidor (Pérez-Gálvez *et al.*, 2020). En consecuencia, los colorantes se han convertido en una de las materias primas más utilizadas en la industria alimentaria, ya que permiten adecuar la apariencia del producto a las expectativas del consumidor.

No obstante, la eliminación de estos compuestos de las aguas residuales constituye una necesidad crítica, ya que su estructura química, generalmente aromática y compleja, les confiere alta estabilidad y baja biodegradabilidad, dificultando su eliminación por métodos convencionales (Martini *et al.*, 2018). Si estos colorantes son vertidos sin tratamiento a cuerpos de agua, pueden alterar su coloración, reduciendo la penetración de la luz del solar y afectando a la fotosíntesis de las plantas acuáticas. Esto provoca una disminución del oxígeno disuelto, con consecuencias negativas sobre la biodiversidad. Además, algunos colorantes sintéticos han sido asociados con efectos adversos para la salud, incluyendo reacciones alérgicas, hiperactividad infantil e incluso potencial carcinogenicidad (El-Desouky *et al.*, 2024).

Por todo ello, resulta necesario desarrollar métodos eficaces para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con colorantes. Las tecnologías actualmente disponibles incluyen la separación por membranas (entre las que se incluye la ultrafiltración), la coagulación-floculación, la fotodegradación, la biorremediación y la adsorción (Martini *et al.* 2018; Bankole *et al.*, 2024).

Entre todos estos métodos, la adsorción destaca por su simplicidad, bajo coste y eficacia en la eliminación de compuestos orgánicos (Kurnia *et al.*, 2024). No obstante, uno de los

principales inconvenientes de esta técnica es el coste del adsorbente y las dificultades asociadas a su regeneración (Foo y Hameed, 2010). Por lo general, los carbones activados son los adsorbentes más usados para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos, al presentar una elevada capacidad de adsorción y grandes áreas superficiales. Sin embargo, su elevado coste ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales más económicos y sostenibles, preferentemente procedentes de fuentes renovables (Silva *et al.*, 2016). En este sentido, el empleo de lodos de depuradora para la producción de biochar destinado a su uso como bioadsorbente, representa una estrategia innovadora, que no solo permite reducir los costes del proceso de adsorción, sino que también favorece la sostenibilidad al valorizar un residuo en un producto de alto valor añadido. Esta propuesta se alinea con la estrategia actual de gestión de residuos propuesta por la Comisión Europea basadas en los principios de “reducir, reciclar y reutilizar” (Kacprzak *et al.*, 2017).

### **3.4. MECANISMO DE ADSORCIÓN**

La adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la adhesión de moléculas de un compuesto (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) mediante interacciones físicas o químicas. Para este fin, se emplean materiales adsorbentes con elevada porosidad y gran área superficial, lo que favorece la interacción y retención de las moléculas del adsorbato. En el caso de los colorantes, estas moléculas se fijan a la superficie del adsorbente a través de diferentes interacciones fisicoquímicas, como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, atracciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas y fenómenos polarización, entre otras (Azam *et al.*, 2022),

Según la naturaleza de las interacciones entre adsorbente y adsorbato, se distinguen dos tipos principales de adsorción (De Gisi *et al.*, 2016).

- Adsorción física (fisorción): implica fuerzas de van der Waals. Al ser interacciones débiles, el proceso es, en general, reversible y puede producirse en múltiples capas.
- Adsorción química (quimisorción): implica enlaces químicos más fuertes, que normalmente ocurren en una sola capa (monocapa), lo que hace que las sustancias quimisorbidas permanezcan fijadas de forma más estable sobre la superficie sólida.

En la Figura 3, se muestra un esquema del proceso general adsorción, que puede dividirse en tres etapas: i) el transporte del adsorbato (colorante) desde la fase líquida en el que se encuentra disperso hasta la superficie externa del adsorbente (biochar), ii) la difusión del adsorbato hacia la superficie interna de los poros del adsorbente y iii) la penetración en los capilares más finos del adsorbente (Azam *et al.*, 2022). Este proceso puede ser reversible en

determinados casos, dando lugar a la desorción, en el que las moléculas adsorbidas regresan al medio acuoso.

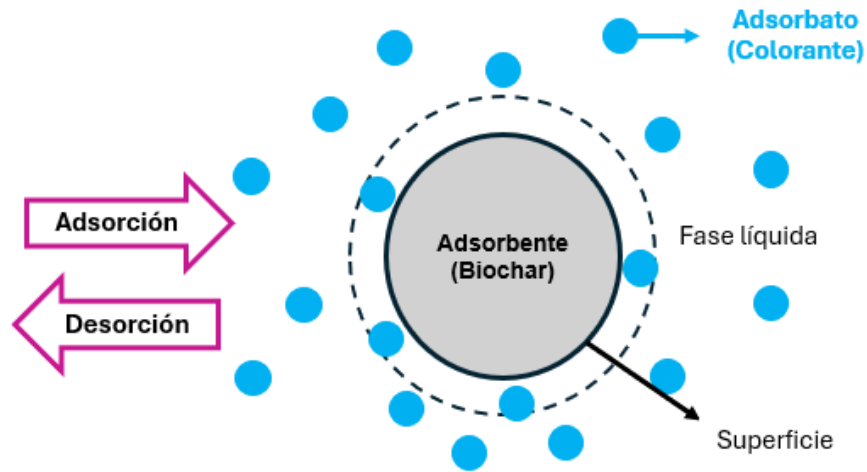


Fig. 3. Esquema del proceso de adsorción.

El uso de materiales como el biochar ha demostrado elevadas eficiencias en procesos de adsorción, debidas a su alta porosidad, gran superficie específica y buena capacidad de retención de agua (Fernandes *et al.*, 2019). No obstante, estas propiedades dependen en gran medida de la materia prima utilizada, en este caso, de las características del lodo de partida. Asimismo, las condiciones de operación empleadas durante la hidrólisis térmica (proceso mediante el cual se obtiene la fracción sólida utilizada para la síntesis del biochar) también influyen significativamente en sus propiedades finales. Entre dichos parámetros se incluyen, principalmente, la temperatura, la presión, el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y el tipo de reactor empleado (Fernandes *et al.*, 2019).

Para maximizar la eliminación del colorante presente en las aguas residuales, el biochar debe presentar una alta capacidad de adsorción, la cual puede mejorarse mediante un proceso de activación. Existen dos tipos principales de activación: física y química. La activación física implica dos etapas: una pirólisis a temperaturas relativamente bajas en ausencia de aire/oxígeno, y una posterior activación con gases como vapor de agua o dióxido de carbono. En cambio, la activación química consiste en impregnar el material con un agente químico antes de la carbonización, permitiendo realizar el proceso en un solo paso (Hadi *et al.*, 2015). La elección el agente activador es clave, para definir los grupos funcionales de la superficie del bioadsorbente. Entre los distintos agentes de activación química, el  $\text{FeCl}_3$  destaca por su eficacia al permitir realizar en un único paso la activación y la fijación del hierro en la superficie del material, transformándolo así en un biochar con alta superficie específica y enriquecido con óxidos de hierro (Zeng y Kan, 2022). De hecho, este tipo de materiales

activados con  $\text{FeCl}_3$  ha demostrado ser efectivos para la eliminación de otros colorantes como el azul de metileno (Zeng y Kan, 2022).

Además de la naturaleza del adsorbente y de las características del adsorbato, existen diversos factores operativos que influyen significativamente sobre la eficacia de adsorción. Entre ellos se encuentran las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso:

- **Tiempo de contacto:** Se trata del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, siendo un parámetro clave para el análisis cinético y termodinámico. Este tiempo depende de varios factores, como la estructura porosa y el tamaño de partícula del adsorbente, el tipo y concentración del adsorbato, así como la temperatura. Generalmente, al inicio del proceso, la adsorción ocurre rápidamente debido a la abundancia de sitios activos libres. No obstante, a medida que estos se saturan, la velocidad de adsorción disminuye progresivamente hasta estabilizarse en el equilibrio (Hadi *et al.*, 2015).
- **Concentración inicial de contaminante:** Un aumento en la concentración inicial de colorante en la disolución causará la saturación de los sitios activos en la superficie del adsorbente, lo que se traduce en una disminución de la eficiencia de eliminación. Esto se debe a que, a concentraciones elevadas, la cantidad de moléculas de adsorbato excede la capacidad de retención del material (Al-Ghouti y Al-Absi, 2020).
- **Concentración de adsorbente:** Al aumentar la dosis de adsorbente, se incrementa la disponibilidad de sitios activos para la fijación del contaminante, lo que favorece un aumento en el porcentaje de eliminación. No obstante, un exceso de adsorbente también puede reducir la capacidad de adsorción debido a la insaturación de los sitios de unión y a fenómenos como la agregación de partículas, que puede provocar el solapamiento de los sitios activos (Devi y Saroha, 2017).
- **pH del medio de reacción:** El valor inicial de pH del medio de reacción tiene un efecto directo en el rendimiento del proceso de adsorción, ya que influye en la carga superficial del adsorbente y en el estado de ionización del adsorbato. La elección del pH más adecuado dependerá de la naturaleza del adsorbato, es decir, del colorante. En general, los colorantes aniónicos, como el azul brillante y la tartrazina, presentan mejores resultados cuando se trabaja en medios ácidos, mientras que los colorantes catiónicos suelen ser más eficaces en medios básicos. Esta diferencia se debe a la cantidad y tipo de sitios activos cargados disponibles en la superficie del biochar según el pH. En el caso de los colorantes aniónicos, un medio ácido favorece su adsorción al reducir la competencia con los iones  $\text{H}^+$  por dichos sitios activos (Cai *et al.*, 2009; Hadi *et al.*, 2015; Gobi *et al.*, 2011).
- **Temperatura:** Este parámetro puede influir positiva o negativamente en la capacidad de adsorción, dependiendo de la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el

adsorbente (Hadi *et al.*, 2015). Si el proceso de adsorción es exotérmico, un aumento de la temperatura tenderá a disminuir la capacidad de adsorción. Por el contrario, si el proceso es endotérmico, el incremento de temperatura favorecerá la adsorción, al aumentar la energía cinética de las moléculas y facilitar su interacción con los sitios activos del adsorbente. (Al-Ghouti y Al-Absi, 2020).

- **Velocidad de agitación:** Este es un parámetro importante en el proceso de adsorción, ya que influye en la distribución del contaminante en la disolución y en la formación de la película límite externa. Un aumento de la velocidad de agitación reduce la resistencia de esta capa límite y mejora la difusión del adsorbato hacia la superficie activa del adsorbente, lo que incrementa la eficiencia del proceso y, por tanto, la capacidad de adsorción (Geethakarathi y Phanikumar, 2012).

### 3.5. REGENERACIÓN

Durante el proceso de adsorción llega un momento en el que todos los sitios activos del adsorbente quedan ocupados, lo que indica su saturación y la consiguiente pérdida de eficacia para eliminar contaminantes. En este punto, será necesario aplicar un proceso de desorción, con el fin de regenerar el biochar y permitir su reutilización en ciclos sucesivos de tratamiento.

Uno de los principales motivos que impulsan estudios como el que abarca este trabajo es la necesidad de encontrar soluciones sostenibles y comprometidas con el medio ambiente frente a la gestión de residuos y la contaminación de los recursos hídricos. En este contexto, la regeneración del biochar tras su uso como bioadsorbente es importante para garantizar la viabilidad ambiental y económica del proceso propuesto. De no ser así, el material saturado se convertiría en un nuevo residuo, requiriendo gestión y tratamiento adicionales.

El proceso de desorción no solo permite la regeneración del adsorbente, prolongando su vida útil, sino que también facilita la recuperación del adsorbato, cuando resulte de interés. Asimismo, contribuye a una mejor comprensión del mecanismo de adsorción implicado y reduce los costes operativos del proceso, al disminuir la necesidad de emplear nuevo material (Devi y Saroha, 2017).

Para llevar a cabo la regeneración química del biochar, este se pone en contacto con un disolvente o reactivo químico capaz de desorber los contaminantes retenidos. Entre los agentes desorbentes más utilizados se encuentran disoluciones ácidas (como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), básicas (NaOH) y electrolitos (NaNO<sub>3</sub>, NaCl). Según diversos estudios, el NaOH ha demostrado ser uno de los disolventes más eficaces cuando se trabaja con la recuperación de colorantes e iones metálicos (Gorzin y Ghoreyshi, 2013). Con el fin de

optimizar el aprovechamiento del bioadsorbente, es deseable que este pueda someterse a un elevado número de ciclos consecutivos de adsorción-desorción sin pérdida significativa de capacidad.

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### 4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS DE DEPURADORA

Los lodos de depuradora empleados en este trabajo provienen de la EDAR de Baíña ubicada en Mieres (Asturias, España), y corresponden a lodos secundarios obtenidos tras el tratamiento biológico y, posteriormente, espesados mediante flotación. Para evitar su deterioro antes del tratamiento hidrotérmico fueron almacenados a una temperatura de 4°C.

En la Tabla II, se recogen las características principales de los lodos secundarios utilizados como materia prima.

Tabla II. Características del lodo secundario de partida.

Parámetros	Valor
pH	6.8 ± 0.1
SST (g/L)	28.9 ± 0.4
SSV (g/L)	20.1 ± 0.3
Demanda química de oxígeno total (g O <sub>2</sub> /L)	41.1 ± 0.2
Demanda química de oxígeno soluble (mg O <sub>2</sub> /L)	79 ± 8
Proteínas solubles (mg/L)	4.3 ± 0.9
Sustancias húmicas solubles (mg/L)	10 ± 2
Carbohidratos solubles (mg/L)	5.3 ± 0.4

#### 4.2. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO DE LOS LODOS DE DEPURADORA

El lodo secundario fue sometido a un tratamiento de hidrólisis térmica con el objetivo de desintegrar los flóculos y solubilizar las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) y el material intracelular. Este proceso se llevó a cabo en un reactor semicontinuo modelo PARR 4520, de tipo tanque agitado, con una capacidad de un litro. Está equipado con dos agitadores de turbina de seis palas, una camisa calefactora y un sistema de muestreo. Además, el equipo experimental contaba con un tanque humidificador de acero inoxidable de dos litros para el acondicionamiento de la corriente de gas, junto con los correspondientes controladores e indicadores de temperatura, presión, agitación y caudal de gas. Durante los experimentos, se suministró N<sub>2</sub> para la hidrólisis térmica a partir de una bombona de gas comprimido. Antes de ser inyectado en el reactor, el gas fue saturado con agua en el humidificador que precedía al reactor bajo las condiciones de operación seleccionadas. Por motivos de seguridad, tanto el humidificador como el reactor se llenaron hasta el 70% de su capacidad máxima. En la Figura 4, se muestra un esquema del equipo experimental utilizado para realizar la hidrólisis.

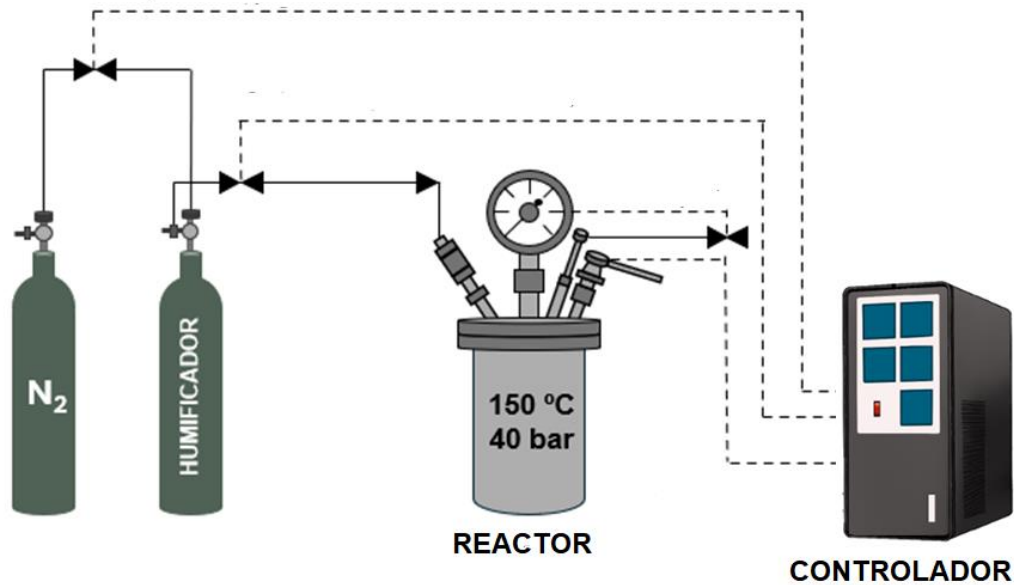


Fig. 4. Esquema del equipo experimental utilizado para la hidrólisis térmica.

La operación se llevó a cabo a 150°C y 40 bar durante una hora y con un caudal de N<sub>2</sub> de 1200 mL/min. Estas condiciones fueron seleccionadas con base a estudios previos, que demostraron que a temperaturas más elevadas los biopolímeros tienden a degradarse y no resultan adecuados para su posterior empleo como materia prima para la producción de biomateriales (Romero *et al.*, 2024). De este modo, operando bajo estas condiciones, se consigue un equilibrio que permite conservar la integridad de los biopolímeros y obtener un rendimiento adecuado del proceso.

Una vez finalizada la reacción, la muestra fue centrifugada durante 20 minutos a 10 000 ×g, para así separar la fracción líquida (rica en los biopolímeros: proteínas, sustancias húmicas y carbohidratos), de la fracción sólida. En este caso, la fase líquida fue reservada para otros ensayos, seleccionándose la fracción sólida por ser la de interés para este estudio.

Finalmente, la fracción sólida se secó a 105°C durante 12 horas para posteriormente ser sometida a un proceso de activación.

### 4.3. ACTIVACIÓN

La activación de la fracción sólida del lodo tratado mediante hidrólisis térmica se llevó a cabo por vía química empleando cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) como agente activador. En primer lugar, se utilizó el método de impregnación húmeda con el fin de incrementar tanto el área superficial como el contenido en carbono del material resultante, en comparación con el método de impregnación seca (Phiri *et al.*, 2023). Para ello, se preparó una disolución de FeCl<sub>3</sub> en agua desionizada, utilizando una concentración del 50% (peso/peso) de agente químico con respecto al lodo hidrolizado. Posteriormente, se mezclaron 50 g de la fracción

sólida con la disolución preparada y se transfirió la mezcla resultante a un matraz rotatorio. El proceso de impregnación se realizó en un evaporador rotatorio Heidolph Hei-VAP Platinum 2, operando a 80°C, a vacío, con rotación constante (150 rpm) y con refrigeración activa para condensar el agua evaporada. El proceso se mantuvo hasta eliminar el agua totalmente, quedando así el lodo impregnado con el FeCl<sub>3</sub>. Finalmente, la muestra obtenida se secó en una estufa a 105°C durante 12 horas para eliminar el agua residual. Una vez fría la muestra, se llevó a cabo el proceso de pirólisis, en un horno tubular Carbolite Gero TVS modelo 600. La muestra se colocó en un tubo de acero inoxidable con fondo cerrado, que actuó como un reactor de lecho fijo. La activación se llevó a cabo durante 1 hora utilizando un caudal de 30 L/h de N<sub>2</sub> (99.99% de pureza) para asegurar atmósfera inerte. Además, el sistema se purgó con N<sub>2</sub> durante 15 minutos antes de comenzar el proceso de activación. Se ensayaron diferentes temperaturas de activación (entre 500 y 800°C), utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. De entre las diferentes muestras obtenidas, se seleccionó la activada a 600°C basándose en los estudios realizados por Romero con otros agentes activadores (Romero, 2024).

Tras la activación, la muestra se lavó sucesivamente con una disolución de HCl 0.1 M para eliminar posibles impurezas y con agua desionizada para alcanzar un pH cercano a 7. Finalmente, el biochar obtenido fue molido y tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior de 0.4 mm.

#### **4.4. CONTAMINANTES**

Los colorantes son sustancias utilizadas para conferir color a los alimentos, bebidas, u otros productos, con el fin de hacerlos más atractivos y apetecibles para los consumidores (Amchova, 2015).

Debido a los posibles riesgos que estos compuestos pueden suponer para la salud humana y el medio ambiente, su uso en la industria alimentaria está sujeto a amplias y estrictas pruebas de toxicidad, y a disposiciones legislativas en todos los países desarrollados (Reglamento UE 1129/2011). En consecuencia, no solo es fundamental regular su uso en los productos finales, sino también asegurar un tratamiento adecuado de las aguas residuales generadas en los procesos industriales que los emplean, con el fin de evitar su liberación al medio ambiente.

En este estudio, los contaminantes seleccionados para su eliminación mediante adsorción con el biochar son colorantes alimentarios sintéticos, concretamente azul brillante, tartrazina y una mezcla de ambos. En los apartados siguientes, se describen sus principales características.

#### 4.4.1. Azul brillante (BB)

El azul brillante FCF (BB) es un colorante sintético aniónico ampliamente utilizado en la industria alimentaria por su capacidad para proporcionar un tono azul intenso y duradero (Kurnia *et al.*, 2024). Se trata un compuesto altamente soluble en agua, utilizado en diferentes productos como lácteos, bebidas, dulces, condimentos, glaseados, jarabes y jaleas (Neves *et al.*, 2021). Sin embargo, se clasifica como un colorante orgánico recalcitrante y potencialmente tóxico, debido a su persistencia en el medio ambiente y a su baja biodegradabilidad (Silva *et al.*, 2016). Además, su consumo debe de estar regulado, ya que presenta un potencial citotóxico y genotóxico, así como la capacidad de inducir reacciones de hipersensibilidad en humanos (Neves *et al.*, 2021). El BB, registrado como E133, es un colorante alimentario aprobado por la UE siempre que no se superen los niveles máximos establecidos (20-500 mg/kg en alimentos sólidos y 200 mg/L en bebidas). Según estudios realizados por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), la absorción intestinal de este compuesto es limitada, aproximadamente el 8%, estableciéndose una ingesta diaria admisible (IDA) de 6 mg/kg de peso corporal (EFSA, 2010).

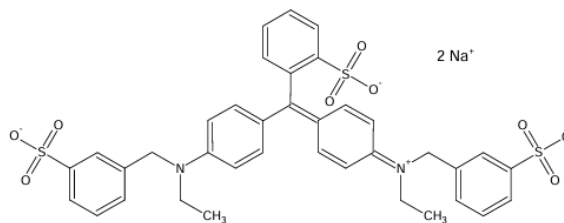


Fig. 5. Estructura química del BB (EFSA, 2010).

Los datos y características principales del aditivo utilizado en este trabajo se detallan en la Tabla III (EFSA, 2010).

Tabla III. Información del BB.

Nombre	Azul brillante FCF
Número CAS	3844-45-9
Número de índice de color	42090
Número EINECS	223-339-8
Código E	E133
Fórmula molecular	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>
Peso molecular (g/mol)	792.85

#### 4.4.2. Tartrazina (TZ)

La tartrazina (TZ) es un colorante azoico aniónico sintetizado a partir de alquitrán de hulla, que se emplea frecuentemente en la industria alimentaria, para conferir un color amarillo a productos como queso procesado, frutas y verduras enlatas o embotelladas, pescado procesado y productos pesqueros, mostaza, pasteles, refrescos, chicles, vinos aromatizados y otras bebidas (Amchova *et al.*, 2015). Se trata de uno de los colorantes más utilizados en el sector alimentario debido a su elevada solubilidad, buena capacidad de fijación en el agua y bajo coste (Micheletti *et al.*, 2023).

Este aditivo, identificado con el código E102, está autorizado por la UE siempre que se respeten los límites máximos permitidos, que varían entre 50 y 500 mg/kg en alimentos sólidos, 200 mg/L en bebidas alcohólicas y 100 mg/L en bebidas no alcohólicas. La ESFA estableció que la IDA es de 7.5 mg/kg de peso corporal por día (EFSA, 2009)

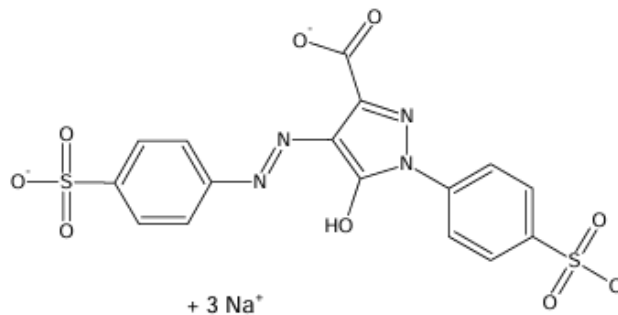


Fig. 6. Estructura química de la TZ (EFSA, 2009).

Los datos y características principales del aditivo empleado en este trabajo se detallan en la Tabla IV (EFSA, 2009).

Tabla IV. Información de la TZ.

Nombre	Tartrazina
Número CAS	1934-21-0
Número de índice de color	19140
Número EINECS	217-699-5
Código E	E133
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	534.37

#### 4.4.3. Mezcla de BB y TZ

En el tratamiento de aguas residuales coloreadas mediante adsorción, es común la presencia simultánea de varios colorantes. La coexistencia de otros colorantes en la

disolución puede afectar a la eficacia de eliminación del colorante objetivo, ya sea mejorándola o reduciéndola debido a fenómenos de competencia o sinergia entre adsorbatos (Mavinkattimath *et al.*, 2017).

En este contexto, la TZ aporta tonalidades amarillas y el BB proporciona color azul; sin embargo, en la industria alimentaria ambos se emplean frecuentemente en combinación para generar diversos matices de verde (Micheletti *et al.*, 2023). Esto permitirá analizar de forma conjunta el comportamiento de ambos colorantes en sistemas multicomponente, evaluando su influencia en la eficiencia del proceso de adsorción.

#### **4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN**

Tras el secado y la molienda del biochar obtenido tras el proceso de activación, se realizaron los experimentos de adsorción en discontinuo. Este procedimiento consiste en poner en contacto el bioadsorbente (biochar) con la disolución en la que se encuentra el adsorbato u adsorbatos (colorante/s) y someter la mezcla a agitación durante un periodo determinado.

Las adsorciones se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, recubiertos con papel de aluminio para evitar la posible influencia la luz ultravioleta en los resultados. A cada matraz se añadieron 100 mL de la disolución del colorante, que fue mezclada con una cantidad definida biochar. Posteriormente, las muestras fueron introducidas en incubador Ecolan 70-R con agitación orbital (a 150 rpm) y control de temperatura, donde permanecieron durante 7 horas. Para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción y, por tanto, definir la duración de los experimentos, se tomaron muestras de forma periódica durante 24 horas.

Se realizaron diferentes experimentos con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación, así como los parámetros cinéticos, las isotermas de equilibrio y los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, y los valores presentados en el apartado 5 (Resultados y Discusión) corresponden a la media de las tres réplicas.

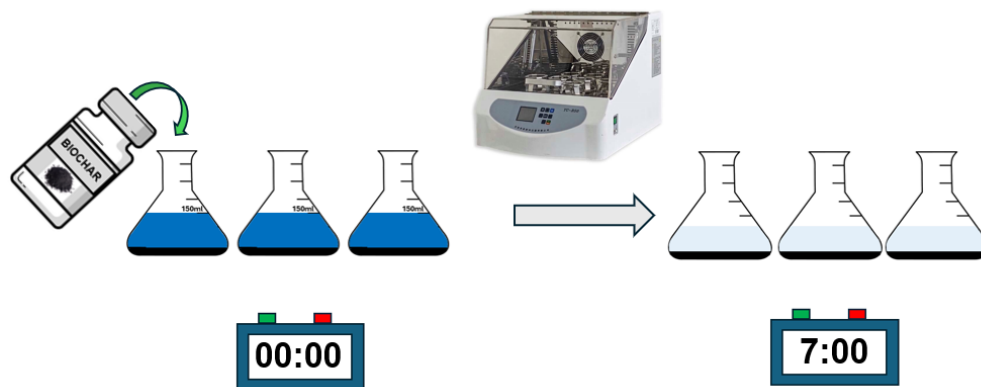


Fig. 7. Esquema del proceso de adsorción en discontinuo.

Se comenzó determinando el pH óptimo para obtener la mayor eficacia de adsorción para cada uno de los colorantes evaluados. Para ello, se realizaron experimentos con cada uno de los colorantes en un rango de pH comprendido entre 2 y 12, con una concentración de colorante de 100 mg/L, una concentración de bioadsorbente de 1000 mg/L y una temperatura de 25 °C.

Además, con el fin de comprender el comportamiento de la superficie del adsorbente ante diferentes valores de pH, se determinó el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), definido como el valor de pH en el que la superficie del adsorbente presenta carga neta nula. Por debajo de este valor, la superficie se encuentra cargada positivamente, mientras que por encima adquiere carga negativa. Dado que los colorantes utilizados en este estudio son de carácter aniónico, se espera una adsorción más favorable a pH inferiores al  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Para determinar este parámetro, se prepararon disoluciones de 20 mL de NaCl 0.01 M en matraces Erlenmeyer de 50 mL, y se ajustó el pH inicial a cada una de ellas (2, 4, 6, 8, 10 y 12) mediante la adición de HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. Posteriormente, se añadieron 0.06 g de bioadsorbente a cada disolución y se dejaron en agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se midió el pH final de las distintas disoluciones y se representó gráficamente frente al pH inicial, considerando como valor del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  el punto de intersección entre ambas curvas (Dalvand *et al.*, 2016).

Una vez determinado el pH óptimo, se procedió a optimizar la concentración de bioadsorbente. Para ello, se realizaron ensayos con dicho pH óptimo, variando la concentración del biochar en un rango entre 250 y 2000 mg/L, utilizando una concentración de colorante de 100 mg/L y una temperatura de 25 °C.

Una vez optimizados el pH y la dosis de adsorbente, se procedió al estudio termodinámico, en el que se evaluó la influencia de la temperatura (entre 25 °C y 45 °C) en el proceso de

adsorción. Para ello, se empleó una dosis de biochar de 750 mg/L, ajustando el pH a 2 y utilizando concentraciones de colorante en el rango de 25 a 300 mg/L. De igual forma, se llevaron a cabo los experimentos relativos al equilibrio, manteniendo constantes las condiciones de pH (valor inicial 2), dosis de bioadsorbente (750 mg/L) y temperatura, y variando la concentración inicial del colorante en el mismo intervalo (25–300 mg/L para la TZ y 25-125 mg/L para el BB). Para conocer la evolución del proceso, se tomaron muestras en distintos intervalos de tiempo: 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 300 y 420 minutos. Del mismo modo, se realizaron ensayos con una mezcla de TZ y BB, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para los colorantes individuales. En este caso, la concentración total de colorante varió entre 25 y 500 mg/L, correspondiendo proporcionalmente la mitad a cada compuesto (12.5–250 mg/L). Estos ensayos permitieron evaluar el comportamiento del sistema multicomponente y analizar la posible competencia entre adsorbatos durante el proceso de adsorción.

Una vez finalizado el proceso de adsorción, todas las muestras fueron centrifugadas a 14000 rpm durante 10 minutos, para separar el adsorbente del sobrenadante.

En todos los experimentos realizados, la concentración de colorante en fase líquida fue determinada midiendo la absorbancia de la disolución con un espectrofotómetro UV-VIS Thermoscientific Genesys 150. Para cada uno de los colorantes se realizó una curva de calibrado, lo que permitió establecer la relación entre concentración y absorbancia, y, por tanto, cuantificar la disminución de la concentración a lo largo del proceso de adsorción (Figura 8).

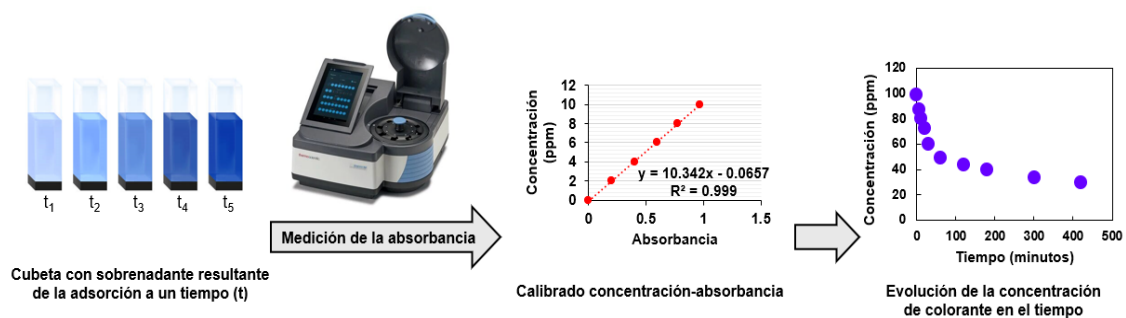


Fig. 8. Esquema de la determinación de la concentración de colorante en función del tiempo mediante espectrofotometría.

Como paso previo, se llevó a cabo un barrido espectral en un intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) comprendido entre 300 y 1000 nm con incrementos de 1 nm, con el fin de identificar

la absorbancia máxima ( $\lambda_{\max}$ ) de cada colorante. En la Figura 9, se muestran los barridos obtenidos para la TZ, el BB y la mezcla de ambos.

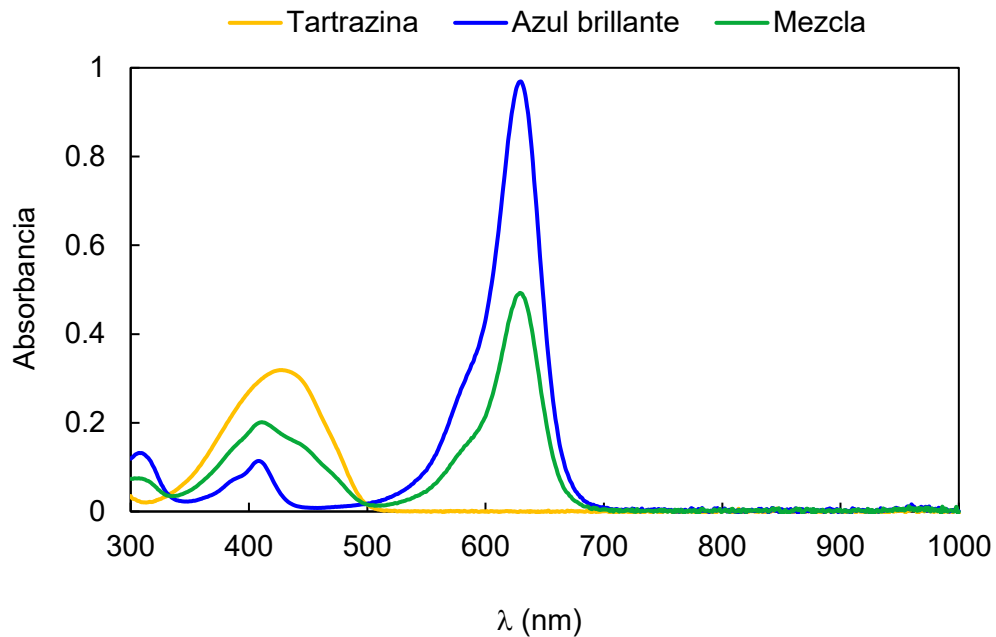


Fig. 9. Barrido espectral entre 300 y 1000 nm.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la longitud de onda óptima para la medición del BB fue de 630 nm, y para la TZ de 428 nm. En el caso de la mezcla, se utilizaron las mismas longitudes de onda que para los colorantes individuales, ya que no se observaron desplazamientos.

#### 4.5. REGENERACIÓN DEL BIOSORBENTE

Tal y como se mencionó anteriormente, la posibilidad de regenerar el biochar empleado en el proceso de adsorción constituye un aspecto clave para reducir los costes operativos y mejorar la rentabilidad del sistema (De Smedt *et al.*, 2024).

Para iniciar este estudio, se evaluó la eficacia de diferentes agentes desorbentes con el objetivo de seleccionar el más adecuado para la regeneración del biochar. Para ello, se probaron cuatro disolventes, HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M, etanol (95-98%) y acetona ( $\geq 99.5\%$ ). El criterio de selección fue la eficiencia de desorción obtenida con cada uno de ellos. Una vez identificado el desorbente más eficaz, se llevaron a cabo cinco ciclos consecutivos de adsorción-desorción bajo las condiciones óptimas previamente establecidas de pH y dosis de adsorbente, con una concentración de colorante de 100 mg/L y a 25°C de temperatura y siguiendo el mismo procedimiento descrito que en los ensayos anteriores. Finalizado cada ciclo de adsorción, se centrifugó la mezcla para separar el sobrenadante, y el biochar

recuperado se secó a 80°C durante 12 horas antes de someterlo al proceso de desorción. Este protocolo se repitió durante los cinco ciclos evaluados.

## 4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con el objetivo de evaluar las propiedades fisicoquímicas del bioadsorbente, se llevó a cabo un estudio de caracterización que incluyó la determinación de su composición, estructura, textura y morfología. En los siguientes apartados se describen las técnicas realizadas.

### 4.6.1. Análisis elemental

Esta técnica instrumental se utilizó para determinar la cantidad total (en porcentaje en peso) de nitrógeno (N), hidrógeno (H), azufre (S) y carbono (C) en el biochar. Esta técnica se basa en la combustión completa e instantánea de la muestra al someterla a elevadas temperaturas (1200 °C) en una atmósfera de oxígeno puro. Durante la combustión, se generan gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>), que posteriormente son arrastrados por un gas portador hacia un tubo de reducción. Tras esta etapa, el N<sub>2</sub> es dirigido directamente hacia el detector, mientras que el resto de los gases quedan retenidos para ser analizados secuencialmente.

Los análisis fueron realizados utilizando un analizador elemental C, H, N, S Elemental Vario EL, disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo.

### 4.6.2. Difracción de rayos X (XRD)

Para el estudio de la estructura cristalina del bioadsorbente, se empleó difracción de rayos X (XRD), una técnica no destructiva que permite determinar el grado de orden estructural bidimensional y tridimensional de los materiales. El equipo empleado fue un difractómetro Philips X'Pert Pro disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Para la caracterización, se utilizó como radiación incidente la línea K $\alpha$  de Cu, con una  $\lambda$  de 1.5418 Å, en un intervalo de  $2\theta$  comprendido entre 10° y 70°, y con una velocidad de barrido de 0.02° por segundo.

La técnica se basa en que, al incidir un haz de rayos X sobre una muestra cristalina, los electrones de los átomos dispersan la radiación incidente, produciéndose fenómenos de interferencia constructiva o destructiva según la disposición atómica.

De acuerdo con la ley de Bragg (Rodríguez, 2001) para que se produzca la difracción de rayos X en cristales las condiciones geométricas deben cumplir la siguiente expresión:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (1)$$

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  el ángulo de difracción y  $d$  distancia entre planos cristalográficos.

Según esta relación, en función de la distancia entre planos, se producirán picos de intensidad a diferentes ángulos  $\theta$  en el difractograma. El análisis de estos picos permite identificar las fases cristalinas presentes y obtener información estructural del material analizado.

#### 4.6.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite conocer la composición de una muestra mediante la identificación de los diferentes grupos funcionales presentes. Esta técnica se basa en que las moléculas absorben la radiación infrarroja, la cual se transforma en vibración molecular. Así, al incidir una fuente de radiación infrarroja sobre la muestra, parte de la radiación es absorbida por la misma y otra es transmitida. Esta última es registrada por el equipo y transformada en un espectro. El espectro obtenido actúa como una huella digital molecular característica, en la que cada banda de absorción se asocia con una vibración específica de uno o varios enlaces presentes en la estructura del material. Sin embargo, en compuestos complejos pueden producirse solapamientos de bandas, dificultando la asignación precisa de determinados grupos funcionales.



Fig. 10. Espectrómetro Varian 620-IR utilizado.

Los análisis se realizaron en un espectrómetro Varian 620-IR perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (Figura 10), equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros se obtuvieron en un intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y un total de 32 escaneos por muestra.

#### 4.6.4. Adsorción-desorción con N<sub>2</sub>

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de los materiales analizados, como el área superficial, el volumen total de poros y la distribución del tamaño de poro, a partir de las isothermas de adsorción-desorción. Esta técnica se basa en la adsorción física de un gas inerte (normalmente N<sub>2</sub>), sobre la superficie un sólido aplicando la teoría Brunauer, Emmett y Teller (BET) para el cálculo del área superficial (área BET). El dispositivo experimental utilizado fue un analizador Micromeritics ASAP 2020, utilizando N<sub>2</sub> como gas adsorbente a su temperatura de ebullición (-196 °C). Las isothermas obtenidas representan la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para diferentes presiones relativas de gas. Estas se clasifican siguiendo las normas establecidas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en función de su forma (Sing, 1985). Dicha clasificación permite inferir el tipo de porosidad y el comportamiento de adsorción del material (Figura 11).

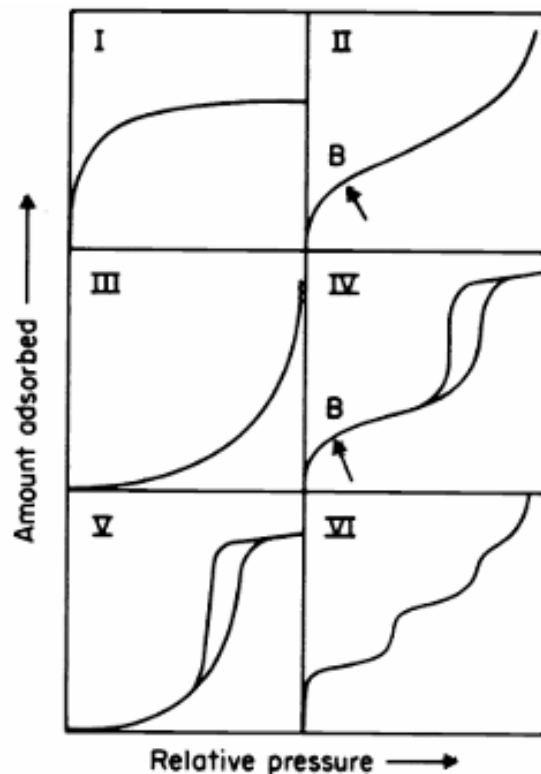


Fig. 11. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC (Sing, 1985).

La isoterma tipo I o Langmuir es característica de sólidos microporosos como los carbones activados. En cuanto a su forma, presenta un incremento pronunciado de adsorción a bajas presiones relativas ( $P/P_0$ ), asociado al llenado de los microporos en monocapa. A continuación, se observa una meseta, que indica la saturación de los microporos y la adsorción multicapa sobre la superficie externa del sólido.

La isoterma tipo II es característica de materiales no porosos o macroporosos, en los que la adsorción multicapa no está limitada a altas presiones relativas. El punto B indicado en la Figura 11 representa el punto de inflexión en el que se completa la formación de la monocapa y comienza la adsorción en múltiples capas.

La isoterma tipo III, aunque poco frecuente, se presenta en sólidos con baja porosidad o macroporosidad cuando la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es reducida.

La isoterma tipo IV, es característica de sólidos mesoporosos, mientras que la de tipo V se presenta en sólidos microporosos y mesoporosos. A diferencia del resto, ambas presentan un bucle de histéresis asociado a fenómenos de condensación capilar, con una captación significativa en un intervalo elevado de presiones relativas.

Por su parte, la isoterma tipo VI representa un proceso de adsorción por capas múltiples en una superficie homogénea y no porosa, manifestándose como una serie de escalones definidos en el gráfico de adsorción.

#### **4.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite obtener información detallada sobre la morfología superficial de los materiales. Para ello, un haz fino de electrones barre la superficie de la muestra. Al incidir, se generan principalmente dos tipos de electrones: retrodispersados y secundarios. Los electrones retrodispersados provienen del haz incidente que, tras interactuar con los átomos del material, rebotan modificando su trayectoria. En cambio, los electrones secundarios son emitidos por átomos próximos a la superficie, tras ser excitados por el haz incidente.

El equipo está provisto de diferentes detectores capaces de recoger estos electrones y transformar las señales generadas en imágenes de alta resolución, que permiten analizar la microestructura de la muestra. Para llevar a cabo el análisis, la muestra debe ser sólida, seca y conductora. En este caso, se recubrió con una fina capa de oro mediante pulverización catódica, con el fin de mejorar su conductividad eléctrica y evitar la acumulación de carga durante la observación. El estudio morfológico del bioadsorbente se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV (Figura 12). Las micrográficas fueron tomadas con 1000 y 5000 aumentos a un voltaje de 20 kV. Además, se completó el estudio con un microanálisis elemental por espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), utilizando un sistema INCA Energy 350, equipado con un detector SDD modelo X-Max 50.



Fig. 12. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV empleado en los análisis.

#### 4.6.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite obtener información detallada sobre la microestructura de la muestra. Su principio de funcionamiento se basa en la transmisión de un haz de electrones acelerados a través de una muestra ultrafina. Al atravesar la muestra, los electrones interactúan con su estructura interna, generando contrastes que permiten visualizar detalles morfológicos, cristalográficos y estructurales a nivel atómico. En este estudio, la morfología del bioadsorbente se examinó utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000 EXII, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (Figura 13).

Para la preparación de las muestras, estas se disolvieron en etanol, se sometieron a sonicación para facilitar la dispersión y se depositaron sobre una rejilla recubierta de carbono. Las imágenes se obtuvieron con aumentos de hasta  $\times 300\,000$  y un voltaje de operación de 100 kV.



Fig. 13. Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000-EXII utilizado en los análisis.

#### **4.6.7. Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)**

Para determinar la estabilidad del biochar desarrollado se utilizó, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Esta técnica permite determinar cuantitativamente la concentración de metales y metaloides, así como la relación de isótopos, en diferentes tipos de muestras con concentraciones muy bajas (desde ppt hasta ppm), siempre que estos elementos posean un potencial de ionización inferior al del argón. El principio del método se basa en la ionización de los átomos de una muestra líquida mediante un plasma inductivamente acoplado, seguida de la separación de los iones generados en función de su relación masa/carga (Girondi Delaqua *et al.*, 2022).

El equipo utilizado fue el Agilent Technologies 7700x perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE Y DEL LODO DE PARTIDA

### 5.1.1. Análisis elemental

En la Tabla V, se muestra el porcentaje de los elementos C, N, H, S y O en el lodo de depuradora, la fracción sólida del lodo hidrolizado y el biochar obtenido a partir de esta fracción sólida tras su activación con  $\text{FeCl}_3$  (50%) a  $600^\circ\text{C}$ .

El contenido en oxígeno se determinó mediante la expresión [2]:

$$O(\%) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - \text{Cenizas}(\%) \quad [2]$$

Cabe destacar que, para aplicar dicha ecuación, fue necesario conocer el porcentaje en masa de cenizas de cada muestra, cuyos resultados se recogen en la Tabla VI. El porcentaje de cenizas representa la fracción inorgánica residual tras la calcinación de la muestra a alta temperatura. Al analizar los datos, se aprecia un aumento progresivo del contenido de cenizas al pasar del lodo de depuradora ( $30.530 \pm 0.002\%$ ) a la fracción sólida ( $32.3 \pm 0.3\%$ ) y especialmente tras la activación térmica con  $\text{FeCl}_3$ , alcanzando un  $53.2 \pm 0.4\%$ . Este comportamiento refleja el enriquecimiento relativo en materia inorgánica como consecuencia de la pérdida de materia volátil durante el tratamiento térmico y la incorporación de hierro.

Tabla V. Resultados del análisis elemental.

Muestra	%C	%N	%H	%S	%O
Lodo de depuradora	$51.9 \pm 0.1$	$7.61 \pm 0.05$	$5.7 \pm 0.5$	$1.58 \pm 0.08$	$33.2 \pm 0.2$
Fracción sólida del lodo hidrolizado	$34.9 \pm 0.1$	$3.97 \pm 0.05$	$5.08 \pm 0.08$	$1.04 \pm 0.01$	$22.7 \pm 0.5$
Biochar	$29.0 \pm 0.3$	$2.83 \pm 0.17$	$1.83 \pm 0.09$	$1.39 \pm 0.01$	$12.1 \pm 0.8$

Tabla VI. Resultados del análisis de cenizas.

<b>Muestra</b>	<b>Cenizas (% en masa)</b>
<b>Lodo de depuradora</b>	30.530 ± 0.002
<b>Fracción sólida del lodo hidrolizado</b>	32.2 ± 0.3
<b>Biochar</b>	53.2 ± 0.4

En cuanto al análisis elemental, se observa que el lodo de depuradora (sin tratar) presenta un alto contenido en carbono ( $51.9 \pm 0.1 \%$ ) y oxígeno ( $33.2 \pm 0.2 \%$ ), seguidos por nitrógeno, hidrógeno y azufre en menor proporción. Al comparar con la fracción sólida del lodo hidrolizado, se observó una reducción significativa en todos los elementos, especialmente en el carbono ( $\sim 33 \%$ ) y nitrógeno ( $\sim 48 \%$ ). Este descenso se atribuyó a la solubilización de la materia orgánica hacia la fase líquida durante la hidrólisis térmica, así como a la posible mineralización de carbono en forma de  $\text{CO}_2$ . Posteriormente, la activación térmica a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $\text{FeCl}_3$  genera un nuevo descenso en los contenidos elementales, especialmente en el oxígeno, lo que puede atribuirse a la descomposición térmica de los compuestos volátiles. Esta evolución de la composición es coherente con los procesos de carbonización progresiva y enriquecimiento inorgánico durante la producción del biochar.

### 5.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar se determinó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos.

El difractograma de la fracción sólida muestra tres picos de difracción intensos y bien definidos. El pico de mayor intensidad, localizado a  $26.6^\circ$ , se corresponde con el más característico del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ , JCPDS #98-015-6196), con una distancia interplanar de  $3.35 \text{ \AA}$  asociada al plano (0 1 1) (Matthaiou *et al.*, 2019; Ioannidi *et al.*, 2020). Los picos identificados a  $21.9^\circ$ ,  $29.4^\circ$  y  $50.1^\circ$ , y se atribuyen al sulfato de aluminio ( $\text{AlPO}_4$ , JCPDS #98-028-0772), a la calcita ( $\text{CaCO}_3$ , JCPDS #98-003-7241) y a la magnesoferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , JCPDS #98-024-0840), respectivamente. Adicionalmente, se detectan un gran número de picos superpuestos, lo que indica la presencia de una mezcla compleja de fases minerales.

El patrón del biochar presenta picos de menor intensidad que la fracción sólida, lo que sugiere una cierta amorfización o disminución de la cristalinidad tras la activación. El pico

principal a  $26.6^\circ$  sigue presente, aunque con menor intensidad, y aparece solapado con el del compuesto clorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , JCPDS #04-007-5573), que también da lugar a nuevos picos en a  $31.2^\circ$ ,  $32.3^\circ$ ,  $47.5^\circ$ . Asimismo, se identifican otras fases, como óxido de hierro (II) ( $\text{FeO}$ , JCPDS #01-089-0687) e hidrotalcita tipo Mg-Fe ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS #00-024-1110) con numerosos picos superpuestos.

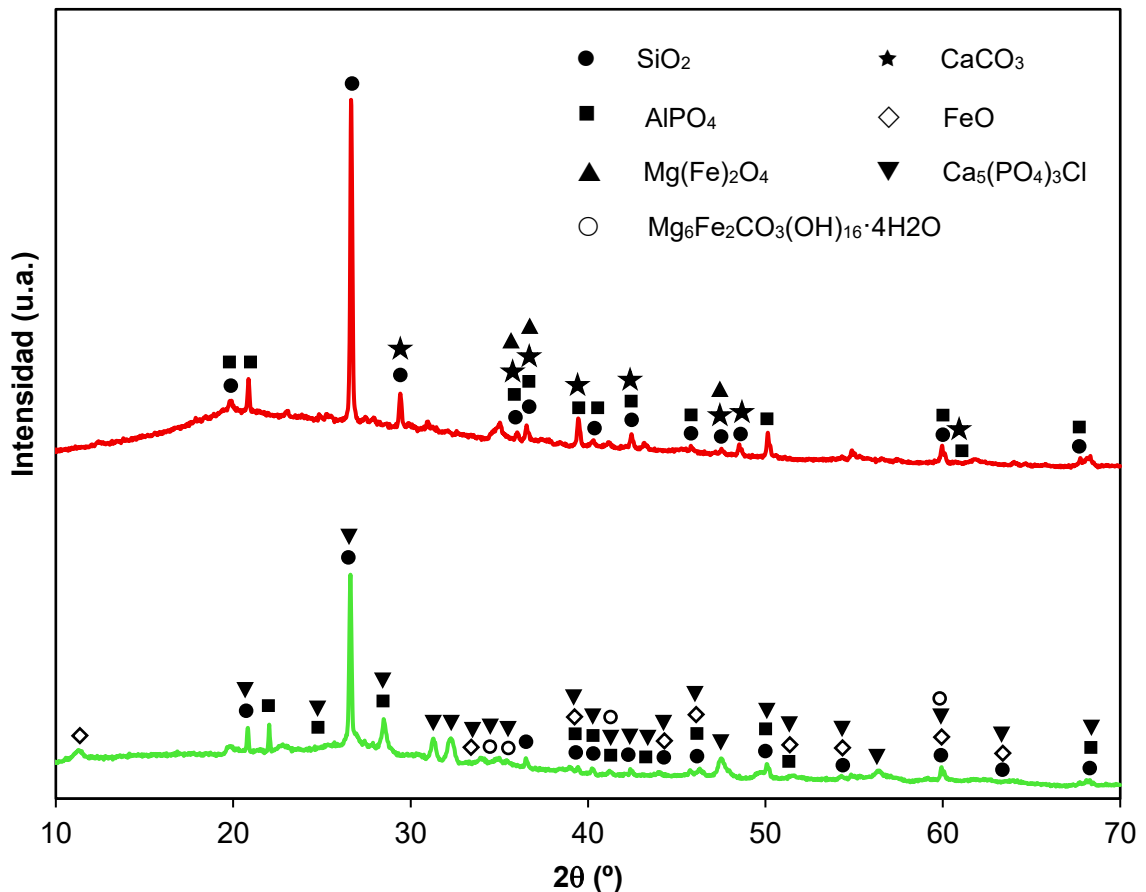


Fig. 14. Difractograma de la fracción sólida del lodo hidrolizado (---) y del biochar (---).

### 5.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en el material adsorbente. Los espectros correspondientes a la fracción sólida del lodo hidrolizado y al biochar antes y después de la adsorción se muestran en la Figura 15.

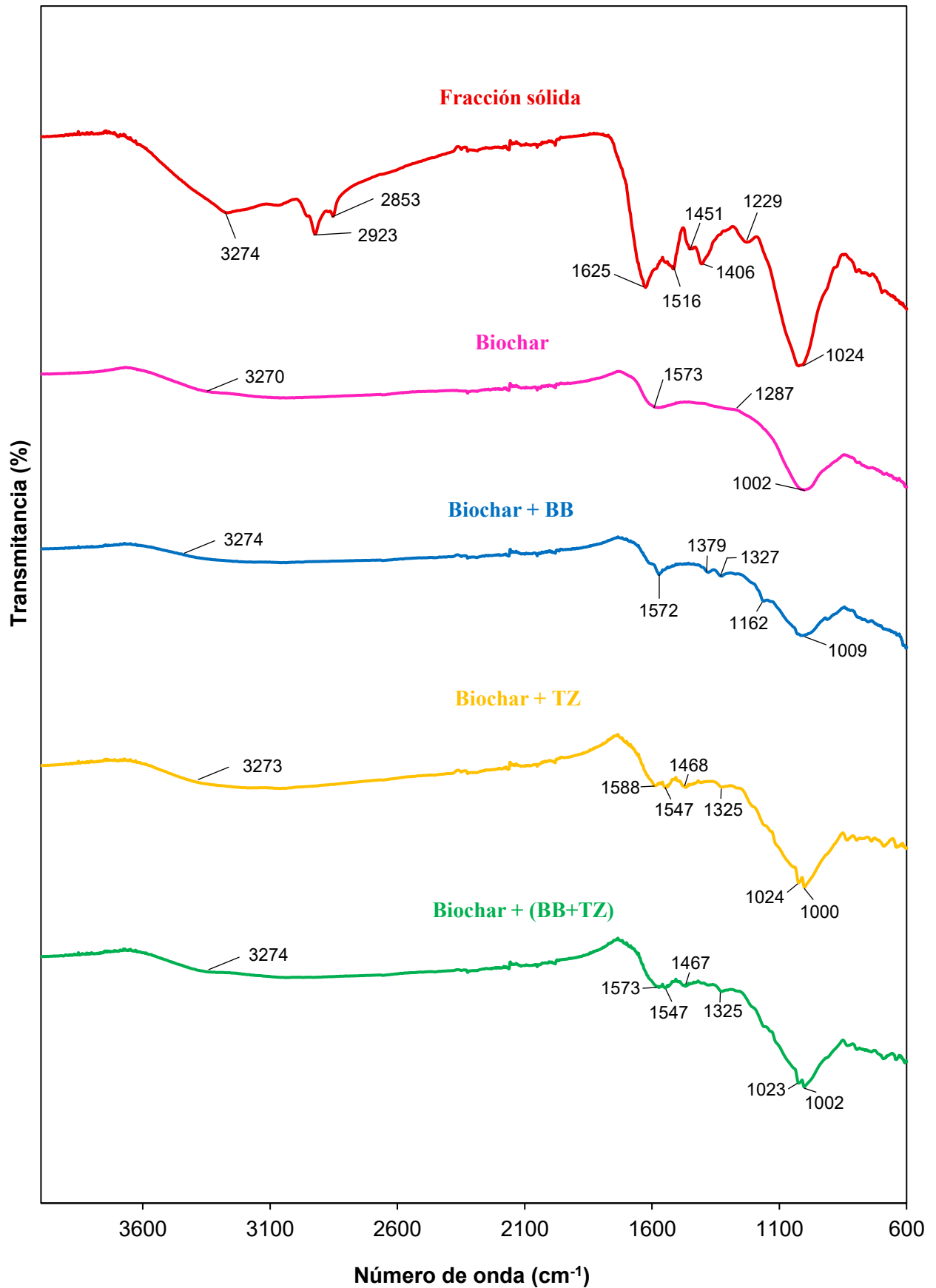


Fig. 15. Espectros FTIR de la fracción sólida del lodo hidrolizado, y del biochar antes y después de ser usado para la adsorción de colorantes.

El espectro de la fracción sólida presenta bandas características típicas de este tipo de matriz (Van Veenhuizen *et al.*, 2021). Se observa una banda ancha a  $3274\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con las vibraciones de estiramiento de los enlaces O–H, al estiramiento N–H y a los enlaces de hidrógeno asociados al grupo amida I, característico de las proteínas (De Oliveira Silva *et al.*, 2012). Los picos presentes a  $2923$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con estiramientos de enlaces C–H, relacionados con la presencia de cadenas alifáticas (Oliveira Silva *et al.*, 2012). Concretamente, la banda de  $2923\text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento asimétrico de los grupos metilos y la de  $2853\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento simétrico de los grupos metileno, atribuidos a lípidos y ácidos grasos (Grube *et al.*, 2006). La presencia de la banda a  $1625\text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de enlaces C=O de grupos amida I, mientras que el pico presente a  $1516\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento C–N del grupo amida II, ambos típicos de proteínas (Smidt *et al.*, 2002). Las bandas alrededor de  $1450$  y  $1229\text{ cm}^{-1}$ , representan el estiramiento simétrico de los grupos carboxilato y el C–O en ácidos carboxílicos. Finalmente, la banda a  $1024\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a estiramientos Si–O–Si, indicativos de impurezas de cuarzo, aunque también puede asociarse a estiramientos de enlaces C–O, C–O–C y O–H presentes en carbohidratos y polisacáridos (Van Veenhuizen *et al.*, 2021).

El análisis FTIR del biochar sin usar permitió identificar tres grupos funcionales característicos principales: i) una banda ancha alrededor de  $3270\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de la presencia de grupos –OH o N–H (Lekene *et al.*, 2023); ii) una banda a  $1573\text{ cm}^{-1}$ , asociada a vibraciones de flexión N–H de grupos amino y al estiramiento C=C en grupos aromáticos, lo que sugiere un proceso de aromatización durante la pirólisis (Ma *et al.*, 2021; Chaubey *et al.*, 2023; Gwon *et al.*, 2010; Hue *et al.*, 2020) y una banda ancha en torno a  $1002\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a estiramientos asimétricos Si–O–Si y grupos C–O (Van Veenhuizen *et al.*, 2021; Romero *et al.*, 2024).

Se observó una notable diferencia entre los espectros FTIR de la fracción sólida y del biochar, ya que los picos a  $2923$ ,  $2853$ ,  $1625$  y  $1516\text{ cm}^{-1}$  desaparecieron completamente, lo que sugiere la descomposición o modificación de los componentes originales de la muestra (Lekene *et al.*, 2023). Además, se detectó una disminución significativa de la banda ancha en torno a  $3274\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento de los enlaces O–H (Lekene *et al.*, 2023), lo cual es probablemente debido al efecto deshidratante del  $\text{FeCl}_3$ , que provocó la atenuación de dicha señal (Bedia *et al.*, 2020).

El análisis de los espectros FTIR obtenidos tras el proceso de adsorción reveló modificaciones significativas respecto al biochar sin usar. En las muestras tratadas con azul BB, TZ y su mezcla, se observaron desplazamientos en varias bandas, especialmente en las regiones asociadas a grupos –OH/N–H ( $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ), C=C/N–H (alrededor de  $1575\text{--}1585$

cm<sup>-1</sup>) y estiramientos de grupos funcionales oxigenados o sulfonados (1400–1300 cm<sup>-1</sup>). Estos cambios sugieren la implicación de dichos grupos en el proceso de adsorción, posiblemente mediante interacciones tipo puentes de hidrógeno, electrostáticas y/o  $\pi$ - $\pi$  con los colorantes (Van Veenhuizen *et al.*, 2021).

#### 5.1.4. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (BET)

Los resultados del análisis de adsorción-desorción con N<sub>2</sub>, que incluyen el área superficial BET, el volumen de poro, y el diámetro medio de poro determinado a partir del modelo estimativo BJH (Barrett-Joyner-Halenda), se recogen en la Tabla VII. Asimismo, las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se muestran en las Figuras 16 y 17.

Tabla VII. Resultados del análisis BET de las muestras de lodos de depuradora sin tratar, de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar antes y después de su uso.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro medio de poro (nm)	
			A partir de adsorción BJH <sup>(a)</sup>	A partir de desorción BJH <sup>(a)</sup>
Lodo de depuradora	3.6	0.049	54.66	27.47
Fracción sólida del lodo hidrolizado	43.4	0.125	17.15	12.22
Biochar	355.3	0.186	8.80	5.98
Biochar + BB	213.4	0.126	8.14	5.88
Biochar + TZ	139.5	0.171	17.39	11.48
Biochar+(BB+TZ)	170.4	0.121	24.54	15.45

(a) Modelo Barret-Joyner-Halenda

El análisis de los datos de la Tabla VII muestra aumento progresivo del área BET y del volumen de poro a lo largo de las distintas etapas de tratamiento del lodo de depuradora. En primer lugar, la hidrólisis térmica permite obtener una fracción sólida más porosa, con una mejora del área BET respecto al lodo de depuradora (de 3.6 a 43.4 m<sup>2</sup>/g). No obstante, el incremento más significativo se obtiene tras la activación con FeCl<sub>3</sub> y posterior pirólisis, alcanzando un valor de 355.3 m<sup>2</sup>/g en el biochar, lo que refleja una transformación sustancial de la estructura del material hacia una red de poros altamente accesible. Este proceso también

conlleva un incremento del volumen de poro y una disminución del diámetro medio, indicando una transición desde un carácter macroporoso ( $> 50$  nm) hacia una mesoporosidad dominante (2-50 nm) (Thommes *et al.*, 2015). Tras la utilización del biochar como bioadsorbente, se observa una disminución clara de los parámetros texturales, lo que confirma la adsorción de los colorantes en la superficie del material. En comparación con el biochar sin usar, el área BET se reduce en un 40 % tras la adsorción de BB, un 61 % con TZ y un 52 % con la mezcla BB+TZ. Estos resultados respaldan la mayor eficiencia de adsorción obtenida en el sistema biochar–tartrazina bajo las condiciones ensayadas.

Según la clasificación de isothermas de adsorción-desorción propuesta por la IUPAC, la isoterma correspondiente al lodo de depuradora (Figura 16a) se ajusta al Tipo III, característico de materiales con baja porosidad y presencia de macroporos, donde la adsorción ocurre principalmente por interacciones débiles entre el adsorbato y la superficie (Sing, 1985).

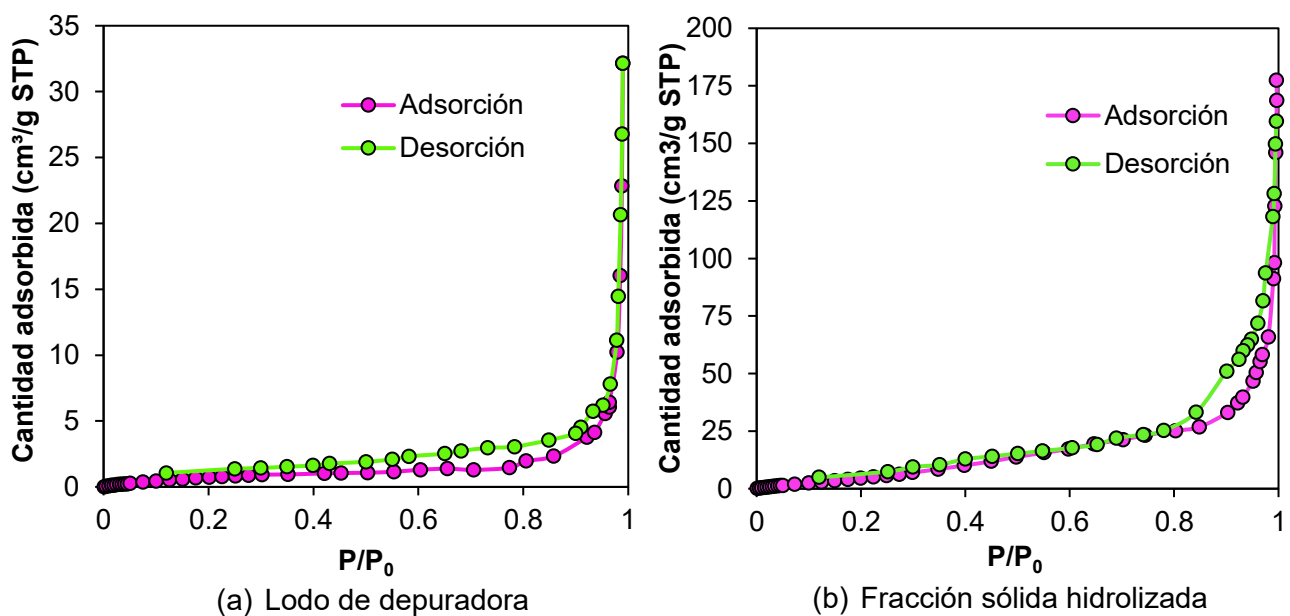


Fig. 16. Isotherma de adsorción-desorción con  $N_2$  del lodo de depuradora y de la fracción sólida de lodo hidrolizado.

En la Figura 16b y 17 se muestran las isothermas de adsorción de la fracción sólida y del biochar antes y después de ser usado para eliminar BB, TZ y la mezcla de ambos. Todas las isothermas se ajustan al Tipo IV de la clasificación definida por la IUPAC. Este tipo es indicativo de materiales mesoporosos, con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, concordando con los datos expuestos en la Tabla VII que oscilan entre 8.14 y 24.54 nm. La parte inicial de la isoterma de Tipo IV se atribuye a la adsorción monomolecular-multimolecular y el inicio de la isoterma hasta aplanarse se relaciona con la cobertura de la monocapa. Una característica distintiva de este tipo de isoterma es la presencia de un bucle de histéresis, asociado a la

condensación capilar en los mesoporos. Este fenómeno indica que el proceso de adsorción no es completamente reversible, ya que la presión de condensación (adsorción) difiere de la presión de evaporación (desorción) (Sing, 1985). En este caso, la forma del bucle presenta una mayor similitud con el tipo H3, típico de poros con morfología en forma de rendija (Sing, 1985).

Al comparar las isothermas de la Figura 17, se observa una disminución de la cantidad adsorbida para el biochar tras la adsorción de colorantes, así como un aumento de  $P/P_0$  inicial menos pronunciado que para el biochar sin usar. Este comportamiento concuerda con la disminución del área BET (mostrada en los datos de la Tabla VII), reflejando la ocupación parcial de los poros y la cobertura de la superficie activa.

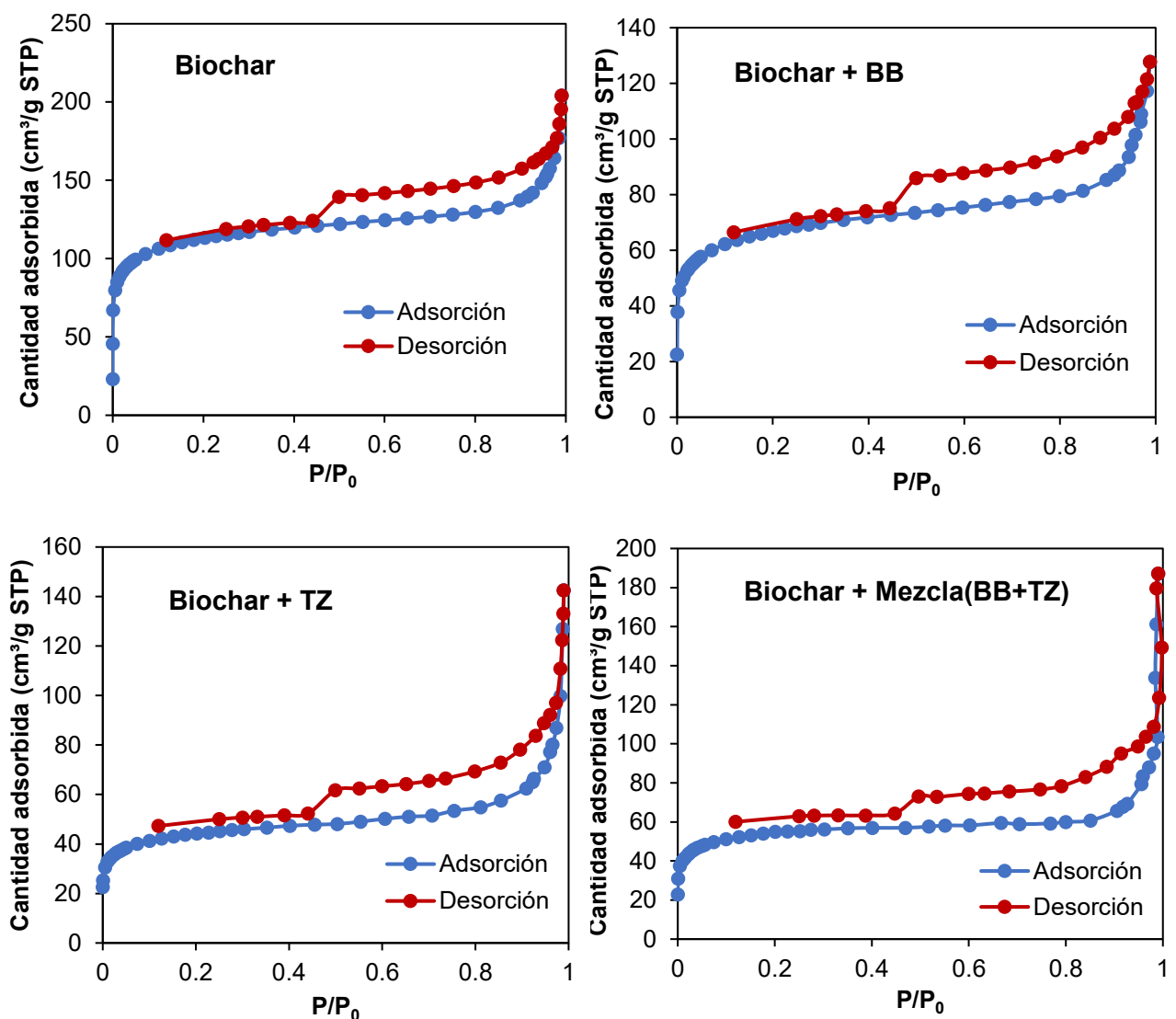


Fig. 17. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para el biochar sin usar y tras su uso para adsorber BB, TZ y la mezcla de ambos.

### 5.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de analizar la morfología superficial de las muestras se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías realizadas a distintos aumentos ( $\times 1000$  y  $\times 500$ ) se muestran en las Figuras 18 y 19.

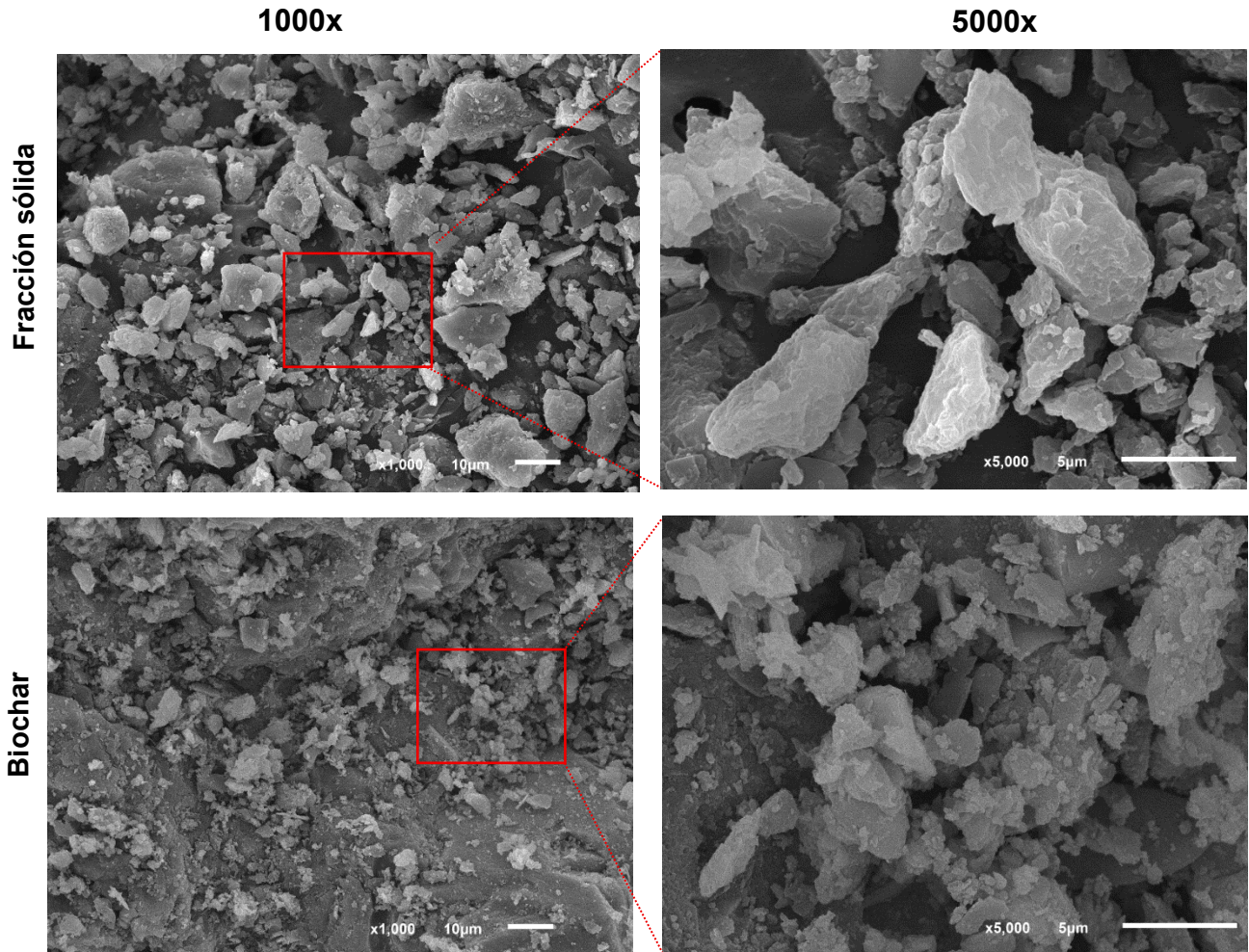


Fig. 18. Micrografías SEM de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar.

En la Figura 18 se comparan las diferencias morfológicas de la fracción sólida de lodo hidrolizado y del biochar. La fracción sólida presenta una morfología más compacta y heterogénea, formada por aglomerados de partículas de distintos tamaños, con superficies relativamente lisas y bloques más grandes y densos. En cambio, el biochar obtenido tras el tratamiento de activación muestra una estructura más fragmentada y porosa, con partículas de menor tamaño y espacios interparticulares, lo que sugiere un aumento en la porosidad tras la activación química.

En la Figura 19, se muestran las micrografías del biochar tras su uso como bioadsorbente de los diferentes colorantes estudiados. De manera general, se puede observar un incremento

significativo del tamaño de los agregados, lo que podría atribuirse al relleno parcial de poros o huecos superficiales por las moléculas de los colorantes adsorbidas. En las imágenes tomadas a mayor aumento ( $\times 5000$ ), se aprecia que las superficies de los agregados son más lisas y recubiertas, y no se observan poros visibles, lo cual indica una acumulación superficial de los colorantes y confirma la efectiva adsorción del biochar.

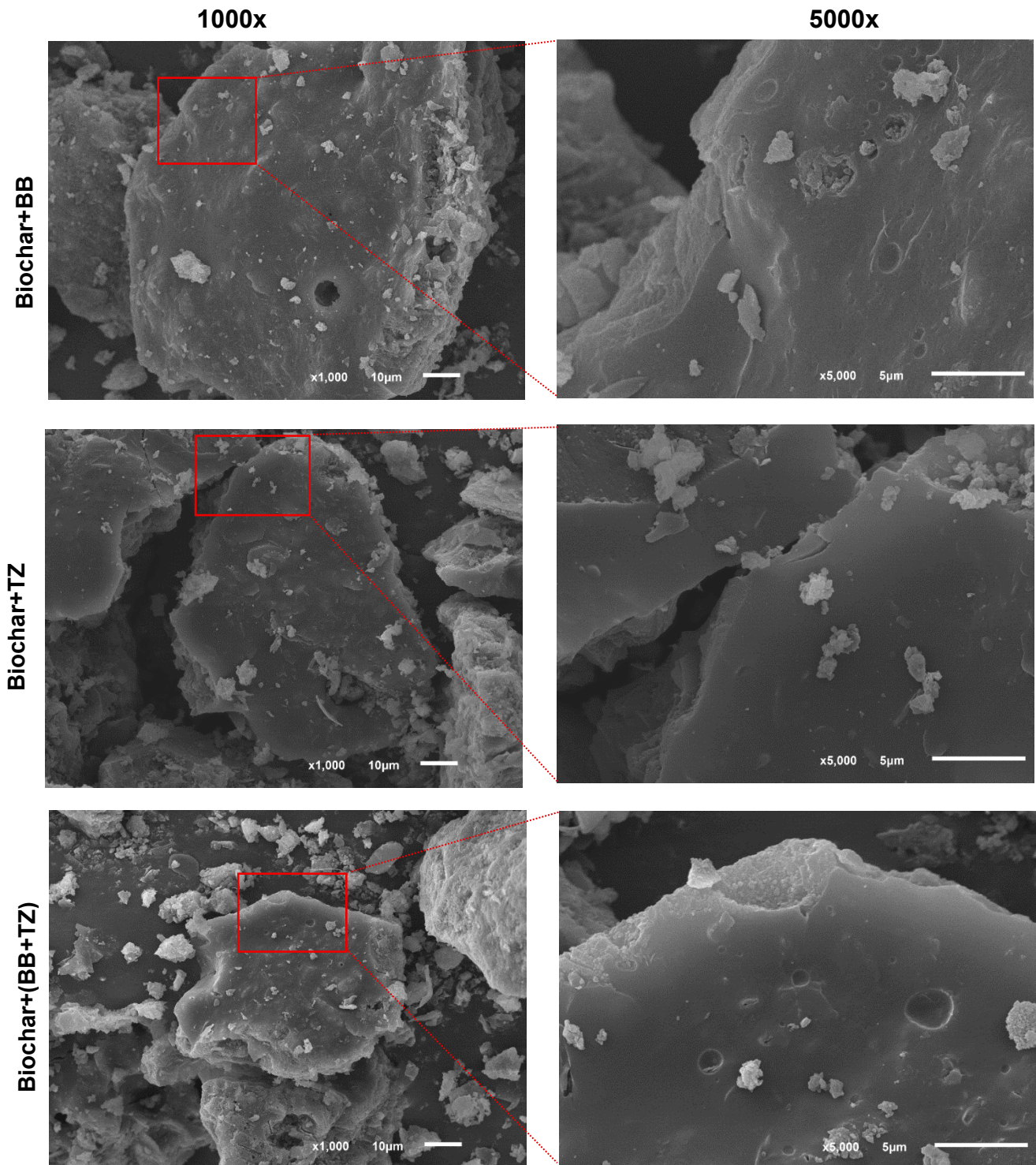


Fig. 19. Micrográficas SEM del biochar tras la adsorción del BB, de la TZ y de la mezcla.

Con el fin de complementar el análisis morfológico y obtener información sobre la composición elemental superficial de las muestras, se realizaron análisis mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) sobre el biochar, tanto antes como después del proceso de adsorción. En la Figura 20, se muestran las áreas seleccionadas para el análisis en cada muestra. Los resultados presentados corresponden a la media de los espectros obtenidos en las diferentes áreas analizadas.

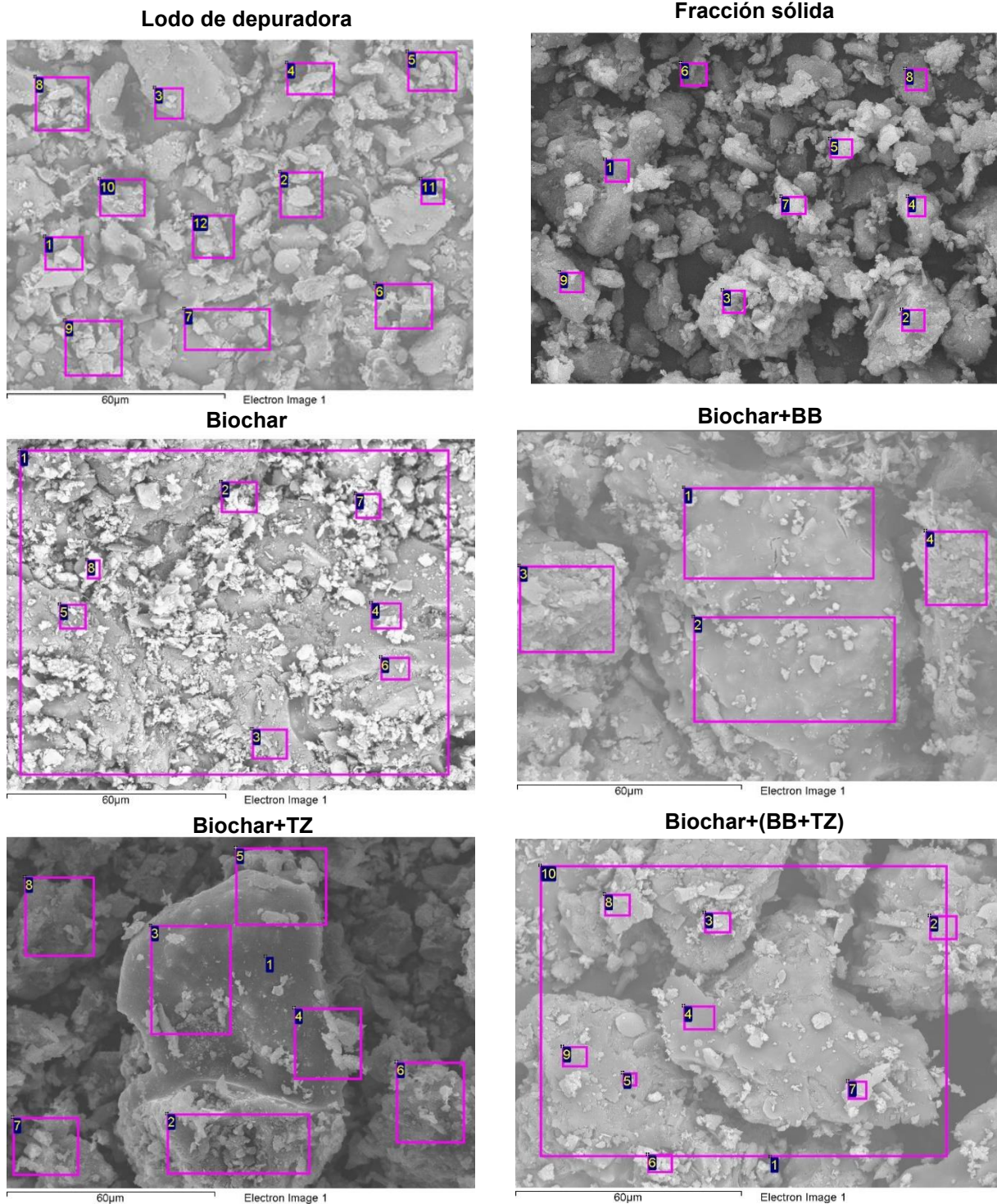


Fig. 20. Análisis EDX de las muestras, indicando las zonas seleccionadas para el espectro.

En la Tabla VIII, se recogen los porcentajes en peso de los componentes que constituyen las muestras.

Tabla VIII. Análisis elemental medio obtenido por EDX (% en masa).

Compuesto	C	N	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Total
<b>Lodo de depuradora</b>	53.10	9.02	31.29	0.16	0.84	1.74	1.13	0.54	-	0.25	0.84	1.09	100
<b>Fracción sólida del lodo hidrolizado</b>	45.51	10.31	34.54	0.18	0.70	1.00	2.50	0.36	0.06	0.35	1.29	3.20	100
<b>Biochar</b>	42.08	6.70	33.57	0.23	0.98	4.58	3.21	1.3	0.63	0.39	1.5	4.83	100
<b>Biochar+BB</b>	53.71	8.22	24.80	0.16	1.18	2.98	0.78	2.05	0.94	0.33	1.1	3.75	100
<b>Biochar+TZ</b>	54.73	10.09	23.28	0.20	0.85	2.97	0.80	1.98	0.87	0.15	0.9	3.18	100
<b>Biochar+(BB+TZ)</b>	49.30	10.61	27.11	0.15	1.78	2.87	0.82	1.37	0.93	0.59	1.0	3.47	100

El análisis de los datos de la Tabla VIII muestra una disminución progresiva del contenido de carbono desde el lodo de depuradora (sin tratar) hasta el biochar sin usar. En primer lugar, la hidrólisis térmica provoca una solubilización parcial de la materia orgánica, lo que se refleja en la reducción del contenido de carbono en la fracción sólida del lodo hidrolizado. Posteriormente, el proceso de pirólisis y activación química intensifica esta pérdida, dando lugar a un biochar con menor proporción de carbono, aunque con mayor concentración de elementos inorgánicos. Por otro lado, se observa un aumento del porcentaje hierro en el biochar, lo que indica una incorporación efectiva de Fe procedente de la activación con  $\text{FeCl}_3$ . Tras la adsorción de los colorantes, se detecta un incremento del contenido de carbono, nitrógeno y azufre en el biochar, lo cual concuerda con la presencia de estos elementos en las estructuras de BB y TZ. Estos resultados confirman la adsorción efectiva de las moléculas colorantes sobre la superficie del biochar.

#### 5.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para complementar la información morfológica obtenida mediante SEM, se empleó microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el objetivo de observar con mayor detalle la ultraestructura de las muestras. Las micrografías, obtenidas a un aumento de  $\times 300\,000$ , se muestran en la Figura 21 para los distintos materiales analizados.

Al igual que en el análisis SEM, las micrografías TEM muestran diferencias morfológicas marcadas entre la fracción sólida y el biochar obtenido tras la activación química. La fracción sólida presenta una estructura densa y compacta, con partículas de gran tamaño y superficies lisas con ausencia de rugosidad y porosidad. En contraste, el biochar se compone de

agregados dispersos de menor tamaño, con una morfología más rugosa y la presencia de poros, lo que refleja el efecto combinado de la pirólisis y la activación con  $\text{FeCl}_3$  sobre la estructura del material.

En cuanto a las imágenes obtenidas para el biochar tras la adsorción de los colorantes, se observan estructuras más compactas, en las que los poros superficiales aparecen parcial o completamente ocupados, lo que sugiere la presencia de colorantes adsorbidos. Por lo tanto, estas observaciones respaldan la información obtenida mediante FTIR y EDX, y confirman la capacidad del biochar para retener eficazmente los colorantes alimentarios BB y TZ.

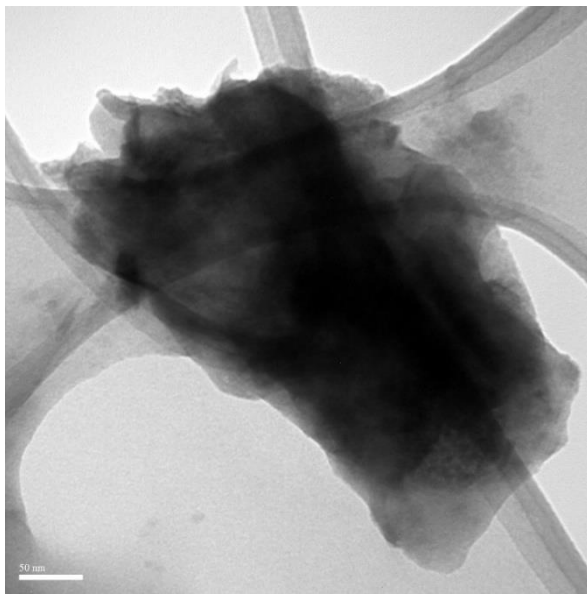
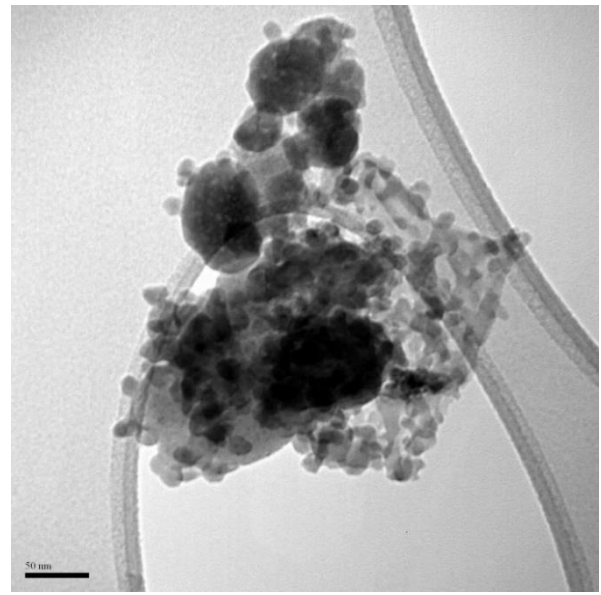
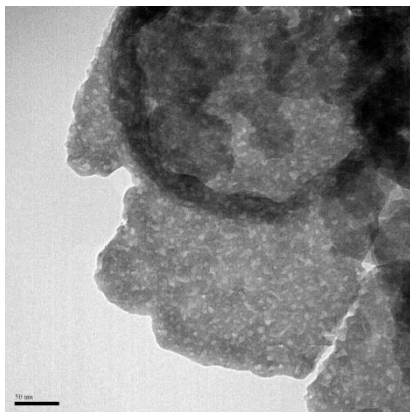
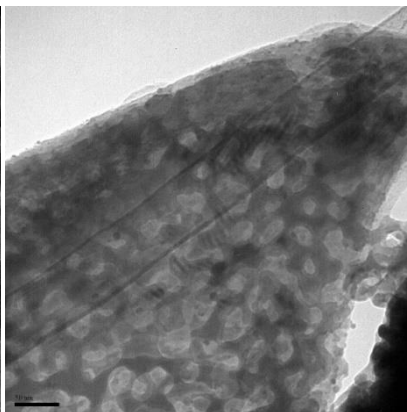
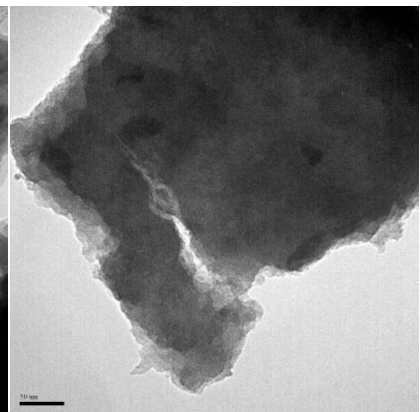
**Fracción sólida****Biochar****Biochar+BB****Biochar+TZ****Biochar+(BB+TZ)**

Fig. 21. Imágenes TEM de la fracción sólida del lodo hidrolizado y del biochar antes y después de la adsorción.

## 5.2. ESTUDIO DE ADSORCIÓN

El potencial de adsorción de cada material se expresa mediante los parámetros de capacidad de adsorción ( $q$ ) y eficiencia de eliminación ( $R$  %).

La capacidad de adsorción se define como la cantidad de adsorbato (colorante) que puede adsorberse por unidad de masa de adsorbente (biochar), expresada normalmente en mg/g. Esta capacidad se puede calcular en un instante de tiempo  $t$  ( $q_t$ ) utilizando la siguiente expresión [3]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad [3]$$

donde:  $C_0$  representa la concentración inicial de colorante en la disolución (mg/L),  $C_t$  la concentración de colorante en un instante  $t$  (mg/L),  $m$  la masa de biochar (g) y  $V$  el volumen de disolución (L).

Por su parte, la eficiencia de eliminación se define como el porcentaje de adsorbato eliminado de la disolución, y se calcula mediante la expresión [4]:

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad [4]$$

donde:  $C_e$  es la concentración del colorante en el equilibrio (mg/L) y  $C_0$  la concentración inicial (mg/L).

La determinación de la concentración de colorante presente en la disolución se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-Vis. A partir de las absorbancias medidas a las longitudes de onda de máxima absorción para cada colorante, se obtuvo la concentración utilizando las rectas de calibrado específicas para cada colorante realizadas previamente. Para su obtención, se prepararon disoluciones de concentración conocida de BB y TZ, midiéndose las absorbancias a 630 nm y 428 nm, respectivamente. Las rectas de calibrado correspondientes se incluyen en el apartado 8.2. del apéndice (Figura 38).

Antes de llevar a cabo los experimentos de adsorción, se realizó un ensayo preliminar para evaluar la capacidad del biochar sintetizado para adsorber los colorantes seleccionados. Para ello, se realizaron pruebas de adsorción a temperatura ambiente (25 °C), empleando 100 mg/L de colorante y 100 mg/L de biochar. Los resultados se presentan en la Figura 22, donde se observa una disminución progresiva de la concentración de ambos colorantes a lo largo del tiempo, lo que confirma la capacidad del bioadsorbente para retener tanto BB como TZ.

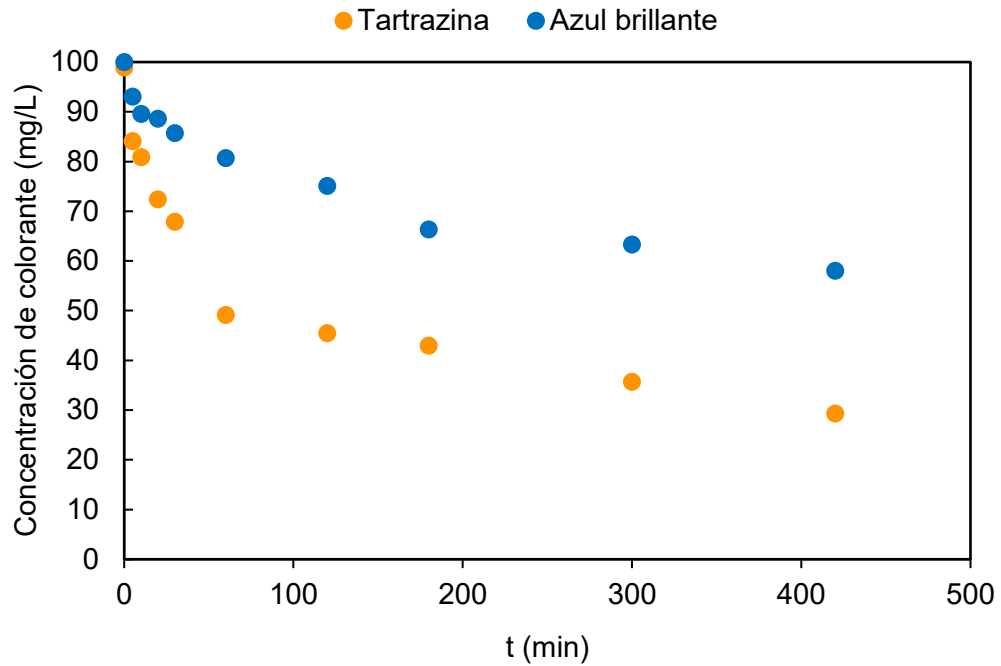


Fig. 22. Evolución de la concentración de colorante con el tiempo en una prueba preliminar de adsorción con biochar.

### 5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ADSORCIÓN

Como se comentó anteriormente, la eficacia del proceso de adsorción de colorantes se ve influida por diversos parámetros. En este apartado, se estudiarán las condiciones de operación óptimas de adsorción. El primer parámetro optimizado será el pH, y una vez seleccionado, se evaluó la dosis de adsorbente utilizada.

#### 5.3.1. Efecto del pH inicial

El pH inicial del medio es uno de los factores de mayor influencia en el proceso de adsorción, ya que modifica tanto la carga superficial del adsorbente como la ionización de los grupos funcionales presentes. Con el fin de analizar el comportamiento superficial del biochar desarrollado frente a diferentes valores de pH, se determinó su punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

Como se muestra en la Figura 23, el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del biochar fue de 5.6, por lo que su superficie estará cargada positivamente por debajo de ese valor. Dado que los colorantes estudiados son de tipo aniónico, se espera una adsorción más eficaz cuando se trabaje a pH ácidos, por debajo de 5.6.

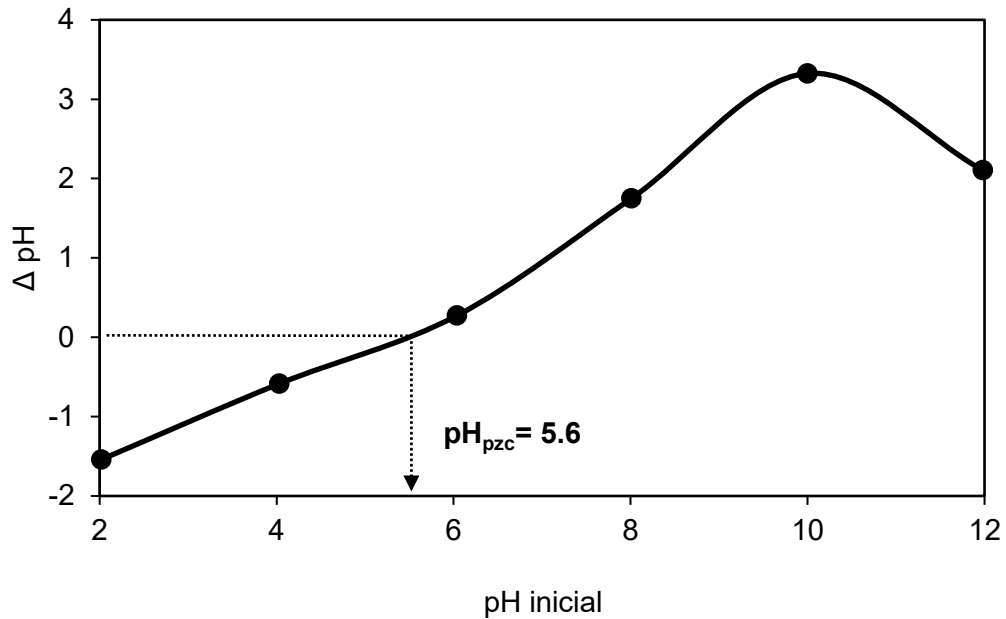


Fig. 23. Valor del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del biochar.

Para determinar el pH inicial óptimo de los distintos colorantes, se evaluó la eficacia de eliminación en un rango de pH de 2 a 12 para cada uno de los contaminantes.

En el caso del BB (Figura 24), se observa una disminución progresiva en la eficacia de eliminación al aumentar el pH inicial. El valor máximo de eliminación ( $53 \pm 1\%$ ) se alcanzó a pH 2, con una eficacia significativamente superior que para el resto de los valores estudiados. Entre pH 3 y 8, la eficacia se mantuvo relativamente estable. Este fenómeno se debe a que el colorante BB puede existir en forma aniónica, catiónica y zwitteriónica según el pH de la disolución. En particular, entre pH 4 y 7, el BB adopta una forma zwitteriónica eléctricamente neutra, lo que puede reducir las interacciones electrostáticas con la superficie del adsorbente (Al-Asadi *et al.*, 2025).

Por otro lado, los resultados obtenidos para la TZ (Figura 25) mostraron un aumento notable de la eficacia de eliminación al disminuir el pH, alcanzándose valores entre el  $91 \pm 3\%$  y el  $77 \pm 2\%$  a pH entre 2 y 3. Al comparar ambas gráficas (Figuras 24 y 25), se observó que, a pH bajos, la eliminación de la TZ fue superior a la del BB. Esta diferencia sugiere una mayor afinidad del biochar hacia la TZ en condiciones ácidas, lo que implica una mayor capacidad de adsorción para este colorante.



Fig. 24. Porcentaje de eliminación del BB en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

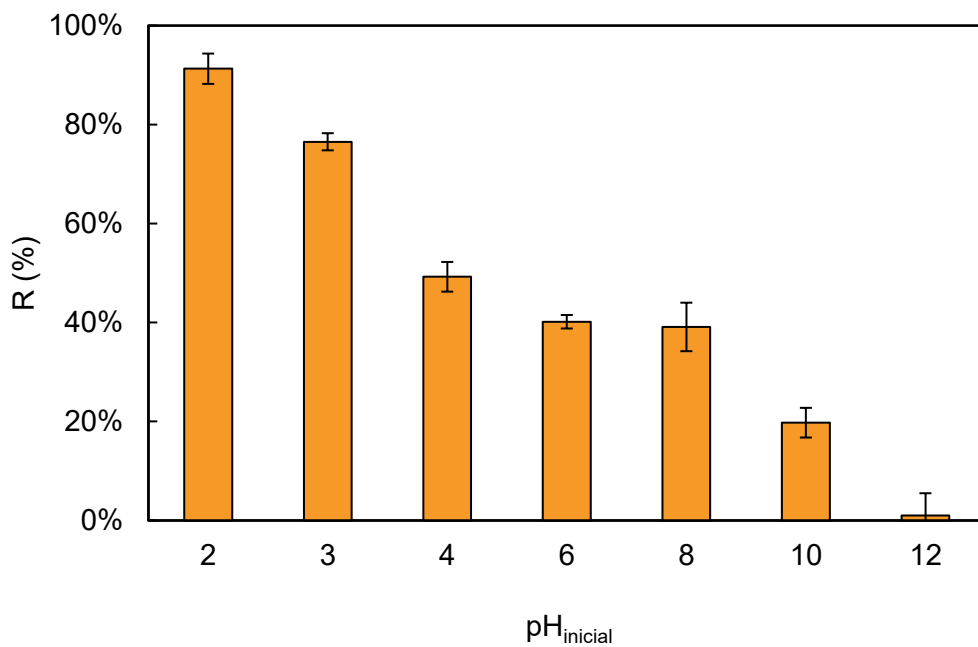


Fig. 25. Porcentaje de eliminación de TZ en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó un pH de 2 para el resto de los estudios de adsorción, tanto para la TZ como para el BB.

En el caso de la mezcla de ambos colorantes, se observó un comportamiento similar, con un incremento significativo en la eficacia de eliminación en condiciones ácidas (Figura 26). En particular, para valores por debajo del  $pH_{pzc}$  dicho aumento fue más acusado, alcanzándose su valor máximo a pH 2. Por tanto, este valor también fue considerado como óptimo para los experimentos posteriores realizados con la mezcla de TZ y BB.

Además, se observó que la eficacia de eliminación es siempre mayor para la TZ, y que tanto la TZ como el BB presentan una ligera mejora en su adsorción cuando están presentes conjuntamente en la disolución. Esto sugiere un posible efecto sinérgico en el sistema multicomponente, donde la presencia simultánea de ambos colorantes favorece su retención sobre el bioadsorbente.

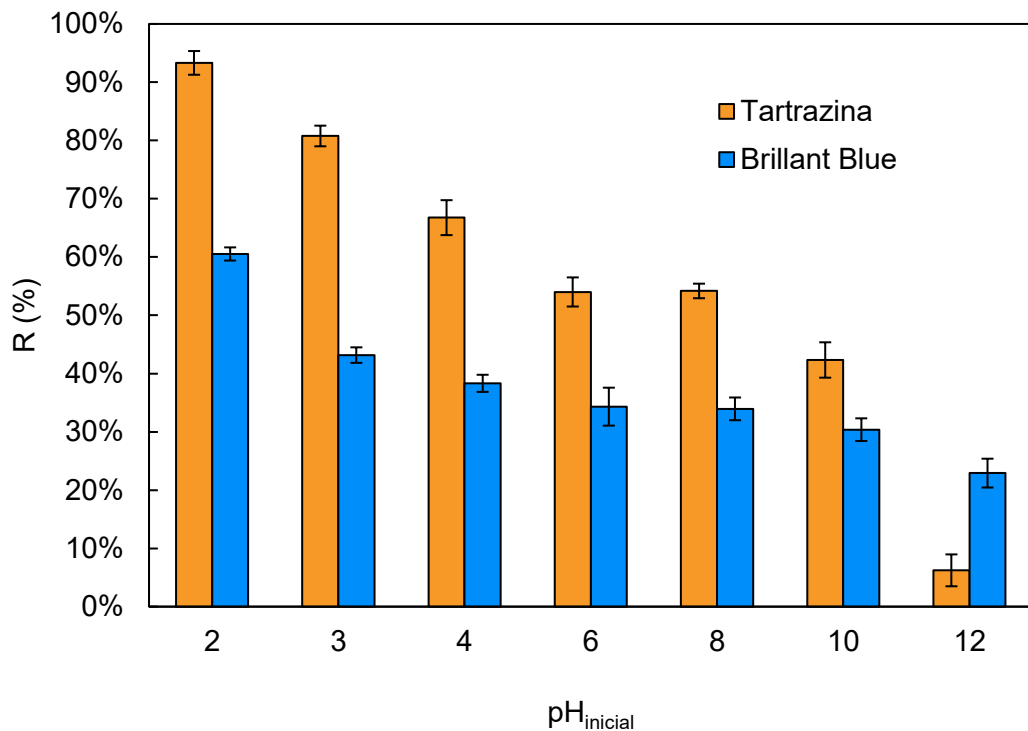


Fig. 26. Porcentaje de eliminación de TZ y BB en la mezcla en función del pH inicial de la disolución. Condiciones de la adsorción: Concentración de BB: 50 mg/L, concentración de TZ: 50 mg/L, concentración de adsorbente: 1000 mg/L y temperatura: 25°C.

### 5.3.2. Efecto de la concentración de adsorbente

Una vez definido el pH óptimo, se realizó el estudio de la influencia de la concentración de biochar sobre la eficiencia del proceso de adsorción. Para ello, se analizaron concentraciones de adsorbente comprendidas entre 250 y 2000 mg/L.

Los resultados obtenidos para la eliminación de BB y TZ se presentan en las Figuras 27 y 28. En ambos casos, se observó un claro aumento de la eficiencia de eliminación al incrementar la concentración de adsorbente. Sin embargo, la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) disminuyó bruscamente al pasar de 250 a 500 mg/L, y continuó reduciéndose de forma progresiva con concentraciones superiores. Esta tendencia se observó tanto para BB como para TZ. El incremento en la eliminación con la concentración de adsorbente se debió a la mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie del biochar, tal y como han descrito otros estudios anteriores (Aljohani *et al.*, 2023; Alrefaee *et al.*, 2024). Por su parte, la disminución de la capacidad de adsorción con concentraciones elevadas fue debido a que, al haber más adsorbente en el sistema, la cantidad de adsorbato disponible por unidad de masa de adsorbente fue menor. Es, por tanto, necesario encontrar un compromiso entre ambos parámetros, teniendo en cuenta también el aspecto económico. En el caso del BB, este punto óptimo se encuentra entre 750 mg/L y 1000 mg/L de adsorbente, con valores similares de porcentaje de eliminación y la capacidad de adsorción. Para la TZ, aunque la eficiencia de eliminación también se mantiene comparable en ese intervalo, se observa una disminución más acusada de la capacidad a 1000 mg/L.

En base a los resultados obtenidos y considerando el compromiso entre la eficiencia de eliminación y la capacidad de adsorción de BB y TZ, se seleccionó una concentración de adsorbente de 750 mg/ L para los experimentos posteriores.

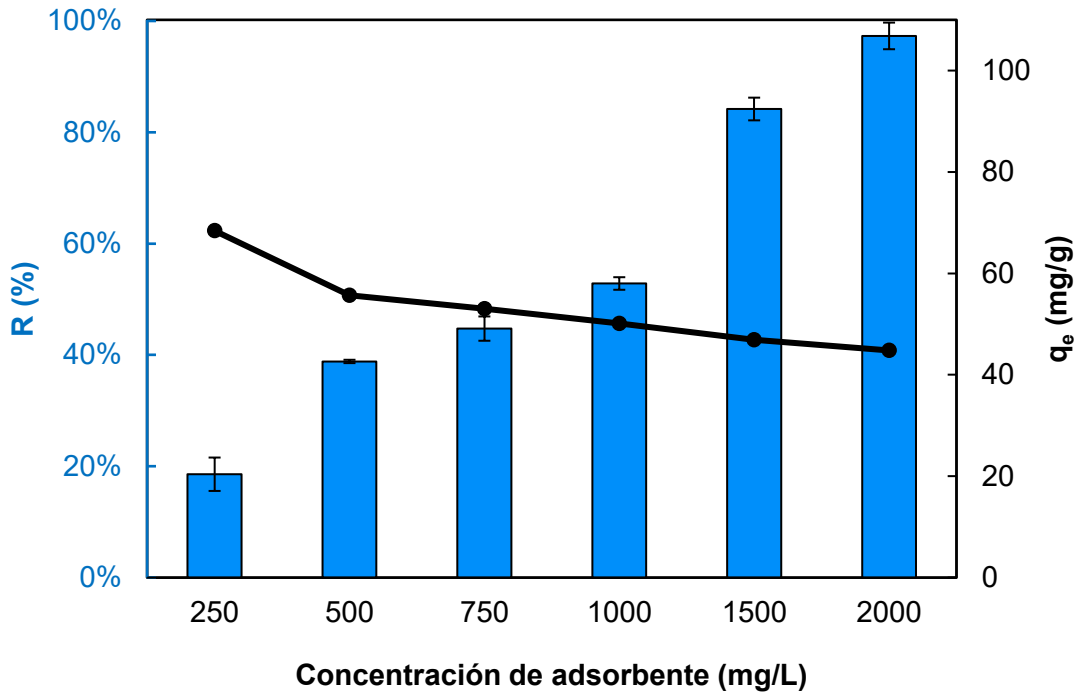


Fig. 27. Concentración de adsorbente óptima para el BB. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y temperatura: 25 °C.

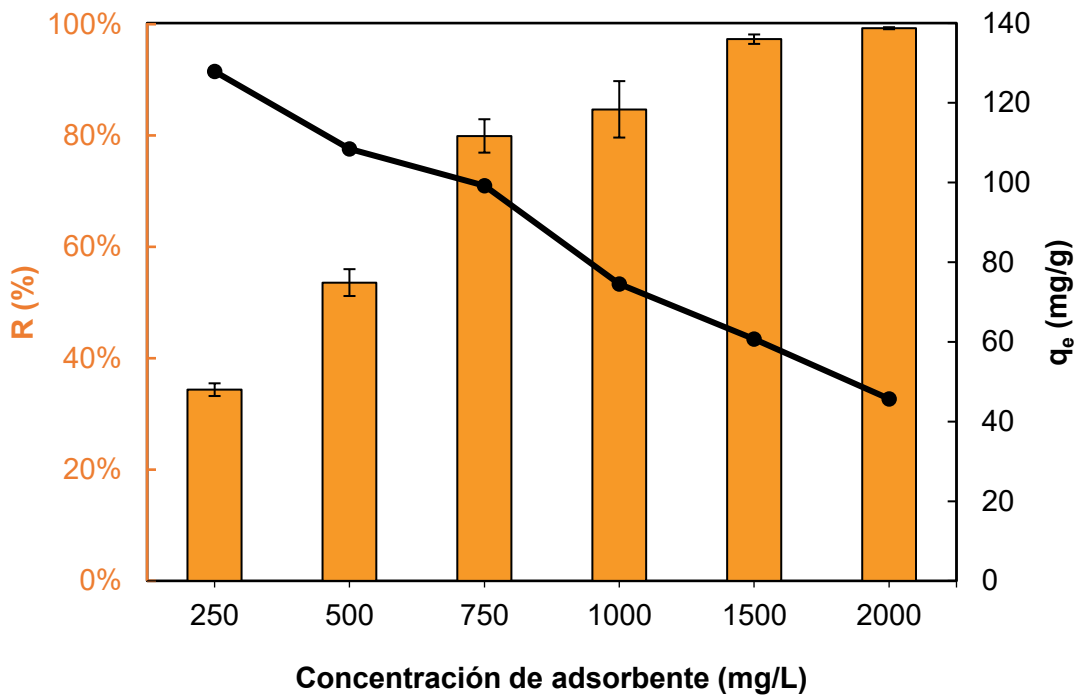


Fig. 28. Concentración de adsorbente óptima para la TZ. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y temperatura: 25 °C.

Cuando ambos colorantes se encuentran simultáneamente en la disolución, se observó un comportamiento similar al presente en los ensayos individuales (Figura 29): el porcentaje de eliminación aumentó con la concentración de adsorbente, mientras que la capacidad de adsorción disminuyó progresivamente. Además, se observó que la TZ presentó valores superiores tanto de eliminación como de capacidad en comparación con el BB, lo que sugiere una mayor afinidad del bioadsorbente hacia este compuesto en condiciones de mezcla. Esta diferencia puede deberse a la interacción diferencial de cada colorante con los sitios activos del biochar, incluso en presencia de competencia por la superficie adsorbente.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración de adsorbente de 750 mg/L para los experimentos posteriores con la mezcla de BB y TZ. Esta decisión responde a dos criterios: por un lado, se encuentra dentro del intervalo óptimo identificado (750–1000 mg/L), permitiendo un equilibrio adecuado entre eficiencia de eliminación y uso de material; por otro, permite mantener la coherencia experimental con los estudios realizados de forma individual para cada colorante, facilitando así una comparación directa de los resultados.

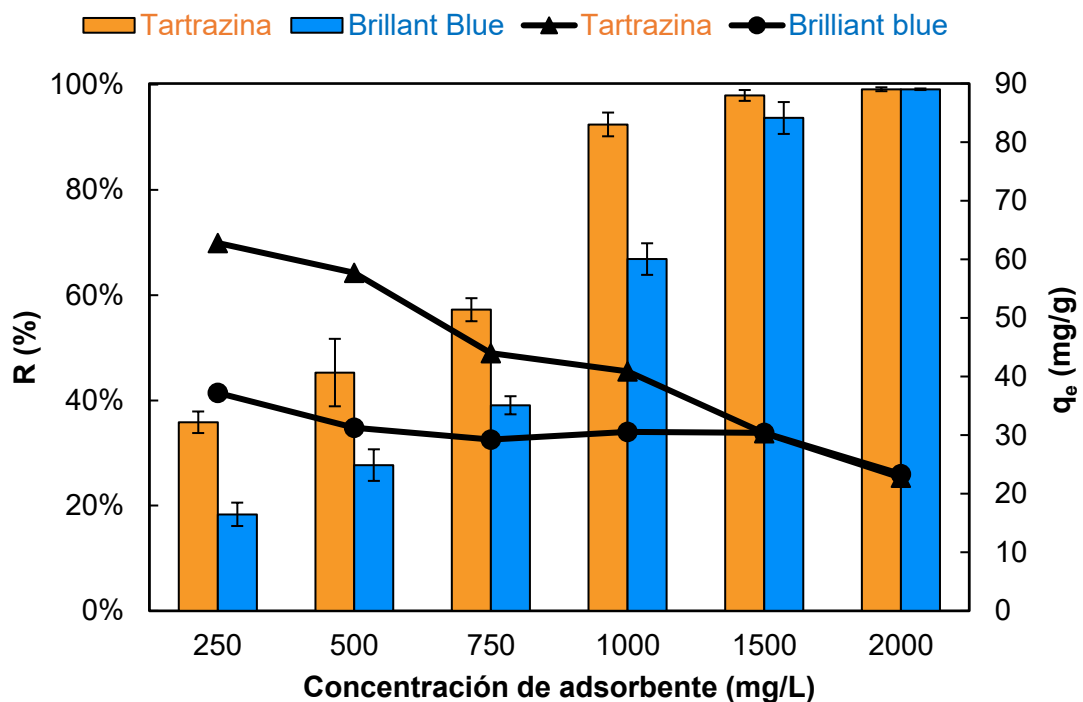


Fig. 29. Concentración de adsorbente óptima para la mezcla. Condiciones de adsorción: Concentración de colorante: 100 mg/L, pH: 2 y Temperatura: 25 °C.

## 5.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El análisis cinético permite describir el comportamiento del proceso de adsorción y comprender las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Este abarca aspectos como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, el orden de reacción, las vías del mecanismo de adsorción, y las fases que controlan de la velocidad del proceso (Al-Asadi *et al.*, 2025).

Existen diversos modelos cinéticos que permiten interpretar el mecanismo de adsorción de un soluto en un adsorbente. Entre los más utilizados se encuentran el de pseudo-primero orden y el de pseudo-segundo orden, aunque también se aplican otros como el modelo de difusión intraparticular y el de Elovich. Para evaluar el ajuste de cada modelo a los datos experimentales, se emplean coeficientes de correlación, seleccionando como modelo representativo aquel que presente el mejor ajuste (Singh *et al.*, 2024).

El modelo de pseudo-primero orden, también conocido como modelo de Lagergren, es comúnmente utilizado para describir procesos de adsorción en fase líquida. El modelo viene descrito por la ecuación [5] (Gautam *et al.*, 2015).

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

donde:  $q_e$  se refiere a la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g) y  $q_t$  en un instante de tiempo  $t$  (mg/g) y  $k_1$  es la constante cinética de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando la ecuación [5] con las condiciones iniciales  $t = 0$  y  $q_t = 0$ , se obtiene la expresión tanto lineal (ecuación [6]) como no lineal para el cálculo directo de  $q_t$  (ecuación [7]):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad [6]$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [7]$$

Este modelo asume que la etapa limitante del proceso de adsorción es la transferencia de masa del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie del adsorbente (Castro *et al.*, 2013).

Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden se expresa mediante la ecuación [8] (Fan *et al.*, 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [8]$$

donde:  $q_e$  se refiere a la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g),  $q_t$  en un instante de tiempo  $t$  (mg/g) y  $k_2$  es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg min).

Integrando la ecuación [8] entre los límites  $t = 0$  a  $t = t$  y  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , se obtiene la expresión tanto lineal (ecuación [9]) como no lineal para el cálculo directo de  $q_t$  (ecuación [10]):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad [9]$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad [10]$$

Este modelo supone que la capacidad de adsorción está directamente relacionada con la cantidad de centros activos disponibles en el adsorbente (Pinzón-Bedoya *et al.*, 2009) y suele atribuirse a fenómenos de quimisorción.

El modelo de difusión intraparticular se describe mediante la ecuación [11] (Gerçel *et al.*, 2007):

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad [11]$$

Donde:  $k_d$  es la constante de velocidad de difusión intraparticular en mg/g min<sup>0.5</sup> y  $C$  una constante relacionada con la resistencia a la difusión externa.

A diferencia de los modelos anteriores, el modelo de difusión intraparticular se basa en el transporte del soluto a través de la estructura interna del adsorbente poroso y de la difusión en el mismo, asumiendo que el material presenta una porosidad homogénea (Pinzón-Bedoya *et al.*, 2009).

Por último, el modelo de Elovich se describe a través de la expresión [12] (Tseng *et al.*, 2022)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad [12]$$

donde:  $\beta$  es una constante de desorción relacionada con la cobertura superficial y la energía de activación para la quimisorción (g/mg) y  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción (mg/g min).

El modelo de Elovich es común en procesos de quimisorción, y se basa en la heterogeneidad de los sitios activos del adsorbente. Esto implica que dichos sitios presentan

características distintas, lo que se traduce en diferentes energías de activación requeridas para la adsorción (Figuroa *et al.*, 2015).

Las Tablas IX y X muestran los parámetros de ajuste cinético de cada uno de los modelos evaluados para la adsorción de BB y TZ, respectivamente.

Tabla IX. Parámetros cinéticos de adsorción del BB.

Modelo	Unidades	Concentración de BB (mg/L)							
		25	37.5	50	62.5	75	87.5	100	125
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	24.3	35.8	40.7	42.6	43.1	45.4	47.5	47.5
Pseudo-primer orden	$q_e$ (mg/g)	30.3	34.5	26.9	38.5	30.3	37.8	37.8	48.5
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.029	0.016	0.010	0.014	0.008	0.010	0.015	0.017
	$R^2$	0.969	0.952	0.960	0.978	0.932	0.968	0.976	0.983
Pseudo-segundo orden	$q_e$ (mg/g)	27.9	38.6	38.4	42.3	44.0	48.4	49.7	51.6
	$k_2$ (g/mg min)	$2.17 \times 10^{-3}$	$1.79 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-3}$	$9.93 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$	$5.67 \times 10^{-4}$	$4.92 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0.997	0.994	0.994	0.982	0.993	0.976	0.995	0.990
Intraparticular	$k_d$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	1.3	1.7	1.5	2.0	1.8	2.3	1.9	2.4
	$C$ (mg/g)	6.3	7.4	10.8	2.7	10.5	2.4	13.8	6.6
	$R^2$	0.843	0.901	0.898	0.924	0.921	0.922	0.913	0.914
Elovich	$\alpha$ (mg/g min)	4.6	4.1	5.7	2.9	5.7	3.1	7.4	4.5
	$\beta$ (g/mg)	0.210	0.150	0.157	0.139	0.137	0.122	0.121	0.112
	$R^2$	0.974	0.978	0.990	0.933	0.990	0.936	0.989	0.951

Tabla X. Parámetros cinéticos de adsorción de la TZ.

Modelo	Unidades	Concentración de tartrazina (mg/L)							
		25	50	75	100	125	150	200	300
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	30.2	49.0	65.2	78.0	92.5	95.9	101.1	106.8
Pseudo- primer orden	$q_e$ (mg/g)	15.5	28.7	49.0	52.9	83.9	78.3	75.6	72.4
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.010	0.011	0.013	0.010	0.014	0.012	0.010	0.010
	$R^2$	0.948	0.870	0.969	0.931	0.978	0.984	0.921	0.973
Pseudo- segundo orden	$q_e$ (mg/g)	31.0	50.9	67.4	80.4	98.8	100.5	105.5	110.5
	$k_2$ (g/mg min)	3.00× 10 <sup>-3</sup>	1.10× 10 <sup>-3</sup>	7.56× 10 <sup>-4</sup>	6.03× 10 <sup>-4</sup>	4.55× 10 <sup>-4</sup>	3.87× 10 <sup>-4</sup>	3.55× 10 <sup>-4</sup>	3.32× 10 <sup>-4</sup>
	$R^2$	0.998	0.996	0.995	0.996	0.993	0.993	0.992	0.995
Intraparti- cular	$k_d$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	1.2	2.0	2.5	3.2	4.4	4.2	4.5	4.3
	$C$ (mg/g)	10.8	14.5	20.4	21.1	15.8	21.4	21.4	31.3
	$R^2$	0.755	0.844	0.909	0.841	0.904	0.911	0.915	0.888
Elovich	$\alpha$ (mg/g min)	10.6	7.5	11.0	10.7	9.5	11.6	12.0	16.6
	$\beta$ (g/mg)	0.210	0.113	0.091	0.072	0.058	0.059	0.056	0.054
	$R^2$	0.961	0.978	0.992	0.981	0.970	0.986	0.972	0.985

En base a los resultados obtenidos, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor representa la cinética de adsorción tanto del BB como de la TZ. Este modelo muestra los valores más altos de  $R^2$  en todos los casos (superiores a 0.99), lo que indica un excelente ajuste entre los datos experimentales y los valores calculados (Tablas IX y X). Este modelo contempla mecanismos que incluyen tanto la difusión externa a través de la película líquida como la adsorción sobre la superficie, considerando que la velocidad del proceso está controlada por la interacción entre los sitios activos del adsorbente y el adsorbato (Wang *et al.*, 2022).

Por otra parte, se observó en todos los casos una disminución de la constante cinética ( $k_2$ ), al aumentar la concentración de colorante, lo que implica una menor velocidad de adsorción.

Esto comportamiento se atribuye al hecho de que hay más sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente a menor concentración de adsorbato (Al-Ghouti *et al.*, 2020).

Las curvas de ajuste al modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción del BB y de la TZ se muestran en las Figuras 39 y 40 del Anexo. En el caso del BB (Figura 39), la capacidad de adsorción se estabilizó aproximadamente a los 150-180 minutos para todas las concentraciones estudiadas, indicando que el equilibrio se alcanzó en ese intervalo. Para la TZ (Figura 40), el proceso fue más rápido a concentraciones de hasta 100 mg/L, alcanzándose el equilibrio en torno a los 120 minutos, mientras que a concentraciones superiores el equilibrio se alcanzó al igual que para el BB alrededor de los 180 minutos.

### 5.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para describir la relación de equilibrio entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de adsorbato, se emplean las isotermas de adsorción. Estas permiten comprender las interacciones entre los contaminantes y los materiales adsorbentes, siendo fundamentales para la optimización del proceso de adsorción y caracterizar las propiedades superficiales y las capacidades de los adsorbentes. (Foo y Hameed, 2010).

En este trabajo se utilizaron los modelos de Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1907), Temkin (Núñez-Gómez *et al.*, 2019) y Dubinin-Radushkevich (Ruthven, 1984) para describir la adsorción individual de BB y TZ. No obstante, para la adsorción de la mezcla de ambos colorantes no se aplicaron estos modelos, ya que están formulados para sistemas monocomponente. En su lugar, se presenta únicamente la capacidad máxima de adsorción experimental alcanzada para cada compuesto en la mezcla (Tabla XII), con el fin de evaluar la influencia de las posibles interacciones competitivas.

El modelo de Langmuir es uno de los más utilizados y se basa en la suposición de una adsorción en monocapa del adsorbato sobre una superficie homogénea del adsorbente con un número finito de sitios equivalentes. Se modeliza con la expresión [13] (Guo y Wang, 2019):

$$q_e = \frac{q_{e,max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [13]$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $q_{e,max}$  es la capacidad máxima de adsorción (mg/g),  $C_e$  la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L) y  $K_L$  es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

Linealizando la expresión [13], se obtiene la ecuación de Langmuir linealizada [14] (Wang *et al.*, 2020):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad [14]$$

El modelo de Freundlich se emplea para describir procesos de adsorción en los que la superficie es heterogénea, asumiendo que los sitios activos presentan diferentes energías de activación (Mbarki *et al.*, 2022). Se representa con la ecuación [15]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad [15]$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $K_F$  es la constante del modelo de Freundlich (mg/g) (L/mg) $^{1/n_F}$ ,  $C_e$  la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L) y  $n_F$  un parámetro que caracteriza la intensidad del proceso de adsorción.

La forma linealizada de este modelo se representa con la ecuación [16]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad [16]$$

Por su parte, el modelo de Temkin asume que el calor de adsorción de las moléculas decrece de forma lineal con la ocupación de la superficie del adsorbente, como resultado de las interacciones adsorbente-adsorbato. Se describe a través de la expresión [17] (Núñez-Gómez *et al.*, 2019):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad [17]$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $K_T$  es la constante del modelo de Temkin (L/mg),  $b_T$  es una constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/mol K) y T es la temperatura absoluta (K).

Finalmente, el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), está relacionado con la energía libre de adsorción por mol de adsorbato a medida que este se transfiere desde una distancia infinita en la disolución hacia la superficie del adsorbente. Se describe mediante la ecuación [18] (Horsfall *et al.*, 2004) :

$$q_e = q_{D-R} \exp^{-K_{D-R}(\epsilon)^2} \quad [18]$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $q_{D-R}$  es la capacidad teórica de saturación de la isoterma en el modelo D-R (mg/g),  $K_{D-R}$  es la constante del modelo D-R relacionada con el grado de adsorción del adsorbato por la superficie del adsorbente (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>),  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi, parámetro adimensional calculado mediante la ecuación [19] y  $E_a$  es la energía de activación determinada mediante la ecuación [20].

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [19]$$

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad [20]$$

A partir de los estudios de adsorción realizados y los ajustes experimentales, se determinaron los parámetros característicos de cada uno de los modelos aplicados a la adsorción individual del BB y de la TZ (Tabla XI).

Tabla XI. Parámetros de equilibrio de la adsorción del BB y el TZ.

Compuesto		BB			TZ		
		25	35	45	25	35	45
	Temperatura (°C)						
	$q_{e,max,exp}$ (mg/g)	47.5	61.3	81.8	105.6	110.5	125.7
Langmuir	$q_{e,max}$ (mg/g)	48.4	62.4	81.8	106.9	110.9	126.5
	$K_L$ (L/mg)	0.427	1.428	3.072	0.163	0.463	1.009
	$R^2$	0.9984	0.9997	0.9998	0.9985	0.9999	0.9998
	$K_F$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	4	11	29	10	16	22
Freundlich	$n_F$	1.48	2.02	3.86	1.94	2.37	2.43
	$R^2$	0.7988	0.8577	0.8685	0.9589	0.7809	0.7744
	$b_T$ (J/mol)	258	234	268	153	165	138
Temkin	$K_T$ (L/g)	2.73	9.07	161.28	3.70	13.71	13.71
	$R^2$	0.8634	0.9087	0.9358	0.9496	0.8826	0.8560
	$q_{D-R}$ (mg/g)	46	60	76	82	103	118
D-R	$K_{D-R}$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	1.65	0.35	0.03	0.16	0.35	0.20
	$E_a$ (kJ/mol)	0.55	1.19	4.28	1.79	1.19	1.57
	$R^2$	0.9492	0.9241	0.9503	0.6505	0.9657	0.9149

Tabla XII. Capacidades máximas de adsorción en el equilibrio de BB y TZ en la mezcla.

Compuesto		BB			TZ		
		25	35	45	25	35	45
	Temperatura (°C)						
	$q_{e,max,exp}$ (mg/g)	20.5	32.4	47.9	50.2	65.9	69.8

El análisis de los parámetros obtenidos muestra que el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales para la adsorción individual de tanto de BB como de TZ al presentar los mayores valores de  $R^2$ , entre 0.9984 y 0.9999. Este modelo asume una adsorción en monocapa sobre una superficie homogénea, sin interacciones entre las moléculas adsorbidas (Martini *et al.*, 2018).

En cuanto a las capacidades máximas de adsorción, la TZ mostró valores superiores al BB en todas las condiciones evaluadas. A 25 °C, la diferencia fue especialmente marcada, con una capacidad de 105.6 mg/g frente a 47.5 mg/g para BB (incremento del 122.3 %). A 35 °C y 45 °C, las diferencias se redujeron a un 80.3 % y 53.7 %, respectivamente. Estos resultados evidencian una mayor afinidad del bioadsorbente hacia la TZ, lo que puede explicarse por diferencias en sus propiedades fisicoquímicas, como la polaridad, el tamaño molecular o la distribución de carga. La TZ presenta un menor peso molecular frente al BB, lo que favorece su difusión en la matriz porosa del biochar (Zhang *et al.*, 2020). En particular, el adsorbente presenta un diámetro medio de poro de adsorción de 8.8 nm, lo que puede limitar en cierta medida el acceso de moléculas de mayor tamaño como el BB a los sitios activos internos. A pH 2, ambas moléculas presentan carga negativa, mientras que la superficie del biochar ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.6$ ) se encuentra cargada positivamente, lo que favorece la interacción electrostática. No obstante, la mayor adsorción de TZ sugiere la existencia de interacciones adicionales que benefician su adsorción preferencial.

A modo de ejemplo, en la Figura 30 se presenta la isoterma de adsorción del BB a 25 °C junto con el ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R. Como se puede observar, el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, tal y como se comentó anteriormente. El resto de las isotermas, correspondientes a las diferentes condiciones estudiadas, se incluyen en el Apéndice (Figura 41).

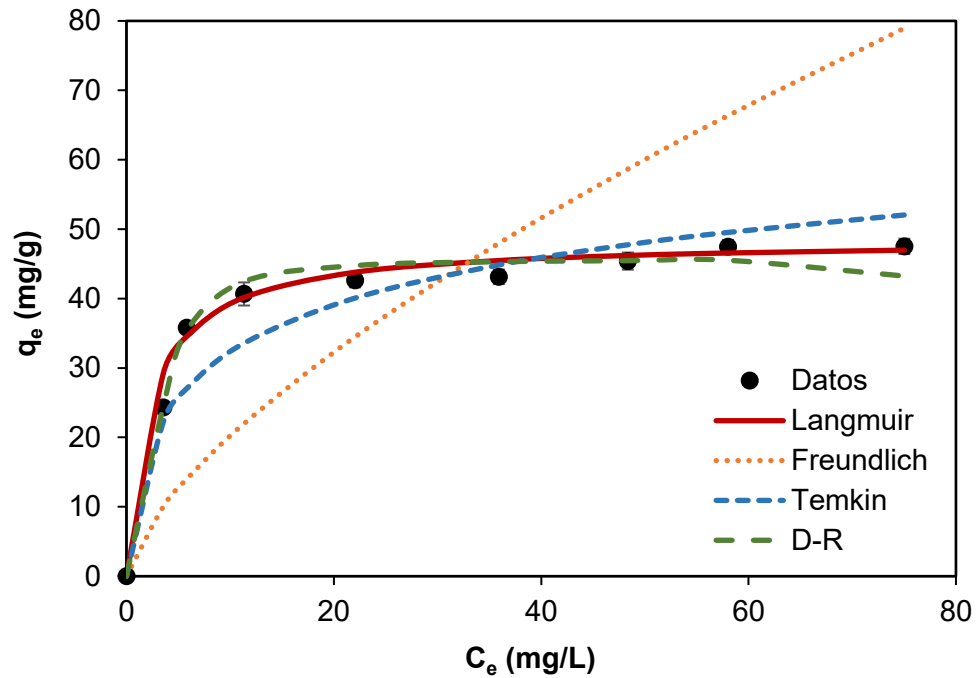


Fig. 30. Isotermas de adsorción y ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R, para la adsorción del BB. Condiciones de operación: temperatura: 25 °C, pH:2, concentración de adsorbente:750 mg/L, concentración de colorante: 25-125 mg/L.

Los valores máximos experimentales de capacidad de adsorción se alcanzaron a una temperatura de 45 °C, con valores de 81.8 mg/g para el BB, 125.7 mg/g para la TZ. En el caso en el caso de la mezcla (Tabla XII y Figura 42), las capacidades fueron 47.9 mg/g para el BB y 69.8 mg/g para TZ, lo que representa una reducción del 41.4% y 44.5 %, respectivamente, en comparación con las adsorciones individuales. Esta disminución se atribuye a la competencia entre ambos colorantes por los sitios activos del bioadsorbente cuando están presentes simultáneamente en la disolución. Este comportamiento también fue observado por Issa *et al.*, 2017 en la eliminación simultánea de varios colorantes alimentarios (rojo allura, negro brillante, tartrazina y amarillo ocaso) cuando emplearon un biochar activado obtenido a partir de biomasa forestal.

Dado que el modelo de Langmuir fue el que mostró el mejor ajuste a los datos experimentales en todos los casos, en las Figuras 31, y 32 se presentan exclusivamente sus curvas de ajuste para la adsorción del BB y la TZ. En todas ellas se observa un incremento de la capacidad de adsorción con la temperatura, lo que confirma el carácter endotérmico del proceso (Abou-Melha, 2024).

En el caso de la mezcla (Tabla XII), para el BB, la capacidad de adsorción máxima experimental a 45 °C fue 2.33 veces superior a la registrada a 25 °C (20.5 mg/g), mientras que para la TZ fue 1.39 veces mayor respecto al valor obtenido a 25 °C (50.2 mg/g).

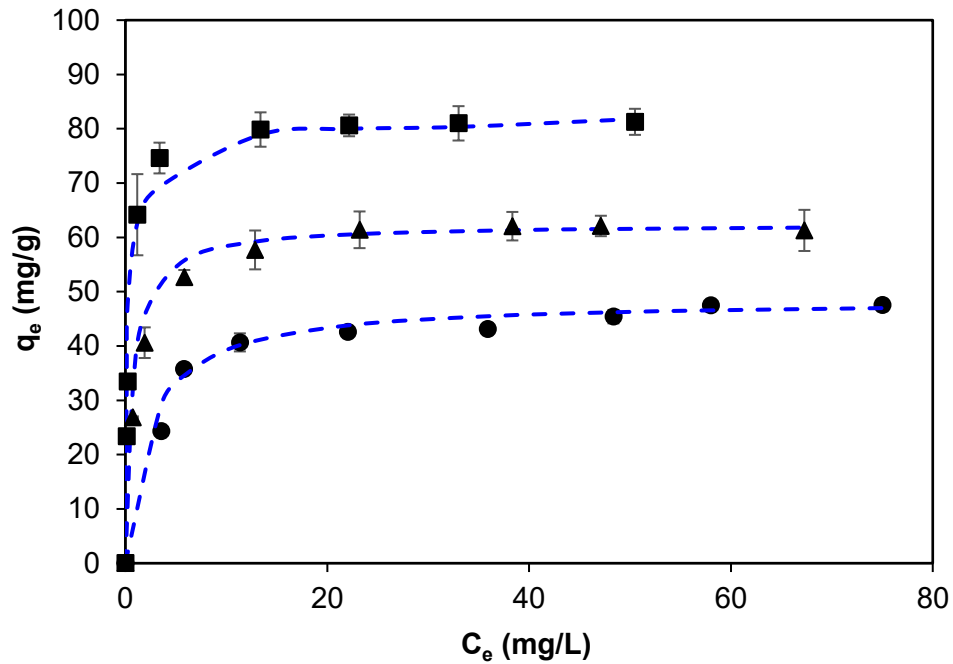


Fig. 31. Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de BB a 25 °C (●), 35 °C (▲) y (45 °C (■) al modelo de Langmuir. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 25-125 mg/L.

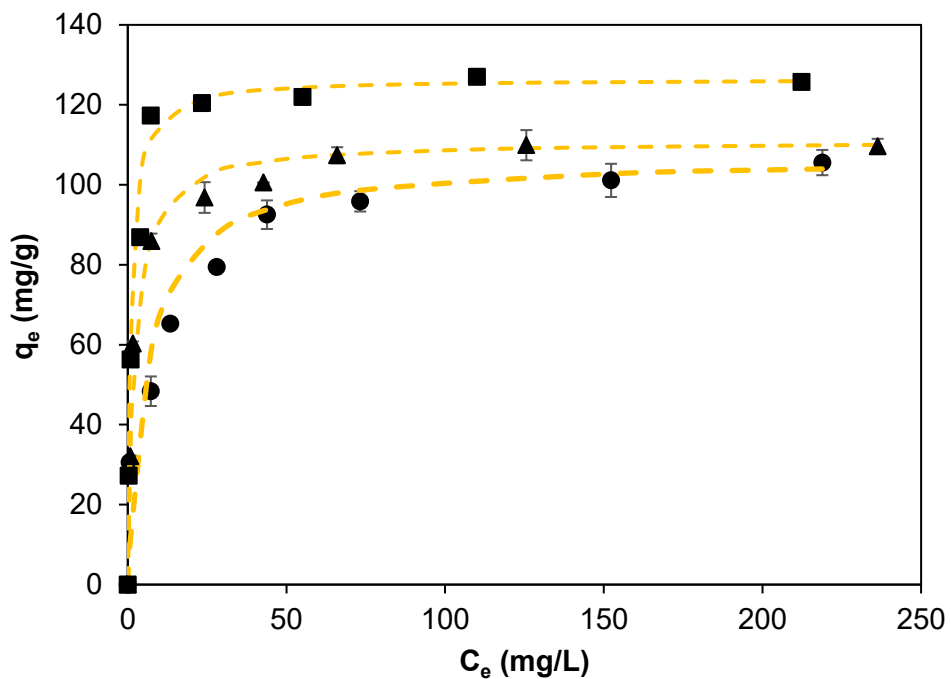


Fig. 32. Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de TZ a 25 °C (●), 35 °C (▲) y (45 °C (■) al modelo de Langmuir. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 25-300 mg/L.

## 5.6. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Se realizaron estudios termodinámicos sobre la adsorción individual de los colorantes BB y TZ con el propósito de describir el mecanismo implicado y evaluar la influencia de la temperatura en el proceso (Gautam *et al.*, 2015). Para ello, se determinaron diferentes parámetros termodinámicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  a partir de la ecuación de Van't Hoff [21] (Tomul *et al.*, 2020):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [21]$$

Donde:  $\Delta G^\circ$  representa la variación de la energía libre de Gibbs (kJ/mol),  $K_c$  representa la constante de equilibrio termodinámico (adimensional),  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/ mol K) y  $T$  la temperatura absoluta (K).

La relación entre  $\Delta G^\circ$  con  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  viene dada por la siguiente expresión [22] (Tomul *et al.*, 2020).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [22]$$

Donde:  $\Delta H^\circ$  es la entalpía (kJ/mol) y  $\Delta S^\circ$  es la entropía (kJ/mol K).

La forma linealizada de la ecuación de Van't Hoff (expresión [23]), permite obtener  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta resultante de representar  $\ln K_c$  frente a  $1/T$ :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [23]$$

La constante de equilibrio termodinámico ( $K_c$ ) se determinó a partir de la constante de Langmuir ( $K_L$ ). Para garantizar la coherencia de las unidades, se convirtieron las concentraciones a forma molar y se consideró como estado estándar de concentración  $C^\circ = 1$  mol/L [24] (Tomul *et al.*, 2020):

$$K_c \approx (K_L PM C^\circ) \cdot 10^3 \quad [24]$$

Donde:  $K_L$  es la constante de Langmuir (L/g),  $PM$  es el peso molecular del colorante (g/mol) y el factor  $10^3$  se utiliza para convertir la unidad de gramos a miligramos.

Los parámetros termodinámicos obtenidos correspondientes a las adsorciones de los colorantes de forma individual se muestran en la Tablas XIII.

Tabla XIII. Parámetros termodinámicos para la adsorción individual del BB y de la TZ.

Colorante	BB			TZ		
	25	35	45	25	35	45
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-31.8	-35.4	-39.1	-28.3	-31.7	-35.0
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		78.1			72.1	
$\Delta S^\circ$ (J/mol K)		368.1			336.4	
$R^2$		0.9881			0.9958	

En base a los resultados obtenidos, los valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indican que los procesos de adsorción son de naturaleza espontánea y favorables desde el punto de vista termodinámico. Por su parte, los valores positivos de  $\Delta H^\circ$  confirman que la adsorción de estos colorantes alimentarios es endotérmica, justificando así que al aumentar la temperatura los valores de  $\Delta G^\circ$  sean más negativos. En cuanto a la  $\Delta S^\circ$ , los valores positivos indican un incremento de la aleatoriedad y desorden en la interfaz sólido-líquido durante el proceso de adsorción (Silva *et al.*, 2016). Este fenómeno puede explicarse por la disminución de la viscosidad de las disoluciones coloreadas al aumentar la temperatura, lo que facilita el movimiento de las moléculas de colorante y, por tanto, su difusión hacia los sitios activos del adsorbente (Abou-Melha, 2024). Además, los valores de  $\Delta H^\circ$  permiten conocer el tipo de mecanismo de adsorción implicado. En este caso, se obtuvieron valores de 78.1 kJ/mol para BB 72.1 kJ/mol para TZ, lo que sugiere un proceso dominado por quimisorción. Este tipo de interacción suele asociarse con valores de entalpía superiores a 40 kJ/mol, según lo indicado por otros estudios (Abou-Melha, 2024; Tadashi *et al.*, 2017).

### 5.7. COMPARACIÓN CON OTROS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

En la Tabla XIV, se presenta un estudio comparativo de la adsorción de BB y TZ, empleando diferentes tipos de adsorbentes, tanto naturales como activados/modificados. En este sentido, se observa que los resultados obtenidos en el presente trabajo son comparables, e incluso superiores en algunos casos, a los reportados por otros autores. En todos los estudios revisados, el pH inicial del medio es ácido, lo cual coincide con las condiciones óptimas determinadas en este trabajo. Asimismo, el modelo de isoterma que mostró mejor ajuste en la mayoría de los casos fue el de Langmuir, al igual que en este estudio.

Tabla XIV. Comparación de otros estudios de adsorción de BB y TZ con varios materiales.

Adsorbente	Adsorbato	$q_{e,max,exp}$ (mg/g)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Concentración de colorante (mg/L)	Modelo de Isoterma	pH	Tiempo de contacto	Referencia
Biochar activado con FeCl <sub>3</sub> a partir de la fracción hidrolizada del lodo de depuradora	Tartrazina	125.7	355.3	25-300	Langmuir	2	420 min	Este estudio
Biochar activado con FeCl <sub>3</sub> a partir de la fracción hidrolizada del lodo de depuradora	Azul brillante	81.8	355.3	25-125	Langmuir	2	420 min	Este estudio
Cáscara de maracuyá	Tartrazina	5.0	-	20-300	Redlich-Peterson	2	720 min	(Cabral et al., 2025)
Carbón activado de residuos de corteza de palma	Tartrazina	66.1	531	50-500	Langmuir	4	35 min	(Haghbin et al., 2024)
Carbón activado de residuos de caldera	Tartrazina	106.4	1073	30-200	Langmuir	5	30 min	(Martini et al., 2018)
Zeolita modificada con Fe	Tartrazina	0.33	-	5-30	Langmuir	3	24 h	(Russo et al., 2021)
Carbón activado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de <i>Lantana camara</i>	Tartrazina	90.9	268	25-200	Freundlich	2	24 h	(Gautam et al., 2015)
Lodos de depuradora de lavandería	Azul brillante	33.5	159	20-60	Freundlich	2	120 min	(Silva et al., 2016)
Cáscaras de coco	Azul brillante	8.0	-	100-800	Langmuir	2	21 h	(Lai, 2021)
Huesos de dátiles	Azul brillante	105.0	-	10-60	Langmuir	2	50 min	(Thiam et al., 2020)
Carbón activado con ZnCl <sub>2</sub> de virutas de madera de pino	Azul brillante	121.8	910	100-600	Fowler-Guggenheim	7	24 h	(De Smedt et al., 2024)
Estructuras metal-orgánicas (MOFs) de cerio	Azul brillante	861.6	1183	100-1000	Langmuir	3	100 min	(Abou-Melha, 2024)

## 5.8. EXPERIMENTOS DE REGENERACIÓN

### 5.8.1. Selección del agente desorbente

El proceso de regeneración consiste en el desplazamiento físico y la solubilización del colorante previamente adsorbido mediante el uso de un disolvente adecuado (Rezvani *et al.*, 2025). La eficacia de este proceso depende fundamentalmente del disolvente utilizado. Por ello, en primer lugar, se llevó a cabo un estudio de selección del agente desorbente más adecuado.

Para determinar el disolvente óptimo, se calculó la eficiencia de desorción ( $R_D$ ), la cual permite conocer el porcentaje de colorante que se consigue desorber del biochar. El valor de  $R_D$  se obtuvo mediante la ecuación [25],

$$R_D(\%) = \frac{q_D}{q_e} \cdot 100 \quad [25]$$

Donde:  $q_D$  representa la cantidad de colorante desorbida (mg/g) y  $q_e$  representa la capacidad de adsorción inicial del bioadsorbente (mg/g).

Asimismo, se determinó la eficiencia de eliminación ( $R_E$ ), que indica el porcentaje de la capacidad de adsorción inicial que el bioadsorbente mantiene tras cada ciclo de regeneración. Se calcula mediante la ecuación [26],

$$R_E(\%) = \frac{q_R}{q_e} \cdot 100 \quad [26]$$

Donde:  $q_R$  representa la capacidad de adsorción detrás el ciclo de regeneración (mg/g) y  $q_e$  representa la capacidad de adsorción inicial del bioadsorbente (mg/g).

La cantidad de colorante desorbido,  $q_D$ , se determinó a partir de la siguiente expresión [27]:

$$q_D = \left( \frac{C_f}{m} \right) V \quad [27]$$

Donde:  $C_f$  es la concentración final de colorante en el disolvente después del ciclo (mg/L),  $m$  es la masa de bioadsorbente utilizada (g) y  $V$  es el volumen del agente desorbente (L).

En la Figura 33, se muestran las eficiencias de eliminación obtenidas para la desorción de BB y TZ.

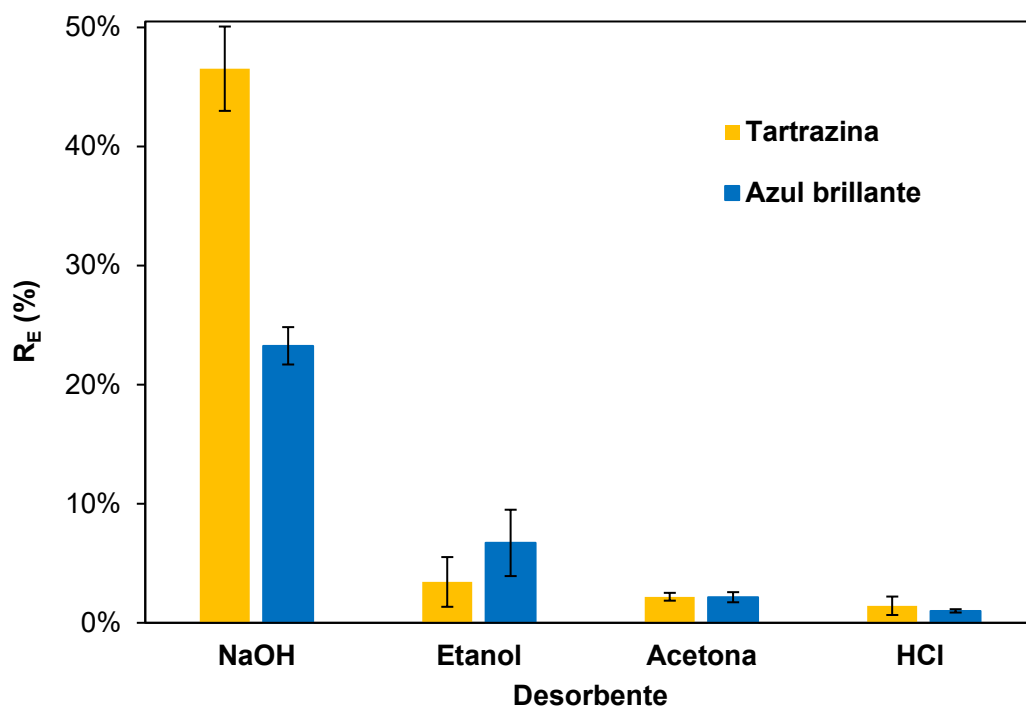


Fig. 33. Eficiencia de eliminación para el BB y la TZ utilizando diferentes agentes desorbentes: NaOH, etanol, acetona y HCl. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L de adsorbente y concentración de colorante: 100 mg/L.

En vista de los resultados obtenidos, el disolvente que mejor eficiencia proporciona es el NaOH, obteniéndose un  $R_E$  del 47 % para la TZ y del 23 % para el BB. En comparación con el siguiente disolvente más eficiente, etanol, la eficiencia de desorción con NaOH fue 16 veces superior para la TZ y 3 veces superior para el BB. Por otro lado, el uso de acetona y HCl resultó en eficiencias muy bajas, del 2 % y 1 %, respectivamente. Por tanto, se seleccionó el NaOH como agente desorbente para llevar a cabo los posteriores ciclos de adsorción-desorción en todos los casos.

### 5.7.2. Ciclos de adsorción-desorción

Se realizaron cinco ciclos de adsorción-desorción para cada uno de los colorantes y la mezcla utilizando NaOH como agente desorbente. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los diferentes estudios de regeneración (Figuras 34, 35 y 36).

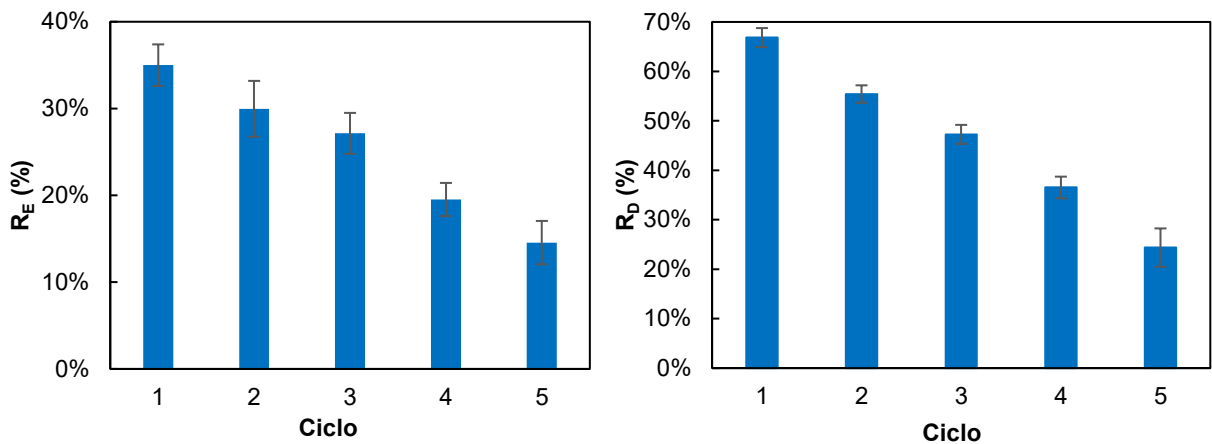


Fig. 34. Ciclos de adsorción-desorción del BB. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 100 mg/L.

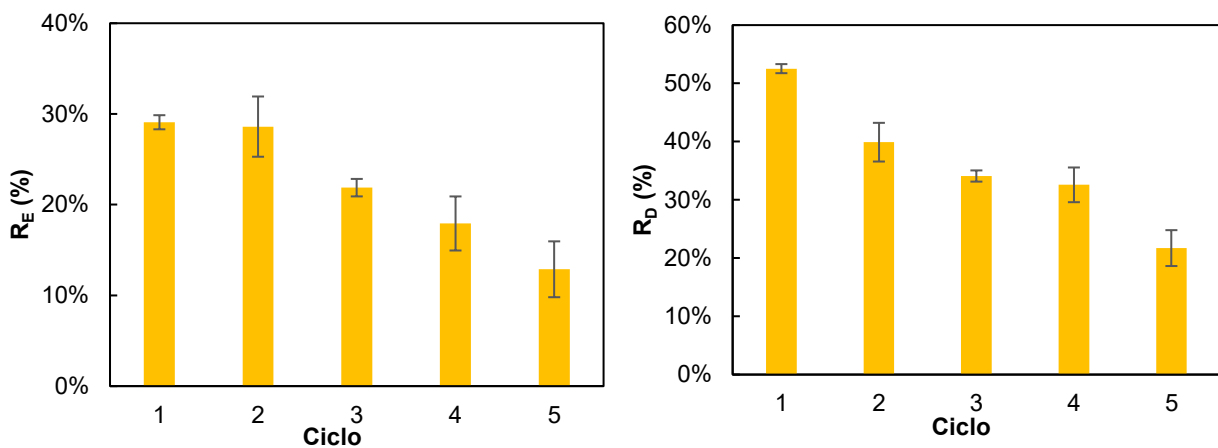


Fig. 35. Ciclos de adsorción-desorción de la TZ. Condiciones de operación: pH: 2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente: 750 mg/L y concentración de colorante: 100 mg/L.

Los resultados muestran una disminución progresiva de la eficiencia del material para adsorber el colorante en cada ciclo, asociada a la reducción de su capacidad para liberar el contaminante al medio desorbente. En el primer ciclo el material conservó un 35 % de la capacidad de adsorción inicial del BB y un 29% para la TZ, lo que está en consonancia con las eficiencias de desorción obtenidas: un 67 % para el BB y un 52 % para la TZ en ese primer ciclo. La pérdida gradual de la capacidad de regeneración puede deberse a la saturación de los sitios activos del adsorbente y los cambios estructurales del material a lo largo de los ciclos.

En el caso de la mezcla de ambos colorantes (Figura 36), se observó una la tendencia similar. Aunque, se puede distinguir diferencia entre ambos compuestos, la capacidad del material para adsorber el BB en cada ciclo es menor que para la TZ.

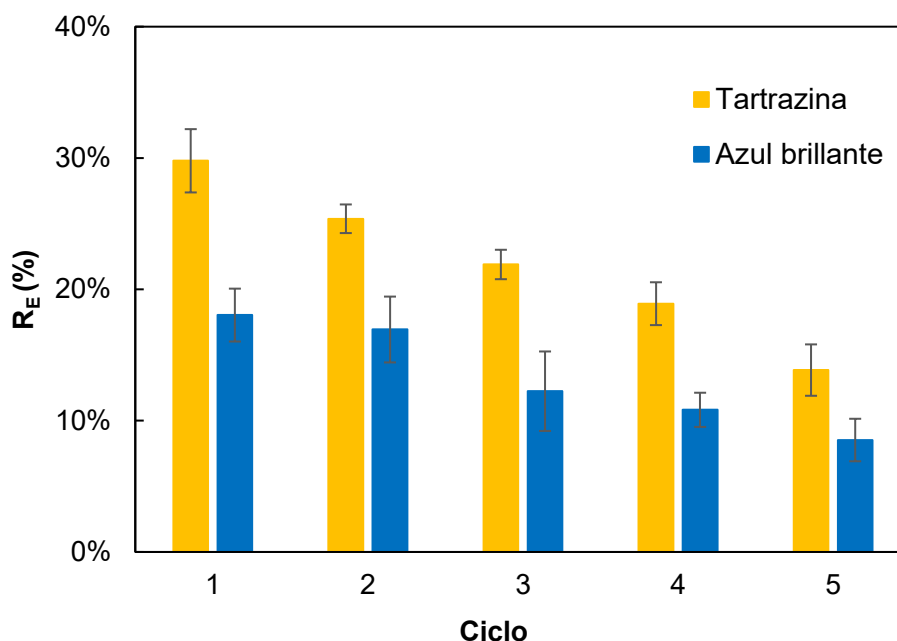


Fig. 36. Eficiencia de eliminación de la mezcla de BB y TZ para los ciclos de adsorción-desorción. Condiciones de operación: pH:2, temperatura: 25 °C, concentración de adsorbente 750 mg/L de, concentración de colorantes: 50 mg/L de BB y 50 mg/L de TZ.

### 5.9. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DEL BIOCHAR

Dado que el biochar ha sido activado con  $\text{FeCl}_3$ , resulta necesario considerar la posible lixiviación del hierro en condiciones ácidas, ya que este fenómeno puede comprometer la estabilidad del material y generar un impacto ambiental negativo (Matthaiou *et al.*, 2019), especialmente si se prevé el vertido del efluente tratado en sistemas de saneamiento. En este sentido, la legislación española establece un límite máximo de 10 mg/L de hierro disuelto en vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento (Ley 5/2002, de 3 de junio).

Para evaluar este aspecto, se realizó un análisis mediante ICP-MS de las disoluciones resultantes tras los ensayos de adsorción a pH 2, con temperaturas comprendidas entre 25 °C y 45 °C, utilizando una concentración de adsorbente de 750 mg/L y concentraciones de colorante entre 12.5 y 300 mg/L, en función de cada sistema.

Los resultados, presentados en la Tabla XV, muestran que el grado de lixiviación de hierro es bajo y no supera los límites legales establecidos, lo que confirma una buena estabilidad del biochar desarrollado en medio ácido. Asimismo, se observa una ligera tendencia creciente de la lixiviación con la temperatura, lo cual puede atribuirse a un aumento en la solubilidad de las especies férricas a temperaturas más elevadas.

Tabla XV. Concentración de Fe en la fase líquida tras la adsorción a distintas temperaturas.

Colorante	Concentración de Fe (mg/L)		
	Temperatura		
	25°C	35°C	45°C
<b>BB</b>	0.791 ± 0.004	0.845 ± 0.004	0.970 ± 0.008
<b>TZ</b>	0.788 ± 0.005	0.836 ± 0.003	0.968 ± 0.006
<b>Mezcla</b>	0.779 ± 0.006	0.829 ± 0.002	0.959 ± 0.005

### 5.10. ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN UNA MUESTRA REAL

El objetivo de este estudio es evaluar el uso del biochar desarrollado en el tratamiento de aguas residuales generadas durante los procesos de lavado asociados a la fabricación de productos que contengan los colorantes estudiados. En este contexto, se optó por analizar el rendimiento del biochar como bioadsorbente utilizando como matriz real la bebida energética *Powerade*<sup>®</sup>. Los ingredientes que componen esta bebida son: agua, azúcar, correctores de acidez: ácido cítrico y citratos de sodio, aromas, estabilizantes: E-414 y E-445, edulcorantes: E-950 y E-955, colorante E-133, correspondiente al BB y vitamina B6 (The Coca-Cola company, 2025).

El primer paso para llevar a cabo este estudio fue determinar la concentración de BB presente en el *Powerade*<sup>®</sup>, mediante espectrofotometría UV-Vis, obteniéndose un valor de 9.4 ppm. Además, se midió el pH de la bebida, que fue de 3.63.

El procedimiento seguido fue análogo al de los estudios de adsorción anteriores. En este caso, se utilizó directamente la bebida como matriz contaminada, manteniendo su pH original (3.63), a 25 °C y utilizando 750 mg/L de biochar.

En la Figura 37, se muestra la evolución de la concentración de BB a lo largo del proceso de adsorción. Como se puede observar, la concentración disminuyó hasta alcanzar un valor de 2.31 mg/L a las 9 horas, lo que representa una reducción del 75.4 %. En ese mismo tiempo, se alcanzó una capacidad de adsorción de 8.32 mg/g. Esta capacidad es aproximadamente 5.7 veces menor que la obtenida en la disolución sintética de BB a las mismas condiciones,

lo que pone de manifiesto la influencia de la matriz del medio en la eficacia del proceso. Esta reducción puede atribuirse a la presencia de otros compuestos en la bebida, como azúcares, ácidos y estabilizantes, que pueden competir con el colorante por los sitios activos del adsorbente o incluso bloquear parcialmente la porosidad del material, dificultando la difusión del contaminante hacia el interior de la matriz porosa. Este fenómeno ha sido descrito en la literatura, donde se ha observado que la presencia de materia orgánica disuelta, sales o iones metálicos en aguas reales puede reducir notablemente la capacidad de adsorción en comparación con medios sintéticos, debido a la competencia y al bloqueo físico de los poros del adsorbente (Gutiérrez *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2022).

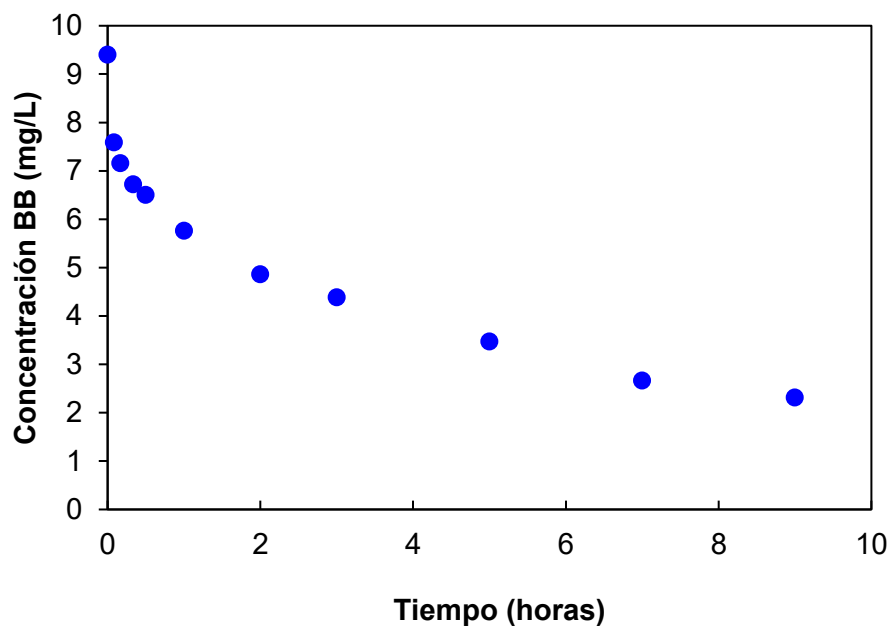


Fig. 37. Evolución de la concentración de BB en la bebida *Powerade* en función del tiempo.

## **6. CONCLUSIÓN**

---

A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas en este trabajo:

- El tratamiento hidrotérmico aplicado a 150°C y 40 bar durante una hora permitió la solubilización parcial del lodo de depuradora, dando lugar a una fracción líquida potencialmente aprovechable para aplicaciones de interés industrial, y una fracción sólida que, en este estudio, se empleó como precursora para la obtención de biochar. Esta fracción sólida presentó un contenido de carbono del  $34.9 \pm 0.1 \%$ , y su composición incluyó óxido de silicio, fosfato de aluminio, calcita y magnesioferrita.
- La activación química de la fracción sólida con  $\text{FeCl}_3$  permitió obtener un biochar mesoporoso con elevada área superficial  $355.3 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro medio de poro de 8.8 nm.
- Los análisis morfológicos mediante SEM y TEM confirmaron la presencia de agregados particulados con espacios intraparticulares, así como una estructura porosa, en concordancia con un material mesoporoso.
- Las condiciones óptimas de adsorción determinadas en este estudio fueron pH 2 y una concentración de biochar de 750 mg/L, las cuales permitieron maximizar la eliminación de los colorantes disueltos.
- Los estudios cinéticos realizados a 25°C indicaron que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de pseudo-segundo orden, tanto BB como para TZ en adsorción individual.
- Los estudios de equilibrio demostraron que el modelo de Langmuir es el que mejor representa los datos experimentales, lo que indica que el proceso de adsorción ocurre principalmente en una monocapa. Bajo estas condiciones, las capacidades máximas de adsorción alcanzadas fueron de 81.8 mg/g para BB y 126.5 mg/g para TZ.
- En el caso de la mezcla de colorantes, se obtuvieron capacidades máximas experimentales de 47.9 mg/g para BB y 69.8 mg/g para TZ, lo que evidencia la existencia de interacciones competitivas durante el proceso de adsorción. Este comportamiento no se modelizó en este trabajo, por lo que se considera necesario abordarlo en estudios posteriores centrados en sistemas multicomponente.
- El estudio termodinámico indicó que el proceso de adsorción de ambos colorantes es espontáneo y endotérmico, siendo favorecido por el aumento de la temperatura. Los valores de  $\Delta H^\circ$  sugieren un mecanismo de quimisorción en la adsorción individual de TZ y BB.
- La aplicación del biochar en una disolución real con la bebida energética *Powerade*® permitió reducir en un 75.4 % la concentración de BB presente, demostrando su eficacia en matrices reales.

- La regeneración del biochar se evaluó mediante ciclos de adsorción-desorción utilizando NaOH 0.1 M como agente desorbente. Los resultados mostraron eficiencias moderadas, alcanzando valores de eliminación del 30 % en los primeros ciclos, lo que sugiere una capacidad limitada de regeneración bajo estas condiciones. Por tanto, sería necesario estudiar métodos alternativos de regeneración en futuras investigaciones.

En conjunto, este estudio demuestra el potencial de revalorización de los lodos de depuradora mediante su transformación en un bioadsorbente eficaz para la eliminación de colorantes alimentarios presentes en medios acuosos, tanto sintéticos como reales.

## **7. REFERENCIAS**

- ABOU-MELHA, K.S., 2024. *Effective elimination of Coomassie Brilliant Blue dye from aqueous solutions using Cerium Metal-Organic Frameworks: Synthesis, characterization, and optimization of adsorption process utilizing Box-Behnken design*. Journal of Water Process Engineering, vol. 63. ISSN 2214-7144. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105406.
- AL-ASADI, S.T., MUSSA, Z.H., AL-QAIM, F.F., KAMYAB, H., AL-SAEDI, H.F.S., DEYAB, I.F. y KADHIM, N.J., 2025. *A comprehensive review of methylene blue dye adsorption on activated carbon from edible fruit seeds: A case study on kinetics and adsorption models*. Elsevier Ltd., 2025.
- AL-GHOUTI, M.A. y AL-ABSI, R.S., 2020. *Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater*. Scientific Reports, vol. 10, no. 1. ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-72996-3.
- ALJOHANI, M.M., AL-QAHTANI, S.D., ALSHAREEF, M., EL-DESOUKY, M.G., EL-BINDARY, A.A., EL-METWALY, N.M. y EL-BINDARY, M.A., 2023. *Highly efficient adsorption and removal bio-staining dye from industrial wastewater onto mesoporous Ag-MOFs*. Process Safety and Environmental Protection, vol. 172, pp. 395–407. ISSN 0957-5820. DOI: 10.1016/j.psep.2023.02.036.
- ALREFAEE, S.H., ALJOHANI, M.M., ALATAWI, I.S.S., SARI, A.A.A., ALRASHDI, K.S., MOGHARBEL, A.T., ALANAZI, M.A.A. y EL-METWALY, N.M., 2024. *Tailoring magnetic La-MOF for efficient Brilliant blue FCF dye removal using Box-Behnken design optimization*. Journal of Molecular Liquids, vol. 401. ISSN 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124648.
- AMCHOVA, P., KOTOLOVA, H. y RUDA-KUCEROVA, J., 2015. *Health safety issues of synthetic food colorants*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, vol. 73, no. 3, pp. 914–922. ISSN 1096-0295. DOI: 10.1016/j.yrtph.2015.09.026.
- AZAM, K., SHEZAD, N., SHAFIQ, I., AKHTER, P., AKHTAR, F., JAMIL, F., SHAFIQUE, S., PARK, Y.K. y HUSSAIN, M., 2022. *A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes*. Chemosphere, vol. 306. ISSN 1879-1298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135566.
- BANKOLE, D.T., INYINBOR, A.A., OLUYORI, A.P. y AROWOLO, M.O., 2024. *Adsorptive removal of synthetic food dyes using low-cost biochar: Efficiency prediction, kinetics and desorption index evaluation*. Bioresource Technology Reports, vol. 25. ISSN 2589-014X. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101709.

- BEDIA, J., PEÑAS-GARZÓN, M., GÓMEZ-AVILÉS, A., RODRÍGUEZ, J.J. y BELVER, C., 2020. *Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl<sub>3</sub>*. C, vol. 6, no. 2, pp. 21. DOI: 10.3390/c6020021.
- CABRAL, L.L., BOTTINI, R.C.R., GONÇALVES, A.J., JUNIOR, M.M., RIZZO-DOMINGUES, R.C.P., LENZI, M.K., NAGALLI, A., PASSIG, F.H., DOS SANTOS, P.M. y DE CARVALHO, K.Q., 2025. *Food dye adsorption in single and ternary systems by the novel passion fruit peel biochar adsorbent*. Food Chemistry, vol. 464. ISSN 1873-7072. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.141592.
- CAI, J., CUI, L., WANG, Y. y LIU, C., 2009. *Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes*. Journal of Environmental Sciences, vol. 21, no. 4, pp. 534–538. ISSN 1001-0742. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62304-9.
- CASTRO, S., CERDA, R., BETANCO, N., CANELO, F., LÓPEZ, X., GARCÍA, A. y 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*. [en línea], vol. 26, no. 02, pp. 56–68. ISSN 1818-6742. Disponible en: <http://www.lamjol.info/index.php/NEXO>.
- CHAUBEY, A.K.; PATEL, M.; PITTMAN, C.U.; MOHAN, D. *Acetaminophen and trimethoprim batch and fixed-bed sorption on MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified rice husk biochar* [en línea]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, vol. 677, art. 132263. ISSN: 0927-7757. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132263>.
- COLLIVIGNARELLI, M.C., ABBÀ, A., MIINO, M.C. y TORRETTA, V., 2019. *What advanced treatments can be used to minimize the production of sewage sludge in WWTPs? Sustainability*, vol. 11, no. 1, artículo 265. ISSN 2071-1050. DOI: 10.3390/su11010265.
- DALVAND, A., NABIZADEH, R., REZA GANJALI, M., KHOOBI, M., NAZMARA, S. y HOSSEIN MAHVI, A., 2016. *Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 404, pp. 179–189. ISSN 0304-8853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.040.
- DE GISI, S., LOFRANO, G., GRASSI, M. y NOTARNICOLA, M., 2016. *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*. 1 septiembre 2016. Elsevier B.V.
- DE OLIVEIRA SILVA, J., FILHO, G.R., DA SILVA MEIRELES, C., RIBEIRO, S.D., VIEIRA, J.G., DA SILVA, C.V. y 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*, vol. 528, pp. 72–75. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/j.tca.2011.11.010.

DE SMEDT, J., HEYNDERICKX, P.M., ARAUZO, P.J. y RONSSE, F., 2024. *Adsorption mechanism of different dyes on chemical activated carbon as quantitative assessment for wastewater treatment: Comparative study between ZnCl<sub>2</sub> and its eutectic*. *Separation and Purification Technology*, vol. 334. ISSN 1873-3794. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.126002.

DEVI, P. y SAROHA, A.K., 2017. *Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review*, 2017. Elsevier B.V.

RUTHVEN, D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*.

España. Real Decreto 1051/2022, de 27 de diciembre, por el que se establecen normas para la nutrición sostenible en los suelos agrarios. *Boletín Oficial del Estado*, núm. 312, de 29 de diciembre de 2022, pp. 188873–188916.

España. Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento. *Boletín Oficial del Estado*, núm. 170, de 17 de julio de 2002.

EL-DESOUKY, M.G., ALAYYAFI, A.A.A., AL-HAZMI, G.A.A.M. y EL-BINDARY, A.A., 2024. *Effect of metal organic framework alginate aerogel composite sponge on adsorption of tartrazine from aqueous solutions: Adsorption models, thermodynamics and optimization via Box-Behnken design*. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 399. ISSN 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124392.

EUROSTAT. *Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s))*. [en línea]. Luxemburgo: Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, 2024. [Consulta: 05-04-2025]. Disponible en: <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/product/page/ten00030>.

FAN, L., ZHANG, Y., LI, X., LUO, C., LU, F. y QIU, H., 2012. *Removal of alizarin red from water environment using magnetic chitosan with Alizarin Red as imprinted molecules*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 91, no. 1, pp. 250–257. ISSN 0927-7765. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.11.014.

FAN, S., TANG, J., WANG, Y., LI, H., ZHANG, H., TANG, J., WANG, Z. y 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*, vol. 220, pp. 432–441. ISSN 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.04.107.

- FERNANDES, M.J., MOREIRA, M.M., PAÍGA, P., DIAS, D., BERNARDO, M., CARVALHO, M., LAPA, N., FONSECA, I., MORAIS, S., FIGUEIREDO, S. y DELERUE-MATOS, C., 2019. *Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine*. *Bioresource Technology*, vol. 292. ISSN 1873-2976. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121973.
- FIGUEROA, D., MORENO, A., HORMAZA, A. y SC, M., 2015. *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz*.
- FOO, K.Y. y HAMEED, B.H., 2010. *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. 1 enero 2010.
- FYTILI, D. y ZABANIOTOU, A., 2008. *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review*. enero 2008.
- GADIGAYYA MAVINKATTIMATH, R., SHETTY KODIALBAIL, V. y GOVINDAN, S., 2017. *Simultaneous adsorption of Remazol brilliant blue and Disperse orange dyes on red mud and isotherms for the mixed dye system*. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 23, pp. 18912–18925. ISSN 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-017-9278-9.
- GAO, N., KAMRAN, K., QUAN, C. y WILLIAMS, P.T., 2020. *Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review*. 2020. Elsevier Ltd.
- GAUTAM, R.K., GAUTAM, P.K., BANERJEE, S., RAWAT, V., SONI, S., SHARMA, S.K. y CHATTOPADHYAYA, M.C., 2015. *Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of Lantana camara: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 79–88. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2014.11.026.
- GEETHAKARTHI, A. y 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*, vol. 19, no. 3, pp. 656–665. ISSN 0944-1344. DOI: 10.1007/s11356-011-0608-z.
- GERÇEL, Ö., ÖZCAN, A., ÖZCAN, A.S. y GERÇEL, H.F., 2007. *Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions*. *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 11, pp. 4843–4852. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.10.053.
- GIRONDI DELAQUA, G.C., FERREIRA, M. das N., AMARAL, L.F., SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, R.J., ATEM DE CARVALHO, E. y FONTES VIEIRA, C.M., 2022. *Incorporation of sludge from*

- effluent treatment plant of an industrial laundry into heavy clay ceramics*. Journal of Building Engineering, vol. 47. ISSN 2352-7102. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.103451.
- GOBI, K., MASHITAH, M.D. y 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, vol. 171, no. 3, pp. 1246–1252. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.036.
- GORZIN, F. y 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, vol. 30, no. 8, pp. 1594–1602. ISSN 0256-1115. DOI: 10.1007/s11814-013-0079-7.
- GRUBE, M., LIN, J.G., LEE, P.H. y KOKOREVICH, S., 2006. *Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy*. Geoderma, vol. 130, no. 3–4, pp. 324–333. ISSN 0016-7061. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.02.005.
- GUO, X. y WANG, J., 2019. *Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm*. Journal of Molecular Liquids, vol. 296. ISSN 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111850.
- GUTIÉRREZ, M., VERLICCHI, P. y MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ, D., 2023. *Study of the Influence of the Wastewater Matrix in the Adsorption of Three Pharmaceuticals by Powdered Activated Carbon*. Molecules, vol. 28, no. 5. ISSN 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules28052098.
- GWON, J.G.; LEE, S.Y.; DOH, G.H.; KIM, J.H. *Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites: Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 116, pp. 3212–3219. ISSN: 0021-8995. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/app.31746>.
- FREUNDLICH, H., 1907. *Über die Adsorption in Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 57U, pp. 385–470. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- HADI, P., XU, M., NING, C., LIN, C.S.K. y MCKAY, G., 2015. *A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment*. 2015. Elsevier.
- HAGHBIN, M.R., NIKNAM SHAHRAK, M., LOTFIKATOOLI, L. y MIRZAEI, S., 2024. *Potential of green-based microporous carbon for advanced water decontamination from azo dyes: Experiment and molecular dynamic simulation studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 12, no. 1. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2024.111875.

- HII, K., BAROUTIAN, S., PARTHASARATHY, R., GAPES, D.J. y ESHTIAGHI, N., 2014. *A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment*. Elsevier Ltd.
- HORFILL, M., SPIFF, A.I. y ABIA, A.A., 2004. *Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by Cassava Waste: Studies on the Influence of Mercaptoacetic Acid (MAA) Modification of Cassava (Manihot esculenta Cranz) Waste Biomass on the Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solution*. Bulletin of the Korean Chemical Society.
- HUE, N. *Biochar for Maintaining Soil Health*. En: LAL, R. y STEWART, B.A. (eds.). *Soil and Climate*. Cham: Springer, 2020, pp. 21–46. ISBN: 978-3-030-44363-4. Disponible en: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-44364-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-44364-1_2).
- LANGMUIR, I., 1916. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. Disponible en: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1985. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Physical Chemistry Division. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis.
- IOANNIDI, A., OULEGO, P., COLLADO, S., PETALA, A., ARNIELLA, V., FRONTISTIS, Z., ANGELOPOULOS, G.N., DIAZ, M. y MANTZAVINOS, D., 2020. *Persulfate activation by modified red mud for the oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water*. Journal of Environmental Management, vol. 270. ISSN 1095-8630. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110820.
- ISSA, A.A., AL-DEGS, Y.S., EL-SHEIKH, A.H., AL-REYAHY, A.Y., BAKAIN, R.Z.A., ABDELGHANI, J.I. y NEWMAN, A.P. *Application of Partial Least Squares-Kernel Calibration in Competitive Adsorption Studies Using an Effective Chemically Activated Biochar*. CLEAN – Soil, Air, Water., 2017, vol. 45, núm. 4, art. 1600333. ISSN: 1863-0650. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/clen.201600333>.
- ISWA, B., DEAK, B., BERNHARD MATTER, H., SAABYE, A., SPINOSA, L., UTVIK, Å.Ø., MEOZZI, P. y MANAGER, P., 1997. *Management Approaches and Experiences: Sludge Treatment and Disposal*. Disponible en: [www.eea.eu.int](http://www.eea.eu.int)
- JORGE RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, A., 2011. *Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales*. ISSN 2922/2007.
- KACPRZAK, M., NECZAJ, E., FIJAŁKOWSKI, K., GROBELAK, A., GROSSER, A., WORWAG, M., RORAT, A., BRATTEBO, H., ALMÅS, Å. y SINGH, B.R., 2017. *Sewage sludge*

- disposal strategies for sustainable development*. Environmental Research, vol. 156, pp. 39–46. ISSN 1096-0953. DOI: 10.1016/j.envres.2017.03.010.
- KHAWER, M.U. Bin, NAQVI, S.R., ALI, I., ARSHAD, M., JUCHELKOVÁ, D., ANJUM, M.W. y NAQVI, M., 2022. *Anaerobic digestion of sewage sludge for biogas & biohydrogen production: State-of-the-art trends and prospects*. Fuel, vol. 329. ISSN 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125416.
- KOMINKO, H., GORAZDA, K. y WZOREK, Z., 2024. *Sewage sludge: A review of its risks and circular raw material potential*. 2024. Elsevier Ltd.
- KURNIA, M., SUPRAPTO, S. y NI'MAH, Y.L., 2024. *Bio-adsorbent for Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye*. 1 enero 2024. Elsevier B.V.
- LAI, H.J., 2021. *Adsorption of Remazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) and Remazol Brilliant Blue R (RBBR) from aqueous solution by using agriculture waste*. Tropical Aquatic and Soil Pollution, vol. 1, no. 1, pp. 11–23. DOI: 10.53623/tasp.v1i1.10.
- LANDIM NEVES, M.I., SILVA, E.K. y MEIRELES, M.A.A., 2021. *Natural blue food colorants: Consumer acceptance, current alternatives, trends, challenges, and future strategies*. 1 junio 2021. Elsevier Ltd.
- LEKENE, R.B.N., NTEP, T.M.M., FETZER, M.N.A., STROTHMANN, T., NSAMI, J.N. y JANIAC, C., 2023. *The efficient removal of ibuprofen, caffeine, and bisphenol A using engineered egusi seed shells biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism*. Environmental Science and Pollution Research, vol. 30, no. 44, pp. 100095–100113. ISSN 1614-7499. DOI: 10.1007/s11356-023-29377-w.
- LIU, H., WANG, J., LIU, X., FU, B., CHEN, J. y YU, H.Q., 2012. *Acidogenic fermentation of proteinaceous sewage sludge: Effect of pH*. Water Research, vol. 46, no. 3, pp. 799–807. ISSN 1879-2448. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.047.
- LUCIA PINZÓN-BEDOYA, M., ESTELLA, L. y VILLAMIZAR, V., 2009. *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja / Kinetic modeling of biosorption of Cr(III) using orange shell*. vol. 76, pp. 95–106. ISSN 0012-7353.
- MA, Y.; LI, M.; LI, P.; YANG, L.; WU, L.; GAO, F.; QI, X.; ZHANG, Z. *Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal*. Bioresource Technology, 2021, vol. 319, art. 124199. ISSN: 0960-8524. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124199>.
- MARCH, 2021. *Draft external version Briefing Note: Waste water treatment – sludge management*.

- MARKIS, F., BAUDEZ, J.C., PARTHASARATHY, R., SLATTER, P. y ESHTIAGHI, N., 2014. *Rheological characterisation of primary and secondary sludge: Impact of solids concentration*. Chemical Engineering Journal, vol. 253, pp. 526–537. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.085.
- MARTINI, B.K., DANIEL, T.G., CORAZZA, M.Z. y DE CARVALHO, A.E., 2018. *Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 6, no. 5, pp. 6669–6679. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.013.
- MATTHAIYOU, V., OULEGO, P., FRONTISTIS, Z., COLLADO, S., HELA, D., KONSTANTINOY, I.K., DIAZ, M. y MANTZAVINOS, D., 2019. *Valorization of steel slag towards a Fenton-like catalyst for the degradation of paraben by activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, vol. 360, pp. 728–739. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.198.
- MBARKI, F., SELMI, T., KESRAOUI, A. y SEFFEN, M., 2022. *Low-cost activated carbon preparation from corn stigmata fibers chemically activated using  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic*. Industrial Crops and Products, vol. 178. ISSN 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114546.
- MICHELETTI, D.H., DA SILVA ANDRADE, J.G., PORTO, C.E., ALVES, B.H.M., DE CARVALHO, F.R., SAKAI, O.A. y BATISTELA, V.R., 2023. *A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater*. 2023. Elsevier Ltd.
- MINISTERIO para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO). *Lodos de depuración de aguas residuales*. [en línea]. España: MITECO, s. f. [Consulta: 05-03-2025]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora.html>.
- MORADI, O. y SHARMA, G., 2021. *Emerging novel polymeric adsorbents for removing dyes from wastewater: A comprehensive review and comparison with other adsorbents*. Environmental Research, vol. 201. ISSN 1096-0953. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111534.
- MORENO, J.F., OULEGO, P., COLLADO, S. y DÍAZ, M., 2024. *Valorisation of waste activated sludge for protease production by *Bacillus licheniformis**. Journal of Cleaner Production, vol. 445. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141282.
- NÚÑEZ-GÓMEZ, D., RODRIGUES, C., LAPOLLI, F.R. y LOBO-RECIO, M.Á., 2019. *Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and*

*continuous-flow studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 1. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.032.

OROPEZA GARCÍA, N., BAHÍA, B., IGNACIO COMONFORT, E., DEL BOSQUE CHETUMAL, C. y ROO, Q., 2006. *Lodos residuales: estabilización y manejo*. Caos Conciencia.

PÉREZ-ELVIRA, S.I., NIETO DIEZ, P. y FDZ-POLANCO, F., 2006. *Sludge minimisation technologies*. noviembre 2006.

PÉREZ-GÁLVEZ, A., VIERA, I. y ROCA, M., 2020. *Development of an accurate and direct method for the green food colorants detection*. Food Research International, vol. 136. ISSN 1873-7145. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109484.

PHIRI, J., AHADIAN, H., SANDBERG, M., GRANSTRÖM, K. y MALONEY, T., 2023. *The influence of physical mixing and impregnation on the physicochemical properties of pine wood activated carbon produced by one-step ZnCl<sub>2</sub> activation*. Micromachines, vol. 14, no. 3. ISSN 2072-666X. DOI: 10.3390/mi14030572.

PILLI, S., BHUNIA, P., YAN, S., LEBLANC, R.J., TYAGI, R.D. y SURAMPALLI, R.Y., 2011. *Ultrasonic pretreatment of sludge: A review*. Elsevier B.V.

POLA, L., COLLADO, S., OULEGO, P. y DÍAZ, M., 2022. *A proposal for the classification of sludge products throughout hydrothermal treatment*. Chemical Engineering Journal, vol. 430. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132746.

RANI, S.L.S., SATYANNARAYANA, K.V.V., ARTHANAREESWARAN, G. y RAJA, V.K., 2024. *Treatment of food processing industries wastewaters using a new clay-based inorganic membrane: Performance evaluation and fouling analysis*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. ISSN 1876-1070. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105439.

RESOURCE RECOVERY FROM WATER, 2022. *Resource Recovery from Water*. IWA Publishing.

REZVANI, B., HALLAJISANI, A. y TAVAKOLI, O., 2025. *Super-effective biochar adsorbents from Co-pyrolysis of rice husk and sewage sludge: Adsorption performance, advanced regeneration, and economic analysis*. Bioresource Technology Reports, vol. 29. ISSN 2589-014X. DOI: 10.1016/j.biteb.2025.102046.

ROMERO HIDALGO, Luis. "Obtención hidrotérmica de bioproductos a partir de lodos de depuradora". Directora: Paula Oulego Blanco. Universidad de Oviedo, Departamento de ingeniería química y medio ambiente.

- ROMERO, L., OULEGO, P., COLLADO, S. y DÍAZ, M., 2025. *Hydrolysed sewage sludge-derived solids as biosorbents for cationic dye removal*. Separation and Purification Technology, vol. 361, p. 131479. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.131479. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586625000760>
- ROMERO, L., WENG, S., OULEGO, P., COLLADO, S., MARCET, I. y DÍAZ, M., 2024. *Hydrolyzed sewage sludge as raw bio-based material for hermetic bag production*. Waste Management, vol. 174, pp. 31–43. ISSN 1879-2456. DOI: 10.1016/j.wasman.2023.11.022.
- RUSSO, A.V., MERLO, B.G. y JACOBO, S.E., 2021. *Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite*. Cleaner Engineering and Technology, vol. 4. ISSN 2666-7908. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100211.
- EFSA. *Scientific Opinion on the re-evaluation of Brilliant Blue FCF (E 133) as a food additive*. EFSA Journal, 2010, vol. 8, no. 11. ISSN 1831-4732. DOI: 10.2903/j.efsa.2010.1853.
- EFSA. *Scientific Opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102)*. EFSA Journal, 2009, vol. 7, no. 11. ISSN 1831-4732. DOI: 10.2903/j.efsa.2009.1331.
- SILVA, T.L., RONIX, A., PEZOTI, O., SOUZA, L.S., LEANDRO, P.K.T., BEDIN, K.C., BELTRAME, K.K., CAZETTA, A.L. y ALMEIDA, V.C., 2016. *Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R*. Chemical Engineering Journal, vol. 303, pp. 467–476. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.009.
- SINGH, J., BHATTU, M. y VERMA, M., 2024. *Rice Straw Derived Mesoporous Biochar for the Removal of Coomassie Brilliant Blue Dye*. Topics in Catalysis. ISSN 1572-9028. DOI: 10.1007/s11244-024-01961-5.
- SMIDT, E., LECHNER, P., SCHWANNINGER, M., HABERHAUER, G. y GERZABEK, M.H., 2002. *Caracterización de la materia orgánica residual por espectroscopía FT-IR: aplicación en la ciencia de los residuos*. Espectroscopía Aplicada. vol. 56, pp. 1170–1175. Disponible en: <https://doi.org/10.1366/000370202760295412>.
- STRONG, P.J., MCDONALD, B. y GAPES, D.J., 2011. *Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment*. Bioresource Technology, vol. 102, no. 9, pp. 5520–5527. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.027.
- SUÁREZ-IGLESIAS, O., URREA, J.L., OULEGO, P., COLLADO, S. y DÍAZ, M., 2017. *Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. A review*. 2017. Elsevier B.V.

TADASHI, M. *Thermodynamics*. Rijeka: IntechOpen, 2011. ISBN: 978-953-307-980-0. Disponible en: <https://doi.org/10.5772/558>.

THE COCA-COLA COMPANY. *Powerade – la bebida deportiva de Coca-Cola*. [en línea]. España: The Coca-Cola Company, [s.f.]. [Consulta: 12-07-2024]. Disponible en: <https://www.coca-cola.com/es/es/brands/powerade>.

THIAM, A., TANJI, K., ASSILA, O., ZOUHEIR, M., HAOUNATI, R., ARRAHLI, A., ABEID, A., LAIRINI, S., BOUSLAMTI, R., ZEROUQ, F. y KHERBECHE, A., 2020. *Valorization of Date Pits as an Effective Biosorbent for Remazol Brilliant Blue Adsorption from Aqueous Solution*. Journal of Chemistry, vol. 2020. ISSN 2090-9071. DOI: 10.1155/2020/4173152.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J. y SING, K.S.W., 2015. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. ISSN 1365-3075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TOMUL, F., ARSLAN, Y., KABAK, B., TRAK, D., KENDÜZLER, E., LIMA, E.C. y TRAN, H.N., 2020. *Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water*. Science of the Total Environment, vol. 726. ISSN 1879-1026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137828.

TSENG, R.L., TRAN, H.N. y JUANG, R.S., 2022. *Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid–phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 136. ISSN 1876-1070. DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104403.

Unión Europea. Reglamento (UE) n° 1129/2011 de la Comisión, de 11 de noviembre de 2011, por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo para establecer una lista de aditivos alimentarios de la Unión. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 295, de 12 de noviembre de 2011, pp. 1–177.

VAN VEENHUYZEN, B., TICHAPONDWA, S., HÖRSTMANN, C., CHIRWA, E. y BRINK, H.G., 2021. *High capacity Pb(II) adsorption characteristics onto raw- and chemically activated waste activated sludge*. Journal of Hazardous Materials, vol. 416. ISSN 1873-3336. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125943.

WANG, J. y GUO, X., 2020. *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method*. 1 noviembre 2020. Elsevier Ltd.

- WANG, J., MA, J. y SUN, Y., 2022. *Adsorption of Methylene Blue by Coal-Based Activated Carbon in High-Salt Wastewater*. *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 21. ISSN 2073-4441. DOI: 10.3390/w14213576.
- WANG, T., JIANG, M., YU, X., NIU, N. y CHEN, L., 2022. *Application of lignin adsorbent in wastewater treatment: A review*, 2022. Elsevier B.V.
- ZENG, S. y KAN, E., 2022. *FeCl<sub>3</sub>-activated biochar catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water*. *Chemosphere*, vol. 306. ISSN 1879-1298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135554.
- ZHANG, L., SELLAOUI, L., FRANCO, D., DOTTO, G.L., BAJAHZAR, A., BELMABROUK, H., BONILLA-PETRICIOLET, A., OLIVEIRA, M.L.S. y LI, Z., 2020. *Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 382. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122952.
- ZHANG, Q., HU, J., LEE, D.J., CHANG, Y. y LEE, Y.J., 2017. *Sludge treatment: Current research trends*. Elsevier Ltd.

## **8. APÉNDICE**

## 8.1. LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta G^\circ$	Cambio de energía libre de Gibbs (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	Cambio de entalpía estándar (kJ/mol)
$\Delta S^\circ$	Cambio de entropía estándar (J/mol K)
BB	Azul brillante
$b_T$	Constante de Temkin asociada al calor de adsorción (J/mol)
$C_e$	Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)
$C_f$	Concentración final de adsorbato (mg/L)
$C_0$	Concentración inicial de adsorbato (mg/L)
$E_a$	Energía de activación (kJ/mol)
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
EFSA	Autoridad Europea de seguridad alimentaria
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourire
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
$k_1$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden (g/mg min)
$K_C$	Constante de equilibrio termodinámico (adimensional)
$k_d$	Constante de velocidad del modelo intra-partícula ( $\text{mg/g min}^{0.5}$ )
$K_{D-R}$	Constante de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )
$K_F$	Constante de Freundlich (mg/g) ( $\text{L/mg})^{1/n_F}$
$K_L$	Constante de Langmuir (L/mg)
PM	Peso molecular (g/mol)
m	masa de adsorbente (g)
$n_F$	Constante de intensidad de Freundlich
$q_D$	Capacidad de desorción (mg/g)

---

$q_{D-R}$	Capacidad teórica de saturación de la isoterma en el modelo D-R (mg/g)
$q_e$	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
$q_{e,max}$	Capacidad máxima de adsorción en el equilibrio (mg/g)
$q_t$	Capacidad de adsorción en un tiempo dado (mg/g)
R	Constante universal de los gases
$R_E$	Eficiencia de eliminación (%)
$R_D$	Eficiencia de desorción (%)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
T	Temperatura de adsorción
t	Tiempo de adsorción
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TZ	Tartrazina
V	Volumen de disolución (L)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
$\alpha$	Coefficiente inicial de adsorción (mg/g min)
$\beta$	Coefficiente de desorción (g/mg)
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi (adimensional)

## 8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

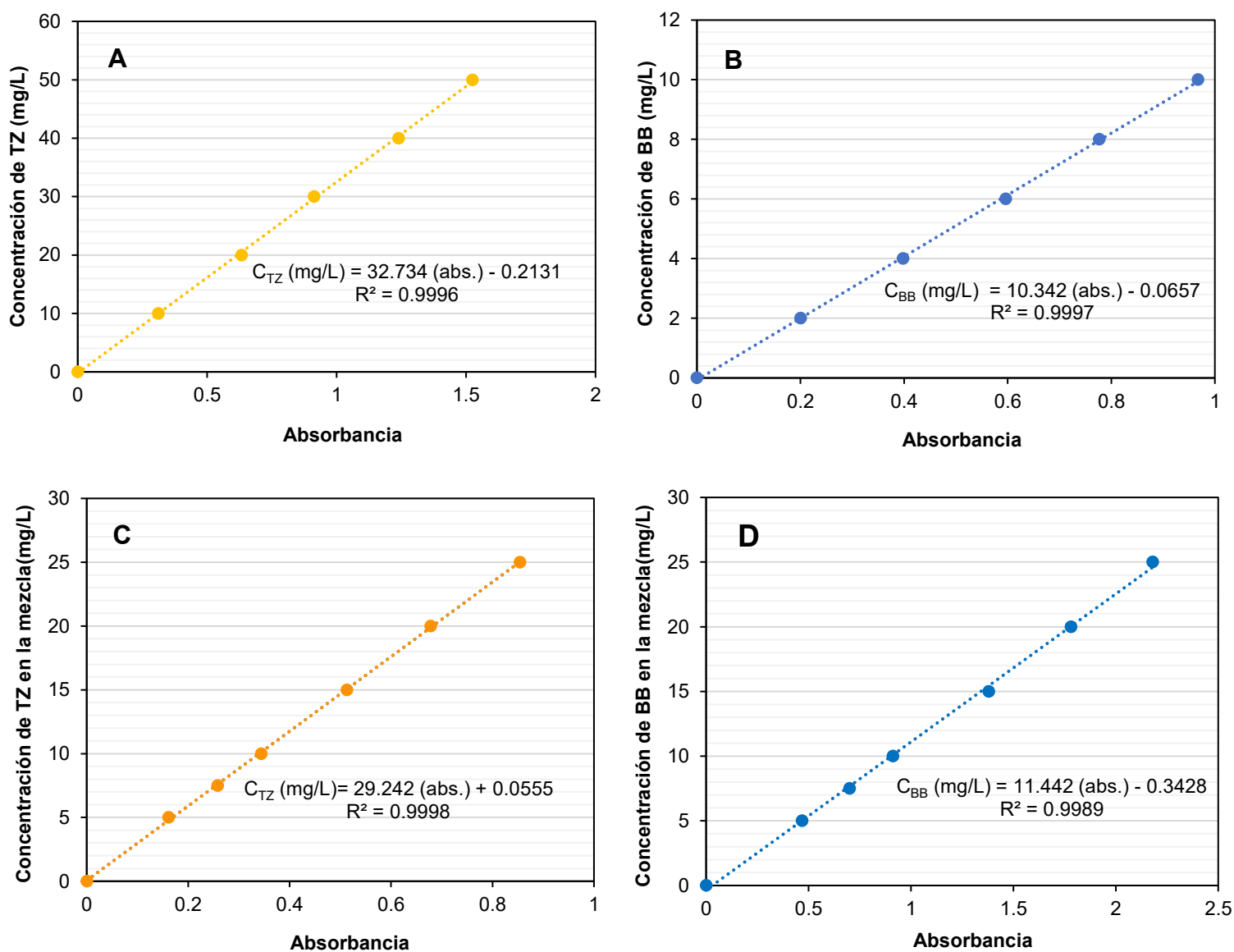


Fig. 38. Rectas de calibrado. A) Para la TZ, B) Para el BB, C) Para la TZ en la mezcla, D) Para el BB en la mezcla.

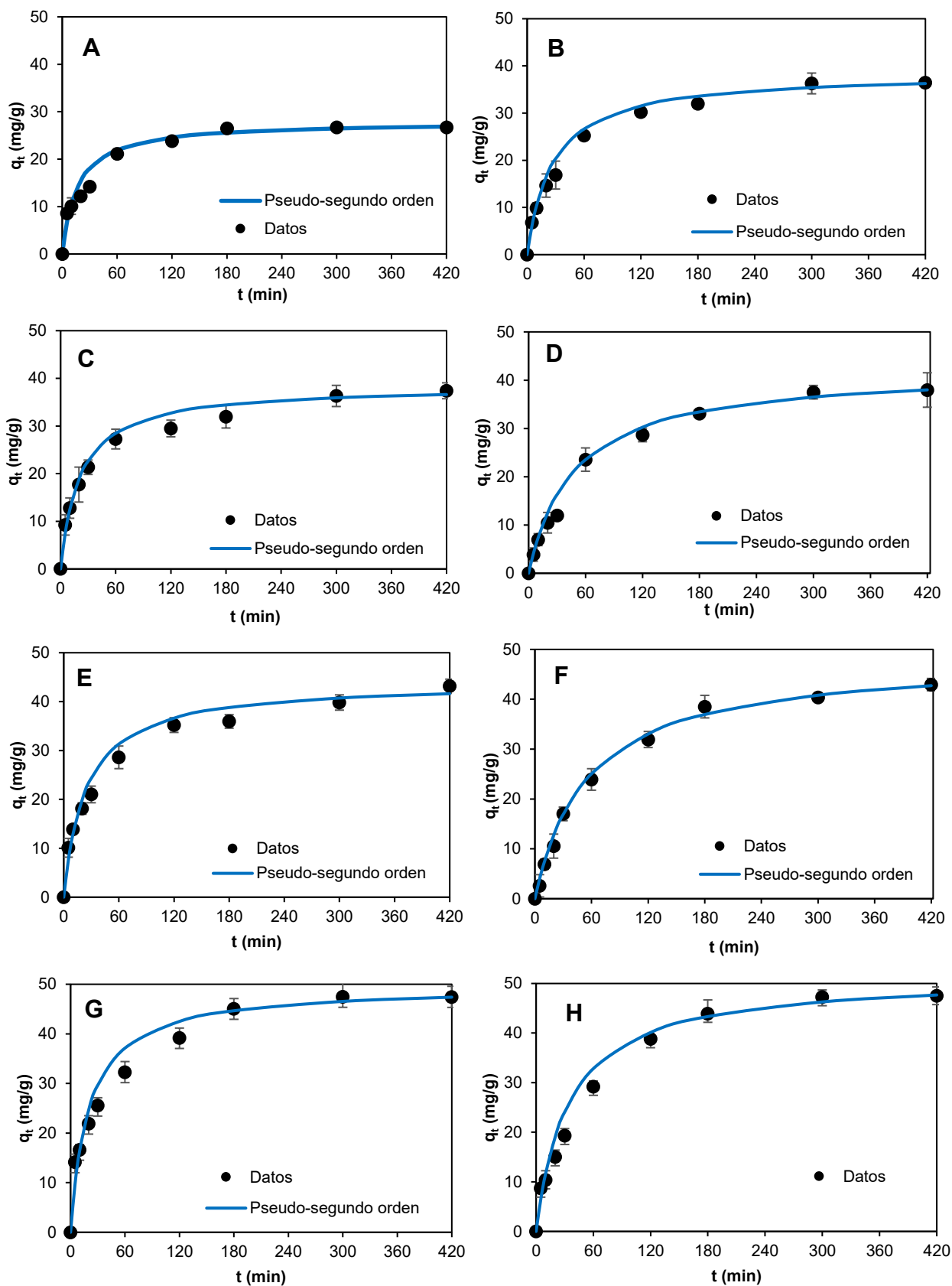


Fig. 39. Curvas de ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de azul brillante. Concentración de BB: A) 25 mg/L, B) 37.5 mg/L, C) 50 mg/L, D) 62.5 mg/L, E) 75 mg/L, F) 87.5 mg/L, G) 100 mg/L, H) 125 mg/L.

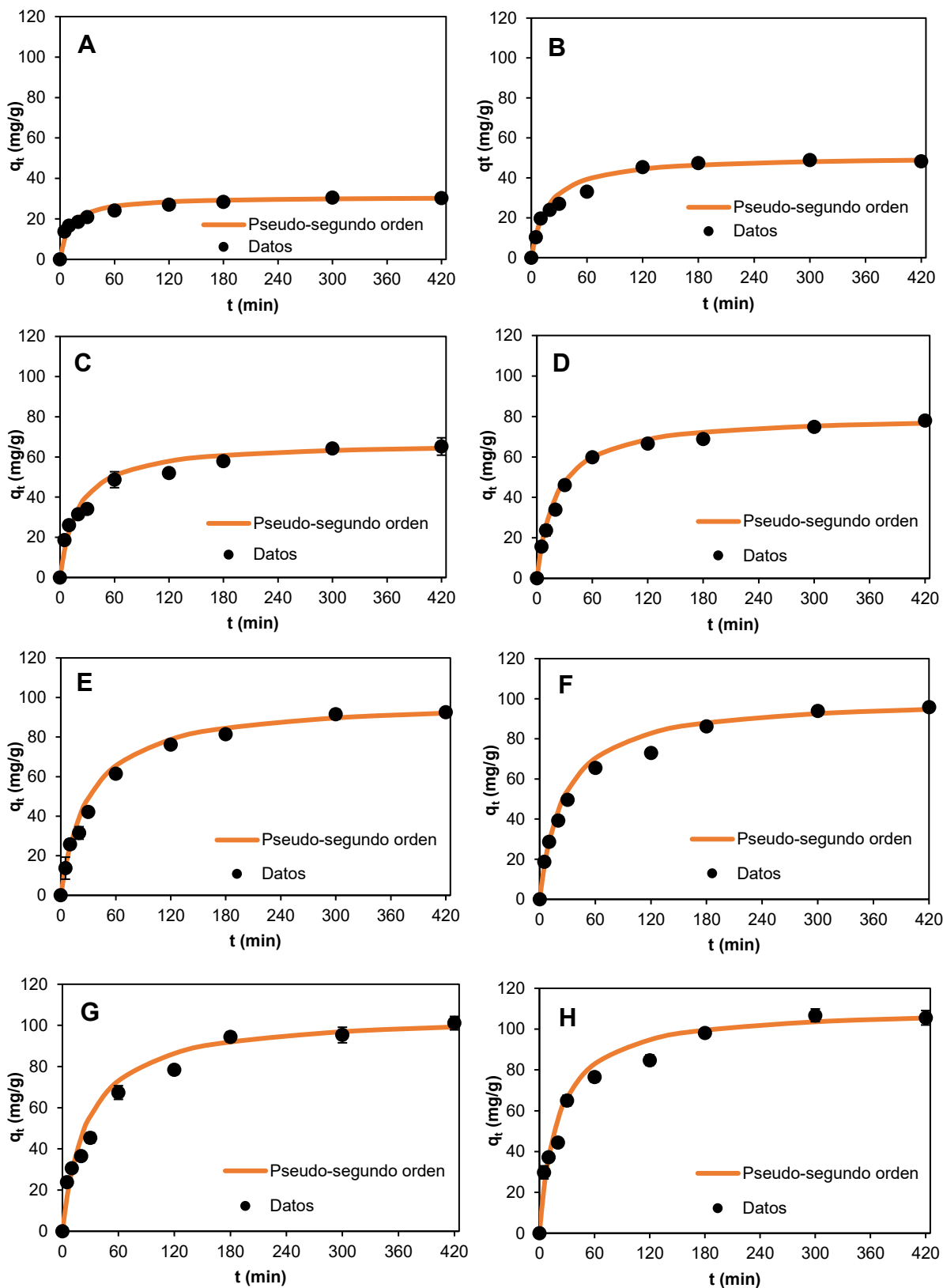


Fig. 40. Curvas de ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de TZ. Concentración de TZ: A) 25 mg/L, B) 50 mg/L, C) 75 mg/L, D) 100 mg/L, E) 125 mg/L, F) 150 mg/L, G) 200 mg/L, H) 300 mg/L.

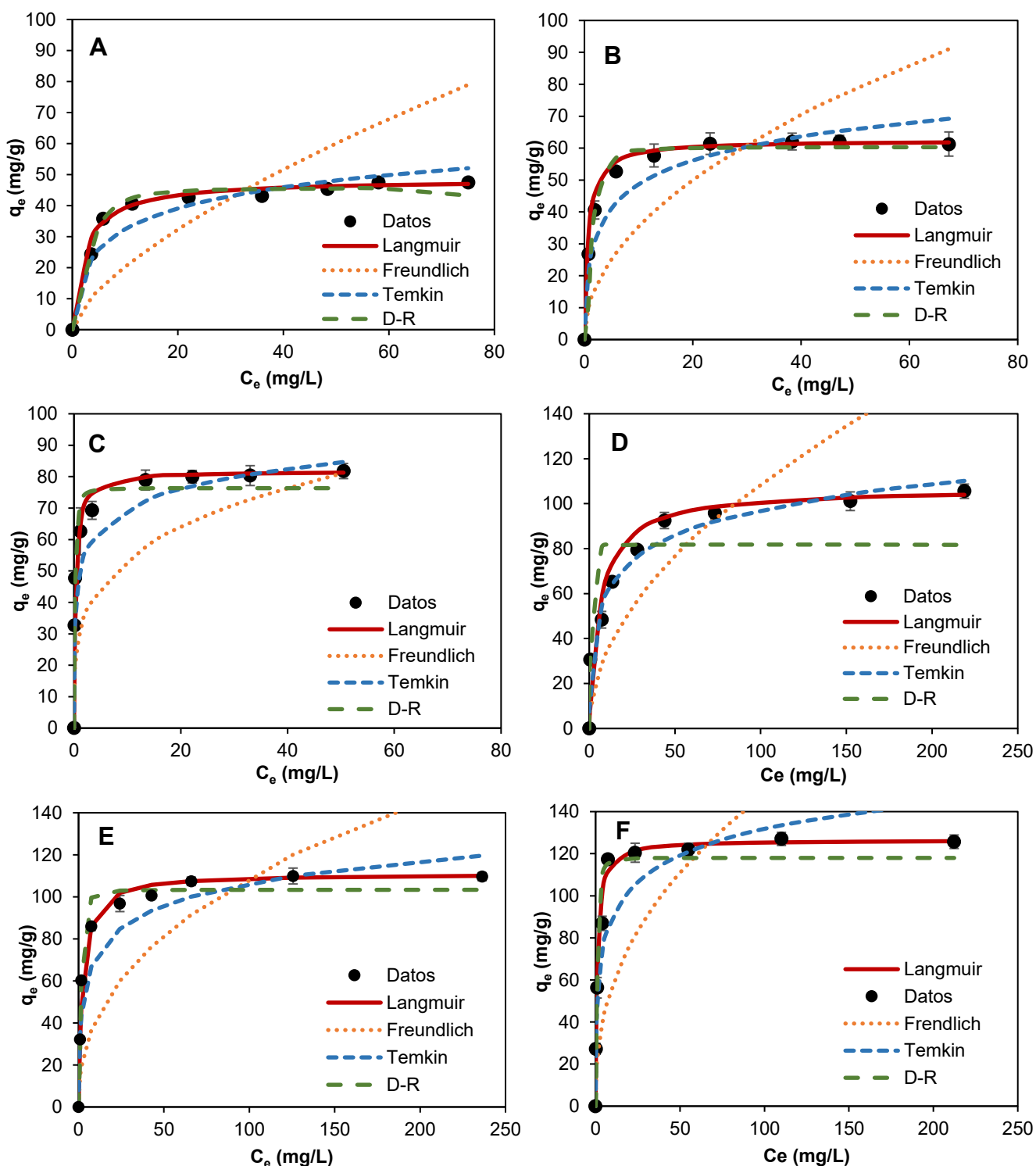


Fig. 41. Isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R, para la adsorción del BB y la TZ. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L, A) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 25 °C, B) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 35 °C, C) Concentración de BB de 25 a 125 mg/L a 45 °C, D) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 25 °C, E) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 35 °C, F) Concentración de TZ de 25 a 300 mg/L a 45 °C.

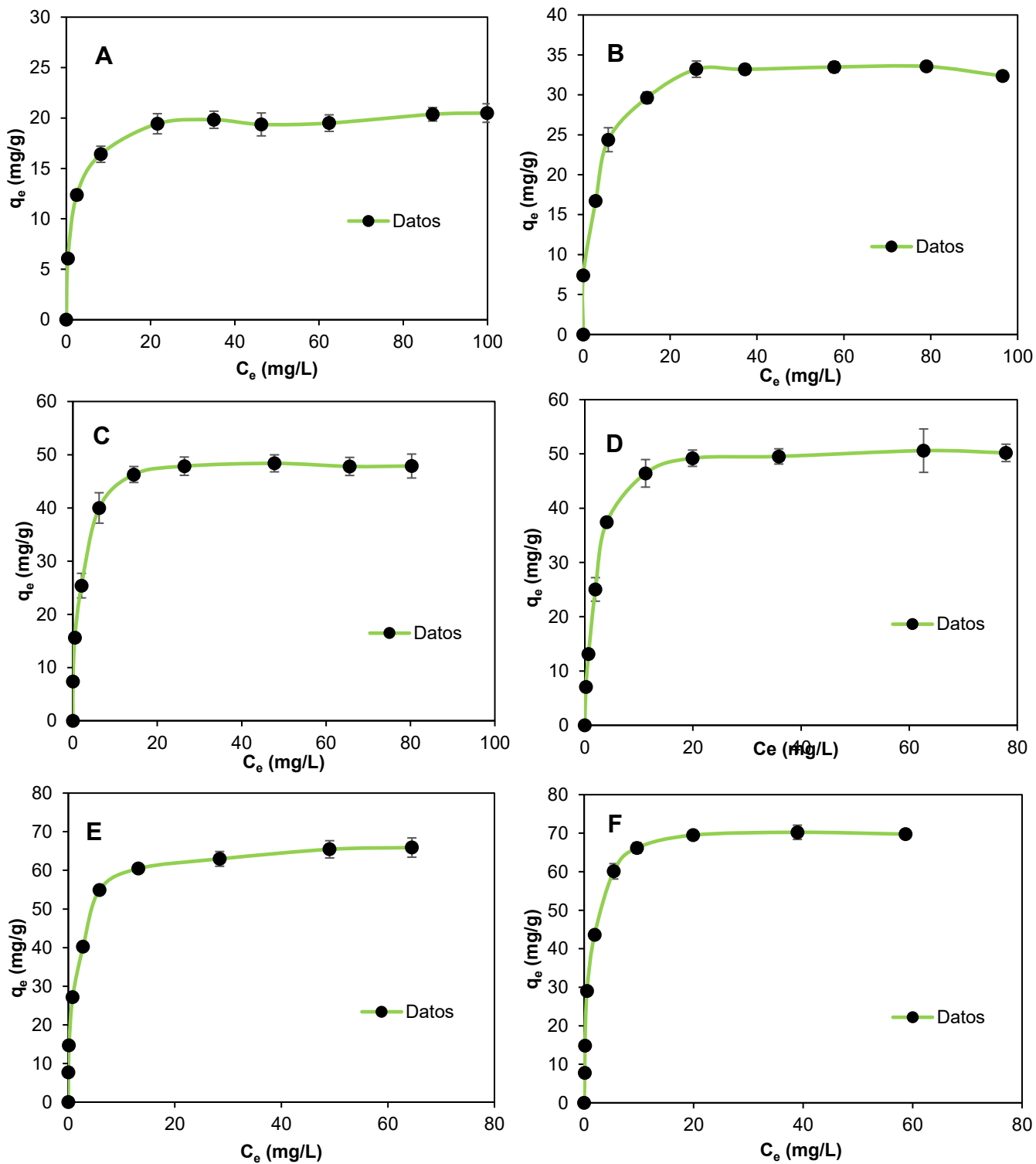


Fig. 42. Datos experimentales de la mezcla de BB y TZ. Condiciones de operación: pH: 2, concentración de adsorbente: 750 mg/L, A) 12.5 a 250 mg/L de BB a 25 °C, B) 12.5 a 250 mg/L de BB a 35 °C, C) 12.5 a 250 mg/L de BB a 45 °C, D) 12.5 a 250 mg/L de TZ a 25 °C, E) 12.5 a 250 mg/L de TZ a 35 °C, F) 12.5 a 250 mg/L TZ a 45 °C.