



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

FACULTAD INTERDISCIPLINARIA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Y METALURGIA

**RECUPERACIÓN DE FOSFATO MEDIANTE
ADSORCIÓN CON BIOCARBÓN DE NOGAL
MODIFICADO PARA SU APLICACIÓN EN AGUAS**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

JAVIER LÓPEZ FIGUEROA

Hermosillo, Sonora

Octubre, 2023.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 10 de noviembre de 2023.

DR. PAUL ZAVALA RIVERA
JEFE DEL DEPARTAMENTO
INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional “**RECUPERACIÓN DE FOSFATO MEDIANTE ADSORCIÓN CON BIOCARBÓN DE NOGAL MODIFICADO PARA SU APLICACIÓN EN AGUAS**”, presentada por:

JAVIER LÓPEZ FIGUEROA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

10/11/2023

Fecha

DRA. AURORA MARGARITA PAT ESPADAS

10/11/2023

DRA. CYNTHIA DENISSE LORETO MUÑOZ

10/11/2023

DR. JONATHAN DE LA VEGA OLIVAS

10/11/2023

DR. FRANCISCO JAVIER ALMENDARIZ TAPIA

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Estación Regional del Noroeste del Instituto de Geología y al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales.

Al Dr. Daniel Ramos Pérez del Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Estación Regional del Noroeste de la UNAM por su apoyo técnico y colaboración en el trabajo en el laboratorio.

Al Q.B José Fulgencio Martínez Rodríguez del Laboratorio de Ecología Molecular y Funcional de la Estación Regional del Noroeste de la UNAM por su valiosas contribuciones y apoyo.

A mis compañeras de laboratorio, Rosario, Dayana, Anna Rut y Leslie, quiero agradecerles por todas las risas, el apoyo constante y las charlas entretenidas que nos han acompañado durante tantos días en el laboratorio. Su amistad ha hecho que el trabajo sea mucho más divertido.

A la Dra. Marina Montserrat Atilano Camino por su amabilidad, apoyo constante, y la forma en que hacía que el tiempo en el laboratorio fuera divertido y productivo, Su disposición para ayudar y su actitud positiva marcaron una diferencia significativa en mi experiencia de investigación.

A la Dra. Aurora Margarita Pat Espadas por sus conocimientos, guía y apoyo durante la realización de mi tesis, mi más sincero agradecimiento. Su contribución ha sido esencial para el éxito de este proyecto y ha enriquecido mi formación académica y mi pasión por la investigación.

An meine lieben Verwandten in Deutschland, Hollstein und Käfer, die während meiner Studienzeit an mich geglaubt haben und mich ermutigt haben, meinen Träumen zu folgen. An jeden meiner Freunde und Austauschpartner, für eine unvergessliche und bereichernde Erfahrung.

An Erna, ohne deine Unterstützung wäre nichts davon möglich gewesen.

A mi familia, quienes me respaldaron en cada paso de este viaje académico, quiero expresar mi profundo agradecimiento. Su paciencia, amor incondicional y apoyo constante fueron mi mayor fuente de fortaleza.

Tabla de Contenidos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	11
1.1 INTRODUCCIÓN	11
1.2 JUSTIFICACIÓN	12
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	12
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
2. ANTECEDENTES	14
2.1 BIOCARBÓN	14
2.1.1 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL BIOCARBÓN	14
2.1.2 FUENTE DE BIOMASA PARA LA PRODUCCIÓN DEL BIOCARBÓN.....	15
2.1.3 RESIDUOS DE PODA DE NOGAL COMO FUENTE DE BIOMASA.....	15
2.1.4 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL BIOCARBÓN.....	17
2.1.4.1 Pretratamiento	17
2.1.4.2 Tratamiento Térmico	18
2.1.4.2.1 Pirólisis.....	19
2.1.4.2.2 Pirólisis Asistida por Microondas	19
2.1.4.2.3 Carbonización Hidrotermal	20
2.1.4.2.4 Gasificación	20
2.1.4.3 Postratamiento	20
2.1.4.3.1 Físicos	21
2.1.4.3.2 Químicos.....	22
2.1.4.3.3 Impregnación con Magnesio	22
2.2 AGUAS CONTAMINADAS.....	23
2.2.1 AGUAS CON ALTAS CONCENTRACIONES DE NUTRIENTES: EUTROFIZACIÓN	23
2.2.1.1 Eutrofización: Causas Principales	24
2.2.1.1.1 Agricultura	25

2.2.1.1.2	Ganadería	25
2.2.1.1.3	Descarga de Residuos Urbanos	26
2.3	TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE NUTRIENTES.....	26
2.3.1	DESCRIPCIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE NUTRIENTES.....	26
2.3.2	ENFOQUE EN LA ADSORCIÓN COMO TÉCNICA PRINCIPAL DE ESTUDIO	28
2.4	FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN.....	29
2.4.1	FACTORES EXTERNOS QUE INCIDEN EN EL RENDIMIENTO DE ADSORCIÓN	31
2.4.1.1	Concentración de Adsorbato y Dosificación de Adsorbente.....	31
2.4.1.2	pH de la Solución Inicial.....	32
2.4.1.3	Temperatura	33
2.4.1.4	Tiempo de Contacto	33
2.4.2	MODELOS DE ADSORCIÓN	34
2.4.2.1	Isoterma de Adsorción y Modelos de Langmuir y Freundlich.....	34
2.4.2.1.1	Isoterma Langmuir	34
2.4.2.1.2	Isoterma Freundlich	36
2.4.2.1.3	Otros Modelos.....	37
2.4.2.2	Cinética de Adsorción y Modelos de Pseudo-primer Orden y Pseudo-segundo Orden	39
2.4.2.2.1	Modelo de Pseudo-primer Orden	39
2.4.2.2.2	Modelo de Pseudo-segundo Orden	40
2.4.2.2.3	Otros Modelos.....	41
3.	<u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	<u>43</u>
3.1	ORIGEN DEL BIOCARBÓN	43
3.2	MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BIOCARBÓN.....	43
3.2.1	MODIFICACIÓN.....	43
3.2.1.1	Método de modificación por impregnación – carbonización del biocarbón con magnesio.....	43
3.2.1.2	Método de modificación por impregnación – carbonización del biocarbón con magnesio y carbonato.....	44
3.2.2	CARACTERIZACIÓN.....	44

3.2.2.1	Densidad Aparente.....	44
3.2.2.2	pH y Conductividad Eléctrica.....	45
3.2.2.3	Punto de Carga Cero (PZC).....	45
3.2.2.4	Punto Isoeléctrico (pI).....	46
3.2.2.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	47
3.3	TÉCNICAS DE ANÁLISIS	47
3.3.1	DETERMINACIÓN DE FOSFATO.....	47
3.4	ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	48
3.4.1	EXPERIMENTOS DE ISOTERMA.....	48
3.4.2	EXPERIMENTOS DE CINÉTICA.....	48
3.5	ENSAYOS DE DESORCIÓN	49
3.5.1	MÉTODO DE FOSFATO BIODISPONIBLE.....	49
3.5.2	MÉTODO DE BRAY 2.....	49
4.	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</u>	<u>51</u>
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL BIOCARBÓN	51
4.1.1	DENSIDAD APARENTE.....	51
4.1.2	PH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (σ).....	52
4.1.3	PUNTO DE CARGA CERO (PZC).....	53
4.1.4	PUNTO ISOELÉCTRICO (PL).....	54
4.1.5	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	57
4.2	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN	57
4.2.1	ISOTERMAS.....	57
4.2.2	CINÉTICAS.....	68
4.3	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DESORCIÓN.....	74
4.4	COMPARACIÓN CON OTROS MATERIALES DE ADSORCIÓN UTILIZADOS EN ESTUDIOS SIMILARES.....	76
5.	<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	<u>79</u>
	<u>REFERENCIAS</u>	<u>82</u>

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Publicaciones del Science Citation Index sobre biocarbón en SCOPUS
- Figura 2. Mapa de distribución geográfica (Suárez *et al.*, 2015)
- Figura 3. Concepto de proceso de pirólisis con secuestro de biocarbón. Normalmente, alrededor del 50% de la biomasa pirolizada se convierte en biocarbón y puede devolverse al suelo (Lehmann, 2007)
- Figura 4. Origen y control de nutrientes (N y P) en el entorno acuático (Deng *et al.*, 2021)
- Figura 5. Etapas de la adsorción (Freundlich, H. M. F., 1906)
- Figura 6. Comportamiento de isothermas (*M. Li*, 2016)
- Figura 7. Diferencias entre modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Wang & Guo, 2020a)
- Figura 8. Valores de punto de carga cero de biocarbones a diferentes pH
- Figura 9. Valores de punto isoeléctrico de biocarbones a diferentes pH
- Figura 10. Micrografía de los materiales antes de la adsorción a 600x, escala 100 μm . De izquierda a derecha: SM, M1, M2
- Figura 11. Micrografía de los materiales después de la adsorción a 600x, escala 100 μm . De izquierda a derecha: SM, M1, M2
- Figura 12. Comparación de la composición porcentual en masa obtenida de magnesio y fósforo mediante análisis EDS antes y después de la adsorción
- Figura 13. Modelos de isothermas SM
- Figura 14. Modelos de isothermas M1
- Figura 15. Modelos de isothermas M2
- Figura 16. Cinética de adsorción de biocarbón SM, M1 y M2 a 200 mg/L
- Figura 17. Modelos de cinéticas SM
- Figura 18. Modelos de cinéticas M1
- Figura 19. Modelos de cinéticas M2

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Superficie cosechada (ha) con nogal pecanero en los principales estados productores de México de 2014 – 2020
- Tabla 2. Densidad aparente de biocarbones
- Tabla 3. pH y conductividad eléctrica de soluciones resultantes de la interacción con biocarbones
- Tabla 4. Valores de punto de carga cero de biocarbones a diferentes pH
- Tabla 5. Valores de punto isoeléctrico de biocarbones a diferentes pH
- Tabla 6. Composición porcentual en masa obtenida mediante análisis EDS antes de la adsorción
- Tabla 7. Composición porcentual en masa obtenida mediante análisis EDS después de la adsorción
- Tabla 8. Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón SM
- Tabla 9. Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón M1
- Tabla 10. Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón M2
- Tabla 11. Parámetros de modelos de isoterma para materiales SM, M1 y M2
- Tabla 12. Cinética de biocarbón SM, M1 y M2 a 200 mg/L
- Tabla 13. Parámetros de modelos de cinética para materiales SM, M1 y M2
- Tabla 14. Comparación de biocarbones: SM, M1, M2 y otros materiales

1. Introducción y objetivos

1.1 Introducción

El crecimiento poblacional y la expansión de la agricultura y ganadería han generado una creciente preocupación sobre la calidad de los recursos hídricos a nivel mundial. Entre los desafíos ambientales más importantes se encuentra la eutrofización de cuerpos de agua, un proceso inducido por la acumulación excesiva de nutrientes, como lo es el fósforo, que desencadena problemas graves para los ecosistemas acuáticos y la salud pública. Este fenómeno se manifiesta en la proliferación de algas, la disminución de oxígeno disuelto y la formación de zonas muertas, comprometiendo la biodiversidad y la utilización sostenible de los recursos acuáticos.

Ante esta problemática, la adsorción se ha destacado como una técnica efectiva para la eliminación de nutrientes en aguas eutróficas. En particular, el uso de materiales adsorbentes, como el biocarbón, ha demostrado un alto potencial para la remoción de contaminantes del agua. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos de adsorción depende en gran medida de factores como el tipo de adsorbente, las condiciones de operación y, especialmente, el tiempo de contacto entre el adsorbente y los nutrientes presentes en el agua.

La optimización de la adsorción de nutrientes en aguas eutróficas se convierte en un desafío clave para abordar de manera efectiva la eutrofización. En este contexto, el presente estudio se enfoca en la utilización de biocarbón de nogal modificado como material adsorbente, con el objetivo de mejorar la eficiencia de eliminación de nutrientes como el fósforo en aguas eutróficas. Además, se evaluó la posible utilización del biocarbón post-adsorción como fertilizante mediante técnicas de extracción, cuantificando la liberación de fósforo. A través de investigaciones y experimentos, se busca no solo comprender los mecanismos de adsorción, sino también desarrollar estrategias que puedan aplicarse en la

práctica para mitigar el problema de la eutrofización y preservar la calidad de nuestros recursos hídricos en un enfoque sostenible.

1.2 Justificación

La contaminación del agua por fósforo es un problema crítico que afecta a los ecosistemas acuáticos y la calidad del agua por lo que la búsqueda de tratamientos sostenibles es una prioridad. La modificación de biocarbón de nogal con magnesio mejorará su capacidad de adsorción hacia el fosfato presente en aguas, promoviendo mayor eficiencia y sostenibilidad en el proceso de tratamiento.

Esta investigación se enfoca en una comprensión profunda de las propiedades del biocarbón de nogal y en su capacidad de adsorción, con el propósito de contribuir a una gestión más efectiva de la contaminación por nutrientes, como el fosfato.

1.3 Objetivo general

Investigar y desarrollar un método efectivo para favorecer la adsorción de fosfato presente en soluciones acuosas sintéticas empleando biocarbón de nogal.

1.4 Objetivos específicos

1. Realizar un análisis de las propiedades físicas y químicas del biocarbón de nogal para comprender su estructura y relacionarlo con su capacidad de adsorción.
2. Modificar el biocarbón de nogal con magnesio y magnesio - carbonato por el método de impregnación-carbonización, caracterizarlos para determinar sus propiedades fisicoquímicas y compararlos con el biocarbón natural.
3. Determinar las capacidades máximas de adsorción de fosfato de los materiales para compararlos entre sí y determinar cuál de ellos es mejor adsorbente.

4. Analizar la cinética de adsorción de fosfato para determinar el comportamiento de los materiales.
5. Evaluar, mediante extracciones químicas, la posibilidad de emplear los materiales adsorbidos con fosfato como fertilizantes.

2. Antecedentes

2.1 Biocarbón

2.1.1 Definición y Características del Biocarbón

En la última década, el biocarbón ha captado un creciente interés como una alternativa amigable con el medio ambiente, particularmente como una estrategia para combatir la eliminación de contaminantes. Esta tendencia se refleja claramente en los datos presentados en la Figura 1.

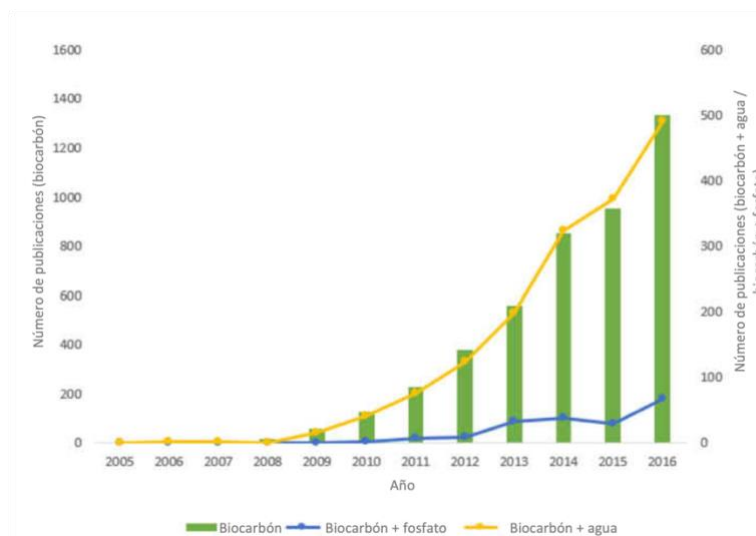


Figura 1: Publicaciones del Science Citation Index sobre biocarbón en SCOPUS.

El biocarbón ha sido definido (Lehmann y Joseph, 2009) como un material poroso y con alto contenido de carbono, con una textura de grano fino, que se obtiene mediante el proceso de descomposición térmica de la biomasa en un ambiente con poco oxígeno y a temperaturas relativamente moderadas (inferiores a 700°C) (Mesa y Spokas, 2011).

Asimismo, es conocido como un compuesto orgánico mayormente inalterable y resistente, formado cuando la biomasa (materia prima) es sometida a temperaturas normalmente entre 300°C y 1000°C, en ambientes con bajos niveles de oxígeno (Verheijen et al., 2010). El biocarbón contiene una alta

concentración de carbono y posee una porosidad que le confiere una notable área de superficie específica, habiéndose comprobado que esta estructura tiene la capacidad de mejorar significativamente la capacidad de retención de agua y nutrientes del suelo (Laird, D. A., 2008).

2.1.2 Fuente de Biomasa para la Producción del Biocarbón

El biocarbón se produce a partir de diversas fuentes de biomasa, que son las materias primas utilizadas en su fabricación. Estas biomásas pueden provenir de diferentes fuentes (Xiang et al., 2020), como materiales vegetales, residuos municipales o incluso algas. Los materiales vegetales incluyen una variedad de productos de plantas y vegetales, como madera, paja, tallos y hojas, mientras que los residuos municipales consisten en desechos generados en áreas urbanas, como restos de alimentos, poda de jardines y papel. Por otro lado, las algas, que son organismos acuáticos fotosintéticos, también son utilizadas como fuente de biomasa para obtener biocarbón. Cada una de estas fuentes de biomasa ofrece ventajas y desafíos particulares, pero todas contribuyen a promover prácticas más sostenibles y a aprovechar los recursos orgánicos disponibles para obtener un material útil en diversas aplicaciones ambientales y agrícolas.

2.1.3 Residuos de poda de Nogal como Fuente de Biomasa

En el contexto de la producción de biocarbón, el nogal pecanero (*Carya illinoensis*) se presenta como una de las fuentes prometedoras de biomasa. Este árbol frutal es ampliamente cultivado en el sur de Estados Unidos y en el norte de México, donde ambos países desempeñan un papel clave como principales exportadores, cubriendo aproximadamente el 80% a 90% de la demanda mundial. En particular, México realiza la cosecha de nueces principalmente entre octubre y diciembre, concentrando su producción en los estados de Chihuahua, Coahuila, Sonora, Durango y Nuevo León (SIAP, 2018).

Además de la producción de nueces, la obtención de biocarbón a partir de los residuos de poda de los nogales representa una valiosa oportunidad para mejorar la sostenibilidad de esta actividad agrícola y aprovechar eficientemente los desechos generados durante la poda y cosecha.

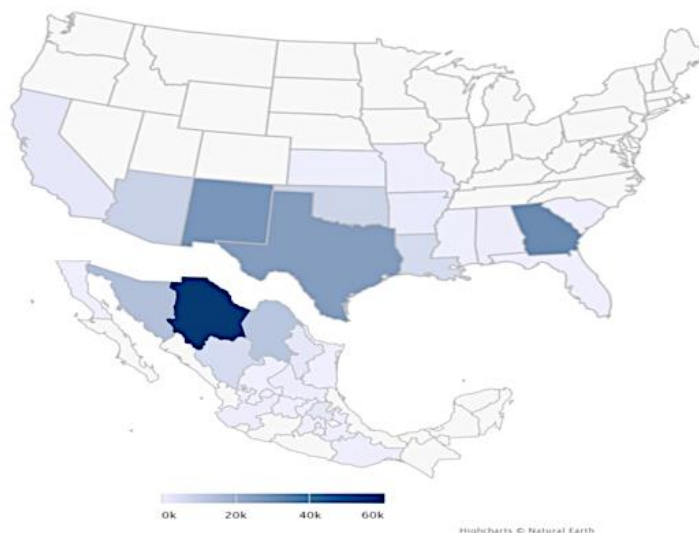


Figura 2: Mapa de distribución geográfica de los productores de nuez pecanera (Suárez et al., 2015)

En la Figura 2 puede observarse la distribución geográfica de la producción de nuez pecanera, donde la escala de color azul es directamente proporcional a la cantidad, y en la Tabla 1 se muestran los valores de superficie cosechada con nogal pecanero por estado. Para el año 2014, Sonora ocupaba el tercer lugar a nivel nacional con 7,975 hectáreas y pasó hasta 14,266 ha para el periodo del 2020; siendo así la nuez pecanera el cultivo frutal de mayor crecimiento en Sonora al finalizar el 2020.

Tabla 1: Superficie cosechada (ha) con nogal pecanero en los principales estados productores de México de 2014 – 2020 (SIAP, 2020)

Estado/Año	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Chihuahua	43,829	46,877	49,904	53,987	56,852	59,094	64,993
Coahuila	12,874	12,868	12,859	13,248	13,779	16,140	16,513
Sonora	7,975	8,055	8,894	10,718	13,470	13,972	14,266
Durango	4,091	5,177	5,414	5,827	5,887	5,964	6,091
Nuevo León	3,973	3,975	4,063	4,086	4,086	4,216	4,220
Otras entidades	2,760	2,308	2,223	2,213	2,834	2,680	2,688
Nacional	75,502	79,260	83,357	90,079	96,908	102,066	108,771

En Sonora, la región de la Costa de Hermosillo abarcó el 57.15% de la superficie total cultivada con nogal pecanero. Por otro lado, las regiones de Caborca y Cajeme ocuparon el segundo y tercer lugar en superficie, representando el 13.69% y el 12.40%, respectivamente, del total de la producción (Anuario Estadístico de la Producción Agrícola, 2020).

Después de finalizada la temporada de cosecha de nueces en Sonora, se producen diversos residuos de los nogales que tienen un potencial significativo como materia prima para la obtención de biocarbón. Los restos de nogales incluyen cáscaras de nueces, ramas, hojas y otros residuos vegetales que quedan en el campo después de la cosecha. En lugar de considerarse como desechos, estos materiales pueden ser aprovechados como biomasa valiosa para la producción de biocarbón mediante el proceso de pirólisis.

2.1.4 Métodos de Producción del Biocarbón

Una vez se ha seleccionado la biomasa, la producción del biocarbón puede llevarse a cabo mediante una variedad de métodos. Independientemente del enfoque utilizado, este proceso se divide en tres etapas fundamentales (Xiang et al., 2020): pretratamiento, tratamiento térmico y postratamiento. En cada una de estas etapas, se realizan acciones, que se presentan en los siguientes apartados, para transformar la biomasa en biocarbón. Cada etapa juega un papel en la obtención de un producto final de alta calidad y en el cumplimiento de los estándares deseados en términos de eficiencia y características del biocarbón obtenido.

2.1.4.1 Pretratamiento

El proceso de pretratamiento representa el primer paso en la fabricación de biocarbón a partir de diversas materias primas. En términos generales, estas

técnicas se pueden agrupar en dos categorías principales: físicas y químicas, que son las más utilizadas.

Las técnicas de pretratamiento físico comprenden acciones como el secado, la trituración, la tamización y el lavado de la biomasa. Este enfoque se relaciona directamente con las características inherentes de la biomasa en cuestión (Agrafioti *et al.*, 2013).

Por otro lado, las técnicas de pretratamiento químico se basan frecuentemente en reacciones químicas con el fin de modificar las propiedades o composiciones de los materiales de partida. Una de las estrategias más comunes consiste en tratar los materiales de biomasa con productos químicos o compuestos funcionales para introducir precursores químicos o agentes funcionales en la biomasa. En este proceso, la biomasa se sumerge en una solución química o suspensión coloidal, seguida de un proceso de secado previo a la producción de biocarbón (Tan *et al.*, 2016). Tras ser sometida a soluciones que contienen iones metálicos como FeCl_3 , AlCl_3 y MgCl_2 , la biomasa puede transformarse con éxito en nanocompuestos basados en biocarbón, con nanopartículas de óxido-hidróxido de metal (por ejemplo, Fe_3O_4 , AlOOH y MgO) estabilizadas en la superficie del carbono y en los poros del biocarbón modificado (Zhang *et al.*, 2012a, 2013; Zhang y Gao, 2013; Son *et al.*, 2018).

2.1.4.2 Tratamiento Térmico

Durante el tratamiento térmico, ocurre la mayor conversión de la biomasa a biocarbón. Este proceso utiliza diversas técnicas, como la pirólisis, la pirólisis asistida por microondas, la carbonización hidrotermal y la gasificación. Cada una de estas técnicas tiene sus propias particularidades y aplicaciones específicas en la producción de biocarbón y otros productos derivados de la biomasa.

2.1.4.2.1 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico utilizado para descomponer materiales orgánicos en ausencia de oxígeno a altas temperaturas. Como lo señala la Figura 3, los sustratos orgánicos se someten a temperaturas elevadas (300 – 800°C), lo que resulta en la liberación de gases y la formación de productos sólidos carbonosos. La pirólisis ha sido ampliamente estudiada para diversas aplicaciones, entre las cuales destacan la conversión de biomasa, plásticos y residuos sólidos, y ha demostrado ser una técnica valiosa para la producción de materiales carbonosos y subproductos útiles (Bridgwater, A. V., 2012). La variación de las condiciones de pirólisis permite la obtención de productos con propiedades específicas, lo que hace de esta técnica un campo de investigación en constante evolución en la búsqueda de aplicaciones sostenibles y eficientes.

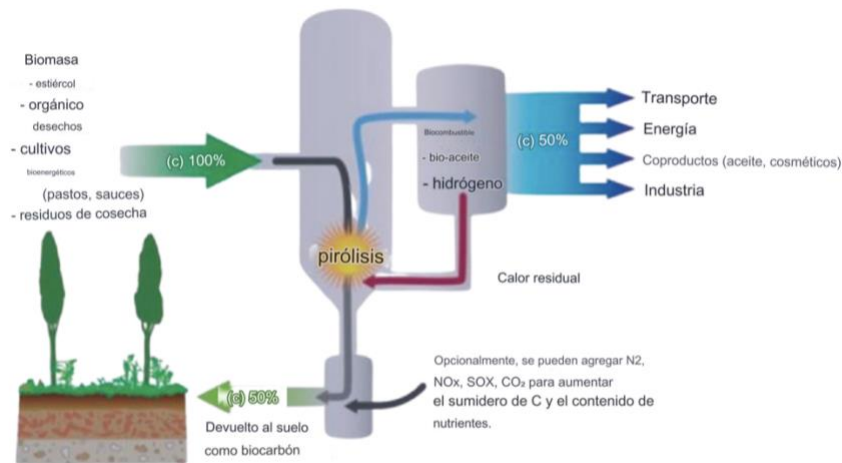


Figura 3: Concepto de proceso de pirólisis con secuestro de biocarbón. Normalmente, alrededor del 50% de la biomasa pirolizada se convierte en biocarbón y puede devolverse al suelo (Lehmann, 2007)

2.1.4.2.2 Pirólisis Asistida por Microondas

La pirólisis asistida por microondas es una técnica para convertir la biomasa en biocarbón y otros productos valiosos de manera eficiente y rápida. Esta metodología utiliza microondas para lograr un calentamiento acelerado, lo que aumenta la velocidad de reacción de la pirólisis (Lidström et al., 2001). Investigaciones han demostrado su viabilidad en el procesamiento de residuos agrícolas, madera y algas. Además, permite un mayor control de las condiciones

de reacción, mejorando la selectividad de los productos obtenidos y la calidad del biocarbón resultante (Papari y Hawboldt, 2015).

2.1.4.2.3 Carbonización Hidrotermal

La carbonización hidrotermal es un proceso termoquímico que utiliza calor y presión para convertir biomasa y desechos orgánicos como lodos de depuradora, biomasa lignocelulósica, algas y otros tipos de residuos (Czerwin'et al., 2021). Este proceso tiene lugar en presencia de agua y produce hidrocarbón (sólido), líquido y gas. En comparación con la pirólisis o la gasificación, este proceso es energéticamente demandante (Zhai et al., 2016).

2.1.4.2.4 Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico que transfiere el valor calorífico de los materiales carbonosos al gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO), alquitrán y biocarbón a altas temperaturas (> 500°C) y condiciones de oxidación. El proceso de gasificación generalmente implica cuatro pasos consecutivos: secado, pirólisis, oxidación parcial y reducción (Loha et al., 2014). En general, el rendimiento de biocarbón del proceso de gasificación es menor que el de otros procesos termoquímicos como la pirólisis. Sin embargo, a pesar de esta disparidad, la gasificación se utiliza debido a sus ventajas en la producción de gas de síntesis y su capacidad de aprovechar diversas materias primas carbonáceas. Las condiciones operativas se ajustan cuidadosamente para optimizar la generación de energía máxima a partir de estas materias primas, permitiendo así una valiosa contribución en la producción de energía, combustibles y productos químicos (Brewer et al., 2009; Mohan et al., 2014).

2.1.4.3 Postratamiento

En la producción de biocarbón, a menudo se emplean procesos adicionales que modifican física o químicamente el material. Estos procedimientos tienen como objetivo mejorar características esenciales del biocarbón, como su área

superficial específica (SSA por sus siglas en inglés), volumen de poros, química superficial y la incorporación de sustancias funcionales como grupos funcionales en la superficie (SFG por sus siglas en inglés) y nanopartículas compuestas (Van Vinh et al., 2015; Tan et al., 2016; Dai et al., 2017).

2.1.4.3.1 Físicos

En el contexto del postratamiento en la producción de biocarbón, los procesos físicos desempeñan un papel fundamental. Estos procedimientos se centran en modificar las propiedades físicas del biocarbón con el objetivo de mejorar su calidad y rendimiento. Un aspecto clave abordado por los tratamientos físicos es el aumento del SSA del biocarbón. Este aumento se logra mediante técnicas como la activación térmica y la molienda.

La activación térmica implica la exposición del biocarbón a altas temperaturas en una atmósfera controlada, lo que conduce a una mayor porosidad y, por lo tanto, a un aumento en el SSA. Por otro lado, la molienda es un proceso mecánico en el cual se puede emplear un molino de bolas para triturar y fragmentar el biocarbón, lo que también contribuye a aumentar la porosidad y el SSA. Estos métodos físicos no solo incrementan el SSA, sino que también permiten ajustar el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros para cumplir con los requisitos específicos de aplicaciones finales.

Numerosos estudios respaldan la eficacia de los tratamientos físicos en la mejora de las propiedades del biocarbón (Van Vinh et al., 2015). Investigaciones realizadas han destacado cómo la activación térmica puede aumentar significativamente el SSA del biocarbón, lo que lo hace adecuado para aplicaciones como la adsorción de contaminantes en aguas residuales. Además, se ha demostrado la viabilidad de controlar el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros mediante técnicas de postratamiento físico, incluyendo la molienda de bolas (Tan et al., 2016).

2.1.4.3.2 Químicos

El postratamiento químico desempeña un papel fundamental al permitir la modificación de las propiedades químicas superficiales del biocarbón. Estos tratamientos corrosivos, que incluyen la aplicación de ácidos, álcalis y oxidantes, son técnicas comunes utilizadas para alterar la química superficial del biocarbón, lo que resulta en mejoras significativas en sus propiedades.

Los productos químicos corrosivos, como el ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), permanganato de potasio (KMnO₄) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), han sido aplicados con éxito para modificar el biocarbón en diversas investigaciones (Wang et al., 2015a).

Uno de los principales beneficios de la modificación química es el aumento significativo en el área superficial específica (SSA) del biocarbón. Este aumento en SSA se traduce en una mayor cantidad de microporos y grupos funcionales en la superficie del biocarbón. Los grupos funcionales, como los grupos -OH, -NH₂ y -COOH, se introducen en la estructura del biocarbón durante estos procesos de modificación. Estos grupos funcionales adicionales hacen que el biocarbón químicamente modificado exhiba una mayor capacidad de adsorción y sea más eficaz para retener contaminantes (Tang et al., 2018).

2.1.4.3.3 Impregnación con Magnesio

Dentro del marco de esta investigación sobre la recuperación de fosfato mediante la adsorción utilizando biocarbón de nogal para su aplicación en aguas, se abordó la limitación inherente del biocarbón en su forma natural, que radica en su capacidad limitada para atrapar aniones, como el fosfato, debido a su superficie cargada negativamente. Para superar este desafío, se enfocó en la modificación del biocarbón mediante la introducción de magnesio (Mg). El magnesio, un metal ampliamente disponible en la biosfera y conocido por su compatibilidad al medio ambiente (Tan et al., 2017) (Özçimen y Karaosmanoğlu, 2004), se combina con

el biocarbón para crear un biocarbón enriquecido con Mg diseñado para capturar el fosfato en soluciones acuosas.

Sin embargo, en busca de otras alternativas, se ha explorado un enfoque adicional que implica la impregnación del biocarbón con magnesio (Mg) y carbonato de calcio (CaCO_3). Aquí, el magnesio se combina con el carbonato de calcio, lo que resulta en un biocarbón enriquecido con magnesio y calcio, diseñado específicamente para capturar el fosfato en soluciones acuosas. Esta estrategia combina las propiedades beneficiosas del magnesio con la presencia del carbonato de calcio, lo que confiere al biocarbón modificado con Mg/Ca características específicas. Esta versatilidad convierte al biocarbón modificado con Mg/Ca en un adsorbente interesante para la eliminación de fósforo y, al mismo tiempo, en una fuente potencial de fertilizantes a base de biocarbón enriquecido con nutrientes (Li et al., 2017).

Resultados obtenidos por Kong et al., (2018) muestran que la capacidad máxima de adsorción de fosfato incrementa notablemente mediante el uso de biocarbón modificado con CaCO_3 . El biocarbón modificado con Mg/Ca ofreció un enfoque adicional que combina las ventajas de ambos elementos para mejorar aún más la capacidad de adsorción, proporcionando así una estrategia más versátil y efectiva para la eliminación de fósforo y la producción sostenible de biocarbón mejorado.

2.2 Aguas Contaminadas

2.2.1 Aguas con altas concentraciones de Nutrientes: Eutrofización

Los aumentos en los aportes antropogénicos de fósforo y nitrógeno están generando un impacto significativo en nuestros ecosistemas terrestres y acuáticos. Este fenómeno, conocido como eutrofización, resulta de un exceso de nutrientes en los ecosistemas, lo que provoca cambios importantes en la composición de especies, la biomasa y la productividad.

Aunque la eutrofización tiene cierto grado de ocurrencia natural, la actividad humana ha exacerbado este proceso, alterando la dinámica natural de nuestros ecosistemas (Bouwman et al., 2009). Además de la eutrofización natural, también se suma la eutrofización inducida por el hombre, provocada por las descargas de fuentes puntuales, como plantas industriales y estaciones de tratamiento de aguas residuales, y las fuentes difusas influenciadas por actividades humanas, como la ganadería y la agricultura (Smith et al., 1999)

Controlar las descargas de fuentes puntuales es más viable, pero las fuentes difusas y atmosféricas presentan un desafío mayor, requiriendo cambios en las prácticas agrícolas y técnicas (De Jonge et al., 2002). Es evidente que la cantidad de nutrientes liberados en nuestros ecosistemas está directamente relacionada con nuestras actividades humanas, las cuales están estrechamente vinculadas al crecimiento de la población mundial.

2.2.1.1 Eutrofización: Causas Principales

Dentro del complejo panorama de las aguas ricas en nutrientes, la eutrofización surge como una consecuencia de las actividades humanas que alteran el equilibrio natural de los ecosistemas acuáticos. En esta sección, exploraremos detenidamente las causas principales que desencadenan este proceso, centrándonos en la agricultura intensiva, la ganadería y la descarga de residuos urbanos. La Figura 4 presenta el origen de la eutrofización, desde las actividades que lo generan.

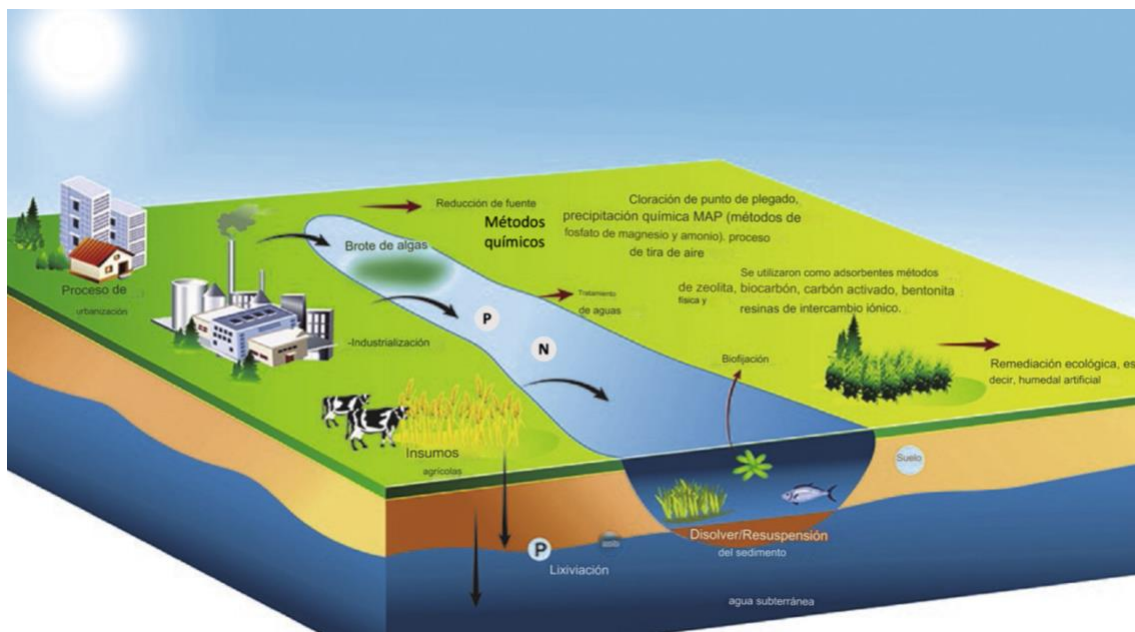


Figura 4: Origen y control de nutrientes (N y P) en el entorno acuático (Deng et al., 2021).

2.2.1.1.1 Agricultura

El exceso de fertilizantes nitrogenados y fosfatados en la agricultura emerge como uno de los impulsores principales de la eutrofización. Cuando estos fertilizantes se utilizan en exceso en los campos agrícolas, sus nutrientes se dirigen hacia los cuerpos de agua adyacentes. Aquí, el nitrógeno y el fósforo son nutrientes estimulantes para el crecimiento desenfrenado de algas, desencadenando lo que se conoce como floraciones de algas. En este proceso, el oxígeno en el agua se consume a un ritmo alarmante, llevando a la desaparición de peces y otros seres acuáticos. Además, los sedimentos arrastrados por la escorrentía agrícola y otros contaminantes agravan la deterioración del agua, formando un círculo vicioso (Smith et al., 1999).

2.2.1.1.2 Ganadería

La ganadería también desempeña un papel en este escenario. Los desechos generados por los animales y la escorrentía proveniente de áreas de pastoreo liberan cantidades considerables de nitrógeno y fósforo en las fuentes de agua

cercanas. Estos nutrientes adicionales aumentan el enriquecimiento del agua y, en consecuencia, el florecimiento de las algas. Además, la sobrepoblación de ganado puede compactar el suelo y ocasionar la pérdida de la vegetación natural, aumentando la escorrentía y, por ende, la entrada de nutrientes en los cuerpos de agua (Carpenter et al., 1998).

2.2.1.1.3 Descarga de Residuos Urbanos

La descarga de residuos urbanos, incluyendo aguas residuales y desechos industriales, también contribuye significativamente a la eutrofización en aguas ricas en nutrientes. En ocasiones, estos nutrientes presentes en las aguas residuales son liberados directamente en los cuerpos de agua sin ser tratados adecuadamente. Esta acción introduce una sobrecarga de nutrientes, propiciando el crecimiento acelerado de algas y la consiguiente degradación del agua. La concentración de población en áreas urbanas y la falta de infraestructuras de tratamiento eficientes agravan este desafío (Verhoeven et al., 2006).

2.3 Tratamientos para la Remoción de Nutrientes

La gestión de la calidad del agua y la prevención de problemas de contaminación, como la eutrofización, dependen en gran medida de los tratamientos para la remoción de contaminantes, aunque se trate de nutrientes. Estos procesos engloban una amplia variedad de técnicas, pero en esta investigación, se enfatiza la adsorción como la principal técnica de estudio.

2.3.1 Descripción de Diferentes Técnicas de Remoción de Nutrientes

En el ámbito de la gestión de nutrientes en el tratamiento del agua, se emplean diversas técnicas especializadas con el objetivo de asegurar la calidad del recurso hídrico y prevenir problemas ambientales, como la eutrofización. Estas técnicas desempeñan un papel fundamental en la preservación de ecosistemas acuáticos.

Algunos tratamientos pueden ser biológicos; este enfoque se fundamenta en la actividad de microorganismos que transforman los nutrientes, como el nitrógeno y el fósforo, en formas menos solubles o menos accesibles para las plantas acuáticas. Por ejemplo, las lagunas de tratamiento aprovechan procesos biológicos que tienen lugar en cuerpos de agua poco profundos. En estos sistemas las plantas acuáticas y los microorganismos colaboran en la absorción y procesamiento de nutrientes (Pavithra et al., 2019).

Por otro lado, existen tratamientos químicos (Saravanan et al., 2021). Estos tratamientos se valen de reactivos químicos, como sales de hierro o aluminio, para precipitar nutrientes, facilitando su posterior eliminación. La eficacia de esta metodología depende de la selección adecuada de los productos químicos y su dosificación controlada.

Además, se implementan sistemas de filtración, tales como filtros de arena o membranas, que retienen partículas de nutrientes suspendidas en el agua, contribuyendo así a mejorar la claridad y calidad del agua tratada (Ahmad et al., 2020).

Por otro lado, mediante el intercambio iónico y el uso de resinas especializadas, se logra la captura selectiva de iones de nutrientes, sustituyéndolos por otros iones menos problemáticos (Rengaraj et al., 2001).

El tratamiento de membrana, que incluye la ósmosis inversa y la ultrafiltración, se emplea para separar nutrientes y otras sustancias de manera efectiva. Esta técnica desempeña un papel esencial en la purificación de agua potable y en la obtención de agua de alta calidad en diversas aplicaciones industriales (Chadha et al., 2022).

Otra técnica de tratamiento es la adsorción, que se centra en la adhesión de nutrientes a la superficie de materiales adsorbentes, como el carbón activado, zeolitas y arcillas modificadas (Singh et al., 2018). Esta técnica es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas y aguas residuales para la eliminación eficaz de nutrientes, compuestos orgánicos y metales pesados.

2.3.2 Enfoque en la Adsorción como Técnica Principal de Estudio

La adsorción emerge como una técnica fundamental en el contexto del tratamiento de aguas, destacándose por su eficacia y versatilidad al enfrentar los desafíos asociados a la eliminación de contaminantes. En particular, los biocarbones actualmente se erigen como la elección principal como agentes adsorbentes en esta tarea.

Las razones detrás de esta elección son diversas y de gran relevancia. En primer lugar, la adsorción destaca por su capacidad efectiva para eliminar contaminantes, apoyada por las notables propiedades de alta porosidad y extensa área superficial que caracterizan a los biocarbones (Tan et al., 2015). Esta característica permite la adherencia efectiva de una amplia gama de contaminantes, abarcando desde nutrientes hasta compuestos orgánicos y metales pesados, lo que contribuye sustancialmente a la mejora de la calidad del agua (Tan et al., 2015).

La versatilidad de los biocarbones es otro punto clave que respalda su elección. Estos materiales pueden ser modificados y adaptados para adsorber selectivamente contaminantes específicos, lo que los convierte en una herramienta altamente adaptable para abordar problemas de calidad del agua en diversas aplicaciones.

La sostenibilidad desempeña un papel fundamental en la preferencia por los biocarbones. La producción de biocarbones generalmente requiere menos

recursos y es más respetuosa con el medio ambiente en comparación con materiales adsorbentes sintéticos. Esta característica se alinea con las actuales preocupaciones sobre la sostenibilidad y la búsqueda de soluciones respetuosas con el entorno.

Investigaciones indican que la rentabilidad es otro factor relevante por considerar, ya que los biocarbones pueden obtenerse a partir de materiales orgánicos de bajo costo, lo que los convierte en una opción más económica, especialmente en aplicaciones de tratamiento de aguas a gran escala (Inyang et al., 2015).

Por último, el incremento de investigaciones acerca de la adsorción con biocarbones, ha confirmado su eficacia y versatilidad como adsorbentes. Esto refuerza aún más su posición como la técnica preferida para el tratamiento de aguas contaminadas.

2.4 Fundamentos de la Adsorción

La adsorción, un proceso que combina aspectos físicos y químicos, se refiere a la transferencia de masa de una sustancia (llamada adsorbato) desde la fase gaseosa o líquida hacia la superficie o interfase de un material sólido (conocido como adsorbente) (Langmuir, 1918). Como se observa en la Figura 5, la adsorción se desarrolla en cuatro etapas consecutivas: en primer lugar, se da la difusión desde el seno del líquido, seguida por la difusión de película o difusión de masa externa, donde la sustancia se desplaza desde el seno de la solución hacia la superficie adsorbente a través de una capa límite. La tercera fase comprende la difusión de poros o difusión intrapartícula, que involucra el movimiento desde la superficie externa hacia los poros del adsorbente. Finalmente, en la cuarta etapa, tiene lugar la reacción física o química, donde la adsorción entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente se lleva a cabo (Deng et al., 2021). El primer paso, la difusión desde el seno del líquido, suele ignorarse si se agita uniformemente la solución, ya que esto homogeniza la

distribución de ambas sustancias y reduce la resistencia en la transferencia de masa. En contraste, la etapa final, la reacción física/química, ocurre de manera rápida, lo que implica que la cinética de adsorción mayormente depende de la difusión de película y/o de los poros.

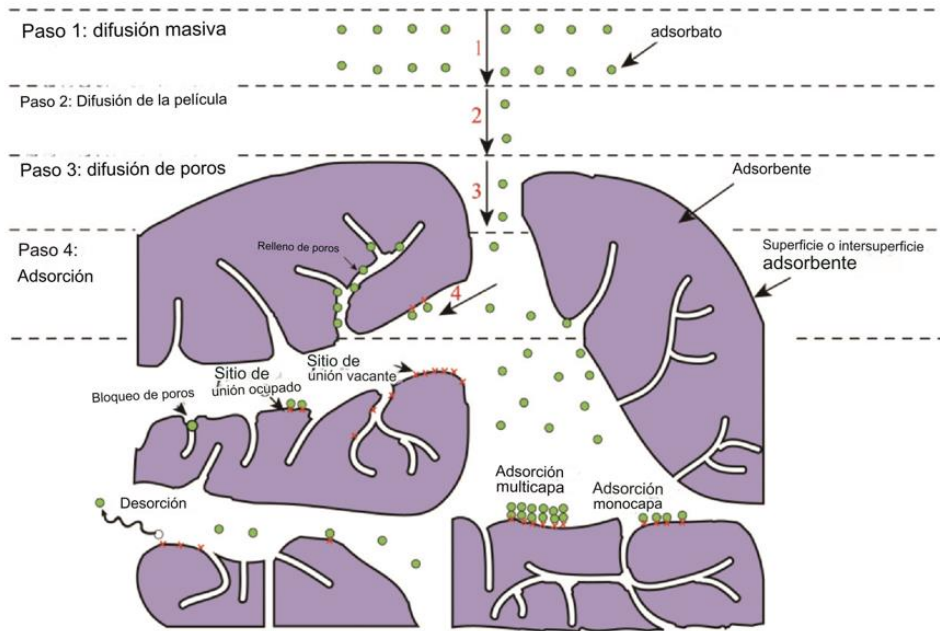


Figura 5: Etapas de la adsorción (Freundlich, H. M. F., 1906)

La velocidad de la difusión de la película se relaciona directamente con la concentración de líquido y el área de superficie exterior del adsorbente (Badruzzaman, 2004). Incrementar la velocidad relativa entre el líquido y las partículas resulta en una capa límite más delgada en la superficie de las partículas, acelerando así la difusión de la película. Por otro lado, la velocidad de difusión en los poros se ve influenciada por el paso de los contaminantes en ellos, dependiendo de la estructura de los poros y la distribución de los adsorbentes en su interior, así como el tamaño y estructura molecular de los adsorbatos (Wang, 2011). Sin embargo, esta velocidad es menos afectada por la concentración de líquido o el área de superficie exterior del adsorbente.

En el ámbito de la estructura de las capas adsorbidas, es posible que las moléculas de adsorbato se depositen en la superficie del adsorbente formando una o múltiples capas. La adsorción en monocapa involucra solo una capa molecular de adsorbato en la superficie del adsorbente y es típicamente química (Asfaram, 2015).

Por otro lado, en la adsorción multicapa, se acumulan varias capas moleculares de adsorbato en la superficie adsorbente (Wang y Guo, 2020c). La adsorción física puede ser multicapa, y pueden superponerse múltiples capas de adsorción física sobre la monocapa adsorbida químicamente. Desde una perspectiva cinética, las moléculas o iones de adsorbato constantemente se adhieren y se desprenden en la interfase del adsorbente, y el equilibrio de adsorción se alcanza cuando las tasas de adsorción y desorción se igualan estadísticamente.

2.4.1 Factores Externos que Inciden en el Rendimiento de Adsorción

La eficacia de cualquier proceso de adsorción se ve influenciada por una serie de factores externos que afectan directamente al rendimiento del adsorbente. Estos factores son de suma importancia en la recuperación de fosfato mediante la adsorción con biocarbón de nogal modificado.

2.4.1.1 Concentración de Adsorbato y Dosificación de Adsorbente

En el campo de la adsorción, dos factores esenciales que tienen un impacto significativo en la dinámica del proceso son la concentración inicial de la sustancia a ser atrapada (llamada adsorbato) y la cantidad de material que empleamos (el adsorbente). Estos dos elementos desempeñan un papel elemental en el funcionamiento general y en los resultados que obtenemos (Rao et al., 2008).

La concentración inicial del adsorbato en la solución no solo influye directamente en la cantidad que se puede adsorber, sino que también regula el nivel de

saturación de los sitios de adsorción en el material adsorbente. De manera similar, la dosificación del adsorbente desempeña un papel fundamental al determinar cuántos sitios de adsorción están disponibles y la velocidad a la que se desarrolla todo el proceso (Rao et al., 2008).

En el caso de concentraciones iniciales más elevadas de adsorbato en la solución, existe una mayor probabilidad de que los sitios de adsorción se saturen rápidamente, lo que podría llevar a una disminución en la capacidad de adsorción. Por otro lado, si utilizamos una cantidad insuficiente de adsorbente, podría haber una competencia limitada entre los sitios de adsorción y el adsorbato restante en la solución, lo que a su vez reduciría la eficiencia general de eliminación (Rao et al., 2008).

2.4.1.2 pH de la Solución Inicial

La modificación del pH en la solución inicial no solamente influye en la protonación de los grupos funcionales de los adsorbentes, sino que también ejerce un impacto en la ionización y especiación de los contaminantes presentes en la solución acuosa. Esta variación en el pH desencadena una serie de cambios que a su vez afectan la manera en que los adsorbentes y los contaminantes interactúan.

Cuando el pH es elevado, puede ocurrir una desprotonación en los adsorbentes, mientras que, si el pH es bajo, el adsorbato puede experimentar una protonación. Ambas situaciones conducen a un incremento en la repulsión electrostática entre el adsorbente y el adsorbato. Esta dinámica es similar en el caso de los contaminantes catiónicos: un pH alto puede intensificar la adsorción (Tanhaei et al., 2015).

2.4.1.3 Temperatura

La temperatura es un factor crítico que ejerce una influencia significativa tanto en la velocidad de eliminación de los contaminantes como en la cantidad de contaminantes capturados. Esto se debe a su impacto en la energía de activación necesaria para que ocurra el proceso de adsorción. Cuando un aumento en la temperatura mejora la eficacia del proceso de captura, esto indica una naturaleza endotérmica, lo que significa que el sistema está absorbiendo calor. Por otro lado, cuando la liberación de calor es predominante, el proceso es exotérmico, lo que implica una liberación de energía en el proceso (Boparai et al., 2011).

Para los procesos caracterizados por su requerimiento de aporte térmico, es posible observar un incremento paralelo tanto en la cantidad de material capturado como en la velocidad con que dicho fenómeno se consume, a medida que la temperatura aumenta. Esta observación es fundamentada por el refuerzo de las fuerzas intermoleculares responsables de la captura, las cuales se intensifican con el aumento de la temperatura. Cabe destacar, adicionalmente, que un aumento en la temperatura acarrea una mayor agitación termal de los contaminantes, ampliando así la contribución de la movilidad a la captura.

2.4.1.4 Tiempo de Contacto

La evaluación de la efectividad del proceso de adsorción también depende del tiempo de contacto. Cuando el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es breve, se traduce en la posibilidad de procesar mayores volúmenes o lotes de tratamiento en un período dado. Esto conlleva una mejora en la eficiencia de eliminación de impurezas y una reducción en los costos asociados al sistema de tratamiento de agua.

Por lo general, al comienzo del proceso de contacto, la capacidad de adsorción aumenta rápidamente debido a la presencia de numerosos sitios de adsorción disponibles en la superficie del material adsorbente. A medida que el tiempo de

contacto se prolonga, la cantidad de sitios de adsorción disponibles disminuye, lo que conlleva una mayor resistencia en las interacciones entre el adsorbato y estos sitios. Este fenómeno provoca una desaceleración gradual en el aumento de la capacidad de adsorción, hasta que finalmente se alcanza un punto de equilibrio en el proceso de adsorción (Wang et al., 2010).

2.4.2 Modelos de Adsorción

La comprensión de los fenómenos que gobiernan la interacción entre los adsorbentes y los adsorbatos es de gran importancia en la optimización de los procesos de adsorción. Los modelos de adsorción desempeñan un papel crucial al proporcionar un marco teórico sólido para analizar y predecir el comportamiento de los sistemas de adsorción. En esta sección, se exploran dos aspectos fundamentales: las isothermas de adsorción, incluyendo los modelos clásicos de Langmuir y Freundlich (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906), y la cinética de adsorción, que abarca los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Ho, 2006; Lagergren, 1898). Cada uno de estos modelos ofrece una visión única de cómo se lleva a cabo la adsorción en nuestro sistema y proporciona herramientas valiosas para el diseño y la optimización de procesos de recuperación de fosfato utilizando biocarbón de nogal modificado.

2.4.2.1 Isotherma de Adsorción y Modelos de Langmuir y Freundlich

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma. Las isothermas de adsorción indican cómo las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Okeola y Odebunmi, 2010).

2.4.2.1.1 Isotherma Langmuir

El modelo de adsorción de Langmuir, desarrollado por Irving Langmuir en 1918 (Langmuir, 1918), se establece como uno de los modelos fundamentales en el campo de la química de superficies y la ciencia de la adsorción.

Este modelo es utilizado cuando se estudia la adsorción de gases o solutos sobre una superficie sólida. Opera bajo el supuesto de un proceso de adsorción monocapa, lo que indica que las moléculas de adsorbato se adsorben en una sola capa sobre la superficie (Saadi et al., 2015). Esta suposición es adecuada para muchos escenarios de adsorción, particularmente cuando la superficie es relativamente uniforme y las interacciones entre las moléculas de adsorbato no influyen significativamente en el proceso de adsorción.

La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir viene dada por (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{k_l q_m C_e}{1 + k C_e} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de adsorbato absorbido por unidad de masa de adsorbente,
- q_m indica la capacidad máxima de adsorción,
- k denota la constante de Langmuir (relacionada con la energía de enlace de adsorción),
- C_e representa la concentración de equilibrio.

Una de las ideas principales del modelo de Langmuir es el concepto de punto de saturación. A medida que aumenta la concentración del adsorbato en la solución, la capacidad de adsorción de la superficie se acerca a un valor máximo (m). Esto implica que existe un límite en la cantidad de adsorbato que se puede adsorber en la superficie y, una vez que se alcanza este límite, mayores aumentos en la concentración no dan como resultado una adsorción adicional.

2.4.2.1.2 Isoterma Freundlich

El modelo de adsorción de Freundlich, formulado por Herbert Freundlich en 1906 (Freundlich, 1906). A diferencia del modelo de Langmuir, que supone un proceso de adsorción monocapa, el modelo de Freundlich considera la posibilidad de adsorción multicapa (Wang y Guo, 2020). Sugiere que las moléculas de adsorbato pueden formar múltiples capas en la superficie del adsorbente. Esto hace que el modelo de Freundlich sea más versátil y aplicable a una gama más amplia de escenarios de adsorción, especialmente aquellos que involucran superficies heterogéneas con diferentes energías de adsorción.

La ecuación (2) describe la isoterma de adsorción de Freundlich:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de adsorbato absorbido por unidad de masa de adsorbente,
- k_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción,
- C_e representa la concentración de equilibrio,
- $1/n$ es el factor de heterogeneidad.

El modelo de Freundlich es particularmente valioso cuando se estudia la adsorción en superficies donde las interacciones del adsorbato no son uniformes y la capacidad de adsorción varía con la concentración.

Una de las características principales del modelo de Freundlich es su capacidad para describir el comportamiento de adsorción en un amplio rango de concentraciones. A bajas concentraciones, la ecuación de Freundlich sugiere que la adsorción es favorable y la capacidad de adsorción aumenta a medida que

aumenta la concentración. Sin embargo, a medida que la concentración continúa aumentando, la velocidad de adsorción se ralentiza, lo que refleja una disminución de la eficiencia de adsorción.

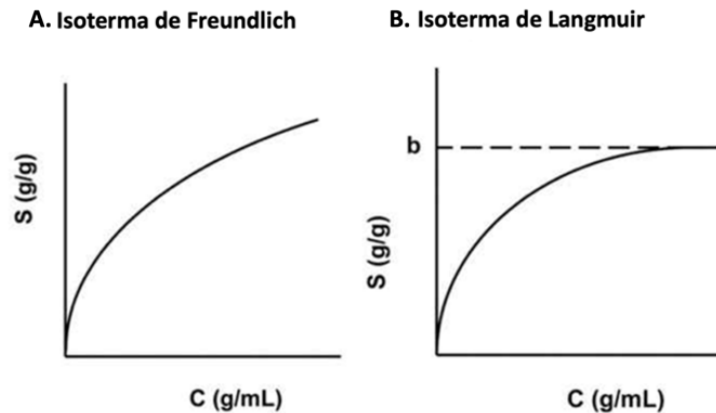


Figura 6: Comportamiento de isothermas Langmuir y Freundlich (M. Li, 2016)

En la Figura 6A se observa que la isoterma de Freundlich muestra una curva no lineal que refleja un aumento gradual de la adsorción a medida que aumenta la concentración del soluto en la fase líquida. La forma de la curva depende de los parámetros de Freundlich, mientras que la isoterma de Langmuir se representa como una curva que se estabiliza en un valor máximo de adsorción (S_{max}) cuando todos los sitios de adsorción están ocupados.

2.4.2.1.3 Otros Modelos

En adición a los modelos de Langmuir y Freundlich, el modelo de Temkin (Temkin y Pyzhev, 1940), parte de la premisa de que la adsorción es un proceso que involucra múltiples capas. Una característica destacada de este modelo es su enfoque en evitar valores extremadamente altos o bajos de la concentración del adsorbato en la fase líquida, lo que lo hace particularmente útil en situaciones específicas.

Para fortalecer este enfoque, Yang (1993) realizó avances significativos al derivar una expresión basada en la mecánica estadística para la isoterma de Temkin. Este análisis confirmó una tendencia interesante: la variación en la energía de adsorción se comporta de manera lineal y disminuye a medida que la cobertura en la superficie del adsorbente aumenta.

La ecuación (3) describe la isoterma de adsorción de Temkin:

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln(AC_e) \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de adsorbato absorbido por unidad de masa de adsorbente,
- T representa la temperatura absoluta,
- R es la constante de los gases ideales,
- C_e representa la concentración de equilibrio,
- A es una constante
- b es una constante.

Por último, el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) fue originalmente propuesto como una isoterma empírica para describir la adsorción de vapores en sólido (Dubinin and Radushkevich, 1947). Este modelo se basa en la teoría de Polanyi y asume que la distribución de los poros en el adsorbente sigue una distribución de energía gaussiana (Polanyi, 1932; Gil and Grange, 1996; Da browski, 2001).

La ecuación (4) describe la isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich.

$$q_e = q_{mD} - R e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de adsorbato absorbido por unidad de masa de adsorbente,
- q_{mD} es la cantidad máxima adsorbida,
- R es la constante de los gases ideales,
- K_{DR} es la constante del modelo
- ε es el potencial de adsorción basado en la teoría del potencial de Polanyi

2.4.2.2 Cinética de Adsorción y Modelos de Pseudo-primer Orden y Pseudo-segundo Orden

En la investigación de procesos de adsorción en diversas aplicaciones, la cinética de adsorción se erige como un componente de suma relevancia. Este concepto se enfoca en analizar la velocidad con la que se produce la adsorción de solutos en superficies sólidas, siendo de gran importancia para comprender la dinámica de estos procesos.

2.4.2.2.1 Modelo de Pseudo-primer Orden

Dentro de sistemas de adsorción caracterizados por su heterogeneidad, donde la capacidad de adsorción del adsorbente varía notablemente en su superficie, se utiliza el modelo de Pseudo-primer orden (Saadi et al., 2015b). Este modelo permite describir cómo la velocidad de adsorción se relaciona directamente con la diferencia entre la capacidad máxima de adsorción y la cantidad de adsorbato adsorbido en un momento específico. Su ecuación diferencial se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

- q_t representa la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t ,

- q_e es la capacidad máxima de adsorción en equilibrio,
- k_1 es la constante de velocidad del modelo de Pseudo-primer orden.

Este modelo resulta especialmente pertinente en aplicaciones como la remoción de contaminantes en adsorbentes sólidos porosos, donde las diferencias en la capacidad de adsorción en diferentes zonas del adsorbente son notables, a menudo debido a variaciones en la estructura porosa o la composición química. Su eficacia se destaca en sistemas con comportamientos de adsorción no uniformes.

2.4.2.2 Modelo de Pseudo-segundo Orden

El modelo de Pseudo-segundo orden encuentra su aplicación en sistemas de adsorción homogéneos o en situaciones en las que se asume que la velocidad de adsorción está directamente vinculada a la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente en un instante dado (q_t) (Ho et al., 2006). La ecuación diferencial característica de este modelo se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde:

- q_t representa la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t ,
- q_e es la capacidad máxima de adsorción en equilibrio,
- k_2 es la constante de velocidad del modelo de Pseudo-segundo orden.

Este modelo encuentra su utilidad en sistemas donde se considera que la capacidad de adsorción en la superficie del adsorbente es relativamente uniforme, y las variaciones en la capacidad de adsorción se consideran insignificantes. Es comúnmente aplicado en sistemas líquido-sólido,

especialmente cuando la superficie del adsorbente se asume químicamente homogénea.

En la Figura 7 se destacan las principales diferencias entre los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, los cuales se aplican en las distintas etapas del proceso de adsorción.

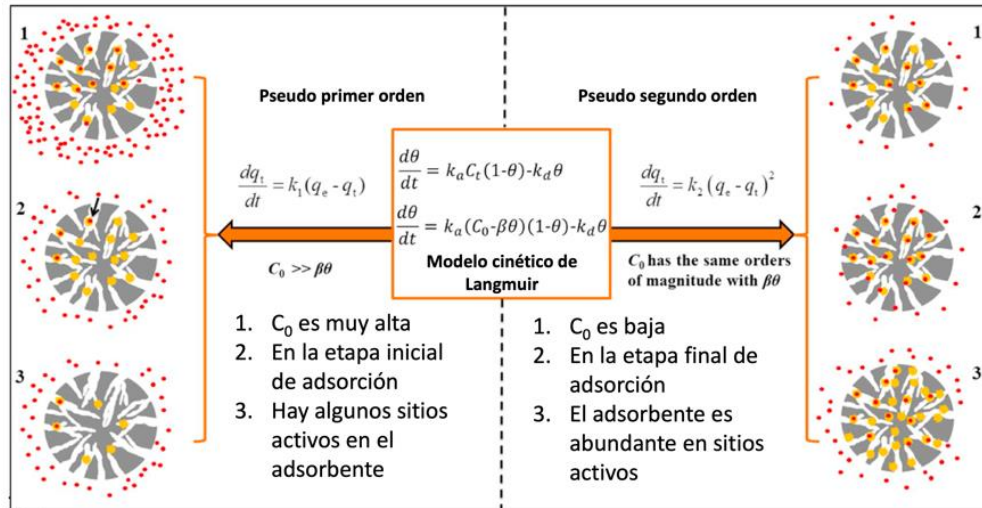


Figura 7: Diferencias entre modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Wang & Guo, 2020a)

2.4.2.2.3 Otros Modelos

En adición a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo, es importante considerar otros modelos que aportan una comprensión adicional a la cinética de adsorción en diversos contextos como lo son el de Elovich y el de difusión intrapartícula.

El modelo de Elovich despliega su utilidad en situaciones donde la velocidad de adsorción experimenta variaciones temporales debido a la complejidad de la superficie adsorbente. Este modelo nos permite entender cómo la velocidad de adsorción se relaciona de manera no lineal con la cantidad de adsorbato capturado en un momento específico (Aharoni y Tompkins, 1970).

Su ecuación diferencial se expresa como:

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\beta t + 1) \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:

- q_t representa la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t ,
- α es la constante relacionada con la velocidad de adsorción,
- β es la constante que refleja la contribución de la difusión intrapartícula al proceso de adsorción.

En contraste, el modelo de difusión intrapartícula se emplea cuando suponemos que la velocidad de adsorción se encuentra influenciada por el proceso de difusión del adsorbato en el interior de las partículas adsorbentes (Boyd et al., 1947). Este enfoque toma relevancia en sistemas donde la velocidad de adsorción se encuentra limitada por la velocidad de difusión del adsorbato dentro de las partículas.

Su ecuación diferencial se expresa como:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde:

- q_t representa la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t ,
- k_i es una constante relacionada con la velocidad de difusión intrapartícula,
- t es el tiempo,
- C es una constante de ajuste.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Origen del biocarbón

El nogal utilizado se obtuvo de la poda de nogales en campos ubicados en la costa de Hermosillo, Sonora. Esta materia prima se remitió al Instituto de Energías Renovables de la UNAM para someterse primeramente a una reducción de tamaño y después se sometió al proceso de pirólisis, el cual se realizó a una temperatura de 700°C en un reactor solar asistido con resistencias eléctricas. Finalmente, el producto resultante, conocido como biocarbón, se devolvió para su utilización.

3.2 Modificación y Caracterización del Biocarbón

3.2.1 Modificación

En el marco de esta investigación, se trabajaron tres tipos de materiales: el biocarbón sin modificar (SM), que es el producto obtenido directamente a través del proceso de pirólisis; el biocarbón modificado mediante el proceso de impregnación y carbonización con magnesio (M1); y el biocarbón modificado mediante la impregnación y carbonización con magnesio y carbonato (M2). El material SM se mantuvo sin ninguna alteración, con el fin de facilitar la comparación entre los diferentes métodos utilizados.

3.2.1.1 Método de modificación por impregnación – carbonización del biocarbón con magnesio

Para la modificación por impregnación – carbonización con magnesio, primero se estableció la cantidad biocarbón a utilizar en los experimentos, por ello se utilizaron 10 g de biocarbón. Se preparó una solución de $MgCl_2$ 1M y se puso en contacto con el biocarbón en una proporción 1:3 (m/v), 10 g biocarbón : 82.35 mL solución. La mezcla se agitó durante 24 horas. Posteriormente, se evaporó la solución a 105°C por 24 horas y se calcinó el biocarbón a 600°C durante 2 horas en un horno mufla, observando y registrando la rampa de calentamiento.

Finalmente, el biocarbón calcinado se enfrió durante una noche antes de continuar con las etapas siguientes del experimento.

3.2.1.2 Método de modificación por impregnación – carbonización del biocarbón con magnesio y carbonato

Para la modificación por impregnación – carbonización con magnesio y calcio, primero se estableció la cantidad biocarbón a utilizar en los experimentos, por ello se modificaron 10 g de biocarbón. A continuación, se preparó una solución de MgCl_2 1M y se puso en contacto con el biocarbón en una proporción 1:3 (m/v), 10 g biocarbón: 82.35 mL de solución. La mezcla resultante se agitó durante 5 horas y se secó a 80°C el mismo día. Luego, se agregó una solución de Na_2CO_3 1.4M al biocarbón, 10 g biocarbón: 82.35 mL de solución y se agitó durante 2 horas. Posteriormente, se lavó el biocarbón hasta alcanzar un valor de pH constante, realizando este proceso al menos 6 veces, y se centrifugó a 1500 RPM. Finalmente, se llevó a cabo la calcinación del biocarbón a 500°C durante 2 horas en un horno mufla, observando y registrando la rampa de calentamiento. Posteriormente, se permitió que el biocarbón calcinado se enfríe durante toda una noche antes de continuar con las siguientes etapas del experimento.

3.2.2 Caracterización

3.2.2.1 Densidad Aparente

La densidad aparente es una medida que describe la cantidad de masa de un material en relación con el volumen total que ocupa. Este volumen total incluye tanto la masa del material en sí como los espacios de aire que pueden encontrarse dentro y fuera de él (Buckman, Harry O., 1960). Para la determinación de los materiales SM, M1 y M2, se empleó una báscula y una probeta de X mL previamente pesada. Primero, se agregó a la probeta una muestra del material hasta alcanzar los 5 mL de volumen, luego se procedió a pesarlo para determinar la masa del material contenido en el volumen definido.

3.2.2.2 pH y Conductividad Eléctrica

Para determinar el pH de los materiales SM, M1 y M2, se preparó una suspensión utilizando una relación 1:5 en volumen de biocarbón y agua desionizada (1.46 g biocarbón: 20 mL agua desionizada) (Komkiene y Baltreinaite, 2016). Estas suspensiones se sometieron a una agitación constante en una placa magnética a 150 rpm durante 1 hora. Posteriormente, las muestras se dejaron reposar durante una hora para permitir que el material sólido se sedimentara. El sobrenadante resultante de la mezcla se extrajo y se filtró utilizando membranas Millipore Swinnex de 0.45 μm con un diámetro de 25 mm.

El pH se determinó para cada una de las muestras empleando Medidor multiparamétrico de CE/TDS/salinidad Edge de Hanna. La conductividad eléctrica se midió en un Medidor multirango de EC con ATC. Esta medición permitió evaluar la capacidad de las soluciones para conducir la eléctrica y proporcionó información sobre la concentración de iones en las suspensiones

3.2.2.3 Punto de Carga Cero (PZC)

El punto de carga cero de un material es aquel donde la suma de la carga interna y externa es igual a cero, lo que se traduce como el número de sitios positivos y negativos en la superficie del material es igual. La determinación de los valores de pH - punto de carga cero (PZC) se realizó siguiendo el método del "Drift Method" (Tran et al., 2017; Mohan et al., 2014). Para llevar a cabo este procedimiento, se prepararon soluciones acuosas 25 mL de de NaCl 0.01M cada una, a las cuales se les ajustó el pH en un rango que abarcó desde 2 hasta 13. Los ajustes de pH se llevaron a cabo mediante el uso de soluciones de NaOH 0.1N y HCl 0.1N.

El procedimiento experimental comenzó colocando 0.1 gramos de biocarbón y 25 mL de la solución de NaCl 0.01 M previamente ajustada a un valor específico de pH. Posteriormente, los tubos se sellaron herméticamente y se sometieron a

agitación constante durante un período de 24 horas, manteniendo una velocidad de agitación de 120 rpm. Tras el proceso de agitación, se dejaron las muestras reposar para que el sólido sedimentara, y se extrajo el sobrenadante que posteriormente se filtró utilizando membranas Millipore Swinnex de 0.45 μm con un diámetro de 25 mm.

Los valores de pH de las soluciones antes de entrar en contacto con las muestras de biocarbón se registraron como pH_i . Por otro lado, el pH de las soluciones filtradas se registró como pH_f . Los valores obtenidos de pH_i y pH_f se representaron en un gráfico pH_i contra pH_f , y el punto de carga cero se identificó como la intersección de la curva con la línea de 45° en el gráfico

3.2.2.4 Punto Isoeléctrico (pI)

El punto isoeléctrico (pI), un parámetro crítico que indica el pH en el cual la carga neta de la superficie de un material se equilibra a cero, fue determinado mediante la valoración de aminoácidos (Henriksson, 1995). En primer lugar, se ajustó el pH del agua desionizada en un intervalo de 2 a 13 utilizando soluciones de NaOH 0.1 N y HCl 0.1 N. Luego, se prepararon suspensiones de biocarbón en tubos, con 0.1 gramos de biocarbón y 25 mL de las soluciones de agua desionizada ajustadas a diferentes valores de pH. Estas suspensiones se agitaron continuamente durante 2 horas a una velocidad de 150 rpm. Después de la agitación, se permitió que los tubos reposaran durante 1 hora para que los sólidos suspendidos se asentaran. La medición del Potencial Redox (ORP) de las soluciones se realizó utilizando un electrodo de potencial Hanna Instruments siguiendo las instrucciones del manual correspondiente. Los valores de pH y ORP obtenidos se representaron gráficamente, y el punto isoeléctrico (pI) se identificó como el punto en el cual la curva cruza la línea de ORP igual a cero.

3.2.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el propósito de llevar a cabo un análisis de las muestras SM, M1 y M2, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la marca Hitachi TM3030plus, el cual estaba equipado con el sistema de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) Quantax Bruker. Este proceso implicó varias etapas, que incluyeron la preparación de las muestras, su posterior carga en el SEM, la obtención de imágenes de alta resolución, y finalmente, la adquisición de espectros EDS con el fin de determinar la composición elemental de dichas muestras.

3.3 Técnicas de análisis

3.3.1 Determinación de fosfato

(Murphy et al., 1962) Para la determinación del fosfato se prepararon los reactivos de ácido sulfúrico concentrado 5N; solución 0.01272 N de tartrato de antimonio y potasio disolviendo $K(SbO)CH_4O_6 \cdot 3H_2O$ en agua destilada. Asimismo, se preparó una solución de molibdato de amonio 0.25 N disolviendo $(NH_4) Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en agua destilada, y finalmente, se preparó una solución de ácido ascórbico 0.1 M disolviendo ácido ascórbico en agua destilada. Estos reactivos se mezclaron en las cantidades de 10 mL, 1 mL, 3 mL y 6 mL, en el orden mencionado anteriormente para obtener el reactivo combinado.

El ion ortofosfato reacciona en condiciones ácidas con molibdato de amonio y tartrato de antimonio y potasio, lo que da lugar a la formación de un complejo químico (Diamond, D., 1995). Este complejo se reduce utilizando ácido ascórbico, dando como resultado la creación de un complejo azul que absorbe luz a una longitud de onda de 880 nm.

Para el tratamiento de la muestra, se tomó el volumen apropiado de acuerdo con el factor de dilución aplicable. Luego, se agregaron 0.8 mL del reactivo combinado al tubo de muestra y se aseguró una mezcla completa. Después de un período de espera de entre 10 minutos y un máximo de 30 minutos, se midió

la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 880 nm, utilizando un blanco como referencia (Ewards et al., 1965).

3.4 Ensayos de Adsorción

3.4.1 Experimentos de Isotherma

Para las pruebas de isothermas de adsorción, se empleó una dosis de 4 g biocarbón/L (SM, M1 y M2, respetivamente), el volumen de las isothermas se estableció en 10 mL. Las soluciones de fosfato fueron realizadas con KH_2PO_4 y agua desionizada, se emplearon diferentes concentraciones iniciales (3, 20, 50, 200, 400 1200, 3000, 5000, 6000, 20000 mg/L) a pH 7 (Cai y Ye, 2022). La temperatura se estableció en 30 ± 1 °C , controlando pH, permitiendo variaciones de ± 0.5 hasta alcanzar el equilibrio. Después se filtraron las suspensiones a través de filtros de membrana Millipore de 0.45 μm y se midieron las concentraciones finales de fosfato mediante el método descrito anteriormente. Los experimentos fueron realizados por triplicado. La capacidad de adsorción del biocarbón se calculó utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Elovich.

3.4.2 Experimentos de Cinética

Para las pruebas de cinética de adsorción, se mantuvo la dosis de 4 g biocarbón/L para todos los materiales (SM, M1 y M2), el volumen de las isothermas se estableció en 200 mL a una concentración inicial de 200 mg/L y pH 7. La suspensión se mantuvo en agitación y se tomaron muestras periódicamente, se filtraron inmediatamente a través de un filtro de membrana Millipore de 0.45 μm antes de medir las concentraciones de fosfato.

Se utilizaron los modelos de Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden para determinar la cinética de adsorción.

3.5 Ensayos de Desorción

3.5.1 Método de Fosfato biodisponible

Con el fin de evaluar la viabilidad de utilizar el fosfato adsorbido por los biocarbones como fertilizantes, se realizaron una serie de experimentos de lixiviación después de completar las pruebas de adsorción. En estos experimentos de lixiviación, los biocarbones que ya habían alcanzado el equilibrio de adsorción se pusieron en contacto con diferentes líquidos extractantes, que incluyeron agua desionizada (DI), solución de ácido clorhídrico (HCl) con una concentración de 0.05 mol/L y bicarbonato de sodio (NaHCO₃) con una concentración de 0.5 mol/L (Deng et al., 2021).

El proceso consistió en tomar 0.05 g del material después de la adsorción de fosfato y colocarlo con 100 mL del líquido lixivante correspondiente. Posteriormente, se agitó el matraz cónico a una velocidad constante de 120 revoluciones por minuto manteniendo la temperatura constante a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, durante un período de 24 horas.

Tras completar el proceso de lixiviación, se tomaron muestras del líquido sobrenadante y se realizaron análisis químicos para determinar la concentración de fósforo liberado en el medio.

3.5.2 Método de Bray 2

Este método se utiliza para determinar la cantidad de fósforo ortofosfato inorgánico (PO₄-P) que está disponible para las plantas en suelos con un rango de pH que va desde ácido a básico. Para lograrlo, se emplea una solución ácida diluida de ácido clorhídrico que contiene fluoruro de amonio, 0.03 M NH₄F y HCl 0.1 M, donde se utilizaron 15 mL de esta por muestra. Para ello, los materiales después de la adsorción se pusieron en contacto con la solución extractante en una proporción 1:100 m/v durante 15 minutos.

Se ha comprobado que este método se correlaciona de manera efectiva con la capacidad de los suelos neutros a ácidos para proporcionar fósforo que las plantas pueden utilizar. La cantidad de luz absorbida por el complejo azul es directamente proporcional a la concentración de ortofosfato presente en la muestra analizada (Olsen, 1982).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del Biocarbón

4.1.1 Densidad Aparente

Tras realizar las modificaciones en los materiales, se procedió a caracterizar los tres biocarbones, iniciando con su densidad aparente. Cada uno de ellos exhibe propiedades que podrían influir en su capacidad como adsorbentes de fosfato en aguas, siendo la densidad aparente uno de los parámetros a evaluar.

La densidad aparente de los biocarbones SM, M1 y M2 se determinó mediante un procedimiento estandarizado. Utilizando equipos y técnicas adecuadas, se presenta en la Tabla 2 los siguientes valores de densidad aparente (en g/mL):

Tabla 2: Densidad aparente de biocarbones

Material	Densidad Aparente
	g/mL
SM	0.350 ± 0.01
M1	0.373 ± 0.01
M2	0.369 ± 0.01

Los biocarbones SM, M1 y M2 presentan diferencias en sus densidades aparentes. El biocarbón M1, modificado con $MgCl_2$, tiene la densidad aparente más alta, mientras que el biocarbón M2, modificado con Na_2CO_3 y sometido a un proceso de lavado repetido, muestra una densidad aparente ligeramente menor que el M1. En contraste, el biocarbón SM, no modificado, tiene la densidad aparente más baja de entre los tres materiales.

La variación en las densidades aparentes entre M1 y M2 podría deberse como la interacción entre los compuestos utilizados ($MgCl_2$ en M1 y Na_2CO_3 en M2), el proceso de modificación y lavado, así como otros cambios en la estructura y composición de los biocarbones.

4.1.2 pH y Conductividad Eléctrica (σ)

A continuación, la Tabla 3 presenta tanto los valores de pH como los valores de conductividad eléctrica registrados para las soluciones resultantes de la interacción de los biocarbones SM, M1 y M2 con el agua:

Tabla 3: pH y conductividad eléctrica de soluciones resultantes de la interacción con biocarbones

Material	pH	Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
SM	10.5 ± 0.01	0.98
M1	9.3 ± 0.01	0.39
M2	10.2 ± 0.01	1.21

Los datos proporcionados sobre los biocarbones SM, M1 y M2 revelan información interesante tanto sobre el pH como la conductividad eléctrica. En lo que respecta al pH, se observa que todos los biocarbones son alcalinos, con variaciones de una unidad en los valores.

Además, en cuanto a la conductividad eléctrica, se encuentra que M2 es el biocarbón más conductor, seguido por SM. M1, en contraste, exhibe la conductividad eléctrica más baja de los tres. Es importante destacar que estas diferencias en el pH y la conductividad eléctrica también pueden estar relacionadas con las sustancias empleadas en las modificaciones químicas (MgCl_2 para M1 y Na_2CO_3 para M2), ya que estos materiales introducen iones que interactúan con el biocarbón y afectan sus propiedades químicas y eléctricas.

4.1.3 Punto de Carga Cero (PZC)

A continuación, la Tabla 4 muestra los valores de pH - punto de carga cero iniciales (pHi) y los pH finales (pHf) para los biocarbones SM, M1 y M2. Estos datos reflejan cómo cambian las propiedades superficiales de estos materiales en respuesta a variaciones en el pH.

Tabla 4: Valores de pH - punto de carga cero (PZC) de biocarbones a diferentes pH

pH _i	pH _f - SM	pH _f - M1	pH _f - M2
2	6.5	9.1	10.2
3	7.9	9.3	10.3
4	9.4	9.3	10.3
6	9.7	9.3	10.4
8	9.8	9.4	10.3
10	9.7	9.6	10.3
12	11.8	11.9	11.0
13	12.6	12.8	12.8

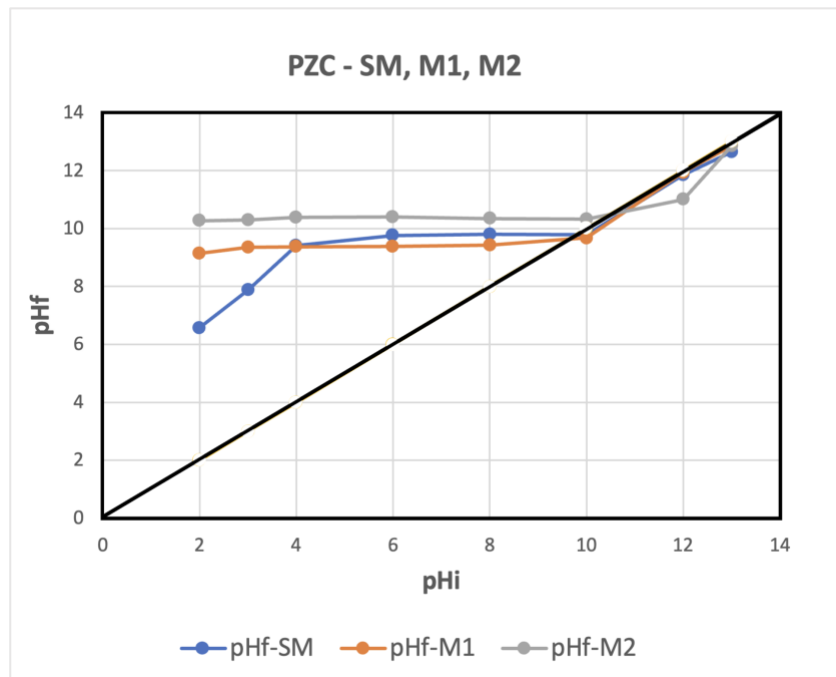


Figura 8: Valores de punto de carga cero de biocarbones por el método Drift.

Los datos obtenidos durante el desarrollo del método analítico muestran la variación de los valores de pH final (pHf) en función del punto inicial (pHi) para los tres tipos de biocarbón: SM, M1 y M2. A medida que el pHi aumenta desde 2 hasta 13, se observa en la Figura 8 un incremento gradual en los valores de pHf en los tres biocarbones, lo que indica que sus superficies se cargan negativamente a medida que el pHi se eleva. Esto es importante porque el pH puede influir en la capacidad de los biocarbones para interactuar con iones o moléculas cargadas. Además, se aprecia que M1 y M2 tienden a tener pHf más altos que SM en cada punto de pHi, lo que sugiere que las modificaciones químicas en M1 y M2 influyen en la carga de sus superficies en comparación con el biocarbón no modificado SM. Esto es relevante porque indica que las modificaciones químicas pueden afectar la interacción de estos biocarbones con iones como el fosfato. A partir de un pHi de 6, los valores de pHf tienden a estabilizarse, sugiere que, después de cierto punto, las propiedades superficiales de los biocarbones se vuelven menos sensibles a cambios en el pHi, lo que podría influir en su capacidad para adsorber sustancias como el fosfato en diferentes condiciones de acidez o alcalinidad. El valor de punto de carga cero se observó para los tres materiales alrededor de $\text{pH}=10$. Esto es relevante porque indica que, por debajo del pH del punto de carga cero, la interacción de estos biocarbones (cargados positivamente) con sustancias de carga negativa como el fosfato es favorable.

4.1.4 Punto Isoeléctrico (pI)

A continuación, la Tabla 5 presenta los resultados del punto isoeléctrico (pI) junto con los valores de pH finales (pHf) correspondientes a los biocarbones SM, M1 y M2. Estos datos nos ofrecen una visión profunda de cómo las propiedades superficiales de estos materiales se transforman en función de las fluctuaciones en el pH. Similar al punto de carga cero, el pI es crucial para comprender cómo estas superficies interaccionan con su entorno químico y cómo se comportan en

condiciones específicas de acidez o alcalinidad. Este se puede observar en la Figura 9.

Tabla 5: Valores de punto isoeléctrico de biocarbones a diferentes pH

pH	pl – SM	pl – M1	pl – M2
	mV	mV	mV
2	281.90	119.80	136.05
3	253.50	137.90	148.90
4	199.20	145.10	160.75
6	200.05	120.70	158.55
8	167.35	128.95	159.90
10	109.10	115.25	160.95
12	-7.25	79.15	97.75
13	-35.55	51.70	-66.00

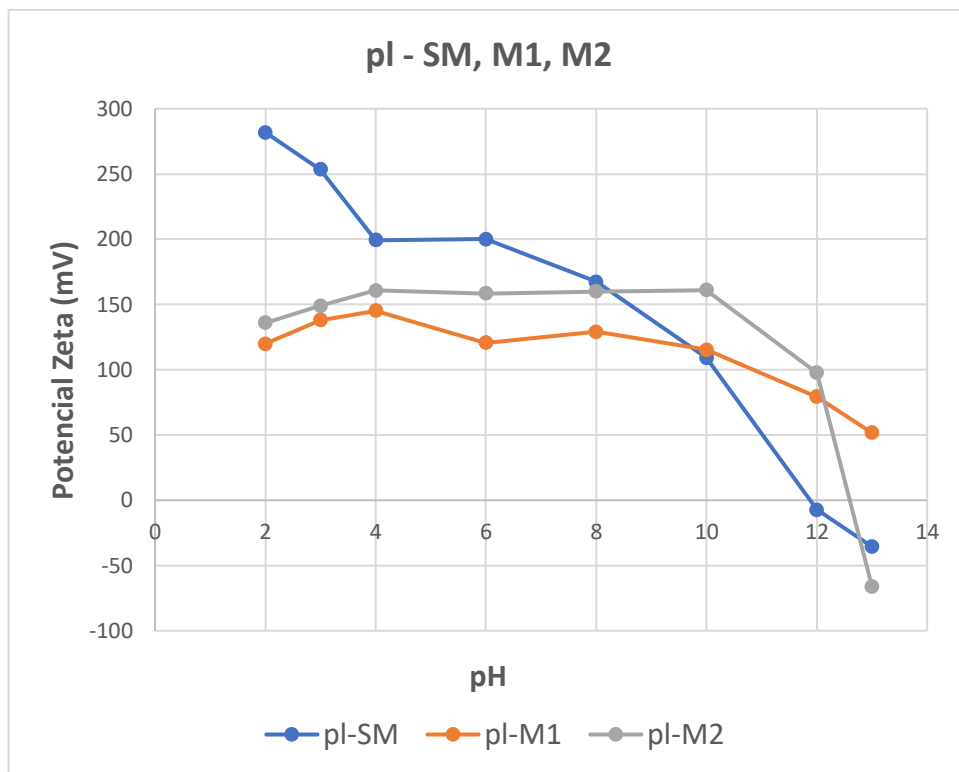


Figura 9: Valores de punto isoeléctrico de biocarbones a diferentes pH

El punto isoeléctrico (pI), definido como el pH en el cual las cargas superficiales externas del material se neutralizan (Menéndez et al., 1995), es un indicador crucial de las propiedades superficiales. En el caso del biocarbón sin modificar (SM), este punto se encuentra a un pH de 12. Esto señala que en condiciones extremadamente ácidas, la superficie del biocarbón SM presenta una carga superficial externa notablemente positiva. A medida que el pH aumenta, esta carga superficial externa disminuye gradualmente hasta volverse negativa a pH por encima de 12, indicando una carga negativa en condiciones alcalinas.

Por otro lado, el biocarbón modificado mediante los métodos 1 (M1) y 2 (M2) muestra valores de pI a pH 13 y 14, respectivamente. Estos valores sugieren que la modificación con magnesio ha alterado las propiedades superficiales de los biocarbones en comparación con el SM, resultando en una carga superficial externa muy positiva en un intervalo de pH amplio.

Tanto el biocarbón M1 como el M2 exhiben un comportamiento similar a medida que el pH disminuye, con una disminución gradual en sus valores de mV relacionados con las cargas superficiales externas. No obstante, es importante destacar que el M1 no alcanza el punto de cruce observado en los otros biocarbones. En su lugar, el M1 muestra una tendencia a alcanzar un punto de pH cercano a 14.

En contraste, en el caso del biocarbón M2, a medida que el pH aumenta, los valores de mV también disminuyen gradualmente y cruzan al dominio negativo a pH 12, indicando una transición hacia una carga negativa en su superficie en condiciones alcalinas. Estos parámetros sirven para evaluar la afinidad específica de un adsorbente hacia un adsorbato dado (Babic et al., 1999).

4.1.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

A continuación, se presentan imágenes obtenidas a través del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para los tres materiales antes de la adsorción.

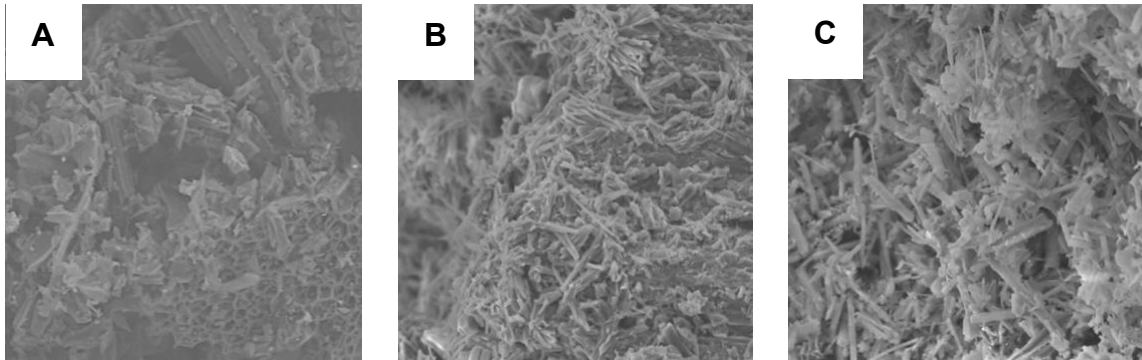


Figura 10: Microestructura del biocarbón antes de la adsorción a 600x, escala 100 μm . (A) biocarbón sin modificar SM, (B) biocarbón modificado por el método 1, M1, (C) biocarbón modificado por el método 2, M2

La Figura 10 muestra las diferencias en la microestructura de los tres biocarbones. En las Figuras 10-B y 10-C se observan precipitados de magnesio y calcio en los biocarbones M1 y M2, respectivamente. En la Figura 10-A, correspondiente al biocarbón SM, no se detectan dichos precipitados y se pueden apreciar los poros del material.

4.2 Resultados de los ensayos de adsorción

4.2.1 Isotermas

La evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales SM, M1 y M2 se determinó con base en la concentración de fosfato en la fase acuosa en equilibrio (C_{eq}), expresada en porcentaje la adsorción del fosfato por el sólido (ADS). A continuación, se presentan los resultados en las Tablas 6, 7 y 8. Puede observarse que cada uno de los materiales alcanzó su valor más alto de remoción a una concentración inicial diferente; el material SM a 200 mg/L, el M1 a 1200 mg/L y el M2 a 3000 mg/L. Los resultados reflejan que los materiales modificados

alcanzan valores altos de adsorción en un intervalo amplio de concentraciones iniciales.

Tabla 6: Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón SM

Co mg/L	Ceq mg/L	ADS %
3	12.664	0
20	57.777	0
50	17.315	66.95
200	33.661	84.52
400	176.412	53.64
1200	405.758	67.04
3000	918.664	67.52
5000	1901.537	60.57
6000	3811.324	39.42
20000	10543.329	51.84

Tabla 7: Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón M1

Co mg/L	Ceq mg/L	ADS %
3	3.163	0
20	3.720	82
50	9.965	80.98
200	45.661	79.00
400	56.451	85.16
1200	164.920	86.60
3000	425.946	84.94
5000	1393.194	71.11
6000	3755.073	40.32
20000	9877.691	54.88

Tabla 8: Concentración y adsorción de fosfato por biocarbón M2

Co mg/L	Ceq mg/L	ADS %
3	0.863	67
20	1.687	92
50	4.965	90.52
200	12.660	94.18
400	20.700	94.56
1200	130.753	89.38
3000	115.002	95.93
5000	539.010	88.82
6000	2636.301	58.10
20000	7777.651	64.48

Una vez obtenidos los valores en el equilibrio de adsorción, se procedió a modelarlos utilizando diferentes modelos de isotermas. Los materiales SM, M1 y M2 se sometieron a análisis utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich,

Dubinin-Radushkevich y Elovich, con el fin de determinar cuál se ajusta mejor a las características de cada material. En las Figuras 11, 12 y 13 se presentan la linealización de los datos correspondientes a los materiales SM, M1 y M2, respectivamente, para el ajuste a los modelos mencionados anteriormen

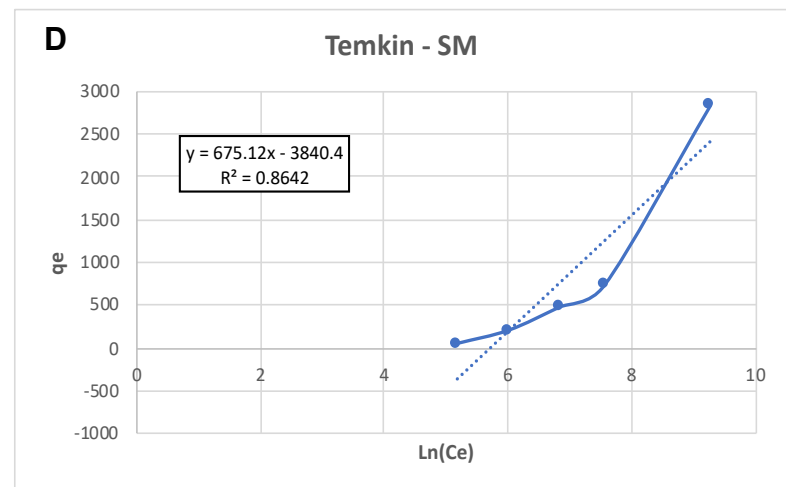
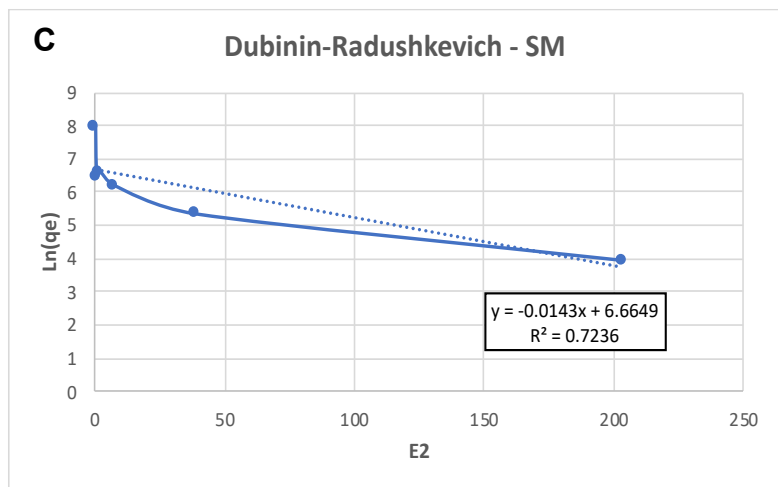
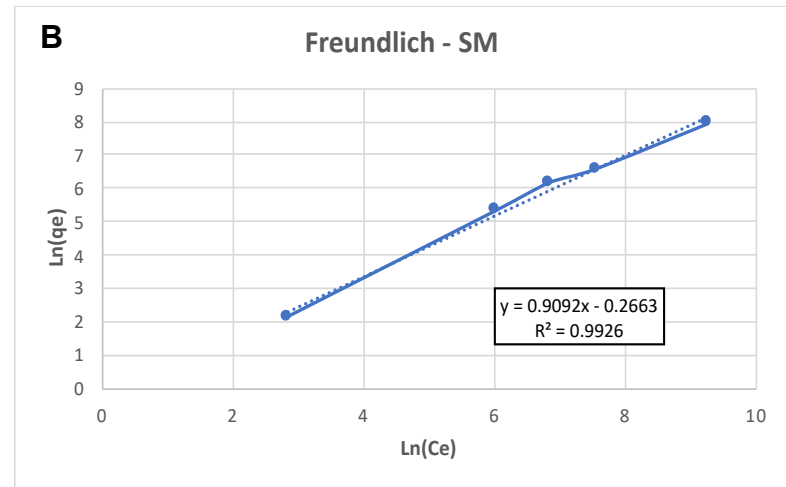
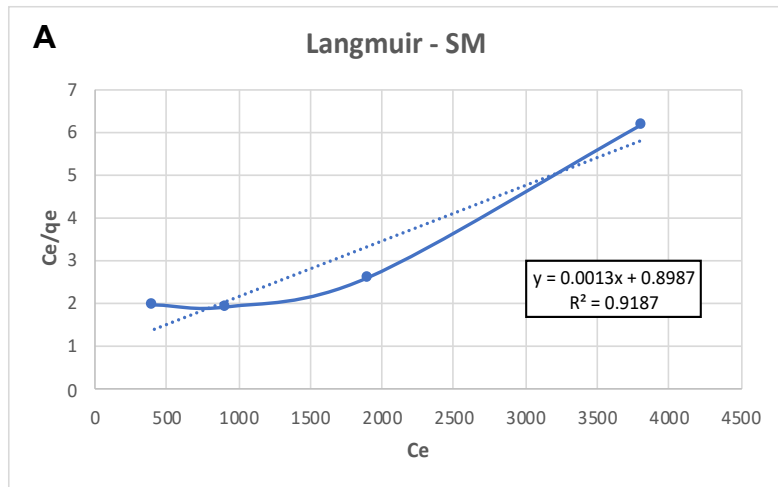


Figura 11: Modelos de isotermas SM

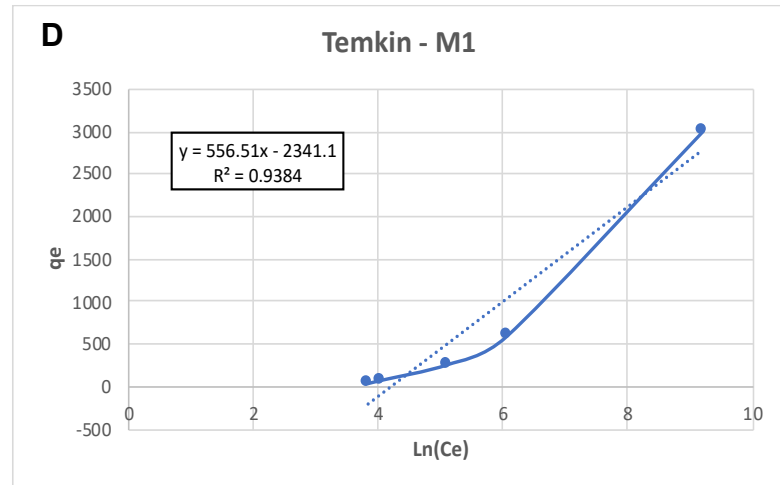
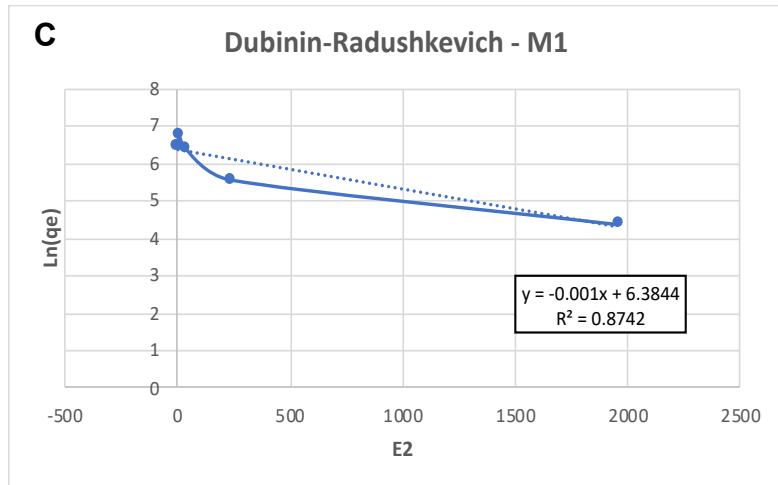
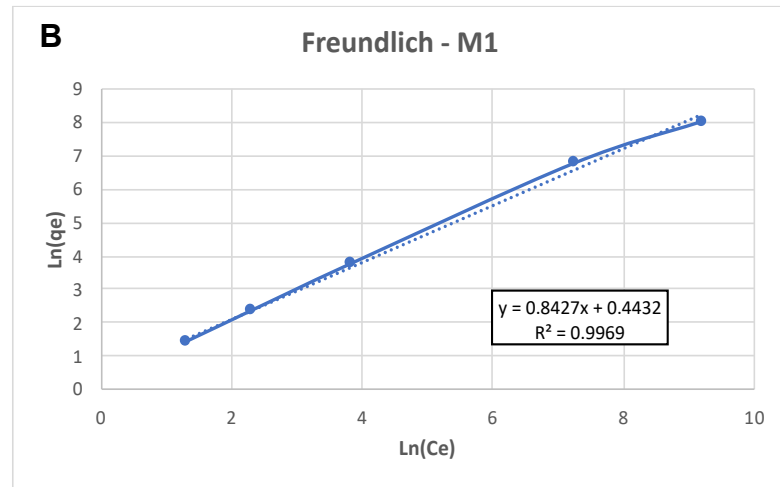
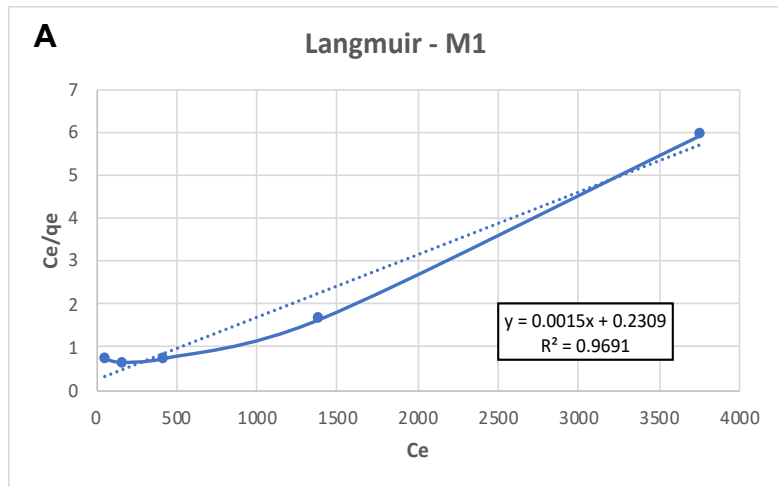


Figura 12: Modelos de isotermas M1

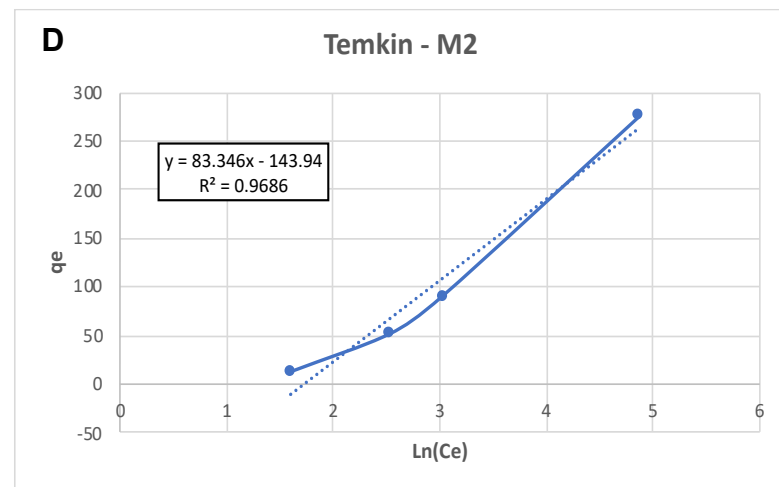
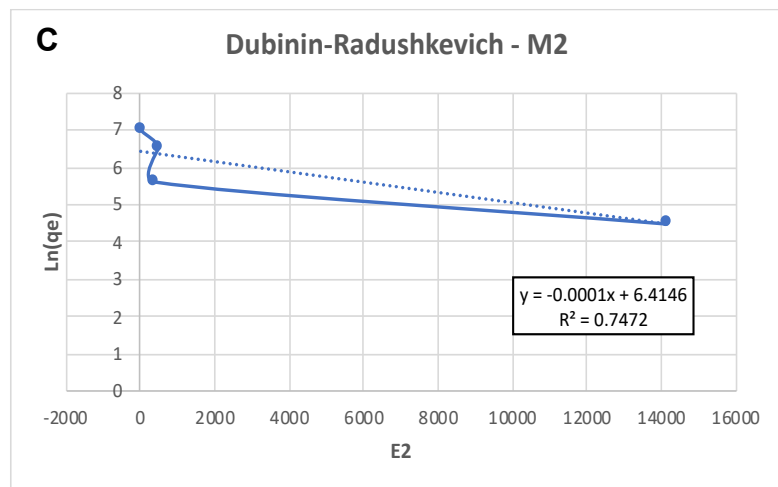
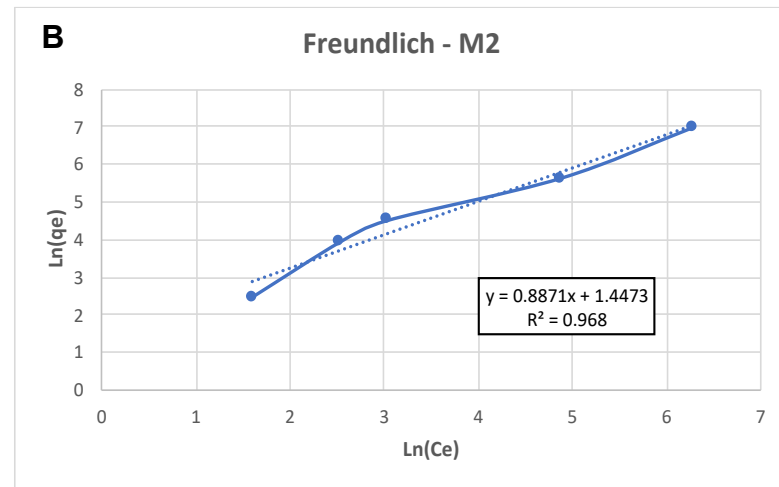
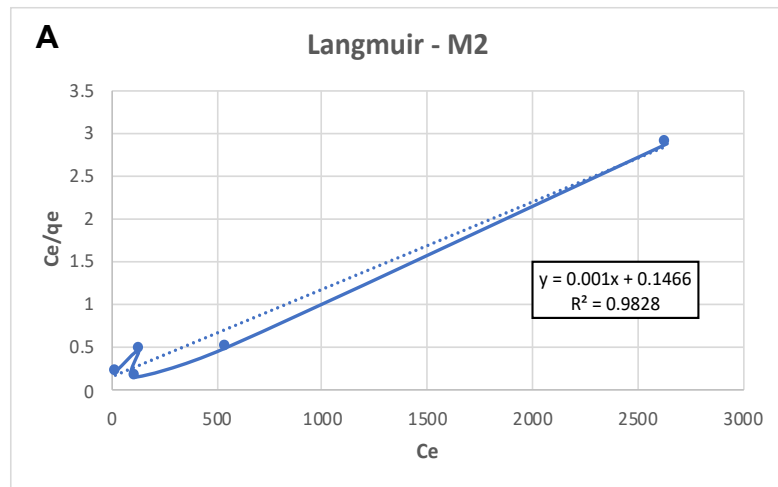


Figura 13: Modelos de isotermas M2

La Tabla 9 muestra los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los modelos de las isothermas de adsorción para los biocarbones: sin modificar (SM), biocarbón modificado por el método 1 (M1), biocarbón modificado por el método 2 (M2).

Tabla 9: Parámetros de modelos de isoterma para biocarbones SM, M1 y M2

Material	LANGMUIR			FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			TEMPKIN		
	k_l L mg ⁻¹	q_0 mg g ⁻¹	R^2	n	k_f L mg ⁻¹	R^2	B	q_{max} mg g ⁻¹	R^2	$B1$	k_t L mg ⁻¹	R^2
SM	0.0014	769.2308	0.9187	1.0999	0.7662	0.9926	0.0143	784.3850	0.7236	675.12	0.0034	0.8642
M1	0.0065	666.6667	0.9691	1.1867	1.5577	0.9969	0.0001	592.5291	0.8742	556.51	0.0149	0.9474
M2	0.0068	1000	0.9828	1.1273	4.2516	0.968	0.0001	610.6964	0.7472	1608.3	1.0031	0.9474

La capacidad máxima de adsorción (q_0) del material SM fue de 769.230 mg/g según el ajuste modelo de Langmuir (Tabla 9), lo que indica un valor apreciable para la adsorción de fosfato. La constante de Langmuir (k_l) para este material es 0.001 L/mg, sugiriendo una afinidad moderada del material por el adsorbato. El mejor modelo de isoterma para el material SM parece ser el modelo de Langmuir, ya que tiene el valor más alto de R^2 (0.918), como se observa en la Figura 11 – A y Tabla 9, lo sugiere que la adsorción en estos materiales se produce predominantemente en una capa de moléculas que se adsorben en sitios uniformes en la superficie del adsorbente.

En el caso del material M1, éste exhibe una capacidad máxima de adsorción (q_0) de 666.667 mg/g de acuerdo con el ajuste del modelo de Langmuir (Tabla 9), lo que indica su capacidad de adsorber una cantidad considerable de adsorbato. La constante de Langmuir (k_l) es 0.0065 L/mg, sugiriendo una afinidad moderada por el adsorbato. Aunque el modelo de Langmuir proporciona un buen ajuste ($R^2=0.969$), como se puede ajustar en la Figura 12 – A y Tabla 9, el mejor modelo de isoterma para el material M1 parece ser el modelo de Freundlich, ya que tiene el valor más alto de R^2 (0.996). Sin embargo, es importante señalar que debido a la alta calidad del ajuste en ambos modelos, se puede considerar que el material M1 también puede comportarse de acuerdo con al modelo de Langmuir – Freundlich, lo que sugiere una adsorción favorable en superficies heterogéneas y homogéneas.

En cuanto al material M2, se puede observar en la Tabla 9 que tiene una capacidad máxima de adsorción (q_0) de 1000 mg/g según el ajuste al modelo de Langmuir, lo que indica su capacidad para adsorber una cantidad significativa de adsorbato. La constante de Langmuir (k_l) para este material es 0.0068 L/mg, sugiriendo una afinidad moderada del material por el adsorbato. El mejor ajuste a los modelos de isotermas para el material M2 parece ser el modelo de Langmuir, ya que tiene el valor más alto de R^2 (0.982) según la Figura 13 – A , lo

que indica un ajuste muy bueno a los datos experimentales. De la misma manera que el material SM, la adsorción del M2 se produce predominantemente en una capa de moléculas que se adsorben en sitios uniformes en la superficie del adsorbente.

A continuación en la Figura 14, se presentan las imágenes de microestructura después de la adsorción en los tres materiales.

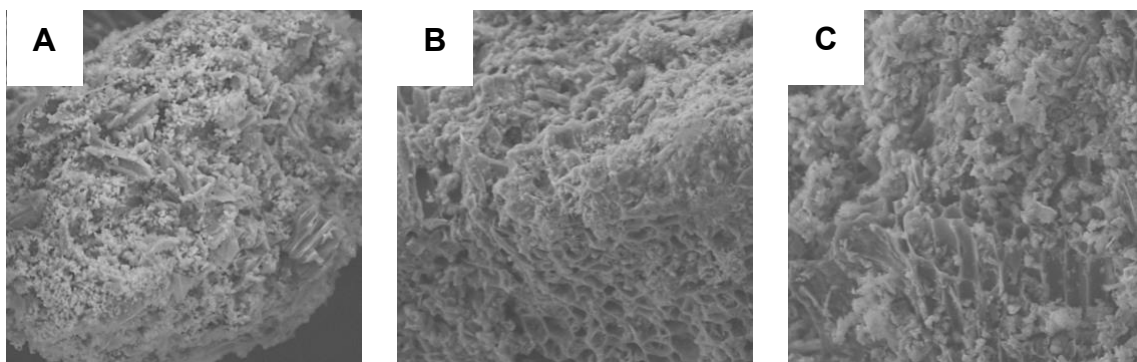


Figura 14: Microestructura del biocarbón después de la adsorción a 600x, escala 100 μ m. (A) biocarbón sin modificar SM, (B) biocarbón modificado por el método 1 M1, (C) biocarbón modificado por el método 2 M2

A diferencia de la Figura 10, donde no se observa la presencia de fosfato, en la Figura 14 – A, B y C se pueden notar depósitos que cubren la superficie del biocarbón. Para el material sin modificar es evidente el cambio ya que después de la adsorción se pueden observar precipitados (Figura 14A). En el caso la Figura 14 – B y C de los materiales modificados con magnesio y calcio se aprecian depósitos de mayor tamaño comparado con el material original (Figura 10). Para corroborar la presencia de fósforo en esos depósitos y en los materiales en general, se analizó la composición porcentual en masa mediante análisis EDS. En las Tablas 10 y 11 se muestran los valores obtenidos antes y después de la adsorción.

Tabla 10: Composición porcentual en masa obtenida mediante análisis EDS antes de la adsorción

Elemento	SM	M1	M2
	wt%	wt%	wt%
Oxígeno	13.72	43.54	51.83
Carbono	86.15	32.44	29.94
Magnesio	0.02	23.99	14.90
Fósforo	0.12	0.04	0.00

Tabla 11: Composición porcentual en masa obtenida mediante análisis EDS después de la adsorción

Elemento	SM	M1	M2
	wt%	wt%	wt%
Oxígeno	15.44	37.74	38.34
Carbono	77.78	46.64	52.51
Magnesio	0.36	7.57	7.31
Fósforo	0.98	1.25	0.87

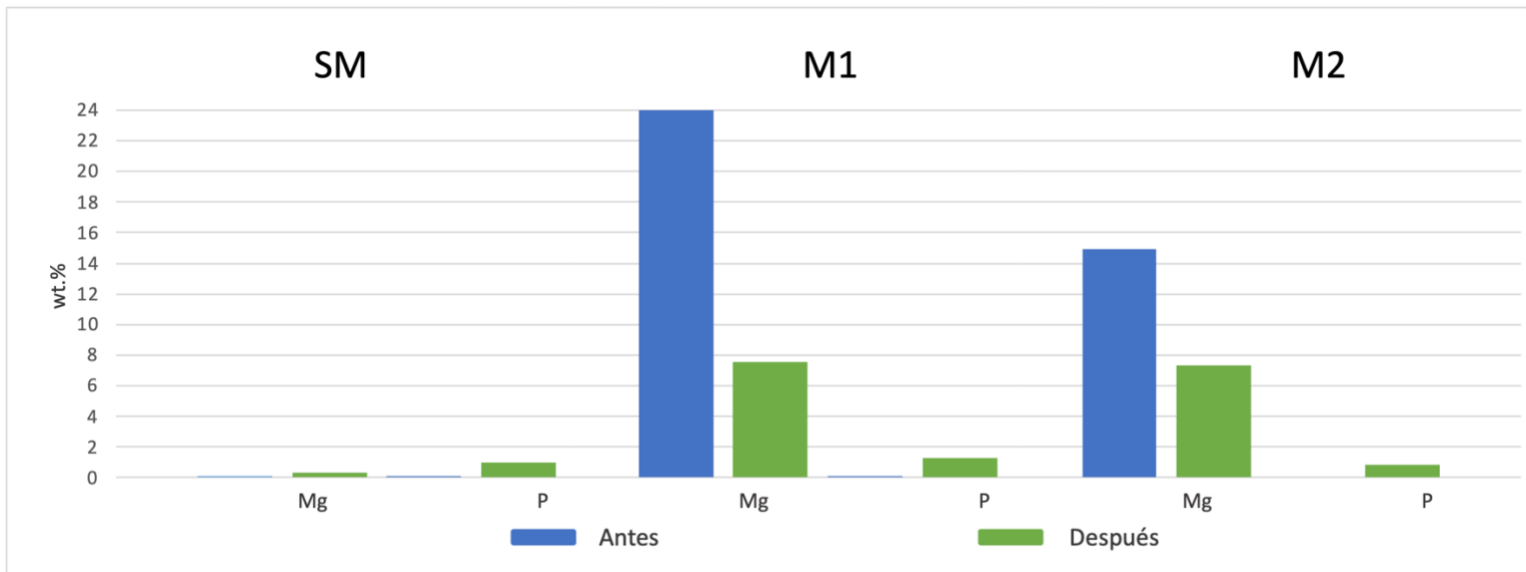


Figura 15: Comparación de la composición porcentual en masa obtenida de magnesio y fósforo mediante análisis EDS antes y después de la adsorción.

En la Figura 15 se puede apreciar el comportamiento de los elementos más relevantes que se han determinado: Mg y P, antes y después de la adsorción. Se puede observar que antes de la adsorción, los biocarbones contaban con valores muy cercanos al cero de fósforo, mientras que después de la adsorción, los niveles de este aumentaron en todos los materiales, lo que comprueba que la adsorción logró la eliminación del fósforo en las aguas sintéticas. Además del fósforo, se puede notar que los niveles de oxígeno y magnesio en los biocarbones M1 y M2 disminuyeron después de la adsorción, mientras que en el caso del SM aumentaron.

4.2.2 Cinéticas

Las cinéticas se llevaron a cabo utilizando una solución que contenía 200 mg/L de fosfato, la cual fue monitoreada cada 15 minutos durante una hora. La Tabla 12 muestra los valores de fosfato determinado en las muestras para los materiales SM, M1 y M2, con el propósito de observar cómo disminuye su concentración de fosfato con el tiempo y entender la cinética de adsorción a lo largo del período de monitoreo.

Tabla 12: Cinética de adsorción de biocarbón SM, M1 y M2 a 200 mg/L

Tiempo min	SM mg/L	M1 mg/L	M2 mg/L
0	200.503	200.503	200.3
15	250.504	157.169	112.168
30	217.17	175.503	108.835
45	202.12	145.502	95.501

La Figura 16 resume la cinética de adsorción de fosfato por parte de los biocarbones en función del tiempo. Los resultados cinéticos muestran cómo los biocarbones SM, M1 y M2 evolucionaron a lo largo de la primera hora en términos de la capacidad de adsorción de fosfato.

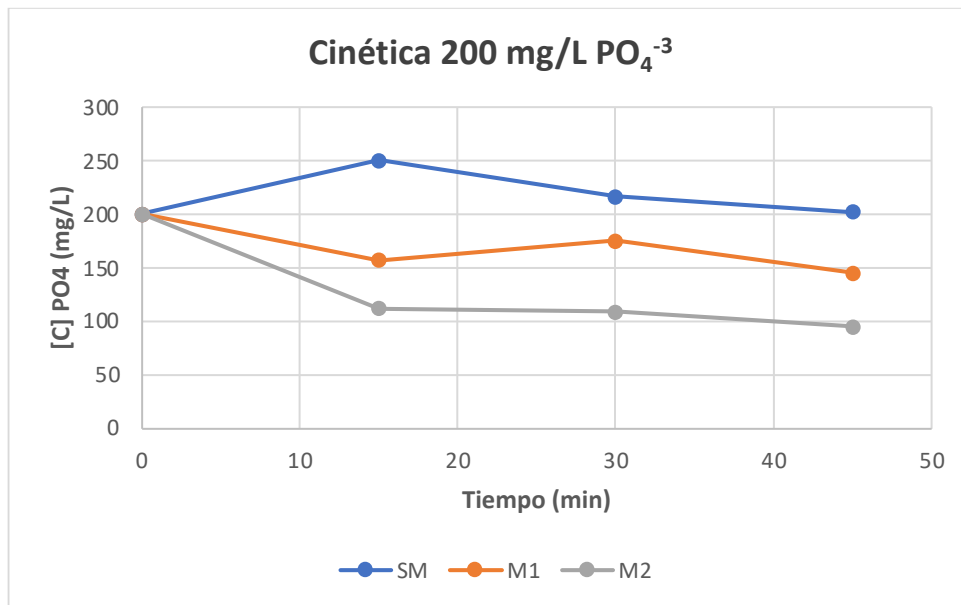


Figura 16: Cinética de adsorción de fosfato de los biocarbones SM, M1 y M2 a Concentración inicial de 200 mg/L.

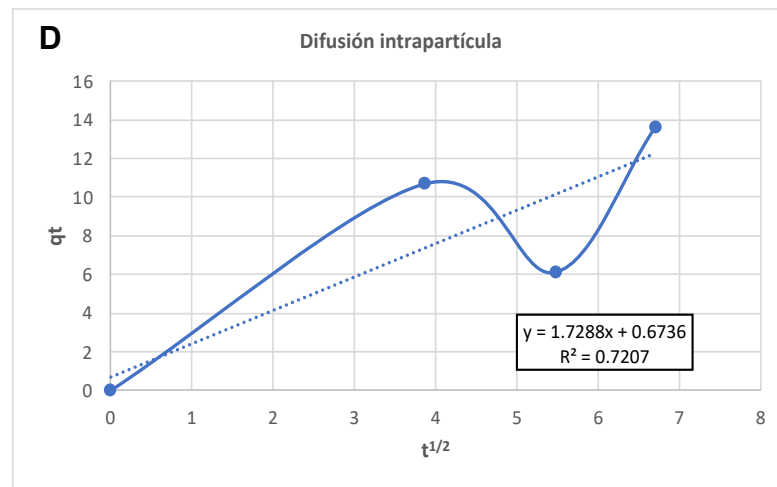
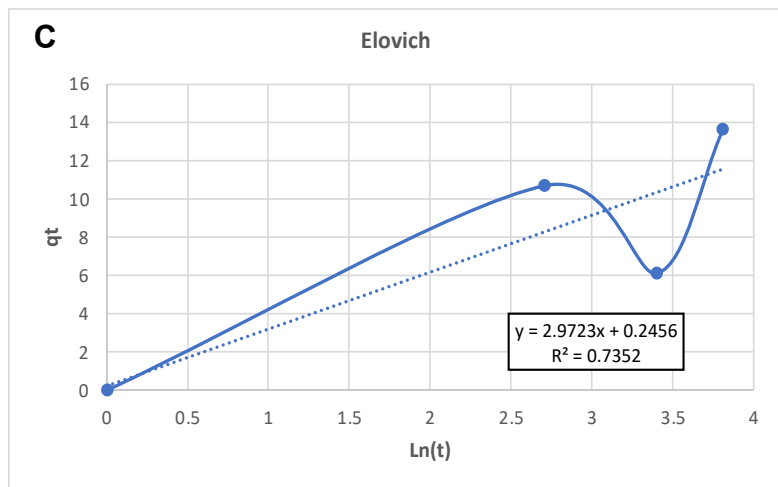
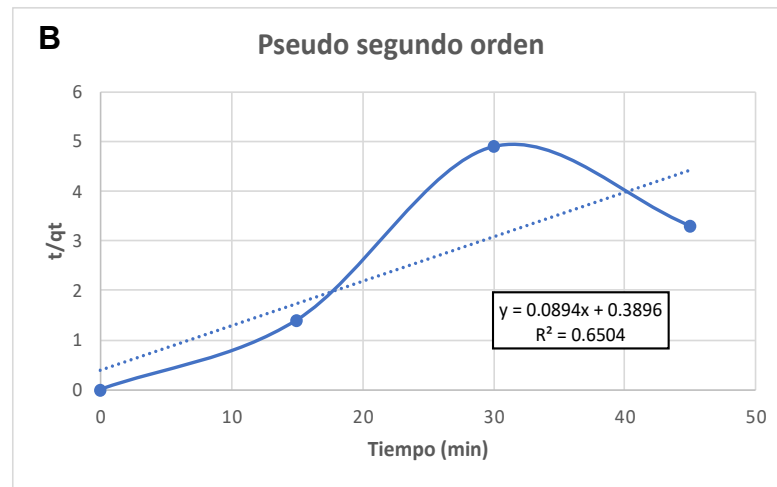
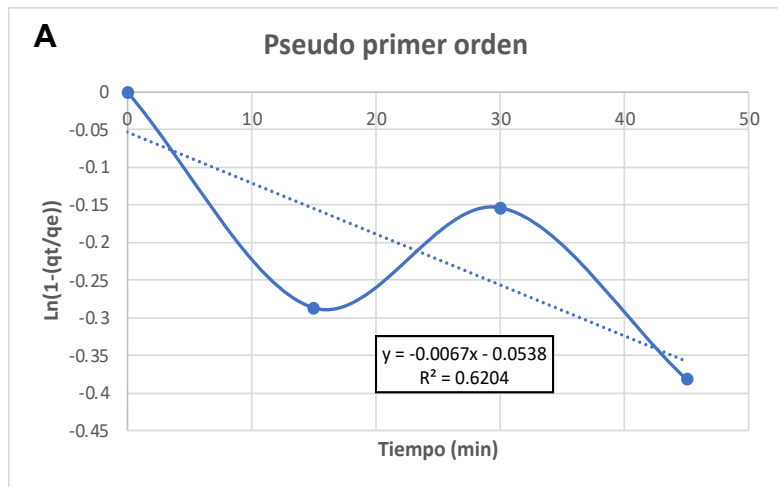


Figura 17: Modelos de cinéticas M1

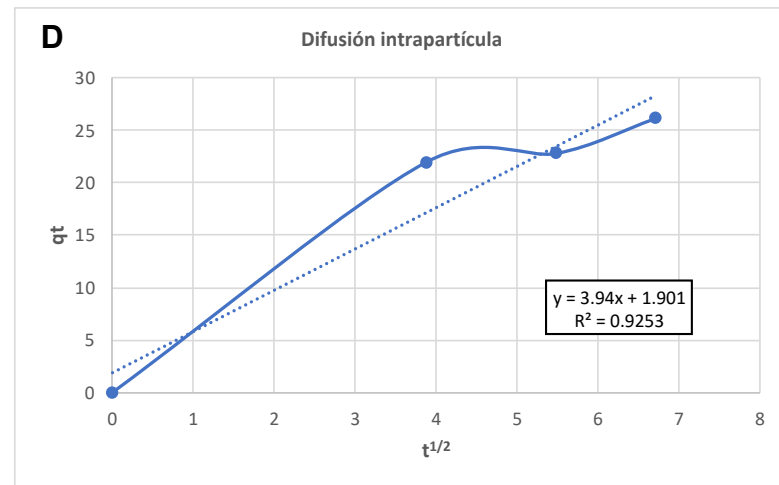
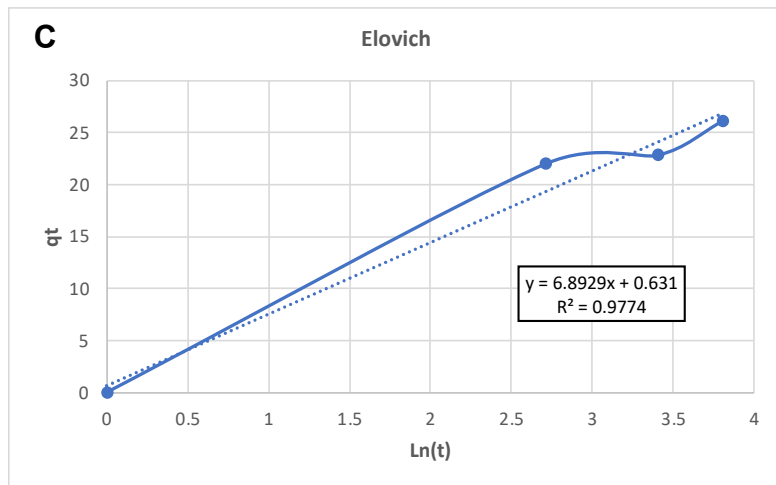
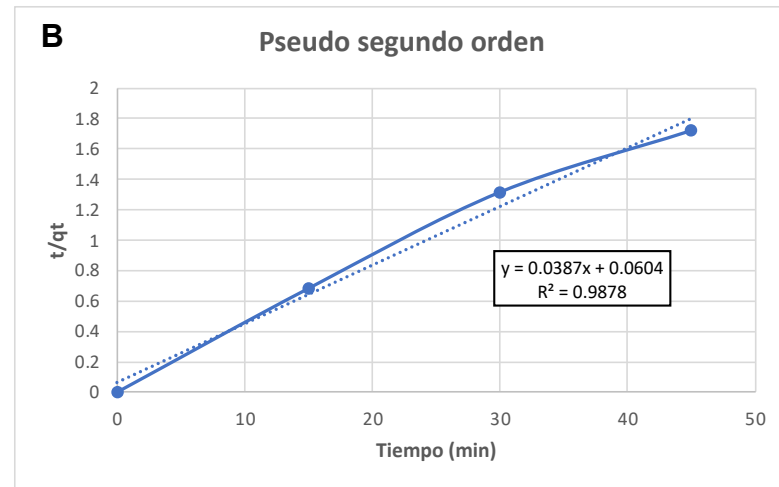
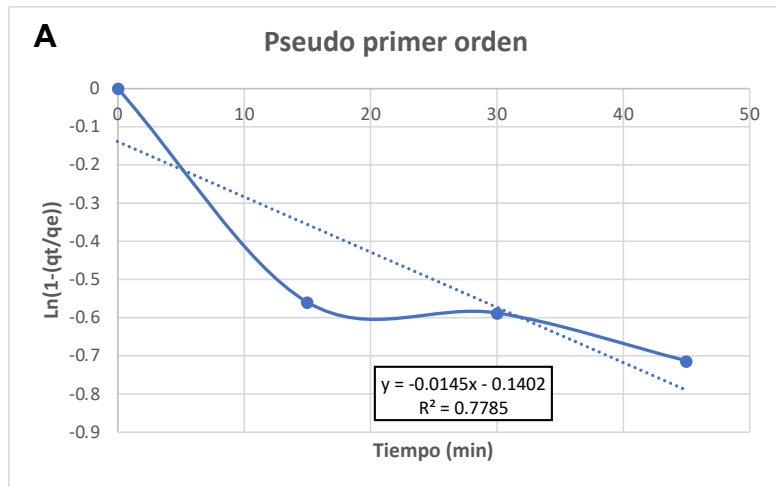


Figura 18: Modelos de cinéticas M2

A continuación la Tabla 13 muestra los parámetros obtenidos al modelar las isotermas de adsorción para los biocarbones: sin modificar (SM), bicoarbón modificado por el método 1 (M1), bicoarbón modificado por el método 2 (M2).

Tabla 13: Parámetros de modelos de cinética para materiales SM, M1 y M2

Material	PFO		PSO			Elovich			Difusión Intraparticular		
	K_1 (min^{-1})	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k^2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (mg g^{-1})	R^2	k_t ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C	R^2
M1	6.7	0.6204	2.566735	0.001392	0.6504	0.698138	2.9723	0.7352	1.7288	0.6736	0.7207
M2	14.5	0.7785	16.55629	0.006317	0.9878	11.23381	6.8929	0.9774	3.94	1.901	0.9253

Los resultados para el material SM indican que ninguno de los modelos de cinética de adsorción se ajusta de manera óptima a los datos experimentales durante el tiempo de prueba. Esto se debe a que para este material la concentración de fosfato en el líquido no disminuyó en el tiempo de seguimiento (Figura 16), por lo que no puede describirse por ninguno de estos modelos.

Para el material M1, los modelos de cinética de adsorción que se presentan en la Figura 17 – C, muestran un buen ajuste a los datos experimentales, con valores de R^2 altos según los parámetros obtenidos en la Tabla 13. El modelo de Elovich muestra un α de $0.698 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y un β de 2.972 min^{-1} , lo cual podría indicar una velocidad de adsorción que parece moderada y una posible regeneración más rápida (Wu et al., 2009). El modelo de difusión intrapartícula tiene un k_t de $1.728 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$, sugiriendo una contribución significativa de la difusión intrapartícula al proceso de adsorción. Estos resultados indican que el material M1 muestra un mejor ajuste a los modelos cinéticos de adsorción de Elovich y difusión intrapartícula.

Finalmente, el material M2 muestra un excelente ajuste a los modelos de cinética de adsorción, con valores de R^2 muy altos en la mayoría de los casos, como lo indica la Figura 18 – B, C y D. Según los parámetros obtenidos en la Tabla 13, el modelo de PSO tiene un valor de k_2 de $0.006 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, indicando una velocidad de adsorción significativa. El modelo de Elovich muestra un α de $11.233 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y un β de 6.893 min^{-1} , lo cual podría indicar una velocidad de adsorción que parece moderada y una posible regeneración más rápida (Wu et al., 2009). El modelo de difusión intrapartícula tiene un k_t de $1.901 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$, lo que sugiere que la difusión intrapartícula también contribuye al proceso de adsorción. Estos resultados sugieren que el material M2 muestra una cinética de adsorción muy rápida y un ajuste excepcionalmente bueno a los modelos, especialmente al modelo PSO, lo que indica una adsorción altamente eficiente.

4.3 Resultados de los ensayos de desorción

La desorción se llevó a cabo utilizando los biocarbones obtenidos después de la isoterma de adsorción de fosfato (PO_4), a una temperatura de 25°C , la cual se realizó mediante dos métodos que se explican a continuación.

El primer método mide la cantidad de fosfato que puede liberarse en 24 horas en medios como agua (H_2O), ácido clorhídrico (HCl) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Esto es importante debido a que se pretende utilizar el fosfato adsorbido por el biocarbón como fertilizante en tierras con diferentes valores de pH. Por lo tanto, se busca evaluar el comportamiento del fosfato en diversos entornos.

El segundo método, denominado como método de Bray 2, es una técnica utilizada para evaluar la disponibilidad de fosfato en el suelo. Este se llevó a cabo en una solución ácida diluida de ácido clorhídrico que contiene fluoruro de amonio y se completó en un período de 15 minutos.

Los resultados obtenidos para los diferentes materiales se presentan las Tablas 14 y 15.

Tabla 14: Desorción de biocarbones SM, M1 y M2 mediante el método 1

Material	Extractante	P liberado en	Total de P adsorbido
		extractante	liberado en extractante
		mg/L	%
SM	H_2O	0.687	0.014
	HCl	0.887	0.019
	NaHCO_3	0.62	0.013
M1	H_2O	1.42	0.02
	HCl	3.687	0.037
	NaHCO_3	3.62	0.057
M2	H_2O	0.0887	0.013
	HCl	4.02	0.057
	NaHCO_3	9.354	0.138

Tabla 15: Desorción de Materiales SM, M1 y M2 mediante el Método 2

Material	P liberado en extractante mg/L	Total de P adsorbido liberado en extractante %
SM	3.287	0.07
M1	17.687	0.29
M2	16.354	0.24

En ambos métodos se puede observar las cantidades de fosfato liberado por el material en el extractante (fase acuosa). Los valores obtenidos de fosfato liberado pueden atender a varios factores como son la temperatura y el tiempo. En un estudio similar, Chintala y colaboradores, (Chintala et al., 2013) realizaron ensayos similares, los cuales se llevaron a cabo a temperaturas mayores de 200°C durante 30 días, como resultado los materiales pudieron liberar más del 25% del fosfato que habían adsorbido anteriormente.

Se puede observar que de acuerdo al método 1 de desorción (Tabla 14), los materiales modificados tienen una mayor capacidad de liberación de fosfato en comparación con el material sin modificar. En general, los materiales liberarán menos fosfato en el agua; sin embargo, en el ácido clorhídrico fue donde los materiales SM y M1 liberaron la mayor cantidad de fosfato durante esta prueba. El biocarbón M2 alcanzó el valor más alto en el NaHCO₃ como extractante, con un total de fosfato liberado de 9.35 mg/L.

En la Tabla 15, aplicando el método 2 de desorción, se obtuvieron valores más altos en comparación al método 1, rondando entre los 3.5 mg/L para el SM, y 17 mg/L para los materiales M1 y M2, lo cual es casi 5 veces más fosfato liberado en los carbones modificados comparados con el biocarbon sin modificar.

En análisis de fósforo realizados en tierras utilizadas como fertilizantes (Arévalo et al. 2020), se consideran normales en un rango entre 13 a 30 mg/Kg. Por ello, los valores de fósforo liberados por los biocarbones mediante el método de desorción 2 (Bray 2) se encuentran en los rangos necesarios de fósforo. Estos resultados abren las puertas a una gran oportunidad para utilizar los biocarbones como fertilizantes para mejorar las tierras.

4.4 Comparación con otros Materiales de Adsorción Utilizados en Estudios Similares

A continuación, la Tabla 14 muestra una comparación de diferentes biocarbones obtenidos a partir de distintas materias primas, con los materiales de este estudio, SM, M1 y M2, con el objetivo de identificar similitudes en sus comportamientos.

Tabla 14: Capacidades de absorción de biocarbones modificados para la captura de fosfato acuoso

Materia prima	Agente activador	Modificador	Qmax mg/g	Isoterma	Modelo cinético	Referencias
Encino	KOH	MgCl ₂ · 6H ₂ O	64.6	-	PSO	Takaya et al. (2016)
Bambú	NaOH	Mg-Al y Mg-Fe (3:1) hidróxido doble en capas (LDH)	172	L	PSO	Wan et al. (2017)
Hojas de caña de azúcar	-	Mg/Al LDH	81.83	L	PSO	Li et al. (2016a)
Laminaria japónica	NaOH	Perlas de alginato de calcio	157.7	L-F	PSO	Jung et al. (2016)
Laminaria japónica	NaOH	MgCl ₂ · 6H ₂ O	887	Sips	Difusión intraparticular	Jung et al. (2015b)
Macroalgas marinas marrones	-	MgO/biocarbón	620	L-F	-	Jung and Ahn (2016)
Nogal sin modificar	-	-	477	L-F	-	López F. (2023)
Nogal modificado por M1	-	MgCl ₂ · 6H ₂ O	600	L-F	Elovich-Difusión intraparticular	López F. (2023)
Nogal modificado por M2	CaCO ₃	MgCl ₂ · 6H ₂ O	678	L-F	PSO-Elovich	López F. (2023)

En la Tabla 14, las abreviaciones 'L' y 'F' hacen referencia a los modelos de adsorción Langmuir y Freundlich, respectivamente

En el análisis de las materias primas disponibles, se aprecia una notable diversidad, algunas de las cuales demuestran ser más eficaces que otras en determinadas aplicaciones. Se ha observado que los materiales que incorporan magnesio como agente modificador tienden a exhibir un comportamiento cinético de pseudo segundo orden. Destaca especialmente el hecho de que los materiales modificados con magnesio presentan una mayor capacidad de adsorción en comparación con aquellos que han sido tratados con otros modificadores, como es el caso de la laminaria japónica o el nogal sin modificar, que no han sido objeto de modificación alguna.

En relación con las isothermas de adsorción, se ha encontrado que todas, excepto la correspondiente al encino y a la laminaria japónica modificada con magnesio, pueden ser modeladas de manera adecuada utilizando el modelo de Langmuir. Además, la mayoría de estas isothermas también presentan un comportamiento concordante con el modelo de Freundlich. Este comportamiento conjunto sugiere que el material estudiado podría manifestar un patrón de adsorción de tipo Langmuir a bajas concentraciones de adsorbato, mientras que a concentraciones más elevadas, podría evidenciar un comportamiento de tipo Freundlich

Es importante destacar que los materiales con los valores más altos de capacidad de adsorción máxima son las algas, en particular la laminaria japónica con un Q_{max} de 887 mg/g, seguidas de cerca por las macroalgas marinas marrones. Posteriormente, los valores más altos se observaron en el nogal, siendo el nogal modificado mediante el método M2 el que alcanzó el valor máximo, con un Q_{max} de 678 mg de fósforo por g de biocarbón.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el contexto de esta investigación sobre la recuperación de fosfato mediante la adsorción con biocarbón de nogal modificado para su aplicación en aguas, se han logrado avances significativos en la comprensión de las propiedades y el comportamiento de tres tipos de biocarbones: SM, M1 y M2.

Los análisis revelaron diferencias notables en las propiedades físicas y químicas de estos materiales, destacando la influencia de las modificaciones químicas, como el uso de $MgCl_2$ y Na_2CO_3 , en las propiedades superficiales y la capacidad de adsorción. Estos cambios en las propiedades, incluido el pH, la conductividad eléctrica y el punto de carga cero, subrayan la importancia de considerar la variabilidad en las condiciones de los biocarbones al seleccionarlos para aplicaciones específicas.

En términos de capacidad de adsorción, se encontró que todos los biocarbones demostraron una capacidad significativa para retener el fosfato, con valores de capacidad máxima de adsorción que sugieren una retención efectiva. El valor máximo de capacidad de adsorción de fosfato fue de 1000 mg/g, para el material M2. Además, se identificó que los materiales M1 y M2 siguen un comportamiento de adsorción multicapa, resaltando así su potencial en aplicaciones de remoción de fosfato. En cuanto a la cinética de adsorción, se observó que los materiales M1 y M2 mostraron un mejor ajuste a varios modelos en comparación con SM, lo que indica que las modificaciones químicas pueden influir en la velocidad de adsorción y la capacidad de respuesta a cambios en la concentración de fosfato en el medio. El material M1 describe un comportamiento cinético del modelo de Elovich mientras que el material M2 describe un modelo de Pseudo Segundo Orden. Estos resultados resaltan la importancia de considerar las características cinéticas al seleccionar biocarbones para aplicaciones específicas.

El proceso de desorción proporcionó información valiosa sobre la capacidad de liberación de fosfato de los biocarbones y su potencial uso como fertilizantes. Específicamente, se observó una mayor eficacia en la liberación de fosfato en los biocarbones modificados, como M1 y M2. Particularmente en medios ácidos la liberación de fosfato de los materiales de hasta 4 mg/L (material M1) y de hasta 9.4 mg/L en medios básicos (material M2). De forma general en aplicación en suelos por el método Bray 2 la liberación de fosfato para los materiales modificados M1 y M2 es hasta 5 veces mejor que en el material sin modificar (3mg/L versus 17 mg/L). Esta mejora en la liberación de fosfato es de gran importancia en el contexto de considerar a los biocarbones como fertilizantes, ya que sugiere que estos materiales podrían ser altamente efectivos en la entrega de nutrientes esenciales para las plantas y, en consecuencia, podrían contribuir significativamente a la mejora de la calidad de las tierras agrícolas. Estos hallazgos resaltan el potencial prometedor de los biocarbones, tanto en términos de sostenibilidad como de eficacia, en la agricultura y la gestión de tierras.

En el contexto de la comparación con otros materiales estudiados, los biocarbones modificados con magnesio se destacaron por su eficacia en la capacidad de adsorción y cinética. Esto sugiere la relevancia de considerar las propiedades superficiales y las modificaciones químicas al seleccionar biocarbones para aplicaciones específicas de remoción de fosfato.

Esta investigación proporciona una comprensión más profunda de las propiedades y el comportamiento de los biocarbones en la adsorción de fosfato, lo que podría tener aplicaciones significativas en la remoción de fosfato de aguas contaminadas. Estos avances abren una puerta prometedora hacia la mitigación de la eutrofización, un problema ambiental de creciente importancia en todo el mundo. Es crucial resaltar que, si bien cada biocarbón presenta características únicas en términos de sus propiedades y comportamiento de adsorción, todos poseen un potencial valioso si se utilizan adecuadamente y se adaptan a las

condiciones específicas del entorno. La selección y aplicación de estos materiales en función de las necesidades locales y las características del agua son esenciales para maximizar su eficacia en la remoción de fosfato y, en última instancia, en la lucha contra la eutrofización.

Referencias

1. Aharoni, C., y Tompkins, F. C. "Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation." En Elsevier eBooks, 1970, pp. 1-49.
2. Ahmad, Arslan; Rutten, Sam; de Waal, Luuk; Vollaard, Peter; van Genuchten, Case; Bruning, Harry; Cornelissen, Emile; van der Wal, Albert. "Mechanisms of arsenate removal and membrane fouling in ferric based coprecipitation–low pressure membrane filtration systems." *Separation and Purification Technology*, 2020-06-15, 241, 116644.
3. Ahmad, Arslan; Rutten, Sam; de Waal, Luuk; Vollaard, Peter; van Genuchten, Case; Bruning, Harry; Cornelissen, Emile; van der Wal, Albert (2020). Mechanisms of arsenate removal and membrane fouling in ferric based coprecipitation-low pressure membrane filtration systems. *Separation and Purification Technology*, 241, 116644.
4. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. 2020. Nogal Pecanero. Consultado el 23 de Febrero de 2021. Recuperado de https://nube.siap.gob.mx/cierre_agricola/.
5. Arávalo G, Gauggel C. (2020). Manual de laboratorio manejo de suelos y aguas. 5^{ra}™ ed. Tegucigalpa: Litocom. ISBN: 978-99926-95-95-1.
6. Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Goudarzi, A., & Bazrafshan, A. A. (2015). *Spectrochim. Acta, Part A*, 145, 203-212.
7. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi y A. A. Bazrafshan. "Spectrochim. Acta." *Part A*, 2015, 145, 203-212.
8. Badruzzaman, M., Westerhoff, P., & Knappe, D. R. U. (2004). *Water Res.*, 38, 4002-4012.
9. Boparai, H. K., Joseph, M., & Carroll, D. M. O. (2011). *J. Hazard. Mater.*, 186, 458-465.
10. Bouwman, A.F., Beusen, A.H.W., & Billen, G. (2009). Human alteration of the global nitrogen and phosphorus soil balances for the period 1970e2050. *Glob. Biogeochem. Cy.*, 23(1-16).

11. Boyd, G. E., Adamson, A. W., y Myers, L. "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics." *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69(11), 2836-2848.
12. Bridgwater, A.V. "Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading." *Biomass Bioenergy*, 2012, 38, 68-94.
13. Buckman, Harry O.; Brady, Nyle C. "The Nature and Property of Soils - A College Text of Edaphology." 6th ed. New York City: Macmillan, 1960, p. 50.
14. Cai, G., y Ye, Z. "Concentration-dependent adsorption behaviors and mechanisms for ammonium and phosphate removal by optimized MG-impregnated biochar." *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349, 131453.
15. Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Correll, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N., y Smith, V. H. "Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen." *Ecological Applications*, 1998, 8(3), 559-568.
16. Carpenter, S. R., Ludwig, D., & Brock, W. A. (1999). MANAGEMENT OF EUTROPHICATION FOR LAKES SUBJECT TO POTENTIALLY IRREVERSIBLE CHANGE. *Ecological Applications*, 9(3), 751-771.
17. Chadha, Utkarsh; Selvaraj, Senthil Kumaran; Vishak Thanu, S.; Cholapadath, Vishnu; Abraham, Ashesh Mathew; Zaiyan, Mohammed; Manikandan, M; Paramasivam, Velmurugan. "A review of the function of using carbon nanomaterials in membrane filtration for contaminant removal from wastewater." *Materials Research Express*, 2022-01-06, 9(1), 012003.
18. Chintala, R., Schumacher, T. E., McDonald, L. M., Clay, D. E., Malo, D. D., Papiernik, S. K., Clay, S. A., y Julson, J. "Phosphorus sorption and availability from Biochars and Soil/Biochar mixtures." *Clean-soil Air Water*, 2013, 42(5), 626-634.
19. Czerwin´ska, K., S´liz, M., y Wilk, M. "Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge.

- A review." 154, 111873, 2021. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111873>.
20. De Jonge, V., Elliott, M., y Orive, E. "Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication." Springer eBooks, 2002, pp. 1-19.
 21. Deng, W., Zhang, D., Zheng, X., y Ye, X. "Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse." 288, 125638, 2021.
 22. Diamond, D. "Phosphorus in soil extracts. QuikChem Method 10-115-01-1-A." Lachat Instruments, Milwaukee, WI, 1995.
 23. Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. "The equation of the characteristic curve of the activated charcoal." Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 55, 331e337.
 24. Edwards, G.P., A.H. Molof & R.W. Schneeman. 1965. Determination of orthophosphate in fresh and saline waters. J. Amer. Water Works Assoc. 57:917.
 25. Freundlich, H. M. F. "Over the adsorption in solution." Journal of Physical Chemistry, 1906, 57(3), 385-470.
 26. Fu, F. L., & Wang, Q. (2011). J. Environ. Manage., 92, 407-418.
 27. GracePavithra, Kirubanandam; Jaikumar, V.; Kumar, P. Senthil; SundarRajan, PanneerSelvam. "A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective." Journal of Cleaner Production, 2019-08-10, 228, 580–593.
 28. Henriksson, G., Englund, A., Johansson, G., y Lundahl, P. "Calculation of the isoelectric points of native proteins with spreading of PKA values." Electrophoresis, 1995, 16(1), 1377-1380.
 29. Ho, Y. S. "Review of second-order models for adsorption systems." Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3), 681-689.
 30. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y. S., y Cao, X. "A review of Biochar as a low-

- cost adsorbent for aqueous heavy metal removal." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 46(4), 406-433.
31. J. Lalley, C. Han, X. Li, D. D. Dionysiou, M. N. Nadagouda. "Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests." *Chem. Eng. J.*, 2016, 284, 1386–1396.
 32. J. Wang, S. J. Zhang, B. C. Pan, W. M. Zhang y L. Lv. "J. Hazard. Mater.", 2011, 198, 241-246.
 33. J. Xie, Y. Lin, C. Li, D. Wu, H. Kong. "Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide." *Powder Technol.*, 2015, 269, 351–357.
 34. Jiang, Y. Amano, M. Machida. "Removal and recovery of phosphate from water by a magnetic Fe₃O₄@ ASC adsorbent." *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, 5(5), 4229–4238.
 35. K. Boparai, M. Joseph y D. M. O. Carroll. "J. Hazard. Mater.", 2011, 186, 458–465.
 36. Kong, L., Hu, X., Xie, Z., Ren, X., Long, J., Su, M., Diao, Z., Chen, D., Shih, K., & Hou, Li'an. (2018). Accelerated phosphorus recovery from aqueous solution onto decorated sewage sludge carbon. *Sci. Rep.*, 8(1).
 37. Lagergren, S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24(4), 1-39.
 38. Laird, D. A.: "The charcoal vision: a winewinewin scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality." *Agron. J.*, 100, 178e181, 2008.
 39. Langmuir, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum." *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9), 1361-1403.
 40. Lehmann, J. and Joseph, S.: "Biochar for environmental management: an introduction," pp. 1e9, in: Lehmann, J. and Joseph, S. (Eds.), "Biochar for

- environmental management-science and technology." Earthscan Publisher, UK and USA, 2009.
41. Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Zhang, Z., Liu, S., Lei, S., & Xiao, R. (2017). Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. *J. Clean. Prod.*, 147, 96-107.
 42. Lidström P, Tierney J, Wathey B, Westman J. "Microwave assisted organic synthesis—a review." *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225–83.
 43. Loha, C., Gu, S., De Wilde, J., Mahanta, P., Chatterjee, P.K., 2014. "Advances in mathematical modeling of fluidized bed gasification." *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40, 688–715.
 44. Lyu, H.H., Gao, B., He, F., Ding, C., Tang, J.C., Crittenden, J.C., 2017. "Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications." *Acs Sustain ChemEng*, 5, 9568e9585.
 45. M. Badruzzaman, P. Westerhoff y D. R. U. Knappe. "Water Res.", 2004, 38, 4002-4012.
 46. M. Li, J. Liu, Y. Xu, G. Qian. "Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: a comparative review." *Environ. Rev.*, 2016, 24(3), 319–332.
 47. M. M. Rao, G. P. C. Rao, K. Seshaiyah, N. V. Choudary y M. C. Wang. "Waste Manage.", 2008, 28, 849-858.
 48. Menéndez, J., Illán -Gómez, C. & Radovic, R. (1995). On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*. 33 (11):1655-1659.
 49. Mesa, A. C. and Spokas, K. A.: "Impacts of biochar (black carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides," *Herbicides Environ.*, 15, 315e340, 2011.
 50. Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., & Pittman Jr., C.U. (2014). Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chem. Eng. J.*, 236, 513-528.

51. Murphy, J. & J. Rey. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27:31.
52. Olsen, S. R. and Sommers, L. E. "Phosphorus." p. 403-430. In: A. L. Page, et al. (eds.) "Methods of soil analysis: Part 2. Chemical and microbiological properties." *Agron. Mongr.* 9. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI, 1982.
53. Orive, M. Elliott & V.N. de Jonge (eds), "Nutrients and Eutrophication in Estuaries and Coastal Waters." *Hydrobiologia* 475/476, 1–19, 2002.
54. Özçimen, F. Karaosmanoğlu. "Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake." *Renew. Energy*, 2004, 29(5), 779–787.
55. Papari, S., y Hawboldt, K. "A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: focus on kinetic models." *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 52, 1580–1595.
56. Pavithra, K. G., Kumar, P., Jaikumar, V., & Rajan, P. S. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
57. Rao, M. M., Rao, G. P. C., Sessaiah, K., Choudary, N. V., & Wang, M. C. (2008). *Waste Manage.*, 28, 849-858.
58. Rengaraj, S; Yeon, Kyeong-Ho; Moon, Seung-Hyeon (October 2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 273-287.
59. Rengaraj, S; Yeon, Kyeong-Ho; Moon, Seung-Hyeon. "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins." *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 87 (1–3), 273–287.
60. Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.
61. Saadi, R.; Saadi, Z.; Fazaeli, R.; Fard, N. E. "Monolayer and Multilayer Adsorption Isotherm Models for Sorption from Aqueous Media." *Korean J. Chem. Eng.*, 2015, 32 (5), 787–799.

62. Saravanan, A.; Senthil Kumar, P.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; Tajsabreen, B.; Yaashikaa, P. R.; Reshma, B. "Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development." *Chemosphere*, 2021-10-01, 280, 130595.
63. Singh, N. B.; Nagpal, Garima; Agrawal, Sonal; Rachna (2018-08-01). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187-240.
64. Singh, N. B.; Nagpal, Garima; Agrawal, Sonal; Rachna. "Water purification by using Adsorbents: A Review." *Environmental Technology & Innovation*, 2018-08-01, 11, 187–240.
65. Smith, V. H.; Tilman, G. D.; Nekola, J. C. "Eutrofización: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems." *Environmental Pollution*, 1999, 100 (1–3), 179-196.
66. Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., y Yang, Z. "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions." *Chemosphere*, 2015, 125, 70-85.
67. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen y M. Sillanpaa. "Chem. Eng. J.", 2015, 259, 1–10.
68. Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., & Sillanpaa, M. (2015). *Chem. Eng. J.*, 259, 1-10.
69. Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., & Sillanpaa, M. (2015). *Chem. Eng. J.*, 259, 1-10.
70. Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst." *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327e356.
71. Verheijen, F. G. A., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., and Dias, I.: "Biochar application to soils e a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions." EUR 24099 EN. Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2010.

72. Verhoeven, J. T. A., Arheimer, B., Yin, C., & Hefting, M. M. (2006). Regional and global concerns over wetlands and water quality. *Trends in Ecology and Evolution*, 21(2), 96-103.
73. Verhoeven, J. T., Arheimer, B., Yin, C., y Hefting, M. M. "Regional and global concerns over wetlands and water quality." *Trends in Ecology & Evolution*, 2006, 21(2), 96-103.
74. Wang, B., Gao, B., Fang, J., 2017a. "Recent advances in engineered biochar productions and applications." *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 47, 2158e2207.
75. Wang, F. Y., Wang, H., & Ma, J. W. (2010). *J. Hazard. Mater.*, 177, 300-306.
76. Wang, H.Y., Gao, B., Wang, S.S., Fang, J., Xue, Y.W., Yang, K., 2015a. "Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood." *Bioresour. Technol.*, 197, 356e362.
77. Wang, J., & Guo, X. "Adsorption Kinetic Models: physical meanings, applications, and solving methods." *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390, 122156.
78. Wu, F., Tseng, R., & Juang, R. "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2-3), 366-373.
79. X.-F. Tan, S.-B. Liu, Y.-G. Liu, Y.-L. Gu, G.-M. Zeng, X.-J. Hu, X. Wang, S.-H. Liu, L.-H. Jiang. "Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage." *Bioresour. Technol.*, 2017, 227, 359–372.
80. Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Gao, B.: "Biochar technology in wastewater treatment: A critical review." (pp. 2e3). *Chemosphere*, 2020.
81. Y. Wang, H. Wang y J. W. Ma. "J. Hazard. Mater.", 2010, 177, 300–306.

82. Yang, X.D., Wan, Y.S., Zheng, Y.L., He, F., Yu, Z.B., Huang, J., Wang, H.L., Ok, Y.S., Jiang, Y.S., Gao, B., 2019. "Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review." *Chem. Eng. J.*, 366, 608e621.
83. Zhai Y, Liu X, Zhu Y, Peng C, Wang T, Zhu L, Li C, Zeng G. "Hydrothermal carbonization of sewage sludge: the effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars." *Bioresour Technol*, 2016, 218, 183–8.