



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN QUÍMICA

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Estudio de distintas variables para una óptima
adsorción de derivados del ácido benzoico**

Estudo de distintas variables para unha óptima absorción de derivados
do ácido benzoico

Study of different variables for optimal adsorption of benzoic acid
derivatives

Directora: Pilar Rodríguez Barro

ANDRÉS MESÍAS GUTIÉRREZ

Curso: 2018/2019 - **Convocatoria:** Junio

RESUMEN

En el presente trabajo, se han llevado a cabo una serie de experiencias para evaluar la capacidad de adsorción de dos derivados de ácido benzoico, utilizando distintos tipos de biomateriales y geomateriales; quitina, *Sargassum muticum*, lodo rojo y carbón activo. Se ha estudiado la capacidad de eliminación variando las condiciones de pH y, posteriormente, se han seleccionado los materiales que presentan mejores porcentajes de eliminación y se han realizado estudios cinéticos y de equilibrio, con el fin de evaluar su óptimo uso como adsorbentes de bajo coste.

Se ha concluido que el carbón activo posee una gran capacidad de eliminación pero requiere largos tiempos para alcanzar el equilibrio. La quitina presenta resultados interesantes que muestran tiempos de eliminación cortos pero una baja capacidad de adsorción que podría aumentar variando las condiciones de trabajo. El *S. muticum* presenta una capacidad de adsorción mínima, en las condiciones utilizadas, de ambos derivados del ácido benzoico estudiados. El lodo rojo no consigue eliminar el ácido 2-nitrobenzoico, sin embargo, presenta una capacidad de adsorción similar a la quitina para el ácido 3-clorobenzoico, sin verse afectada por las condiciones de pH en las que se ha trabajado.

Palabras Clave: Adsorción, isoterma, cinética, carbón activo, *Sargassum muticum*, lodo rojo, quitina, 2-nitrobenzoico, 3-clorobenzoico.

RESUMO

No presente traballo, leváronse a cabo unha serie de experiencias para avaliar a capacidade de adsorción de dous derivados do ácido benzoico, utilizando distintos tipos de biomateriais e xeomateriais; quitina, *Sargassum muticum*, lodo vermello e carbón activo. Estudouse a capacidade de eliminación variando as condicións de pH e, máis tarde, seleccionáronse os materiais que presentan mellores porcentaxes de eliminación e realizáronse estudos cinéticos e de equilibrio, co fin de avaliar o seu óptimo uso como adsorbentes de baixo coste.

Concluír que o carbón activo ten unha elevada capacidade de eliminación, pero require moito tempo para acadar o equilibrio. A quitina presenta resultados interesantes que mostran uns tempos de eliminación curtos, pero unha baixa capacidade de adsorción que podería aumentar variando as condicións de traballo. *S. muticum* ten unha mínima capacidade de adsorción, nas condicións utilizadas, dos dous derivados do ácido benzoico estudados. O lodo vermello non elimina o ácido 2-nitrobenzoico, non obstante, ten unha capacidade de adsorción similar á da quitina para o ácido 3-clorobenzoico, sen verse afectada polas condicións de pH nas que se traballou.

Palabras Clave: Adsorción, isoterma, cinética, carbón activo, *Sargassum muticum*, lodo vermello, quitina, 2-nitrobenzoico, 3-clorobenzoico.

SUMMARY

In this paper, a series of experiences have been carried out to evaluate the adsorption capacity of two benzoic acid derivatives, using different types of biomaterials and geomaterials: chitin, sargassum muticum, red mud and activated carbon. Removal capacity has been studied by varying the pH conditions and, subsequently, the materials that presented the best removal percentages have been selected. Kinetic and equilibrium studies have been carried out in order to evaluate their optimum use as low cost adsorbents.

Activated carbon has a high elimination capacity but it requires long times to reach the equilibrium. Chitin presents interesting results, it shows short removal times but low adsorption capacity that could increase by varying working conditions. *S. muticum* has a minimal adsorption capacity of the two benzoic acid derivatives studied, under the given conditions. Red mud doesn't remove 2-nitrobenzoic acid, however, it has an adsorption capacity similar to chitin for 3-chlorobenzoic acid, without being affected by the pH conditions.

Keywords: Adsorption, isotherm, kinetic, activated carbon, *Sargassum muticum*, red mud, chitin, 2-nitrobenzoic, 3-chlorobenzoic.

Índice

1	Introducción y antecedentes bibliográficos.....	3
1.1	Derivados del ácido benzoico	3
1.1.1	Ácido 2-nitrobenzoico.	3
1.1.2	Ácido 3-clorobenzoico	4
1.2	Carbón activo como adsorbente	4
1.3	Otros adsorbentes	10
1.3.1	Sargassum muticum	10
1.3.2	Quitina	12
1.3.3	Lodo rojo	14
1.4	Adsorción	15
1.4.1	Factores que afectan a la adsorción.	17
1.4.2	Cinética de adsorción	19
1.4.3	Modelos cinéticos	21
1.4.4	Equilibrio de adsorción e isothermas	22
2	Objetivos.....	27
3	Cronograma.....	31
4	Material y métodos	35
4.1	Material.....	35
4.2	Métodos de medida	36
4.3	Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales	39
4.4	Influencia del pH.....	40
4.5	Estudios cinéticos.....	41
4.6	Estudios de equilibrio. Isothermas de adsorción	41
5	Resultados y discusión	45
5.1	Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales	45
5.2	Estudios cinéticos.....	48

5.3	Estudios de equilibrio. Isotermas de adsorción	54
6	Conclusiones	61
7	Bibliografía.....	65

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES
BIBLIOGRÁFICOS

1 Introducción y antecedentes bibliográficos

El avance en la química industrial ha supuesto grandes mejoras a la hora de producir nuevos materiales pero también ha supuesto un aumento de las cantidades de sustancias liberadas a la atmósfera, hidrosfera o suelos, derivando en un impacto medioambiental considerable.

Una gran cantidad de estos residuos industriales son compuestos orgánicos tóxicos y nocivos para la salud y el medioambiente. Esto se debe a su resistencia a la biodegradabilidad y a que presentan un carácter bioacumulable. A mayores, posee una alta capacidad de transporte, pudiendo recorrer largas distancias y aumentando su rango de contaminación.

Como consecuencia, a lo largo de los años han aumentado el número de estudios en búsqueda de una óptima y económica eliminación de estos residuos. El objetivo de la mayoría de estudios es encontrar una aplicación directa en sistemas de purificación y/o depuración, así como su tratamiento para su posterior reutilización en procesos industriales.

En el presente trabajo se presentan una serie de estudios fisicoquímicos de adsorción utilizando diferentes biomateriales y geomateriales de bajo coste, con la finalidad de evaluar la capacidad de eliminación de dos derivados del ácido benzoico en medio acuoso, variando las condiciones de adsorción y realizando estudios cinéticos y de equilibrio.

1.1 Derivados del ácido benzoico

1.1.1 Ácido 2-nitrobenzoico.

El ácido 2- nitrobenzoico o ácido orto-nitrobenzoico es un sólido cristalino de color blanco amarillento con un sabor intensamente dulce. Posee una solubilidad en agua de alrededor de 0.05 M y es preparado por oxidación del 2-nitrotolueno con ácido nítrico (Maki, 2000). Se utiliza para síntesis farmacéutica y orgánica.

No presenta una toxicidad grave en el ser humano, aunque puede causar irritación de piel, ojos y vías respiratorias.

Es un compuesto antropogénico que se puede liberar al medio ambiente como emisión fugitiva durante su producción, uso o formulación. Se biodegrada en condiciones anaeróbicas y aeróbicas, pero requiere tiempos de degradación largos (Maki, 2000).

1.1.2 Ácido 3-clorobenzoico

El ácido 3-clorobenzoico o meta-clorobenzoico, a temperatura ambiente, es un sólido de color blanco, ligeramente soluble en agua (450 mg/l).

Entre sus usos destacan su utilización como intermedio para la preparación de tintes, fungicidas, productos farmacéuticos y otros productos químicos, y preservativos para adhesivos y pinturas.

No presenta una grave toxicidad en el ser humano, sin embargo, provoca irritación de piel, ojos y vías respiratorias.

Si se libera a la atmosfera, se produce una lenta reacción en fase gas con radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente, con una vida media de aproximadamente 38 días. Puede ingresar en la atmosfera mediante efluentes industriales o como resultado de la cloración de aguas residuales municipales (Maki, 2000)

1.2 Carbón activo como adsorbente

A lo largo de la historia, se ha trabajado con diferentes tipos de adsorbentes para intentar conseguir una eliminación eficiente de los subproductos industriales. El carbón activo ha sido siempre el adsorbente por excelencia, debido a su alta capacidad de adsorción, facilidad, eficacia y rapidez de eliminación. Hoy en día, el carbón activo tiene una amplia aplicación en muchas áreas, pero especialmente en el campo medioambiental. A mayores de su uso para control de la contaminación ambiental, el carbón activo se utiliza principalmente en la industria para diversas adsorciones de fase líquida y gaseosa. Entre las aplicaciones en fase líquida se puede enumerar el procesamiento de alimentos, la preparación de bebidas alcohólicas, decoloración de aceites y grasas, purificación de productos en azúcar, refino, purificación de químicos (ácidos, aminas, glicerina, glicol, etc.), enzimas, purificación, descafeinado de café, recuperación de oro, refinación de combustibles líquidos, purificación en operaciones de galvanoplastia, purificación de la ropa, cuidados personales, cosmética, industria

farmacéutica y aplicaciones en la industria química e industrias petroquímicas. Las aplicaciones en fase gaseosa incluyen, entre otros; la eliminación de componentes tóxicos que contienen azufres provenientes de los gases de escape y su recuperación, purificación de biogás, uso en mascarillas de gas, etc. (Çeçen & Aktas, 2011)

El carbón activo comercial se prepara a partir de materiales que tienen un alto contenido en carbono, como carbón, lignito, madera, turba, cáscara de nuez, cáscara de coco, lignina, coque de petróleo y polímeros sintéticos. Los materiales comunes utilizados para la producción de carbón activo y sus propiedades básicas se resumen en la tabla 1 (Çeçen & Aktas, 2011).

Materia Prima	Carbón (% de peso)	Volátiles (% de peso)	Ceniza (% de peso)
Madera	40-45	55-60	0.3-1.1
Cáscaras de nuez	40-45	55-60	-
Lignito	55-70	25-40	5-6
Hulla	65-95	5-30	2-15
Coque de petróleo	70-85	15-20	0.5-0.7

Tabla 1. Materias primas más comunes para la producción de carbón activo.

El carbón activo está constituido entre un 95.0 y un 87.0 % de peso de carbón, y un 4.5 y un 2.0 % de peso de ceniza (Cooney, 1998). La ceniza se compone principalmente de sílice, alúmina, óxidos de hierro y metales alcalinos y alcalinotérreos (Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2018). Es el residuo producido cuando la muestra de carbón es calentada, en presencia de aire, en un horno a 950 °C durante 3 horas. Se puede tratar con ácidos minerales (ej., HCl) para eliminar parte de la ceniza.

El carbón activo posee una estructura reticular cristalina similar a la del grafito donde existen espacios vacíos (“huecos”) llamados poros, con áreas superficiales internas desde 500 hasta 1500 m² g⁻¹ de carbón (Çeçen & Aktas, 2011). Estas grandes áreas superficiales internas se consiguen debido a dos procesos fundamentales que sufre el carbón activo para su correcto funcionamiento llamadas; carbonización y activación con agentes oxidantes. Esta activación provoca un aumento del número de poros lo que hace aumentar el área superficial interna y mejora gradualmente su capacidad de adsorción, aportándole así su gran eficacia (Cooney, 1998). A continuación se explican de manera general los dos procesos fundamentales para la activación del carbón.

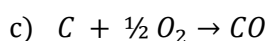
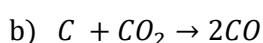
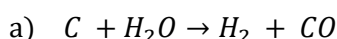
Carbonización

La etapa de pirolisis (o también llamada carbonización en el caso de los materiales carbonaceos) consiste en carbonizar y pirolizar la fuente de material. El rango de temperaturas en el que se trabaja, está entre 400 y 900 °C en deficiencia de oxígeno (Çeçen & Aktas, 2011). Esta etapa consigue eliminar los subproductos no deseados (como alquitrán y otros hidrocarburos), así como la fracción volátil de bajo peso molecular, consiguiendo un carbonizado con alto porcentaje en carbono y una estructura porosa que, posteriormente, se someterá al proceso de activación (Cooney, 1998).

Activación con gases oxidantes

Las características básicas del carbón activo son establecidas en la carbonización, el paso de oxidación puede ser usado para complementarlas. Esta etapa consiste en la carbonización de la materia prima para expulsar los hidrocarburos sin llegar a la combustión. La oxidación es normalmente llevada a cabo por un agente oxidante, normalmente vapor, aunque en ocasiones también se usa aire y, en menor frecuencia, CO₂ y O₂. El rango de temperaturas de trabajo está entre 600 y 900 °C (Çeçen & Aktas, 2011). Durante esta etapa, el gas oxidante erosiona gradualmente la superficie del carbón, crea una extensa y fina red de poros en la superficie interna, y cambia los átomos que se encuentran en la superficie hacia formas químicas específicas que pueden tener capacidades de adsorción selectivas (Cooney, 1998).

Las reacciones que pueden ocurrir durante la activación son del tipo:



Dependiendo de las propiedades deseadas, el tiempo total de activación es una variable muy importante a tener en cuenta, debido a que puede afectar a la capacidad de adsorción del carbón, al área de superficie interna y al tamaño de los poros. A medida que transcurre el tiempo de activación se van creando más poros, lo que hace que aumente el área total de la superficie interna mejorando la adsorción.

Otro tipo de activación utilizado es la activación química, que consiste en impregnar la materia prima con productos químicos como ácido fosfórico, hidróxido de potasio y

cloruro de zinc, para una posterior carbonización del material de partida. Esto añadiría una etapa de lavado en el procedimiento (Çeçen & Aktas, 2011).

Los poros del carbón activo son los principales responsables de la mayor parte de la adsorción. Estos tienen la forma de espacios bidimensionales entre dos planos cristalinos paralelos con una distancia entre capas de 3 a 35 Å. La adsorción se produce en las superficies planas de los microcristales y en los grupos funcionales de los bordes de los planos (Suzuki, 1996). La adsorción en los planos es debida, predominantemente, a fuerzas de van der Waals. Por otro lado, la adsorción en los bordes de los microcristales se produce a causa de enlaces químicos (Yonge, Keinath, Poznanska, & Jiang, 1985), ya que en la superficie de carbón activo, generalmente, existen varios complejos de oxígeno. Estos complejos surgen de las materias primas utilizadas, así como de la quimisorción de oxígeno durante el proceso de activación. Los complejos de oxígeno en la superficie del carbón activo se encuentran principalmente como cuatro óxidos ácidos superficiales (grupos carboxílicos fuertes, carboxílicos débiles, fenólicos y carbonilos). Además, existen grupos básicos como los éteres cíclicos (Çeçen & Aktas, 2011).

La activación a temperaturas más altas da como resultado una superficie básica. La presencia de óxidos superficiales añade una naturaleza polar a los carbones activos. El tratamiento térmico de los carbonos en una atmósfera inerte o al vacío puede eliminar estos grupos óxidos superficiales (Suzuki, 1996).

Los grupos funcionales de la superficie desempeñan un papel importante en la adsorción de varias moléculas orgánicas. Por ejemplo, los compuestos aromáticos pueden ser adsorbidos en el oxígeno de los carbonilos que se encuentran en la superficie, siguiendo un mecanismo de complejación donante-aceptor. En este tipo de mecanismo, el oxígeno del carbonilo actúa como donador de electrones, mientras que el anillo aromático del soluto actúa como aceptor de electrones. La adsorción también se puede producir mediante enlaces de hidrógeno de los protones fenólicos con grupos funcionales de superficie y por complejación con los anillos de los planos de microcristales (Yonge et al., 1985).

El carbón activo puede contener grandes cantidades de minerales, principalmente iones de calcio, sulfato y fosfato. Estos grupos, así como los grupos funcionales orgánicos ácidos o básicos de la superficie, influyen en las propiedades de la superficie del carbón activo (Julien, Baudu, & Mazet, 1998). La heterogeneidad de la superficie de carbón activo contribuye significativamente a la capacidad de adsorción y

esta surge debido a los grupos oxígeno de la superficie. Estos grupos afectan a propiedades como la acidez de la superficie, la polaridad o hidrofobicidad, y la carga superficial. A mayores, se conoce que la presencia de grupos de oxígeno heterogéneos reduce la capacidad de adsorción. Esto es debido a que el agua puede unirse a la superficie mediante enlaces de hidrogeno a estos grupos, ocupando así centros de adsorción en el carbón activo. Además, a medida que aumenta el número de grupos funcionales que contienen oxígeno, aumenta la polaridad de la superficie de carbono. Esto hace que la afinidad del carbón por el agua también aumente, aumentando el número de centros de adsorción ocupados. A, la influencia negativa de los óxidos superficiales, se ha atribuido al desgaste de la banda p electrónica de las capas de grafito. Este desgaste disminuye la interacción de las fuerzas de van der Waals (Çeçen & Aktas, 2011).

El tipo de activación influye sobre las propiedades químicas de la superficie y la temperatura de activación afecta a la formación de grupos funcionales sobre la superficie. Los carbones activados químicamente tienen una superficie porosa menos hidrófoba y una carga más negativa. El tratamiento químico del carbón activo aumenta la cantidad de grupos funcionales ácidos de la superficie, mientras que el tratamiento térmico produce una disminución en el número de grupos funcionales ácidos de la superficie (Julien et al., 1998). Se ha estudiado que las capacidades de adsorción de los carbones activados térmicamente son relativamente más altas que las de los carbones activados químicamente.

Dependiendo del tipo y tamaño de partícula, los carbones activos se dividen en dos grupos (Tabla 2.)(Çeçen & Aktas, 2011).

CAG (carbón activo granular)	CAP (carbón activo pulverizado)
Gránulos triturados de carbón o cáscaras	Partículas de carbón trituradas o molidas producidas por madera en forma de serrín
Tamaños de partícula entre 0.2 y 5 mm	Tamaño medio de partícula de 15-25 μm
Utilizado en la purificación de aguas, tratamiento de aguas residuales, eliminación de compuesto orgánicos tóxicos	Utilizado en todo tipo de tratamiento de aguas
Limitación de velocidad de adsorción debido a la difusión de partícula	Limitaciones en la regeneración debido a que se deben eliminar las partículas coloidales de la fase líquida

Tabla 2. Tipos de carbón activo

Los carbones activos presentan una compleja red de poros de diferentes tamaños y formas. Los poros tienen una geometría irregular, están ramificados e interconectados mediante vías que pueden estar o no estar apretadas. El rango del tamaño de los poros está entre menos de 10 Å y más de 100,000 Å (0.01 cm). Estos tamaños de poro dependen del material de partida usado y del método de activación. Según la IUPAC, los poros son clasificados como macroporos (más de 50 nm de diámetro), microporos (menos de 20 nm) y poros de transición o mesoporos (diámetros entre los valores de los microporos y los macroporos). Se puede determinar el número relativo de poros de un tamaño conocido, mediante métodos perfectamente establecidos (Cooney, 1998).

Conocer la distribución del tamaño de poro es útil en la elección de un carbón de alta capacidad de adsorción para cierto tipo de moléculas. Por ejemplo, si se quiere adsorber gases los poros pequeños darán un mejor resultado (<10 Å), en cambio, si se pretenden adsorber tintes en disoluciones los poros grandes funcionan mejor (>20 Å) (Cooney, 1998).

Regeneración o reactivación del carbón activo

Es bien sabido que el carbón activo se desgasta con el uso. Cuando se alcanzan los requisitos mínimos de calidad debe ser regenerado. Esta regeneración es la principal fuente de gastos en los procesos de absorción con carbón activo, alrededor de un 75% de los costes totales de operación y mantenimiento. Su regeneración implica la

eliminación de los contaminantes sin destruirlos, esto ocurre a altas temperaturas. La reactivación se logra mediante sistemas de destrucción térmica, donde los contaminantes son destruidos a altas temperaturas (aprox. 800 °C). Durante el proceso de regeneración/reactivación y en el transporte del carbón activo, se pierden alrededor del 5-15 % del peso total, el cual se debe reemplazar por carbón virgen. La capacidad de adsorción del carbón regenerado es menor que la del carbón virgen y repetir la regeneración del carbón activo degrada las partículas hasta que finalmente se alcanza un rendimiento predecible. Una vez terminado el proceso de regeneración, los contaminantes eliminados deben tratarse (Çeçen & Aktas, 2011).

Las técnicas más comunes para la regeneración del carbón son la regeneración térmica, química y electroquímica. Existen diversos métodos para cada tipo de regeneración (Çeçen & Aktas, 2011). La regeneración del carbón activo tiene varias desventajas, incluyendo problemas de manejo de desechos sólidos reducidos y la contaminación atmosférica. Los hornos de postcombustión y las depuradoras suelen ser necesarios para tratar los gases contaminantes producidos. A mayores, la regeneración térmica requiere grandes cantidades de energía, lo que aumenta los costes de regeneración.

Existe un método alternativo para la regeneración del carbón activo, conocido como bioregeneración. La bioregeneración es la renovación de la capacidad de adsorción del carbón por la acción de microorganismos. De este modo, puede conseguirse una mayor absorción en aplicaciones de carbón activo combinadas con procesos biológicos (Çeçen & Aktas, 2011).

1.3 Otros adsorbentes

1.3.1 *Sargassum muticum*

El *S. muticum* es un alga parda invasora en las costas europeas. El género *Sargassum* proviene de la región Indo-Pacífica con una extensa familia de 335 especies y muchos usos etnobotánicos. Abarca un amplio rango de usos, desde en acuicultura hasta la producción de alginato (compuesto ampliamente utilizado en la industria), pasando por su uso para la producción de antioxidantes, usos medioambientales como adsorción de metales pesados o eliminación de contaminantes mediante procesos de adsorción-reducción y producción de biogás (Carro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2013).

La composición y contenido salínico, así como el contenido de ácido urónico que constituyen los alginatos, varía dependiendo del área, época de cosecha y edad del alga. La superficie del alga, que presenta un pK_a de 3.85 para un grado de disociación del 0.5, es neutra a valores de pH bajos, y a medida que aumenta el pH la carga superficial total se convierte en negativa (Rubín, Rodríguez, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006). La tabla 3, recoge la composición y características principales del *S. muticum* (Soto et al., 2015).

Compuesto	Cantidad (%)
Lípidos	0.8 - 1.6
Carbohidratos	40 – 66
Proteínas	10 – 13
Fibras	10
Cenizas	26
Ácido algínico	17 -35
Carbono	12 – 66
Nitrógeno	0.6 - 2

Tabla 3. Composición y características principales del *S. muticum*

La principal ventaja del *S. muticum* es su bajo coste y su alta capacidad de adsorción, la cual está asociada a su matriz polisacárida. Los grupos principales encargados de la adsorción son grupos carboxílicos, mediante interacciones iónicas y covalentes con el contaminante. Estos grupos superficiales pueden ser modificados (Carro et al., 2013; Lodeiro, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006), lo que mejora la estabilidad mecánica del material y reduce la pérdida de peso de alga en el proceso de adsorción. La pared celular de las algas, que juega un papel importante en estos procesos, está compuesta por una parte rígida formada por capas de celulosa y una matriz amorfa formada por alginatos y fucoidanos. En el caso de *S. muticum*, el ácido algínico es un polímero compuesto por cadenas no ramificadas de ácidos β -D-manurónico and α -L-glucurónico con enlaces 1-4 (Fig.1) (Qiu, Hamilton, & Temenoff, 2011).

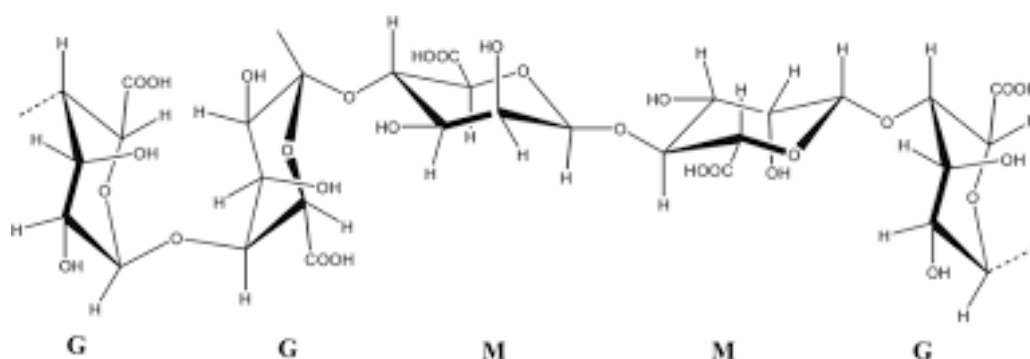


Figura 1. Estructura de los ácidos que componen el ácido algínico.

La biomasa de algas en crudo está estabilizada mediante cationes presentes en el agua de mar, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Mediante un tratamiento físico con ácido, se consigue que los protones sustituyan a los iones unidos en centros activos de adsorción. Como consecuencia, se incrementa el máximo de capacidad de adsorción para metales pesados y mejora su estabilidad en agua. Las algas tratadas con ácido reducen el porcentaje de peso perdido de alga en más de un 50% y el total del carbón orgánico en aproximadamente un 40% (Lodeiro et al., 2006). A mayores del tratamiento con ácido, existen diferentes tipos de experiencias que permiten mejorar la estabilidad del alga en disolución y facilitar los estudios de adsorción de la misma (Lodeiro et al., 2006).

1.3.2 Quitina

La quitina es el polisacárido natural más abundante en la tierra después de la celulosa. Es un homo-polímero lineal compuesto de β (1 \rightarrow 4) unido a 2-acetamida-2-deoxy- β -D-glucosa (N-acetilglucosamina) (Crini & Badot, 2008). Es un polisacárido nitrogenado de color blanco, duro e inelástico. Se encuentra en el exoesqueleto y en la estructura interna de los invertebrados (Zargar, Asghari, & Dashti, 2015). Su principal derivado es el quitosano, el cual, es un tipo de aminopolisacárido natural que se obtiene por desacetilación de la quitina. Es complicado distinguirlos, la principal forma por la que se distinguen se debe al grado de desacetilación que presenta el quitosano (Figura 2.) (Chen, Chang, & Chen, 2011).

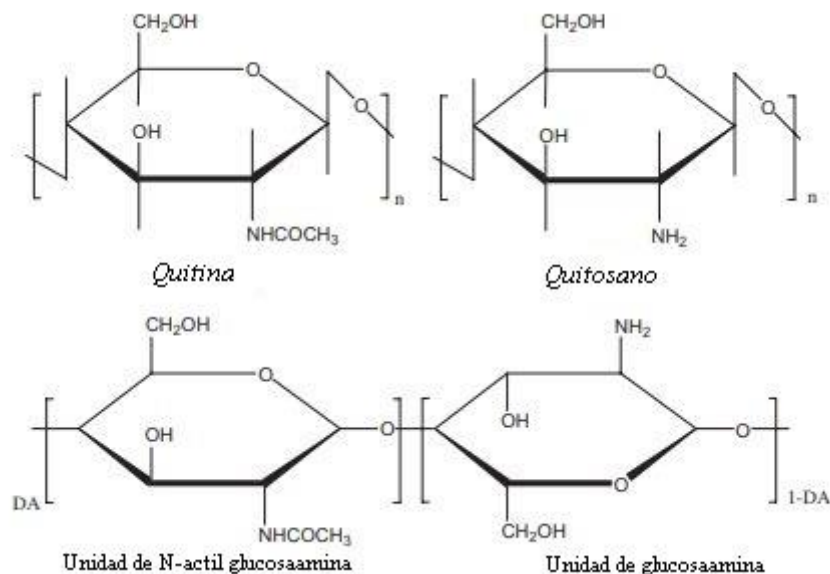


Figura 2. Estructura química de la quitina [poli(N-acetil-β-D-glucosamina)], quitosano [poli(D-glucosamina)]

El caparazón de cangrejo es la principal fuente de obtención de quitina, y su derivado desacetilado, quitosano. Sin embargo, los estudios sobre las condiciones de uso del caparazón de cangrejo como agente en la eliminación de contaminantes son muy escasos (Barriada, Herrero, Prada-Rodríguez, & de Vicente, 2007).

La quitina se ha convertido en un compuesto de gran interés, debido a su alto potencial como biomaterial en varios campos, en el que su química ha avanzado mucho. Esto es debido a sus excelentes propiedades, entre las que destacan su adsorptividad, su no toxicidad y su biodegradabilidad y biocompatibilidad. A mayores, la quitina es un polisacárido altamente básico, con capacidad de formar películas y quelaciones metálicas (Zargar et al., 2015).

La quitina presenta un carácter hidrofóbico. Es insoluble en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos aunque recientemente se averiguó que la quitina desacetilada es soluble en agua en un 50% (Dutta, D. Duta, & Tripathi, 2004). El quitosano se convierte en un material útil para sufrir modificaciones en fase disuelta. La quitina o el quitosano sufren una serie de reacciones químicas que dan como resultado 3 tipos de unidades monoméricas, útiles en la eliminación de metales catiónicos de disoluciones diluidas.

El proceso de adsorción puede atribuirse a procesos de fisisorción y quimisorción. Puede involucrar interacciones ion-dipolo e ion-ion entre los grupos radicales del

contaminante y los grupos hidroxilo y amino protonados de las moléculas de quitina (Dutta et al., 2004).

El interés en la quitina se basa en sus aplicaciones médicas. Utilizada como materia prima para la fabricación de vendajes, tejidos de sutura y apósitos (Dutta et al., 2004). Otros usos y aplicaciones importantes de este polisacárido son: tratamiento de aguas residuales, fabricación de cosméticos y baterías de estado sólido, industria papelera, alimenticia, farmacéutica y textil, agricultura, fotografía y cromatografía.

1.3.3 Lodo rojo

El lodo rojo es un material residual obtenido en el proceso de obtención de aluminio a partir de bauxita. Está principalmente compuesto por finas partículas que contienen hematita, goethita, bohemita, titanio, cuarzo, sodalita, silicato de sodio de tipo crinita, y yeso. Es un residuo altamente alcalino, con rangos de pH entre 10 y 13, compuesto principalmente de finas partículas que contienen distintos tipos de minerales (Castaldi, Silveti, Enzo, & Melis, 2010). Es objeto de diversas investigaciones debido a las grandes cantidades generadas y al gran impacto que tiene sobre el medio ambiente. Sus propiedades químicas, alcalinas y mineralógicas, le otorgan la clasificación de desperdicio tóxico y la obligación de tratarlo para descargarlo (Liu, Naidu, & Ming, 2011).

A lo largo de los años, se han planteado varias soluciones pero pocas han sido eficientes y rentables económicamente. Se descubrió que activándolo funciona como un adsorbente alternativo. La activación se realiza mediante calor, acidificación o combinación de varios tratamientos (Liu et al., 2011). En comparación con otros adsorbentes de bajo coste, presenta las ventajas de tener un amplio rango de pH y una alta área superficial interna. Sus usos como adsorbente abarcan desde la adsorción de bacterias, virus y revegetación, hasta el tratamiento de aguas residuales y suelos, para eliminar metales pesados, tintes, compuestos fenólicos, fosfatos, etc.

En función del tipo de adsorbato, el mecanismo de adsorción varía. En la eliminación de ligandos aniónicos, el mecanismo de adsorción es un intercambio de ligandos que implica la formación de un complejo de esfera interna. Este complejo se forma entre los óxidos de metal de la superficie y los compuestos aniónicos. Por último, en adsorción de metales ocurren reacciones de quimisorción entre los óxidos superficiales y los metales (Castaldi et al., 2010; Liu et al., 2011).

1.4 Adsorción

La adsorción se conoce como la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfaz. La fase en la que se produce la adsorción se conoce como adsorbente y el material que es adsorbido se conoce como adsorbato. La adsorción puede ocurrir entre fase líquida-líquida, líquida-gas, sólida-gas, sólida-líquida (Çeçen & Aktas, 2011).

La adsorción es un proceso en el cual las moléculas de un fluido, líquido o gas (adsorbato) se enlazan a la superficie interior y exterior de un material sólido llamado adsorbente. La separación se basa en la adsorción selectiva del contaminante por un adsorbente con interacciones específicas entre la superficie de este y el adsorbato, en otras palabras, una simple transferencia de masa desde la fase líquida hacia la fase sólida. Este fenómeno se debe a complicadas interacciones entre el adsorbente, adsorbato y el medio en el que se encuentran (Crini et al., 2018; Polyakov, Dubinin, Kataeva, & Petuhova, 1993).

Las fuerzas que interactúan entre los átomos de la superficie del adsorbente y las moléculas de soluto (adsorbato) son similares a las fuerzas de van der Waals que existen entre moléculas adyacentes (Çeçen & Aktas, 2011). Son fuerzas de atracción y repulsión, y su fortaleza depende de la distancia que hay entre la superficie y el adsorbato. El momento dipolar de una molécula de adsorbato, que se encuentra cerca de una superficie sólida, induce un momento dipolar en átomos o moléculas superficiales. La interacción de estos momentos dipolares causa las fuerzas atractivas existentes, llamadas fuerzas de London. Cuando una molécula de adsorbato se encuentra cerca de la superficie sólida del adsorbente, la nube electrónica del electrón se solapa con la de la molécula o átomos de la superficie, lo que crea una fuerza repulsiva (Cooney, 1998).

Centrándonos en el carbón activo estas fuerzas se pueden relacionar con el carácter lyofóbico del adsorbato, es decir, su no afinidad con el disolvente. El factor más influyente en la solubilidad de un soluto en disolución es su afinidad con el disolvente. Una sustancia hidrofílica tiende a permanecer en la disolución, por lo que será menos favorable su adsorción sobre la superficie sólida. Por el contrario, las sustancias hidrófobas tienden a ser adsorbidas (Çeçen & Aktas, 2011).

Otro tipo de interacciones importantes son las electrostáticas que se originan como consecuencia de la existencia de cargas en adsorbente y adsorbato.

Generalmente se consideran dos tipos de adsorción, conocidas como fisisorción y quimisorción. En la tabla 4, se exponen las diferencias entre las dos aunque en general es complicado distinguirlas.

Fisisorción	Quimisorción
Adsorción inducida por fuerzas de Van der Waals sin intercambio de electrones.	Adsorción inducida por intercambio de electrones entre centros específicos de intercambio del adsorbente y moléculas de soluto.
El adsorbato se une a la superficie del adsorbente por fuerzas débiles de Van der Waals.	Se forman enlaces químicos entre los átomos o moléculas de la superficie del adsorbente y el adsorbato.
Independiente de las propiedades electrónicas del adsorbente y adsorbato.	Interacciones específicas entre el adsorbente y adsorbato.
El adsorbato se puede mover libremente por la interfaz.	El adsorbato no es libre para moverse en la interfaz.
Baja energía de adsorción (formación de enlaces débiles).	Alta energía de adsorción (formación de fuertes enlaces localizados en los centros activos del adsorbente).
Predominante a bajas temperaturas (<150 °C).	Predominante a altas temperaturas.

Tabla 4. Tipos de adsorción

La capacidad de adsorción se expresa cuantitativamente mediante el cociente entre la cantidad de adsorbato y la masa de adsorbente (q_e). En disolución acuosa puede determinarse a partir de la Ecuación (1).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y en el equilibrio, respectivamente; V es el volumen total de disolución; m es la masa del adsorbente en contacto con la disolución.

Otra forma de expresar la capacidad de adsorción de un material es el porcentaje de eliminación.

$$\% \text{ eliminación} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

1.4.1 Factores que afectan a la adsorción.

1.4.1.1 Área superficial del adsorbente

La adsorción es directamente proporcional al área superficial específica (área superficial disponible para la adsorción). A veces existen moléculas pequeñas que ocupan centros de adsorción, como por ejemplo N_2 en el carbón activo. Los adsorbentes más finos y porosos se espera que tengan una mayor adsorción (Çeçen & Aktas, 2011).

1.4.1.2 Naturaleza del adsorbato

El grado de solubilidad del soluto influye en el grado de adsorción, debido a que si existe una alta solubilidad las fuerzas soluto-disolvente son mayores. Cualquier cambio que aumente la solubilidad conlleva una disminución de la adsorbabilidad.

Se debe mencionar la polaridad como otro factor influyente ya que, en general, un adsorbato polar se adsorberá sobre un adsorbente de naturaleza polar, y viceversa, uno apolar sobre uno apolar.

Las constantes de disociación de ácidos y bases débiles influyen sobre la magnitud de ionización de las moléculas de adsorbato.

Centrándonos en el carbón activo, se conoce que la adsorción de moléculas en forma ionizada es mucho peor que en forma molecular, debido a que los iones de misma carga se repelen entre ellos. Estas fuerzas de atracción-repulsión entre iones son más fuertes comparadas con las fuerzas débiles de van der Waals que se van a

formar con el adsorbente. Por el contrario las sustancias no ionizables, no presentan tal repulsión eléctrica, lo que hace que el enlace en la superficie sea mucho más favorable. En resumen, una gran constante de disociación implica una alta ionización lo que disminuye la adsorción en carbón activo (Çeçen & Aktas, 2011).

1.4.1.3 pH

El efecto del pH en la disolución es un factor muy importante cuando se adsorben moléculas que tienen la capacidad de ionizarse. A distintos pH una molécula puede o no disociarse y esto influye en su capacidad de adsorción. En general, la adsorción de la fase líquida de un contaminante orgánico en carbón activo es mayor a pH bajo. Esto se debe a que a pH ácidos se neutralizan las cargas negativas, lo que reduce el obstáculo a la difusión intrapartícula y conduce a sitios de adsorción más activos.

Existen grupos ácidos y básicos sobre la superficie de algunos adsorbentes que pueden causar variaciones en el pH. Estos grupos pueden liberarse con un simple contacto con agua destilada.

1.4.1.4 Temperatura

Por normal general, a temperaturas bajas la adsorción es mayor debido a que las reacciones de adsorción son exotérmicas aunque, dependiendo del tipo de adsorbato y adsorbente, el efecto de la temperatura puede variar. Para solutos líquidos, un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la velocidad de difusión del soluto a través de los centros de adsorción, lo que aumentará la adsorción. Por el contrario, si el soluto es un gas, trabajar a temperaturas altas fomenta que el gas tienda a abandonar la interfaz del adsorbente ya que la energía vibracional de los átomos o moléculas es mayor.

1.4.1.5 Características químicas de la superficie

El éxito de la adsorción depende también de las propiedades químicas de la superficie. El modo de fabricación del adsorbente o el tratamiento al que es sometido, varía sus propiedades químicas, lo que afectará a la capacidad de adsorción. La heterogeneidad u homogeneidad de la superficie del adsorbente afecta a las propiedades de la superficie, tales como su acidez, polaridad, hidrofobicidad y carga superficial.

Para el caso del carbón activo, la presencia de grupos superficiales, con los que el agua puede formar enlaces de hidrogeno, disminuye la adsorción (ej. Oxígenos heterogéneos en el carbón activo). Así mismo, los óxidos superficiales presentes en el adsorbente pueden influir en la adsorción de solutos aromáticos (Çeçen & Aktas, 2011).

Por otro lado, en lo que se refiere al carbón activo como adsorbente, varios estudios han probado que la presencia de sales inorgánicas (ej. NaCl) puede mejorar la adsorción de especies inorgánicas en el carbón. Este efecto se debe a que los iones salinos, con carga opuesta a la de los iones orgánicos, son atraídos a espacios adyacentes a los ocupados por los iones orgánicos. Como consecuencia se consigue una gran densidad de empaquetamiento de iones orgánicos en la superficie del carbón (Cooney, 1998).

1.4.2 Cinética de adsorción

La adsorción se puede definir como el equilibrio que se establece entre el adsorbato y el adsorbente. Consecuentemente, el término cinética de adsorción se considera como la tasa de aproximación al equilibrio. Se sabe que, por lo general, el equilibrio no es instantáneo. La velocidad de adsorción está limitada por los mecanismos de transporte de masa y depende de las propiedades del adsorbato y adsorbente. A continuación se indican los distintos tipos de mecanismos de transporte del adsorbato (Çeçen & Aktas, 2011).

1.4.2.1 Transporte del seno de la disolución (*Bulk solution transport*)

Los adsorbatos tienen que transportarse desde el seno de la disolución hasta la película líquida del agua que rodea la partícula del adsorbente. Este transporte puede ocurrir por difusión a través de un flujo turbulento hacia la superficie del adsorbente. Puede ocurrir instantáneamente en cuanto el adsorbente se pone en contacto con la disolución, por lo que, su contribución en el tiempo de adsorción es depreciable.

1.4.2.2 Difusión externa

En adsorción, puede existir una resistencia adicional a la transferencia de masa hacia la superficie del adsorbente. Esta resistencia está asociada con el transporte de adsorbato desde el seno de la disolución a través de la capa estacionaria del agua (capa límite hidrodinámica, película líquida o película externa) que rodea a la partícula de adsorbente. El transporte de masa se debe a un mecanismo de difusión molecular debido a un gradiente de concentración.

La velocidad de difusión depende de las propiedades hidrodinámicas del sistema y, generalmente, es una etapa lenta.

1.4.2.3 Difusión intrapartícula o difusión interna

Se define como la transferencia de adsorbato desde la superficie del adsorbente a los centros de adsorción que se encuentran dentro de la partícula. Es independiente de las condiciones hidrodinámicas pero si depende del tamaño y estructura de los poros. Puede ocurrir mediante dos vías de transporte; difusión de poros o difusión sólida (superficial). La primera implica una difusión molecular de solutos en poros rellenos de líquido. La segunda, la difusión de los solutos a lo largo de la superficie después de la adsorción. La difusión sólida solo ocurre si las fuerzas atractivas de la superficie, que unen adsorbato y adsorbente, no son lo suficientemente fuertes como para evitar el movimiento de las moléculas a lo largo de la superficie. Esta difusión ocurre lentamente.

1.4.2.4 Adsorción

Después del transporte de adsorbatos, se produce la fijación del adsorbato sobre el adsorbente. Esta fijación ocurre de manera rápida. Por lo tanto, las etapas determinantes en la velocidad de adsorción se debaten entre las anteriores. Cabe mencionar que si la adsorción está acompañada de una reacción química, puede ralentizar el proceso de adsorción, siendo determinante en su velocidad.

1.4.3 Modelos cinéticos

A lo largo de los años, se han planteado distintos modelos cinéticos para obtener un correcto ajuste de los datos cinéticos en la adsorción. La importancia de conocer el tiempo de equilibrio necesario en estudios de isothermas de adsorción, ha derivado en distintos modelos cinéticos.

1.4.3.1 Ecuación de pseudo-primer-orden (PPO)

En 1898, Lagergren en su estudio de adsorción de ácido oxálico y ácido malónico en carbón, presentó por primera vez la ecuación de PPO (Lagergren, 1898). La ecuación de PPO puede ser expresada de forma no-lineal de la siguiente forma (Ecuación (3)) (Tran, You, Hosseini-Bandegharaei, & Chao, 2017).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde q_e y q_t son la cantidad de masa de adsorbato partido de masa de absorbente en el equilibrio y a un tiempo (t) determinado, respectivamente; y k_1 es la constante de velocidad de PPO.

Existen una serie de ajustes lineales para esta ecuación, que se ajustan de una manera menos aproximada debido al error que se adiciona al linealizar (Kumar & Sivanesan, 2006).

Un problema común en este tipo de ajustes, es la correcta elección de los parámetros de q_e y k_1 . El valor ajustado de q_e debe aproximarse al valor máximo de q_t , de no ser así, se pueden cometer errores matemáticos cuando se calculan logaritmos de números negativos en expresiones linealizadas de la Ecuación (3). Existen una serie de ensayos recomendados para obtener una aproximación estimada de los parámetros cinéticos de la ecuación PPO (Tran et al., 2017).

1.4.3.2 Ecuación de pseudo-segundo-orden (PSO)

Blanchard, en el año 1984, propuso la ecuación de PSO para la eliminación de metales pesados del agua usando zeolitas (Blanchard, Maunaye, & Martin, 1984). Después de una reorganización e integración, la expresión no-lineal de la ecuación de PSO se muestra en la Ecuación (4). Existen 4 formas linealizadas de la ecuación de PSO, recogidas en el artículo (Tran et al., 2017).

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

Donde q_t y q_e son la cantidad de adsorbato adsorbida en un tiempo t (min) determinado y en el equilibrio, respectivamente; k_2 es la constante de velocidad de la ecuación PSO.

A pesar de que el modelo puede describir los datos experimentales de la cinética de adsorción, el modelo no explica los mecanismos de absorción por los que transcurre la cinética.

1.4.3.3 Ecuación de difusión intrapartícula

La ecuación lineal del modelo de difusión intrapartícula (Weber & Morris, 1963), está expresada mediante la Ecuación (5).

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (5)$$

Donde k_p es la constante de velocidad del modelo de difusión intrapartícula; y C es la constante asociada con el espesor de la capa límite. Un alto valor de C se asocia a un gran efecto de la capa limitante.

La ecuación da una idea del modelo de adsorción, formas de reacción y la etapa que controla la velocidad.

Anteriormente se han explicado las distintas formas de transferencia del adsorbato, y mediante la representación de q_t vs \sqrt{t} , se puede conocer el mecanismo de adsorción. Si la gráfica es lineal y pasa por el origen, la adsorción está completamente guiada por la difusión intrapartícula. Mientras que si la gráfica contiene varias regiones lineales, la adsorción está controlada por un mecanismo multietapa (Weber & Morris, 1963).

1.4.4 Equilibrio de adsorción e isotermas

Una isoterma de adsorción representa la distribución del material adsorbido entre la fase adsorbida y la disolución, cuando se alcanza el equilibrio. Una isoterma es característica de un sistema específico a una temperatura específica. Es la principal fuente de información en un proceso de adsorción.

La representación de la cantidad adsorbida (q) frente a la concentración de adsorbato en equilibrio de la fase líquida (C_e) a una temperatura (T) determinada, es llamada isoterma de adsorción. Experimentalmente q se calcula mediante la Ecuación (1). Cualquier punto de la isoterma proporciona información sobre la capacidad de adsorción a una concentración determinada. Se utilizan, de forma práctica, para seleccionar el tipo de adsorbente adecuado.

La figura 4 (Çeçen & Aktas, 2011), muestra las principales formas de una curva isotérmica de adsorción, siendo S_e la concentración del adsorbato en el equilibrio.

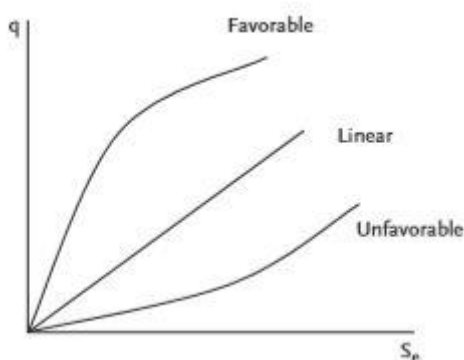


Figura 4. Formas de las curvas de isoterma

Los modelos de isoterma de adsorción permiten relacionar los datos experimentales con ecuaciones simples. Algunos de ellos están basados en el significado físico de adsorción, y otras son puramente empíricas. Las isoterma de Freundlich, Langmuir, and BET (Brunauer, Emmett, and Teller) son las expresiones matemáticas más utilizadas para expresar el equilibrio de adsorción (Cooney, 1998).

Para este trabajo se han ajustado los datos experimentales de adsorción utilizando la isoterma de Langmuir, la cual, se explica a continuación.

1.4.4.1 Isoterma de Langmuir

La ecuación teórica de Langmuir se define de manera no lineal en la Ecuación (6). Posee un estricto significado físico. Langmuir introduce un claro concepto de adsorción mono molecular en superficies energéticamente homogéneas. Por lo tanto, los adsorbentes que definen el comportamiento de las isoterma de Langmuir, se supone que tienen centros de adsorción individuales en los cuales únicamente se adsorbe una molécula. De esta manera se forma una monocapa. A mayores, se asume que la

energía de adsorción es la misma en todos los centros y que no existen interacciones entre moléculas de adsorbato adyacentes (Çeçen & Aktas, 2011; Cooney, 1998)

$$q = \frac{q_{max}C_e b}{(1+bC_e)} \quad (6)$$

Donde q_{max} es la cantidad máxima de adsorbato adsorbida por unidad de adsorbente; b es una constante relacionada con la energía de adsorción; C_e es la concentración del adsorbato en disolución cuando se alcanza el equilibrio.

En la ecuación de Langmuir, se deduce que cuando aumenta C_e lo hace también q_e , hasta que llega un momento en el que el adsorbente alcanza la saturación. En ese momento, q_e es una constante independiente del aumento de C_e . Cabe mencionar que, para sistemas muy diluidos, las isothermas tienden a acercarse a una ecuación lineal de un solo parámetro (Cooney, 1998), la isoterma de Henry ($q_e = mC_e$).

La ecuación de Langmuir puede linealizarse a través de distintas transformaciones, sin embargo, como consecuencia de que la linealización modifica la distribución de errores (Kumar & Sivanesan, 2006), el modelo no-lineal proporciona un mejor ajuste para el cálculo de los parámetros de la isoterma.

2. OBJETIVOS

2 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la evaluación de la capacidad de adsorción de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico empleando distintos adsorbentes de bajo coste, alternativos al carbón activo.

Para conseguir el objetivo principal se han fijado una serie de estudios:

- Evaluación de la capacidad de adsorción de los distintos tipos de biomateriales y geomateriales, variando las condiciones de pH.
- Estudios cinéticos de adsorción de los ácidos a los pH más favorables para cada adsorbente.
- Estudios de equilibrio de adsorción mediante la obtención de isothermas de adsorción tipo "Langmuir".

3. CRONOGRAMA

3 Cronograma

Actividad	Consulta bibliográfica	Capacidad de adsorción	Isoterma	Cinética	Otros	Redacción
Día						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4 Material y métodos

4.1 Material

Los materiales utilizados en este trabajo han sido recogidos en distintos puntos de Galicia.

El tratamiento realizado, para la utilización de *Sargassum muticum*, consiste en una protonación con HCl 0,2 M. Mediante el tratamiento con ácido, se consigue que los protones que estabilizan el alga sustituyan a los iones unidos en centros activos de adsorción (véase el apartado 1.3.1). Como consecuencia, se incrementa el máximo de capacidad de adsorción y se mejora su estabilidad en agua, evitando la descomposición del alga cuando se pone en contacto con la disolución.

El procedimiento consta de la preparación de 1 L de HCl 0,2 M, y la posterior puesta en contacto con 10 g de *S.muticum*, previamente triturado con un molino analítico (IKA A10, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) y tamizado, quedándose con la fracción de 0,5 – 1 mm. Esta mezcla alga/ácido se lleva a agitación, durante 20 horas, en un agitador orbital a 175 rpm. Una vez transcurrida la protonación, el alga se lava con agua desionizada hasta que esta alcanza un pH de aproximadamente 4,5.

La quitina se ha obtenido de caparazones originarios del centollo, *Maja squinado*. Estos caparazones provienen de residuos procedentes de procesos alimenticios. Los caparazones fueron limpiados con agua, secados toda la noche a 80 °C y molidos usando un molino analítico (IKA A10, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany). Los caparazones molidos se tamizaron y la fracción de entre 0,5 – 1 mm se utilizó para obtener quitina siguiendo los siguientes pasos. La proteína se eliminó mediante lavado alcalino, tratando los caparazones con NaOH (1%) durante toda la noche y, después, se lavó con agua desionizada. La eliminación mineral se realizó mediante un tratamiento de los caparazones de centollo con HCl (1 M), hasta que no se observó formación de CO₂. Por último, los pigmentos que quedan en las partículas de quitina se eliminaron mediante una extracción Soxhlet con etanol. Se obtuvieron copos de color blanco-amarillento (Jose L Barriada et al., 2007).

El carbón activo utilizado es granulado nº 3 QP Panreac®, triturado y tamizado seleccionándose la fracción de un tamaño de partícula de entre 0,5 - 1 mm, y lavado con agua ultrapura.

Todas las disoluciones han sido preparadas con agua ultrapura, purificada mediante el equipo "Direct-Q3" y el pH de las disoluciones ha sido ajustado y acidificado mediante disoluciones de ácido clorhídrico (1 M) y sosa (1 M) preparadas a partir de los productos de la casa Panreac®.

Los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico pertenecen a la casa comercial Aldrich®.

4.2 Métodos de medida

Las medidas de concentración en disolución, de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico, han sido realizadas mediante determinación espectrofotométrica, debido a que presentan picos de adsorción a 262 y 280 nm, respectivamente. El equipo utilizado para llevar a cabo las medidas es un espectrofotómetro *UV-Vis CARY 100 BIO*.



Figura 5. Espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO

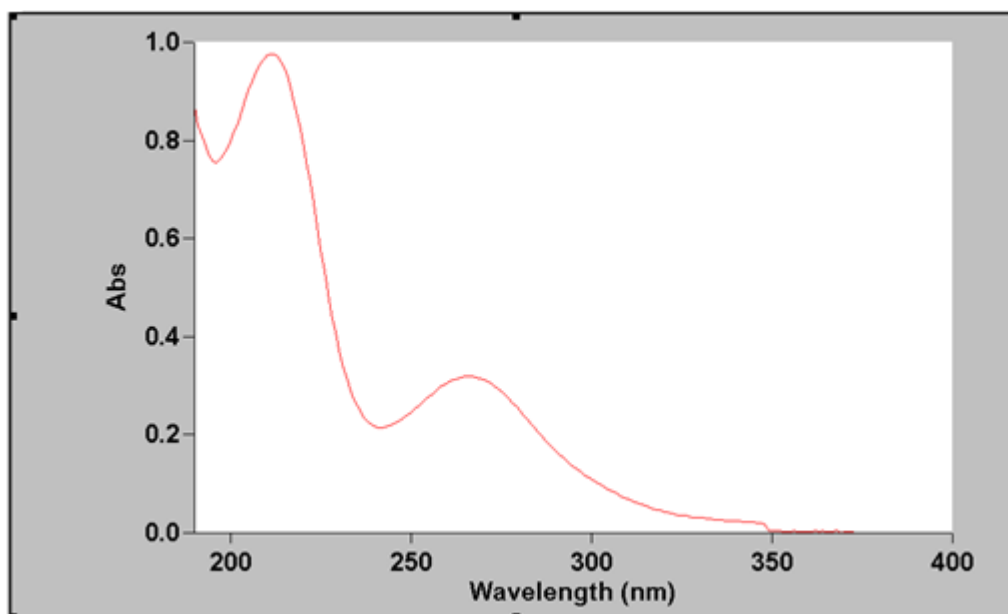


Figura 6. Espectro de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico

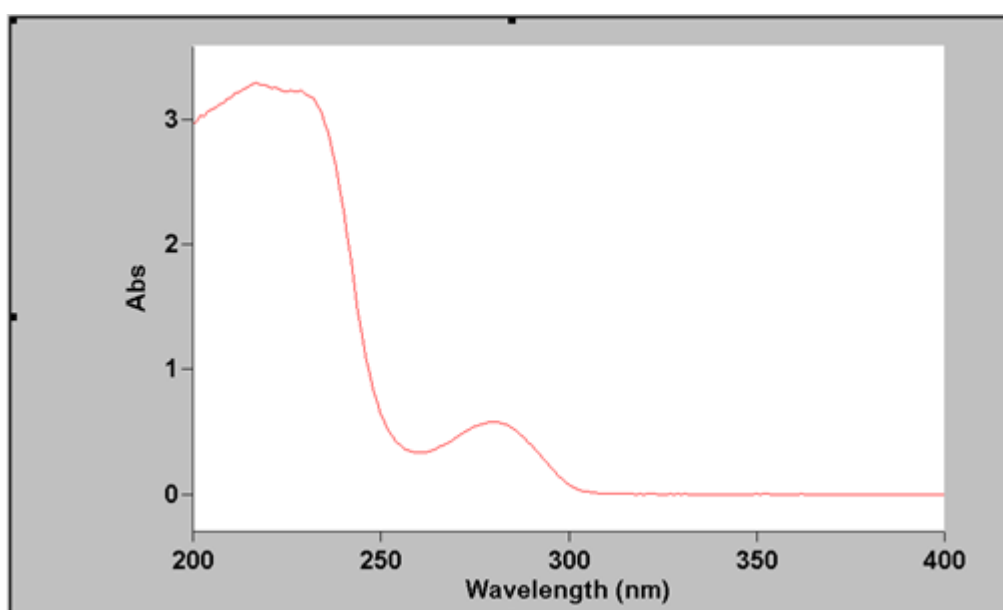


Figura 7. Espectro de adsorción del ácido 3-clorobenzoico

Se realizó un calibrado para cada ácido, previo a la medida de las muestras. A una disolución patrón de concentración $2 \cdot 10^{-3}$ M de los ácidos, se añade una cantidad de HCl 0,5 M para asegurarse de que los ácidos se encuentren totalmente protonados. En el caso de no añadirse ácido clorhídrico, la banda podría verse desplazada. Esto es debido a que el grupo ácido carboxílico puede disociarse en disolución, existiendo un equilibrio entre la forma protonada y la desprotonada de cada compuesto.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 8 y 9, donde se puede observar que los datos experimentales se ajustan a la ley de Lambert-Beer, obteniéndose unas rectas de ecuaciones $A = (7365,66 \pm 46,77) \cdot [NBz]$, con $r^2 = 0,9998$ para el ácido 2-nitrobenzoico y $A = (917,60 \pm 8,94) \cdot [ClBz]$, con $r^2 = 0,9994$ para el ácido 3-clorobenzoico.

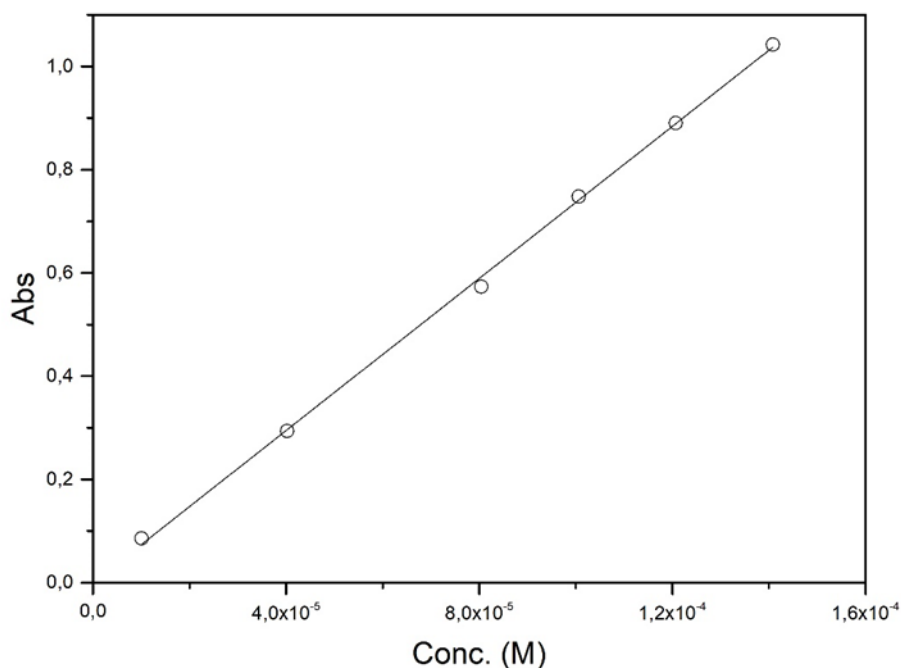


Figura 8. Recta de calibrado del ácido 2-nitrobenzoico

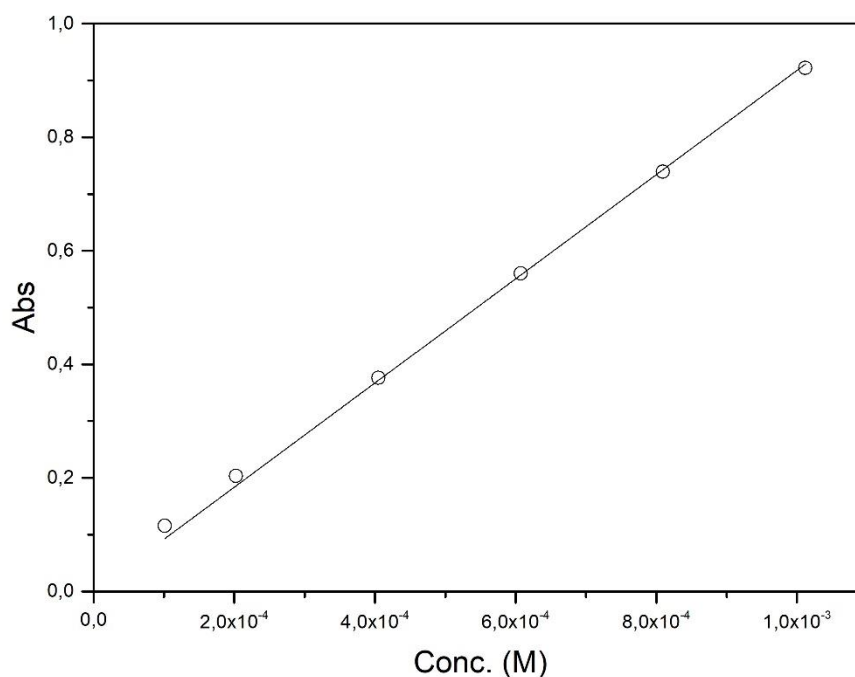


Figura 9. Recta de calibrado del ácido 3-clorobenzoico

4.3 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales

En este trabajo, se ha trabajado con 4 tipos distintos de adsorbentes, evaluando la capacidad de eliminación de dos derivados del ácido benzoico. Se han variado las condiciones de pH del medio para observar si la capacidad de adsorción de los materiales varía.

Para ello, se prepararon 50 mL de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico de concentración $2 \cdot 10^{-3}$ M, a partir de una disolución stock (0,1 M). Las disoluciones se han puesto en contacto con 0,1 g de adsorbente en un matraz Erlenmeyer. Las mezclas se llevan a un agitador orbital y se mantienen en agitación durante 48 h a 175 rpm. Se mide la cantidad de ácido restante en la disolución mediante el método espectrofotométrico descrito anteriormente.



Figura 10. Agitador orbital

4.4 Influencia del pH

Se evaluó la influencia del pH sobre la eliminación de los compuestos, utilizando *S.muticum*, quitina, lodo rojo y carbón activo a pH 2, con el objetivo de seleccionar un pH óptimo para la realización de los estudios cinéticos y de equilibrio.

Para esta práctica, se prepararon 50 mL de ácido 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico con una concentración de $2 \cdot 10^{-3}$ M, ajustándose el pH añadiendo cantidades exactamente conocidas de ácido clorhídrico 1 M e hidróxido de sodio 1 M.

Las mezclas se llevaron a agitación, en un agitador orbital, a 175 rpm durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio. Posteriormente, se midió la cantidad restante de ácido en disolución mediante el método espectrofotométrico.

4.5 Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos se realizaron para el carbón activo y quitina. Los datos experimentales se ajustaron según los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula.

El experimento se realizó poniendo en contacto 0,1 g de adsorbente con disoluciones de ácido 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico de concentración $4 \cdot 10^{-3}$ M, y las mezclas se llevaron a agitación a 175 rpm. Cada cierto intervalo de tiempo, se tomaron alícuotas para la medición, mediante el método espectrofotométrico, de las cantidades restantes de ácido en disolución.

Los estudios cinéticos se hicieron a pH natural para la quitina, y a pH 2 para el carbón activo (compuestos que presentaron los mejores valores de adsorción).

4.6 Estudios de equilibrio. Isotermas de adsorción

Los estudios de equilibrio se realizaron para carbón activo y quitina, ya que fueron los materiales que presentaron los mejores valores de adsorción.

Los experimentos se llevaron a cabo mediante la adición de 0,1 g de adsorbente en matraces Erlenmeyer, a los que se le añaden 40 mL de disoluciones de ambos ácidos en un rango de concentraciones comprendidas entre $1 \cdot 10^{-3}$ y $6 \cdot 10^{-3}$ M. Las mezclas se llevaron a agitación, en un agitador orbital, a 175 rpm durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio. Se tomaron una serie de alícuotas, para las medidas de las cantidades restantes de ácido en disolución, mediante el método espectrofotométrico. Las isotermas de adsorción se realizaron a pH natural para la quitina y pH 2 para el carbón activo.

5. Resultados y discusión

5 Resultados y discusión

5.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales

De las experiencias realizadas se han obtenido una serie de resultados, relacionados con la capacidad de adsorción de 4 materiales diferentes.

En las tablas 5, 6, 7 y 8 se muestran los resultados de la cantidad adsorbida de adsorbato (q_e) y el porcentaje de eliminación para una concentración inicial de $2 \cdot 10^{-3}$ M de los distintos derivados del ácido benzoico (2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico).

Material	pH	q_e (mmol g ⁻¹)	% eliminación
Carbón activo	3,38	0,961	100
Lodo rojo	7,39	0,010	1
Quitina	2,98	0,205	21
<i>S. muticum</i>	2,87	0,014	1

Tabla 5. Adsorción de distintos materiales a pH natural de una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de ácido 2-nitrobenzoico

Material	pH	q_e (mmol g ⁻¹)	% eliminación
Carbón activo	2,03	0,949	96
Lodo rojo	2,23	0,000	0
Quitina	2,02	0,059	6
<i>S. muticum</i>	2,04	0,001	0

Tabla 6. Adsorción de distintos materiales a pH 2 de una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de ácido 2-nitrobenzoico

Material	pH	q_e (mmol g ⁻¹)	% eliminación
Carbón activo	3,93	0,903	95
Lodo rojo	6,96	0,161	17
Quitina	2,96	0,182	18
<i>S. muticum</i>	2,73	0,079	8

Tabla 7. Adsorción de distintos materiales a pH natural de una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de ácido 3-clorobenzoico.

Material	pH	q_e (mmol g ⁻¹)	% eliminación
Carbón activo	2,01	0,968	98
Lodo rojo	2,06	0,166	17
Quitina	2,02	0,054	5
<i>S. muticum</i>	2	0,038	4

Tabla 8. Adsorción de distintos materiales a pH 2 de una disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de ácido 3-clorobenzoico.

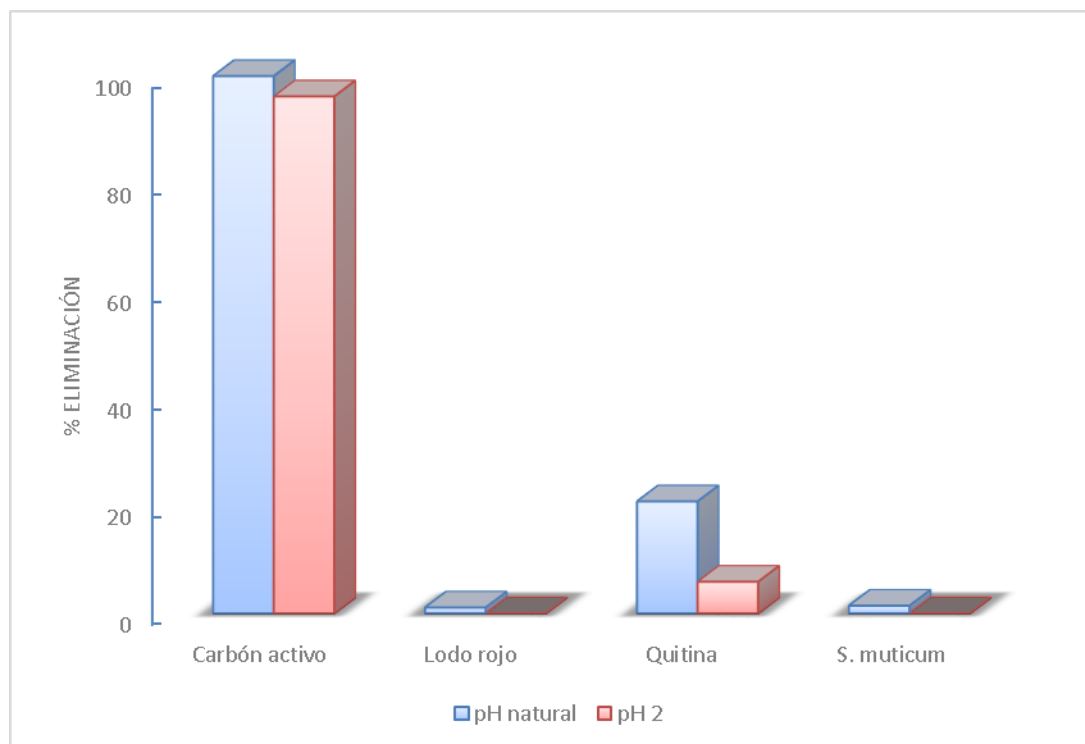


Figura 11. Porcentajes de eliminación obtenidos del ácido 2-nitrobenzoico a distinto pH

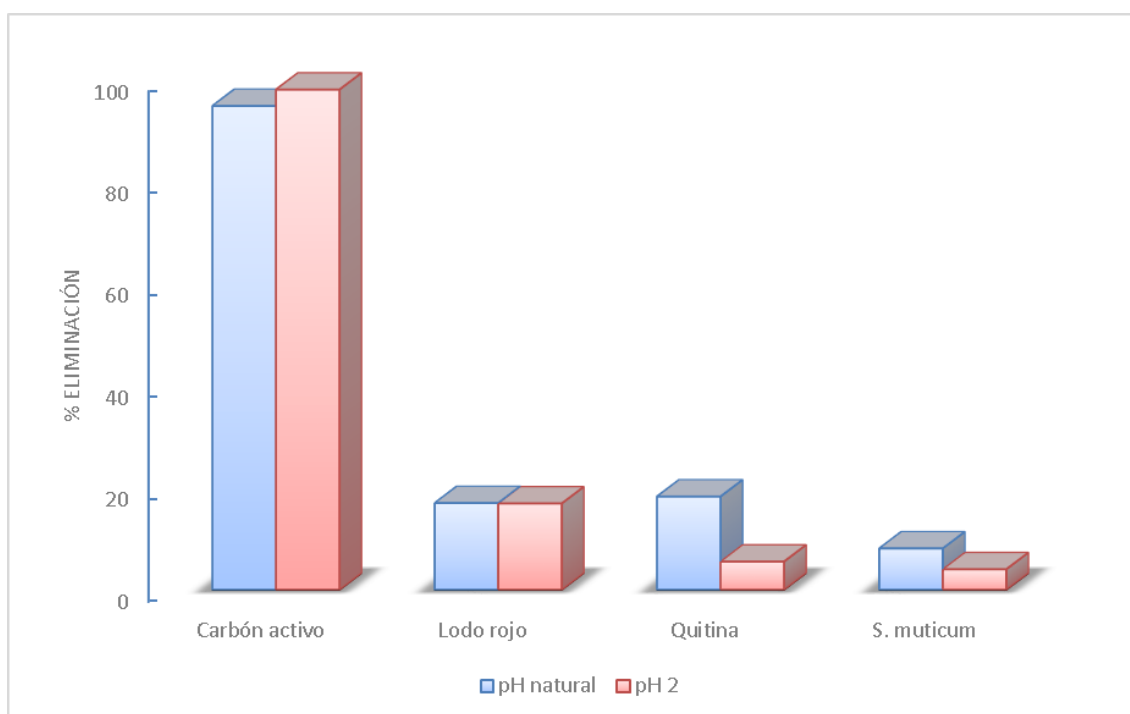


Figura 12. Porcentajes de eliminación obtenidos del ácido 3-clorobenzoico a distinto pH

A la vista de los datos experimentales de adsorción, se puede observar que el carbón activo consigue, prácticamente, una completa eliminación de ambos compuestos, sin verse a penas afectado por la variación de pH.

Si se trabaja con la quitina a un pH natural, esta elimina alrededor de una cuarta parte de la concentración total de cada compuesto. Por el contrario, una disminución del pH genera una disminución de la cantidad adsorbida por la quitina, siendo más óptimo trabajar en condiciones de pH natural.

Centrándose en la eliminación del ácido 2-nitrobenzoico, el lodo rojo no presenta resultados relevantes a ningún pH, pudiéndose descartar como adsorbente cuando se trabaje con este compuesto. Sin embargo, para la adsorción de ácido 3-clorobenzoico, el lodo rojo presenta una eliminación similar a la quitina.

El *Sargassum muticum* presenta unos pobres resultados de capacidad de adsorción para estos dos compuestos.

5.2 Estudios cinéticos

Para la realización de los estudios cinéticos, se han seleccionado los biomateriales que presentan mejores resultados de eliminación y se ha trabajado en las condiciones más óptimas para la adsorción de cada compuesto.

Se realizaron estudios cinéticos de adsorción utilizando carbón activo a pH 2 y quitina a pH natural, con la finalidad de conocer con más detalle el proceso de adsorción de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico.

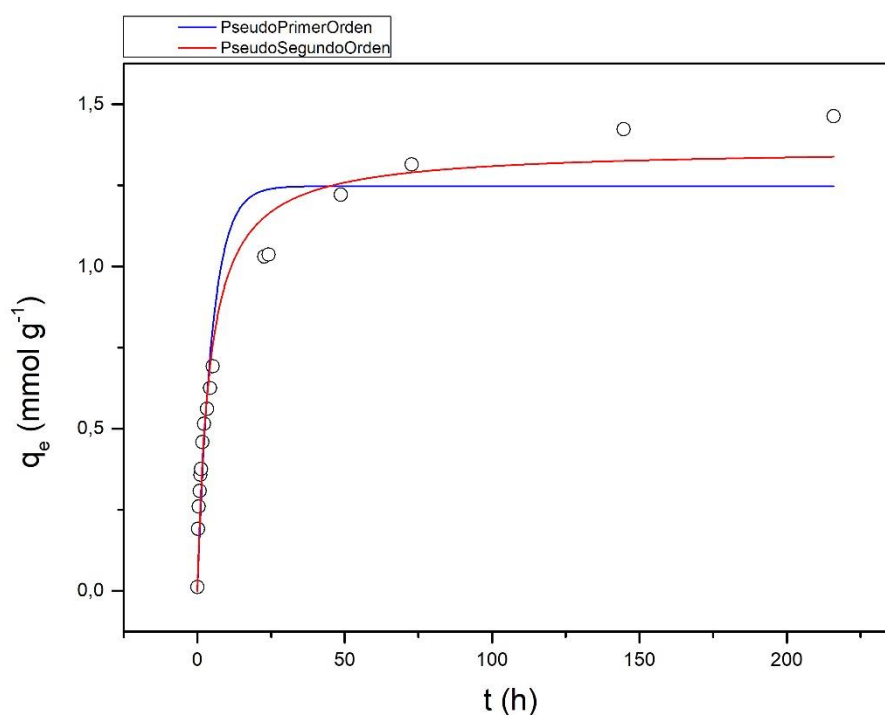


Figura 13. Cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando carbón activo a pH 2 ajustada a los modelos de pseudo-primer orden (azul) y pseudo-segundo orden (rojo)

En la figura anterior, se puede observar que la cinética de adsorción para el ácido 2-nitrobenzoico a pH 2 alcanza el equilibrio en aproximadamente 140 horas. A continuación, se muestra una tabla con los parámetros ajustados mediante los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Modelo	q_e (mmol g ⁻¹)	k	r ²
Pseudo-primer orden (k_1 , h ⁻¹)	1,2 ± 0,1	0,20 ± 0,03	0,9145
Pseudo-segundo orden (k_2 , g mmol ⁻¹ h ⁻¹)	1,4 ± 0,1	0,18 ± 0,03	0,9646

Tabla 9. Parámetros de ajuste de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando carbón activo a pH 2

A la vista de los resultados, se puede afirmar que la cinética de adsorción es lenta y se ajusta mejor al modelo de pseudo-segundo orden, obteniéndose un valor ajustado de q_e ($1,4 \pm 0,1$ mmol g⁻¹) igual al valor experimental ($1,4$ mmol g⁻¹). Además, el coeficiente de regresión es más alto y el error relativamente más pequeño, ajustándose de forma más exacta al modelo de pseudo-segundo orden.

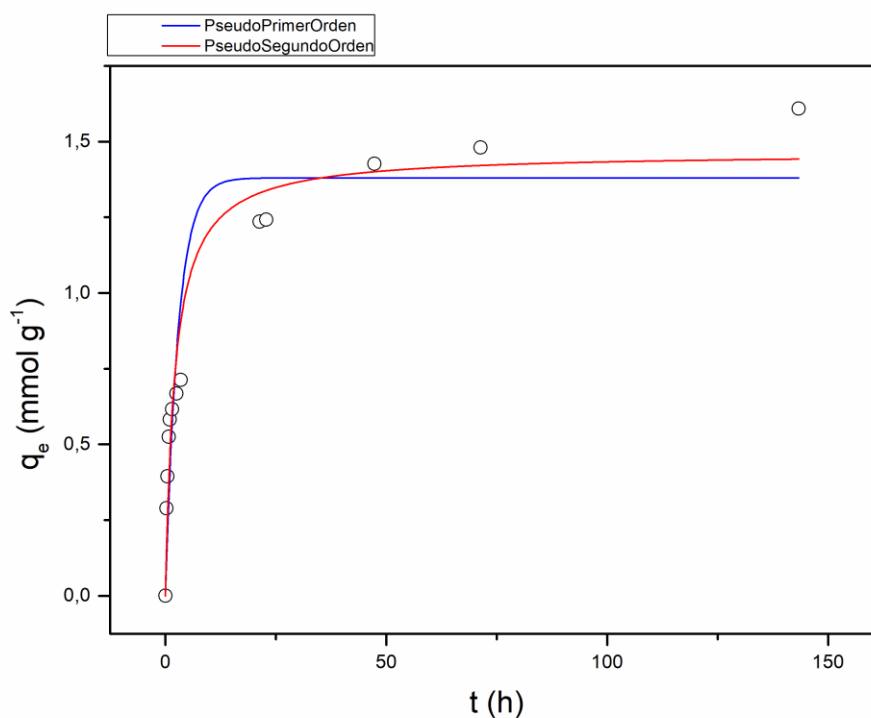


Figura 14. Cinética de adsorción del ácido 3-clorobenzoico utilizando carbón activo a pH 2 ajustada a los modelos de pseudo-primer orden (azul) y pseudo-segundo orden (rojo)

Como se observa en la figura 14, la cinética de adsorción para el ácido 2-nitrobenzoico a pH 2 alcanza el equilibrio en aproximadamente 140 horas. En la tabla 10, se muestran los parámetros ajustados mediante los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Modelo	q_e (mmol g ⁻¹)	k	r^2
Pseudo-primer orden (k_1 , h ⁻¹)	1,4 ± 0,1	0,35 ± 0,07	0,8863
Pseudo-segundo orden (k_2 , g mmol ⁻¹ h ⁻¹)	1,5 ± 0,1	0,31 ± 0,07	0,941

Tabla 10. Parámetros de ajuste de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la cinética de adsorción del ácido 3-clorobenzoico utilizando carbón activo a pH 2

El valor de q_e ajustado mediante el modelo de pseudo-segundo orden (1,5 ± 0,1 mmol g⁻¹) es muy próximo al valor experimental (1,6 mmol g⁻¹), el error en el ajuste es bajo y el coeficiente de regresión mucho mayor que el del modelo de pseudo-primer orden. Por lo tanto, la cinética de adsorción se ajusta mucho mejor al modelo de pseudo-segundo orden. La cinética es lenta, por lo que presenta una constante de velocidad (k) baja.

En las figuras 15 y 16, se visualiza las cinéticas ajustadas según el modelo de difusión intrapartícula para los dos compuestos utilizando carbón activo como adsorbente. En vista de las gráficas, se podría deducir que las cinéticas presentan un mecanismo multietapa, que para el caso de la cinética del ácido 2-nitrobenzoico la velocidad se ve afectada por el efecto de la capa límite ya que presenta un valor de C (ordenada en el origen) distinto de cero (Tabla 11).

Modelo	Compuesto	C (mmol g ⁻¹)	k_p (mmol h ^{1/2} g ⁻¹)	r^2
Difusión intrapartícula	2-NBz	0,06 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,9884
Difusión intrapartícula	3-ClBz	0,02 ± 0,04	0,61 ± 0,05	0,9818

Tabla 11. Parámetros de ajuste del modelo de difusión intrapartícula para la cinética de adsorción de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico utilizando carbón activo a pH 2

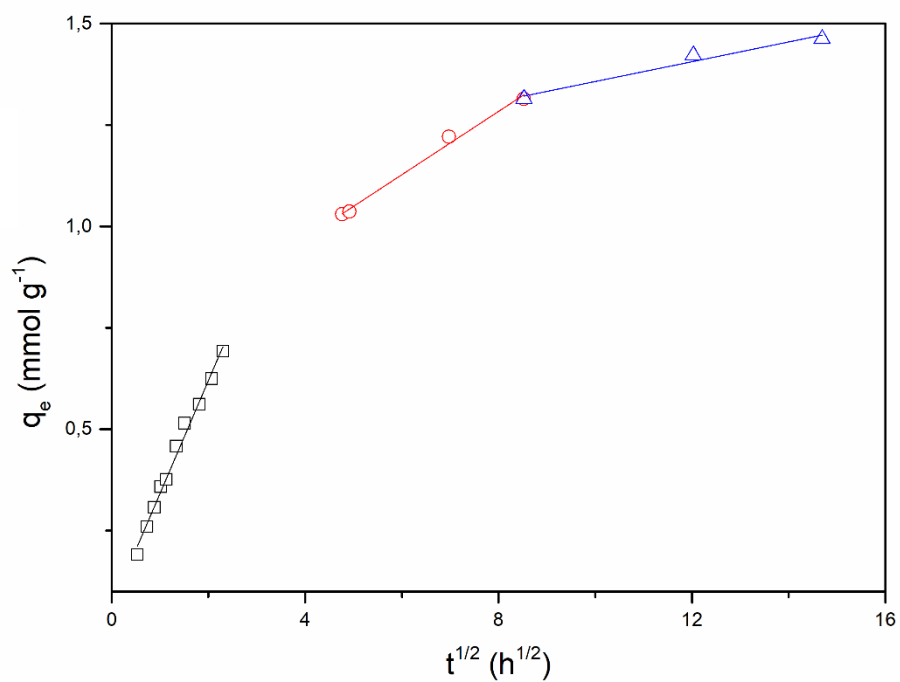


Figura 15. Cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando carbón activo a pH 2 ajustada al modelo de difusión intrapartícula

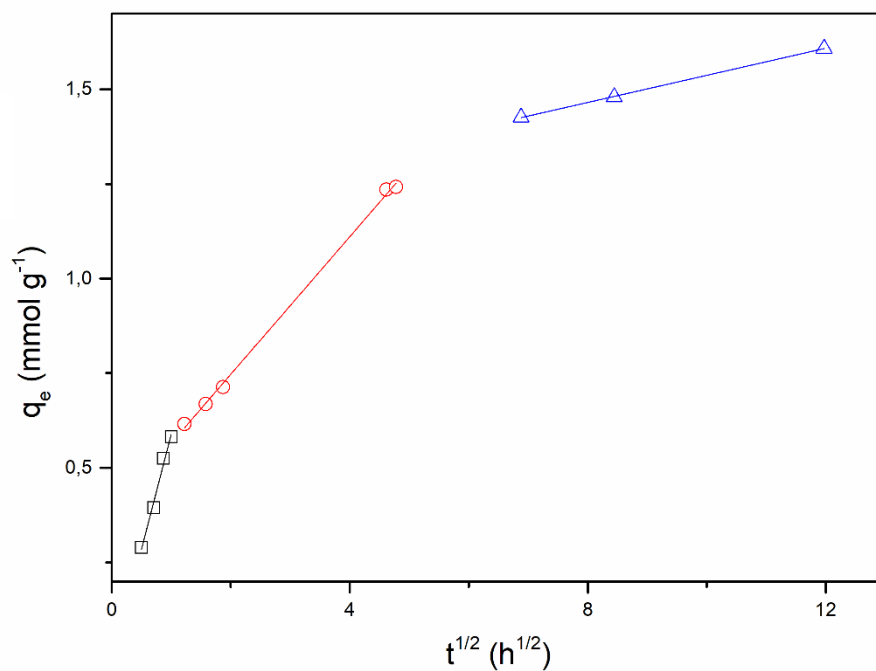


Figura 16. Cinética de adsorción del ácido 3-clorobenzoico utilizando carbón activo a pH 2 ajustada al modelo de difusión intrapartícula

En el caso de la quitina, como se puede observar en la figura 17, la cinética de adsorción para el ácido 2-nitrobenzoico transcurre rápidamente, alcanzándose el equilibrio en aproximadamente 50 minutos. El modelo de pseudo-primer orden se ajusta correctamente la cinética, presentando el mismo valor de q_e ajustado ($0,179 \pm 0,001 \text{ mmol g}^{-1}$) que el que se observa experimentalmente ($0,18 \text{ mmol g}^{-1}$). A mayores presenta un coeficiente de regresión muy bueno y mínimos errores en los parámetros ajustados. El modelo de pseudo-segundo orden también se ajusta correctamente a la cinética, aunque el valor de q_e ajustado sea un poco más alto que el experimental y presente un error un poco mayor.

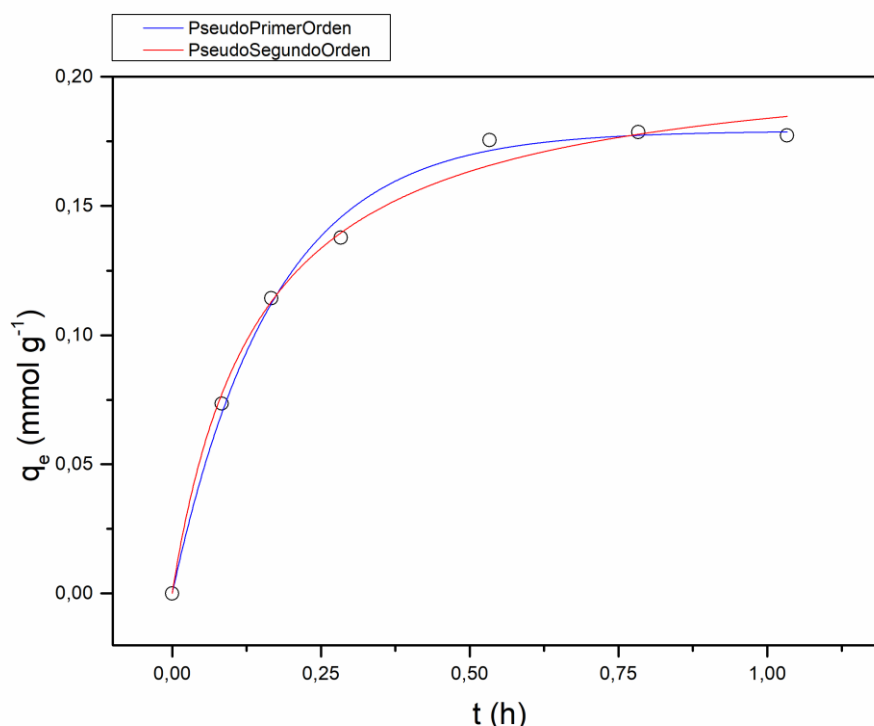


Figura 17. Cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando quitina a pH natural ajustada a los modelos de pseudo-primer orden (azul) y pseudo-segundo orden (rojo)

Modelo	q_e (mmol g^{-1})	k	r^2
Pseudo-primer orden (k_1, h^{-1})	$0,179 \pm 0,001$	$5,9 \pm 0,3$	0,9955
Pseudo-segundo orden ($k_2, \text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$0,21 \pm 0,01$	33 ± 5	0,9924

Tabla 12. Parámetros de ajuste de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando quitina a pH natural

La cinética de adsorción del ácido 3-clorobenzoico utilizando quitina a pH natural como adsorbente transcurre más rápidamente que para el caso del ácido 2-nitrobenzoico, alcanzándose el equilibrio en 15 minutos. Los puntos de la gráfica, en su mayoría, pertenecen al equilibrio por lo que no resulta acertado tratar de ajustarla a un modelo cinético.

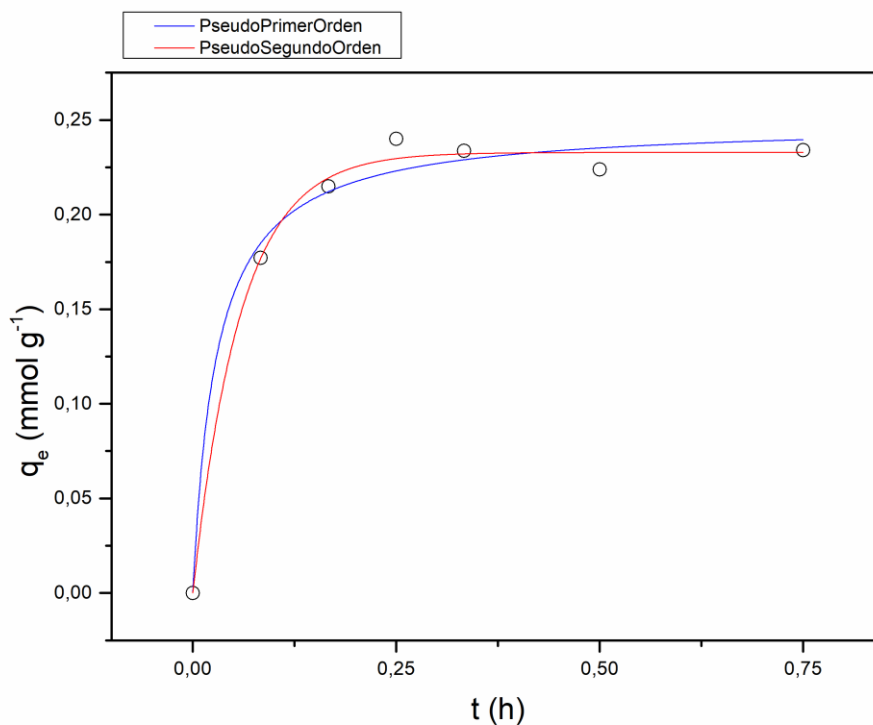


Figura 18. Cinética de adsorción del ácido 3-clorobenzoico utilizando quitina a pH natural ajustada a los modelos de pseudo-primer orden (azul) y pseudo-segundo orden (rojo)

Ajustando las cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando quitina a pH natural al modelo de difusión intrapartícula (Figura 19), se puede deducir que la cinética transcurre en dos etapas y que la velocidad no está determinada por el efecto de la capa límite (C , ordenada en el origen igual a cero) (Tabla 13).

Modelo	Compuesto	C (mmol g ⁻¹)	k_p (mmol h ^{1/2} g ⁻¹)	r^2
Difusión intrapartícula	2-NBz	$6 \cdot 10^{-4} \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,04$	0,9462

Tabla 13. Parámetros de ajuste del modelo de difusión intrapartícula para la cinética de adsorción de los ácidos 2-nitrobenzoico utilizando quitina a pH natural

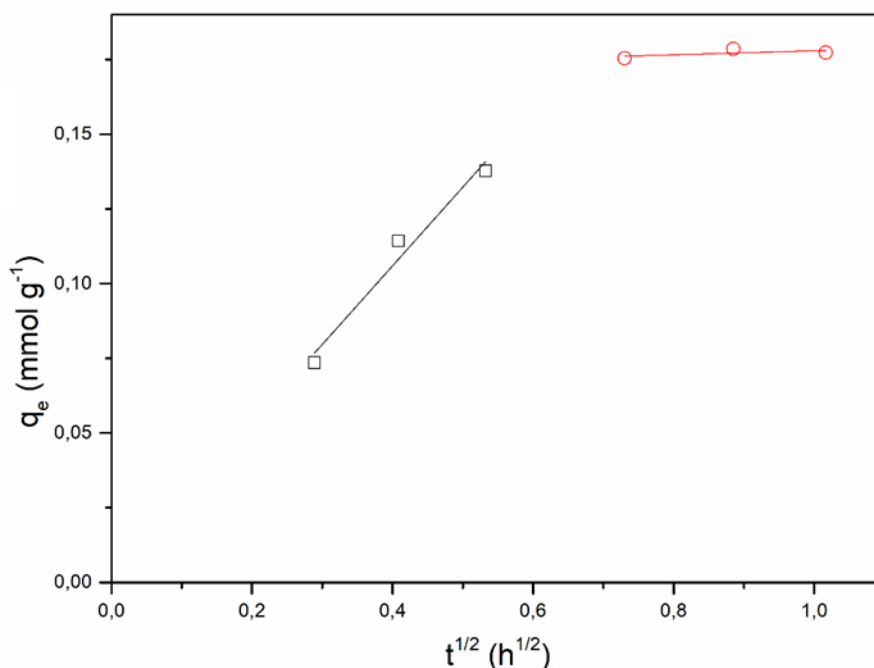


Figura 19. Cinética de adsorción del ácido 2-nitrobenzoico utilizando quitina a pH natural ajustada al modelo de difusión intrapartícula

5.3 Estudios de equilibrio. Isotermas de adsorción

Se han realizado estudios de equilibrio para los biomateriales que presentaron mejor capacidad de adsorción para la eliminación de los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico, quitina y carbón activo.

Las isotermas de adsorción se llevaron a cabo poniendo en contacto los adsorbentes con distintas concentraciones de los compuestos y ajustando el pH de la disolución, como ya se explicó anteriormente.

En las figuras 20 y 21, se muestran las isotermas realizadas para el carbón activo en ácido 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico a pH 2, ajustadas al modelo de Langmuir, cuyos parámetros se adjuntan en la tabla 14.

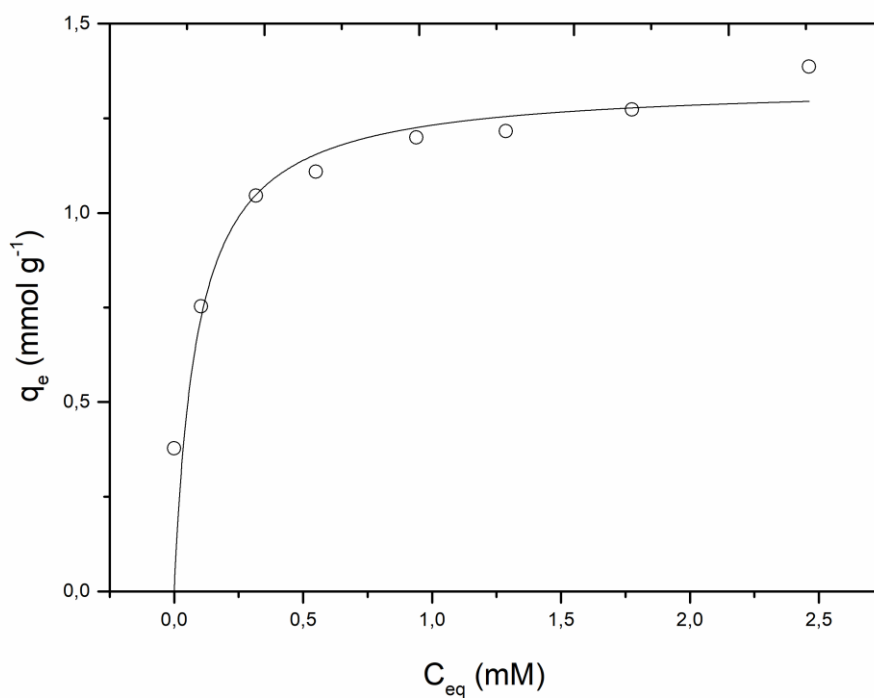


Figura 20. Isoterma de adsorción de ácido 2-nitrobenzoico con carbón activo a pH 2

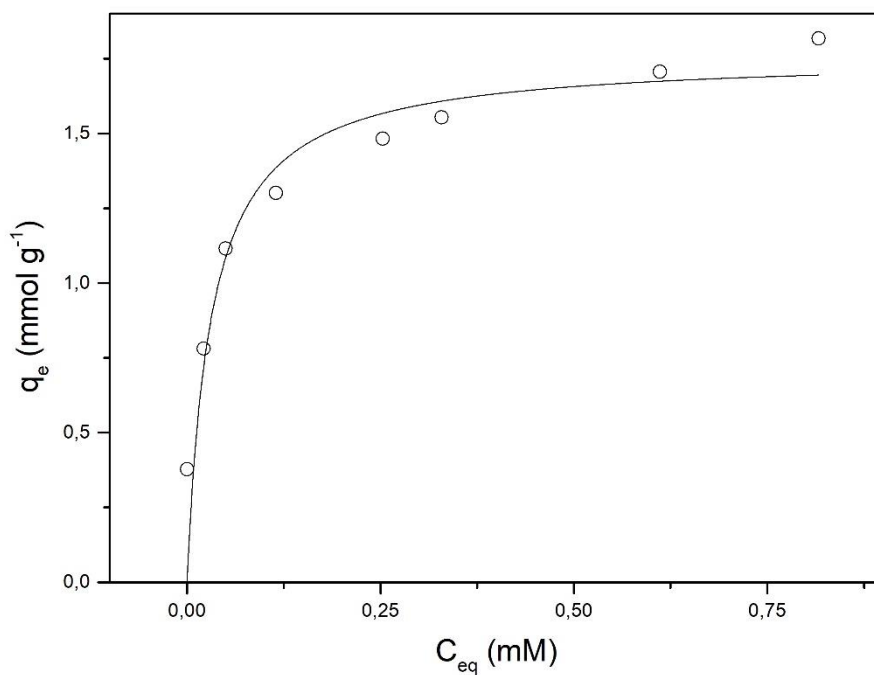


Figura 21. Isoterma de adsorción de ácido 3-clorobenzoico con carbón activo a pH 2

Modelo	Compuesto	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	b (mmol L ⁻¹)	r ²
Langmuir	2-NBz	1,3 ± 0,1	11 ± 6	0,7591
Langmuir	3-CIBz	1,8 ± 0,1	32 ± 11	0,8747

Tabla 14. Parámetros de ajuste al modelo de Langmuir, carbón activo a pH 2

En vista de la tabla anterior, q_{\max} coincide con los valores de q_{\max} experimental (1,4 mmol g⁻¹ en ácido 2-nitrobenzoico y 1,8 mmol g⁻¹ en ácido 3-clorobenzoico), aunque el parámetro “b” del ajuste presenta cierto grado de incertidumbre. Además, los coeficientes de regresión son bajos si se comparan con los del ajuste de la quitina (Tabla 15).

En caso de la quitina, las figuras 22 y 23, muestran las isotermas realizadas para la quitina en ácido 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico a pH natural, ajustadas al modelo de Langmuir, cuyos parámetros se adjuntan en la tabla 15.

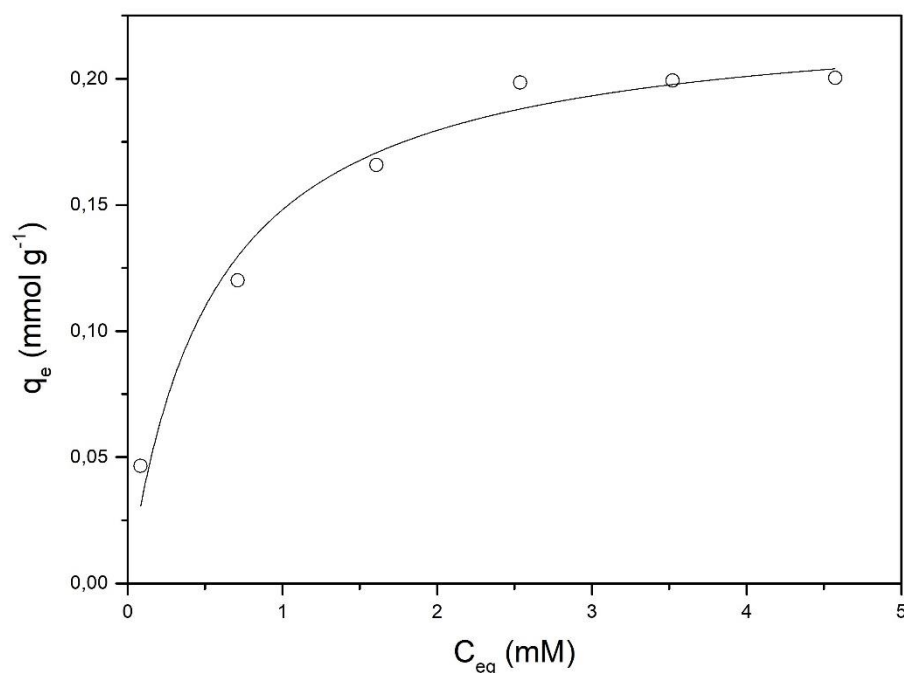


Figura 22. Isoterma de adsorción de ácido 2-nitrobenzoico con quitina a pH natural

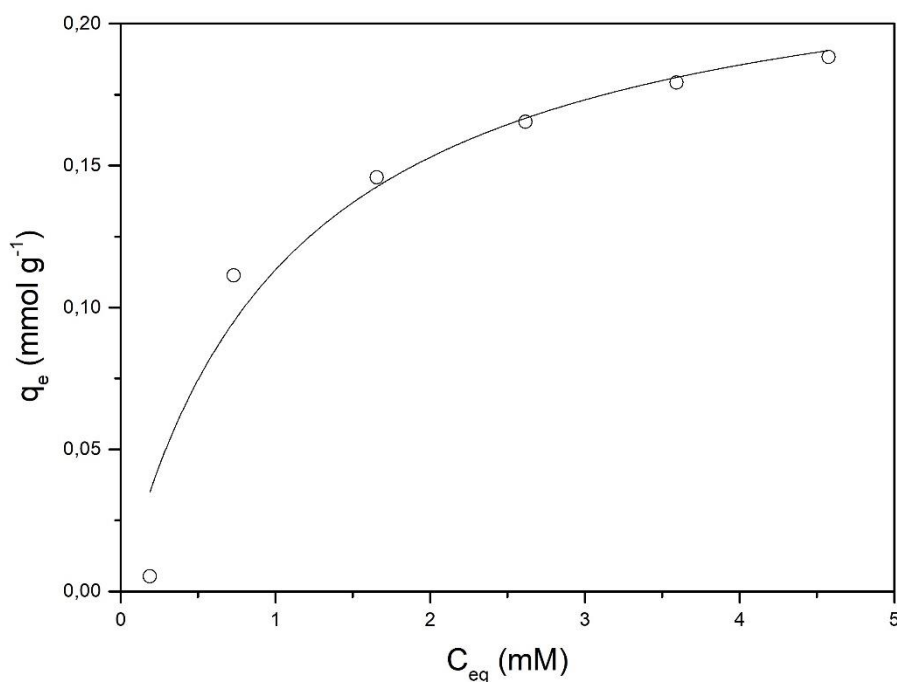


Figura 22. Isoterma de adsorción de ácido 3-clorobenzoico con quitina a pH natural

Modelo	Compuesto	q_{max} (mmol g ⁻¹)	b (mmol L ⁻¹)	r^2
Langmuir	2-NBz	0,23 ± 0,01	1,9 ± 0,5	0,9676
Langmuir	3-CIBz	0,24 ± 0,03	0,9 ± 0,4	0,9368

Tabla 15. Parámetros de ajuste al modelo de Langmuir, quitina a pH natural

Los datos de q_{max} obtenidos mediante el ajuste de Langmuir (Tabla 14) son similares a los datos de q_{max} experimentales para los ácidos 2-nitrobenzoico y 3-clorobenzoico (0,20 y 0,19 mmol g⁻¹, respectivamente). Se puede afirmar que las isotermas de adsorción se ajustan al modelo de Langmuir, presentando unos valores de error mínimos y coeficientes de regresión relativamente aceptables, a pesar de que los valores de q_{max} no sean muy altos.

6. CONCLUSIONES

6 Conclusiones

Como era de esperar, el carbón activo presenta los porcentajes de eliminación más altos, en comparación con el resto de materiales utilizados, consiguiendo eliminar prácticamente el 100% de la cantidad añadida de ácido, sin verse demasiado por la variación de pH. Sin embargo, necesita largos tiempos de contacto con el contaminante para conseguir una completa eliminación, además de ser un material que requiere una alta inversión económica debido al proceso de regeneración al que debe someterse cuando pierde efectividad.

Los otros 3 biomateriales no presentan una elevada capacidad de adsorción para los compuestos utilizados. El *Sargassum muticum* no presenta una capacidad de adsorción relevante para ninguno de los dos ácidos. Sin embargo, la quitina consigue adsorber una pequeña parte de los compuestos a pH natural pero cuando el pH es bajo su capacidad de adsorción disminuye. Se podrían variar las condiciones de trabajo para intentar aumentar la capacidad de adsorción de la quitina ya que presenta una velocidad de adsorción muy alta, lo que la convertiría en un adsorbente de bajo coste muy eficiente. En el caso del lodo rojo, su capacidad de adsorción del 2-nitrobenzoico es nula. Sin embargo, si presenta cierta capacidad de adsorción para el 3-clorobenzoico, viéndose inalterada al variar el pH. Sería interesante completar los datos obtenidos realizando estudios cinéticos y de equilibrio para el lodo rojo, buscando variar las condiciones de trabajo o intentando modificar su estructura.

Concluyendo, se podrían ampliar las experiencias realizadas para completar los estudios de los materiales con los que se ha trabajado e investigar su posible uso para tratamientos de descontaminación o eliminación de compuestos orgánicos.

7. BIBLIOGRAFÍA

7 Bibliografía

- Barriada, J. L., Herrero, R., Prada-Rodríguez, D., & de Vicente, M. E. S. (2007). Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(1), 39-46.
- Carro, L., Barriada, J. L., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2013). Surface modifications of *Sargassum muticum* algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions. *Chemical Engineering Journal*, 229, 378-387.
- Castaldi, P., Silvetti, M., Enzo, S., & Melis, P. (2010). Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 172-178.
- Çeçen, F., & Aktas, Ö. (2011). *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons.
- Chen, C.-Y., Chang, J.-C., & Chen, A.-H. (2011). Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 430-441.
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press.
- Crini, G., & Badot, P.-M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. In G. Crini & E. Lichtfouse (Eds.), *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design* (pp. 23-71). Cham: Springer International Publishing.
- Dutta, P., D. Duta, J., & Tripathi, V. S. (2004). *Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications* (Vol. 63): Journal of Scientific and Industrial Research.
- Julien, F., Baudu, M., & Mazet, M. (1998). Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Research*, 32(11), 3414-3424.
- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1), 147-150.
- Liu, Y., Naidu, R., & Ming, H. (2011). Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, 163(1), 1-12.
- Lodeiro, P., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2006). Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1649-1655.
- Maki, T. a. T., K. (2000). Benzoic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Polyakov, N. S., Dubinin, M. M., Kataeva, L. I., & Petuhova, G. A. (1993). Porous structure and adsorption properties of active carbon. In *Pure and Applied Chemistry* (Vol. 65, pp. 2189).
- Qiu, Y., Hamilton, S. K., & Temenoff, J. (2011). 4 - Improving mechanical properties of injectable polymers and composites. In B. Vernon (Ed.), *Injectable Biomaterials* (pp. 61-91): Woodhead Publishing.
- Rubín, E., Rodríguez, P., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2006). Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(7), 1093-1099.

- Soto, M., Vázquez, M. A., de Vega, A., Vilariño, J. M., Fernández, G., & de Vicente, M. E. S. (2015). Methane potential and anaerobic treatment feasibility of *Sargassum muticum*. *Bioresource Technology*, 189, 53-61.
- Suzuki, M. (1996). Application of Adsorption Technology for Environmental Control. In M. D. LeVan (Ed.), *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption* (pp. 3-15). Boston, MA: Springer US.
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Yonge, D. R., Keinath, T. M., Poznanska, K., & Jiang, Z. P. (1985). Single-solute irreversible adsorption on granular activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 19(8), 690-694.
- Zargar, V., Asghari, M., & Dashti, A. (2015). A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. *ChemBioEng Reviews*, 2(3), 204-226.