



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

 Facultad de
Química

Tesis presentada para obtener el título de Doctor en Química del
“Programa de Doctorado en Química” (R.D. 99/2011)”

**Valorización de la paja del arroz:
Nueva estrategia de remediación responsable
de nitrato del ciclo integral del agua**

Hector Rubén Robles Jimarez

Directoras: Pilar Campíns Falcó y Neus Jornet Martínez

Valencia Abril 2023

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Dra. Pilar Campíns Falcó, Catedrática y Dra. Neus Jornet Martínez, Ayudante Doctor, ambas del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universitat de Valencia.

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada “Valorización de la paja del arroz: estrategia de remediación responsable de nitrato del ciclo integral del agua”, constituye la Tesis Doctoral de Hector Ruben Robles Jímarez para optar al grado de Doctor en Química, que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Universitat de Valencia, bajo nuestra dirección y supervisión.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Valencia, a 5 de abril del 2023



Fdo. Dra. Pilar Campíns Falcó
Directora de Tesis



Fdo. Neus Jornet Martínez
Codirectora de Tesis

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por darme su apoyo incondicional y ser mi fuente de inspiración.

A mis amigos por estar ahí cuando más los necesitaba a pesar del tiempo y la distancia; gracias por su compañía y cariño.

A mis directoras por su dedicación, paciencia y guía. Gracias por compartir su conocimiento, experiencia, y brindarme las herramientas necesarias para realizar el doctorado.

A los compañeros y amigos de laboratorio tanto los que se han ido como los que llegaron gracias por su compañía, por las risas y los buenos momentos.

Los compañeros del proyecto LIFE que se convirtieron en un apoyo importante gracias por ayudar a aligerar el trabajo y a hacerme sentir como en casa.

Y finalmente a mi tía Estela a la cual dedico especialmente este trabajo perdón por no poder estar ahí cuando más lo necesitabas gracias por enseñarme a ser fuerte y nunca rendirme siempre serás recordada.

Índice

Lista de abreviaturas	5
Lista de Figuras	6
Lista de Tablas	10
Capítulo 1. Introducción.....	13
1.1 El contexto: valorización de residuos y papel de la química analítica	14
1.2 Valorización de residuos del cultivo de arroz.....	26
1.3 Tratamiento de aguas para la eliminación de iones inorgánicos	38
1.4. Técnicas analíticas para la determinación de nitrato, nitrito y sulfato en muestras de agua.	47
Capítulo 2. Objetivos	57
Capítulo 3. Metodología	61
3.1 Reactivos.....	62
3.2 Instrumentación	64
3.3 Extracción y modificación de la sílice procedente de la paja de arroz.	69
3.3.1 Método de modificación 1	70
3.3.2 Método de modificación 2	70
3.4 Activación de la sílice modificada.....	72
3.4.1 Activación en estático	72
3.4.2. Activación en continuo	73
3.5 Estudios de adsorción.....	75
3.5.1 Adsorción en estático	75
3.5.2 Adsorción en continuo	75
3.5.2.1 Ensayos en columna de lecho fijo	75
3.5.2.2 Isotermas de adsorción	76
3.5.2.3 Adsorción en flujo de patrones y muestras de agua.....	77
3.6 Análisis de Aguas	78
3.6.1 Determinación de pH, conductividad y turbidez.....	79

3.6.2 Determinación de nitratos por espectrofotometría directa UV	79
3.6.3 Determinación de yoduro	80
3.6.4 Determinación de sulfato	80
3.6.5 Determinación de nitrato y nitrito por IT-SPME acoplada en línea a cromatografía líquida capilar con detector UV-Vis de fila de diodos	81
3.6.5.1 Fase reversa con formación de pares iónicos.	81
3.6.5.2 Intercambio iónico.....	82
3.6.5.3 Estudio de confirmación.....	82
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	85
4.1 Desarrollo de métodos para la determinación de nitratos en aguas en el laboratorio e in situ	86
4.1.1 Determinación de nitrato a partir de su absorción nativa	87
4.1.1.1 Conclusiones.....	92
4.1.2 Determinación de nitrato y nitrito por cromatografía líquida capilar de intercambio iónico con detector de fila de diodos.....	93
4.1.2.1 Parámetros analíticos.....	96
4.1.2.2 Análisis de aguas.....	98
4.1.2.3 Conclusiones.....	102
4.1.3 Estudio del estado químico y ecológico en referencia a la eutrofización en las matrices acuosas de la planta piloto.	102
4.1.3.1 Conclusiones.....	110
4.2 Optimización de la síntesis de sílice modificada y proceso de escalado.	111
4.2.1 Sostenibilidad del procedimiento de síntesis comparado con otros métodos de síntesis	114
4.3 Caracterización de la sílice modificada.....	118
4.3.1 Conclusiones.....	123
4.4 Perfil de adsorción de la sílice modificada para nitrato	124
4.4.1. Activación/regeneración de la sílice modificada en estático y en flujo.....	124

4.4.2. Estudios de adsorción de la sílice modificada para nitrato ...	128
4.4.3 Conclusiones.....	133
4.5 Perfil de adsorción de la sílice modificada para sulfato.	134
4.5.1 Conclusiones.....	136
4.6 Estudios de adsorción de nitrato y sulfato en continuo: del laboratorio a la planta potabilizadora.	137
4.6.1 Adsorción de patrones uni y multicomponentes en el laboratorio	137
4.6.2 Adsorción de muestras de agua	140
4.6.2.1 Estudios a escala laboratorio.....	140
4.6.2.2 Estudios en planta potabilizadora	143
4.6.3 Conclusiones.....	148
4.7 Comparación de la adsorción de nitrato y sulfato en sílice modificada y en resina comercial.....	150
4.7.1. Conclusiones.....	153
Capítulo 5. Conclusiones generales	155
Bibliografía.....	160
Contribuciones del doctorado a publicaciones.....	183

Lista de abreviaturas

APTES	(3-aminopropil),trietoxisilano
DMA	Directiva marco del agua
EDR	Electrodialisis reversible
GHS	Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos
HTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
IE-CapLC	Cromatografía líquida capilar de intercambio iónico
IP-CapLC	Cromatografía líquida capilar de par iónico
IT-SPME	Microextracción en fase sólida en tubo
LOQ	Límite de cuantificación
NCA	Normas de Calidad Ambiental
NF	Nanofiltración
NOX	Óxidos de nitrógeno
NTU	Unidades de absorción nefelométrica
OI	Ósmosis inversa
OMS	Organización Mundial de la Salud
PDMS	Polidimetil siloxano
PHA	Polihidroxialcanoato
qm	Capacidad máxima de adsorción
rsd	Desviación estándar relativa
SBA	Resina aniónica de base fuerte
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TBH-Cl	Cloruro de tetrabutilamonio
TBH-OH	Hidróxido de tetrabutilamonio
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo
TFA	Ácido trifluoracético
tr	Tiempo de retención
TRB-50	50% difenil-95% polidimetilsiloxano
UE	Unión Europea
WBA	Resina aniónica de base débil

Lista de Figuras

Fig. 1 Número de citas de los artículos publicados en Web of Science por coincidencia de búsqueda de “agro-industrial waste” del periodo 2008 al 2021 (Consultado en diciembre del 2022).	16
Fig. 2 Diagrama del escenario en planta potabilizadora de ósmosis inversa, proyecto LIFE-LIBERNITRATE.....	18
Fig. 3 Esquema de economía circular en el ciclo integral del agua proyecto “LIBERNITRATE”	19
Fig. 4 Concentración media anual de nitratos en aguas subterráneas para el periodo de 2016-2019. (European Commision, 2021).	24
Fig. 5 Aspectos clave que definen un protocolo de acción para el control de calidad de las aguas.....	25
Fig. 6 Clasificación de los métodos de análisis en función del lugar donde se realiza	25
Fig. 7 Esquema representativo de los materiales y aplicaciones desarrolladas a partir de la paja y cáscara de arroz.	29
Fig. 8 Representación de tratamiento de agua por A) resina de intercambio catiónico y B) resina de intercambio aniónico.	44
Fig. 9 A) Bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, B) Columna de cromatografía líquida Merck.....	64
Fig. 10 Multímetro portátil Sension.	65
Fig. 11 A) Espectrofotómetro Cary UV-Vis G6860AAR Agilent, B) Analizador de agua online UV500 TETHYS. C) Espectrofotómetro portátil UV-Vis MAYA 2000 Pro Ocean, fuente de iluminación unida a la fibra óptica.....	66
Fig. 12 A) Espectrofotómetro Maya 2000 Pro, B) Modulo fuente laser de 532 nm, C) Sonda Raman 532 nm	66
Fig. 13 Infra rojo FTIR-ATR Cary 6230	67
Fig. 14 A) Microscopio óptico Nikon Serie ECLIPSE E200LED MV y B) microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 SEM.....	68
Fig. 15 A) Turbidímetro de sobremesa TU5200 (Hach) y B) Patrones de 10, 20 y 600 NTU (Hach).	68
Fig. 16 CapLC-DAD System Agilent 1260 infinity series	69
Fig. 17 Extracción y métodos de modificación de la sílice proveniente de la paja de arroz.	71
Fig. 18 Optimización del proceso de activación de la sílice en estático A) Disminución del volumen, tiempo y lavado de la sílice y B) Adición por etapas del activador.....	73

Fig. 19 Activación de la sílice A) en el laboratorio y B) en la planta de tratamiento de agua y C) prototipo de laboratorio para ensayos de adsorción.	74
Fig. 20 Determinación de nitratos en continuo A) montaje en laboratorio y B) escalado en planta de tratamiento de agua.	80
Fig. 21 Espectros de las disoluciones patrón de nitratos en A) Analizador, B) Espectrofotómetro de sobremesa, C) y D) Espectrofotómetro de Fibra óptica portátil (1 cm y 0.5 cm de camino óptico).	87
Fig. 22 Concentración registrada en el analizador en función del tiempo para disoluciones patrón de nitrato de 30 y 10 mg/L.	90
Fig. 23 A) Determinación de nitratos utilizando el analizador Thesthys UV500 en continuo (agua de pozo) y B) Determinación de nitratos empleando la sonda (Maya 2000 PRO) en diferentes muestras de agua.	92
Fig. 24 Cromatogramas obtenidos por el método IP-CapLC utilizando los tres pares iónicos ensayados: A) TBH-OH (1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de Nitrato + 0.5 mg/L de Sulfato), B) TBH-Cl (1 mg/L Nitrato, 0.5 mg/L Nitrato + 0.5 mg/L Fosfato y 0.25 mg/L Fosfato) y C) HTA-Br (1 mg/L Nitrato y 0.5 mg/L Sulfato).	94
Fig. 25 A) Esquema general IT-SPME- IE- CapLC-DAD. B) Influencia de la naturaleza del capilar IT-SPME : sílice fundida y TRB 50 para concentraciones de 0.1 y 0.5 mg/L. C) Cromatogramas obtenidos por IE-CapLC para mezclas de disoluciones estándar que contienen 0.5 mg/L de nitrito y 0.1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de nitrito, 0.1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de sulfato.	96
Fig. 26 Cromatograma obtenido para los límites de cuantificación para nitrito y nitrato (3 y 30 µg/L, respectivamente) y para una disolución blanco por IT-SPME-IE-CapLC-DAD.	97
Fig. 27 Cromatogramas y espectros de ácidos orgánicos: gálico (pKa = 4.2, A), benzoico (pKa = 4.1, B), clorogénico (pKa = 3.6, C), salicílico (pKa = 2.9, D), ftálico (pKa = 5.4, E) y sulfato (F) utilizando las condiciones optimizadas para la determinación de nitrito y nitrato por IT-SPMEIE-CapLC-DAD. Los ácidos ftálico y salicílico se ensayaron a 1 mg/L; los ácidos clorogénico, benzoico y gálico a 3.5, 0.5 y 1.7 mg/L.	98
Fig. 28 Cromatogramas y espectros obtenidos al pico máximo para diferentes muestras de aguas por IT-SPMEIE-CapLC-DAD. Aguas naturales: pozo (G), río (F), y lago (E) dilución 1/40, 1/50 y 1/500, respectivamente. Agua potable: grifo (D) diluida 1/50 y embotellada sin diluir (C). Agua de la planta de tratamiento: entrada (A) y salida (B), dilución 1/50 en ambas. Los tiempos de retención para nitrito y nitrato son 5.8 y 10.5 min, respectivamente.	100
Fig. 29 Esquema del procedimiento empleado para la determinación de amonio.	103

Fig. 30 Sensores empleados en la determinación de fosfato ⁻	104
Fig. 31 Concentraciones de nitrato en muestras de agua (periodo 2010-2017). A) agua de pozo y B) agua de rechazo de la planta de ósmosis inversa y C) Agua de suministro.....	105
Fig. 32 Espectros de absorción de una muestra de agua de rechazo (en naranja) y de la misma muestra de agua de rechazo fortificada con 25 mg/L de yoduro (en gris).....	107
Fig. 33 Analitos de la prueba del almidón para la determinación de yoduros en las matrices acuosas.....	108
Fig. 34 A) Espectros FT-IR de sílice extraída y sílice modificada y B) Espectros Raman de sílice modificada, APTES (Reactivo), sílice extraída y sílice comercial.	119
Fig. 35 Fotomicrografías de sílice extraída A) 10X, B) 50X y sílice modificada C) 10X y D) 50X.	120
Fig. 36 Fotomicrografías SEM A) sílice extraída, B) sílice modificada C) sílice activada D) sílice después de la adsorción.	121
Fig. 37 Análisis por EDX A) antes y B) después de la adsorción	122
Fig. 38 Esquema de la modificación de la sílice y el proceso de adsorción de nitratos.....	123
Fig. 39 Valores de conductividad con el tiempo de la disolución de activación HCl 0.1M de la sílice modificada en recirculación en flujo.....	126
Fig. 40 Valores obtenidos en el agua tratada con sílice activada durante 30 y 90 min con HCl 0.1 M y recirculación de: A) conductividad, B) pH, C) concentración de nitratos y D) valor de adsorción de nitrato obtenido.	127
Fig. 41 A) Adsorción de nitrato durante sucesivas activaciones de la sílice modificada y B) valores de adsorción obtenidos de nitratos obtenida.	128
Fig. 42 A) Efecto de la altura del lecho (cm) y B) efecto del caudal sobre la eficiencia de eliminación de nitrato por la sílice modificada en el sistema de columna de lecho fijo. (n= 3).....	129
Fig. 43 A) Tamaño de partículas en porcentaje de sílice modificada molida y sin moler B) adsorción de nitratos en agua de pozo en función del tamaño de partícula.	130
Fig. 44 Isotherma de adsorción experimental y teórica de nitrato a concentraciones de 0 - 120 mg/L en sílice modificada. Modelo de Langmuir y Freundlich.....	131
Fig. 45 Curva de ruptura experimental y teórica de nitrato a concentraciones de 40 mg/L en sílice modificada. Modelos de Thomas y Yan y parámetros obtenidos.	133
Fig. 46 Adsorción de sulfatos en agua de pozo en función del volumen procesado.....	135

Fig. 47 Curva de ruptura experimental y teórica de sulfato en una disolución patrón de 200 mg/L en sílice modificada. Modelo de Thomas y Yan.	136
Fig. 48 Curvas de ruptura de aniones en continuo en sílice modificada; A) Disoluciones de un solo componente B) Multicomponente 1 y C) Multicomponente 2 y 3.....	138
Fig. 49 Adsorción de nitratos en sílice modificada de una y dos capas en una disolución patrón de 45 mg/L de nitrato y muestra de agua de pozo.....	141
Fig. 50 Valores experimentales y teóricos de las curvas de ruptura de nitratos en sílice modificada de una y dos capas A) disolución patrón de 40 mg/L y B) agua de pozo.	142
Fig. 51 Curvas de ruptura para nitrato y sulfato en agua de pozo y modelos matemáticos de Thomas y Yan.	143
Fig. 52 Medidas de nitrato en continuo para distintas matrices de la planta potabilizadora de ósmosis inversa.	144
Fig. 53 Prototipos para la remediación de nitrato en planta potabilizadora de ósmosis inversa.	145
Fig. 54 Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo en pozo A) tubo A (6.5 L) y B) tubo B (60 L)	147
Fig. 55 A) Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo con dos lechos del tubo A con 200 g de sílice (síntesis preindustriales). B) Concentración de NO ₃ ⁻ en agua tratada para eliminar utilizando el analizador en continuo (en azul) y realizando medidas en la sonda de fibra óptica para muestras recogidas (en rojo). Para más explicaciones, ver texto.	147
Fig. 56 Comparación de sílice modificada y resina comercial para la adsorción de nitratos en agua de pozo.....	151

Lista de Tablas

Tabla 1 Composición química de algunos residuos agrícolas (extraída de Abdolali et al. 2014)	27
Tabla 2 Aplicaciones y productos obtenidos a partir de la paja y cáscara de arroz para uso en prácticas agrícolas y empleando la biotecnología y la química para su transformación.	33
Tabla 3. Métodos tradicionales empleados en la industria (en azul) y nuevos métodos ecológicos a escala laboratorio para la síntesis de sílice modificada	37
Tabla 4 Clasificación y aplicación de resinas iónicas. (Bazri, Barbeau, y Mohseni 2016; Barbara y Liguori 2009)	45
Tabla 5 Comparación de parámetros de adsorbentes propuestos para la eliminación de nitratos y sulfatos en agua.....	47
Tabla 6 Técnicas analíticas para la determinación de nitrito, nitrato y sulfato en muestras de agua	49
Tabla 7 Técnicas de cromatografía líquida para la determinación de aniones mayoritarios en agua.....	54
Tabla 8 Resumen de reactivos, proveedores y pictogramas de GHS.....	62
Tabla 9 Características fisicoquímicas y de concentración de aniones en muestras de agua utilizadas.....	78
Tabla 10 Fases móviles utilizadas en el método IP-CapLC, flujo 8 μ L/min. pH=3.1 acidificado con HCl conteniendo 20 % de MeOH: A) TBH-OH, B) TBH-Cl y C) HTAB.....	82
Tabla 11 Características instrumentales de los espectrofotómetros UV-Vis utilizados	86
Tabla 12 Parámetros analíticos de la determinación de nitratos por espectrofotometría UV-Vis para distintos tipos de instrumentos; b_1 pendiente y b_0 ordenada en el origen de la recta de calibrado.....	88
Tabla 13 Resultados de concentración obtenidos mediante el analizador Thethys Online Water Analyser mediante medidas en continuo (medidas tomadas cada minuto durante una hora) y discontinuo (n=3 para cada medida).	89
Tabla 14 Cuantificación de nitrato empleando el analizador y el espectrofotómetro de sobremesa en muestras de agua pozo.....	91
Tabla 15 Optimización de fase móvil en IE-CapLC con columna aniónica. Para todas las fases móviles pH=3.1. ¹ concentración 30 mM, *condiciones óptimas.	95
Tabla 16 Parámetros analíticos obtenidos con el método propuesto IT-SPME-IE-CapLC-DAD.	97

Tabla 17 Concentración de nitritos y nitratos en muestras agua (natural, agua potable y de la planta de tratamiento) (n=4).....	101
Tabla 18 Resultados de los análisis de las muestras de agua de la planta de Alginet agua de entrada (pozo de la Concepción) y agua de rechazo. ¹ Empleando el analizador, ² Empleando la sonda óptica.....	104
Tabla 19 Parámetros fisicoquímicos aguas de salida de la planta de osmosis de Alginet.	106
Tabla 20 Resultados de análisis de contaminantes prioritarios y específicos. LOD=Límite de detección; NCA=norma de calidad ambiental, MA= media anual y CMA= concentración máxima admisible RD817/2015. nd=no detectada, por debajo del LOD.....	109
Tabla 21 Parámetros para la optimización de la modificación de la sílice y su capacidad de adsorción de nitratos en muestras de agua de pozo.....	116
Tabla 22 Análisis de superficie BET para la sílice modificada obtenida en laboratorio y en escalado.....	123
Tabla 23 Optimización de la activación de la sílice modificada en estático. * promedio del pH obtenida en el agua tratada.....	124
Tabla 24 Comparación de los parámetros de adsorción de la sílice modificada con otros materiales	132
Tabla 25 Parámetros de las curvas de adsorción en continuo para nitrato, sulfato y yoduro para disoluciones patrón, multicomponentes y agua de pozo.	139
Tabla 26 Valores teóricos y experimentales para la adsorción de nitratos de sílice modificada de una y dos capas con una disolución de agua de pozo y una disolución patrón de nitratos de 45 mg/L.....	142
Tabla 27 Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo para los dos prototipos A y B. Para más información ver el texto.	146
Tabla 28 Adsorción de nitratos en sistema seriado (3 tubos B de 60L cada uno).	148
Tabla 29 Comparación de las características de la Sílice modificada y la resina Purolite®A520E.....	150
Tabla 30 Comparación de la eliminación de nitrato sulfato y yoduro en disoluciones patrón y muestras de agua.....	152

Capítulo 1. Introducción

1.1 El contexto: valorización de residuos y papel de la química analítica

La valorización de residuos aborda el estudio e implementación de las condiciones o procesos necesarios para establecer como un desecho o residuo puede sustituir a otro material, o bien hace posible su transformación en un producto útil (Gharfalkar et al. 2015). Los residuos agroindustriales han aumentado considerablemente en los últimos años debido a la industrialización agrícola y ganadera, siendo uno de los principales desafíos actuales ya que su mala gestión provoca un serio problema medio ambiental desencadenando un deterioro progresivo del entorno (Sadh et al. 2018). Entre las principales formas de manejo inadecuado cabe señalar: 1) el abonado directo con restos vegetales ya que puede producir la propagación de plagas y enfermedades fitosanitarias, 2) el vertido de residuos generando la contaminación del suelo, aguas superficiales y lixiviados y 3) la quema indiscriminada que aumenta la producción de gases tóxicos, incluyendo los de efecto invernadero como dióxido de carbono, metano y óxido nitroso, entre otros (Maji et al. 2020).

Actualmente se persigue la transición de una economía lineal que se basa en “tomar, hacer y desechar” a una economía sostenible o circular, donde las materias primas provengan de recursos renovables a través de su valorización (Donner et al. 2021). La economía circular ha de mantener un flujo continuo de materiales técnicos y biológicos aumentando su valor inicial (Murray et al. 2017). Este modelo otorga un papel importante a los residuos y se sustenta en su reutilización inteligente, convirtiéndolos en materia prima para formar parte de nuevos productos con un mínimo gasto energético (Lett 2014).

Las directivas europeas se enfocan en esta transición a la economía circular, como la aprobada en el 2008 (directiva2008/98/CE) que se centra en el manejo de residuos para contribuir a la lucha contra el cambio climático. Esta

directiva señala el orden de prioridad en las actuaciones de jerarquización de residuos, que son: la prevención, preparación para la reutilización, reciclado, otros tipos de valorización y eliminación de los residuos. De manera conjunta el gobierno de España aprobó en el 2022 la Ley 7 (Real decreto 5809-2022) de residuos y suelos contaminados para la transición a una economía circular que establece los nuevos parámetros para la disposición de residuos. En el artículo 27 se estipula la prohibición de la quema de residuos vegetales generados en entornos agrarios y silvícolas, sin embargo algunas comunidades como la Valenciana señalan que no disponen de un número suficiente de equipos “in situ” para el tratamiento de los residuos vegetales procedentes de los mencionados entornos (Conselleria de agricultura y desarrollo rural num. 9342 / 18.05.2022).

Esta normativa genera una creciente necesidad en el desarrollo de nuevas tecnológicas que permitan la valorización de los residuos agroindustriales. A nivel científico se observa un aumento del número de citas en estudios publicados sobre el tema (Figura. 1), extraídos de la base de datos Web of Science (WOS, Clarivate). Los trabajos científicos muestran una amplia variedad de aplicaciones, como el compostaje agrícola, la producción de pigmentos, saborizantes, biocombustibles, enzimas y su empleo en remediación (Yusuf 2020).

El arroz es uno de los cereales más importantes y su cultivo va en aumento (FAO 2018), sin embargo, la gran cantidad de residuos generados durante su producción como la paja de arroz es un problema importante que demanda soluciones más ecológicas que la quema o el abandono en el propio campo. Por otro lado se estima que su producción agrícola ha aumentado más de tres veces en los últimos 50 años debido a la expansión del uso de suelos, las nuevas tecnologías de producción y el empleo de fertilizantes químicos ricos en nitrógeno (Duque et al. 2020). Por otra parte este aumento de fertilizantes

ha generado un aumento de la concentración de nitrato en el suelo y en las aguas, siendo la principal causa de degradación de la calidad de las aguas subterráneas, imposibilitando su uso directo en muchos casos (Di Lorenzo et al. 2020) y de las corrientes superficiales debido a su eutrofización.

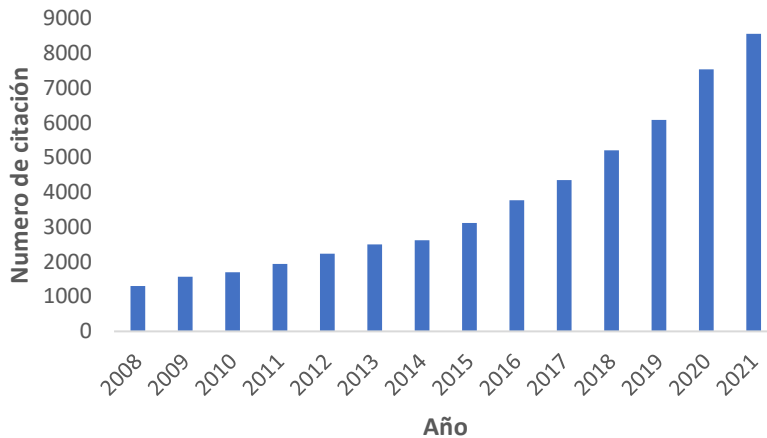


Fig. 1 Número de citas de los artículos publicados en Web of Science por coincidencia de búsqueda de “agro-industrial waste” del periodo 2008 al 2021 (Consultado en diciembre del 2022).

A fin de contribuir con posibles soluciones en referencia a la problemática antes mencionada se ha desarrollado el proyecto LIFE-LIBERNITRATE (www.lifelibenitrate.com): Responsible reduction of nitrates in the comprehensive water cycle, financiado por la unión europea (UE LIFE16 ENV/ES/000419) y en el cual se enmarca esta tesis. En este proyecto se ha estudiado la valorización de la paja de arroz y su potencial utilidad en la reducción de nitrato en el ciclo integral del agua (Moliner et al., 2018). Se trata de un proyecto multidisciplinar realizado por grupos de investigación de distintas áreas pertenecientes a distintas universidades, diversas instituciones administrativas públicas y empresas: Consorcio de la Ribera (CRIB), Aguas de Valencia SA (AVSA), Diputación de Valencia (DIVAL), Stichting incubadora (LWI,

Holanda), Universidad de Génova (UNIGE), La Unió de llauradors i ramaders (UNIO), Universitat Politècnica de València (UPV, grupo DREMAP) y Universitat de València (UV, grupos MINTOTA y ECON). El grupo Miniaturización y Métodos Totales de Análisis (MINTOTA) adscrito al departamento de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de València (UV) lideró la participación de la UV y parte de la investigación realizada se presenta en esta tesis.

LIFE-LIBERNITRATE desarrolla un proceso sostenible de economía circular basado técnica y científicamente en la valorización de cenizas de paja de arroz y su capacidad para reducir la concentración de nitrato en el ciclo integral del agua como se ha comentado, pero incidiendo también en acciones de concienciación dirigidas a los agricultores para mejorar los procesos de fertilización a través de nutrientes, optimizando su uso y valorando su riesgo ambiental. Por tanto, el objetivo de esta estrategia científico-tecnológica fue doble: reducir los efectos negativos de la quema de la paja de arroz en el campo y utilizar la sílice obtenida a partir de cenizas de la paja, modificándola para su uso como adsorbente de nitratos en lechos para tratamiento en continuo de aguas.

LIFE-LIBERNITRATE ha demostrado mediante una prueba de concepto que es posible reducir en un 30 % el contenido de nitrato en el ciclo integral del agua en dos escenarios de vertido distintos: en una planta potabilizadora de ósmosis inversa (Figura 2) estudiando sus beneficios en el tratamiento del agua de pozo que supera o roza el límite permitido y en el de rechazo de la planta que está muy enriquecido en nitrato y en un agua de pozo de un pueblo de 200 habitantes, en este último caso como único tratamiento de disminución del contenido de nitratos.

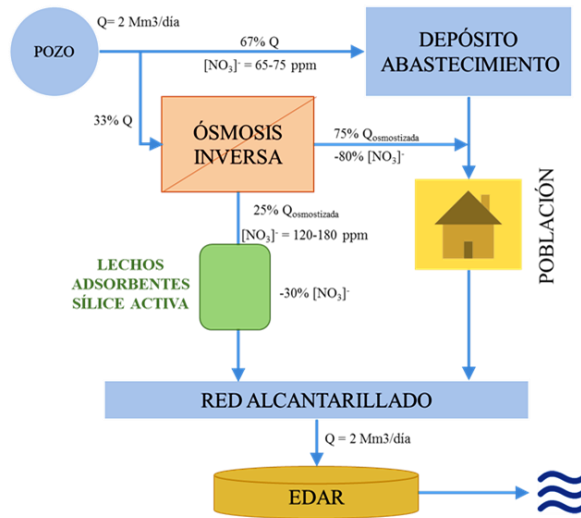


Fig. 2 Diagrama del escenario en planta potabilizadora de ósmosis inversa, proyecto LIFE-LIBERNITRATE

En la Figura 3 se muestran los hitos conseguidos en LIFE-LIBERNITRATE, que al ser un proceso circular ha permitido la mejora continua gracias a la retroalimentación en cada parte del ciclo. Inicialmente se estudió la problemática de la paja de arroz y la posibilidad de transformar este residuo en un producto útil, con una aplicación real y un impacto positivo en el medio ambiente. Se empleó la paja de arroz como fuente de sílice para desarrollar un adsorbente, que fue patentado WO/2020/169862 (Primaz et al., 2021). Se realizó una modificación desde un punto de vista verde de la sílice y utilizando un reactivo no tóxico como el APTES. Otro factor importante para la transformación de la paja de arroz a ceniza fue el diseño de una caldera de incineración que permitió procesar un volumen pre-industrial de material en forma de pellets y hacerlo de forma eficiente.

Las experiencias durante el proyecto demostraron que la síntesis de sílice en el laboratorio es escalable por un factor superior a 500. La capacidad de adsorción se comparó con la obtenida con una resina comercial,

proporcionando mejores resultados y con métodos de síntesis industriales y también de adsorbentes verdes sintetizados en laboratorio. Se puede concluir que este es un proceso que reduce el consumo de disolventes, el tiempo de síntesis y no requiere altas temperaturas en referencia a los métodos comparados (Robles et al., 2022).



Fig. 3 Esquema de economía circular en el ciclo integral del agua proyecto “LIBERNITRATE”

Se alcanzó el objetivo del proyecto a escala pre-industrial, reduciéndose el 30 % de la concentración de nitratos en agua reales de pozo y rechazo de una planta potabilizadora de ósmosis inversa del municipio de Alginet y para el agua de pozo de una población de 200 habitantes. Para ello se desarrollaron diferentes prototipos:

- Una planta incineradora de diseño propio.
- Un prototipo de laboratorio para producir sílice activa a partir de la incineración controlada de paja de arroz para obtener cenizas ricas en sílice.

- Varios prototipos de preparación e implementación de lechos de sílice modificada a nivel de laboratorio y pre-industrial para reducir la concentración de nitratos en el ciclo del agua actuando: (a) en el colector de agua (agua subterránea) y el agua de rechazo de una planta de ósmosis (ver Figura 2); y (b) en agua de pozo para consumo humano para un municipio de alrededor de 200 habitantes para reducir la concentración de nitratos por debajo de 50 mg/L, sin el uso de una planta de ósmosis.

A lo largo del proyecto se han llevado a cabo tareas de demostración y ensayo de los lechos de sílice activa, para la retención de nitratos en la planta de tratamiento de aguas del municipio de Alginet. Esto incluye la verificación del correcto funcionamiento con diferentes lechos de grava/ sílice, vidrio y teflón, ensayando su disposición en serie y en paralelo, trabajando con dos o más filtros con estas configuraciones e individualmente en cada prototipo. También se ensayaron lechos comerciales con buenos resultados. El primer prototipo permitió, por diseño, observar el comportamiento del agua cuando entraba en contacto con la sílice, el comportamiento del flujo en su interior, de modo que, a través de varias pruebas, se pudieran optimizar los caudales y las presiones de trabajo y se automatizó el prototipo.

Se estudió la cinética de adsorción de nitratos en laboratorio y en tiempo real para determinar el momento preciso en el que finaliza la adsorción, para lo que se desarrolló un sistema analítico para realizar mediciones continuas de la concentración de nitrato in situ, que se implementó en el laboratorio y se escalaron sus resultados a la planta de tratamiento de osmosis para agilizar el proceso experimental. Adicionalmente, se diseñó un método analítico de cromatografía miniaturizada que presentó un bajo consumo de reactivos; este método posibilitó la medición simultánea de nitrato y nitrito, con alta sensibilidad.

Además del desarrollo tecnológico otros grupos pertenecientes al proyecto han trabajado el aspecto social, por lo que una parte importante se centró en la concienciación a los agricultores por medio de charlas y autoformación en línea sobre la fertilización responsable en zonas vulnerables de nitratos acorde con la nueva política agrícola de la unión europea. Finalmente se evaluaron indicadores clave para medir el impacto medioambiental y socioeconómico del proyecto: cantidad de paja valorizada y volumen total de agua tratada. Esta información fue relevante para establecer la viabilidad de la solución propuesta (Sanchis 2021).

La descripción y evaluación de la calidad de las aguas es un tema complejo, no exento de controversias en cuanto a la capacidad de las diferentes metodologías para informar sobre el carácter cualitativo y cuantitativo del recurso hídrico. Uno de los mayores problemas reside en la definición del concepto de calidad del agua. Así, se puede entender la calidad, desde un punto de vista funcional como la capacidad intrínseca que tiene el agua para responder a los diferentes usos o desde un punto de vista ambiental, como la define la Directiva Marco de las Aguas (DMA) (Directiva Europea 2000/60/CE), como aquellas condiciones que deben darse en el agua para que ésta mantenga un ecosistema equilibrado y que cumpla unos determinados objetivos de calidad (calidad ecológica).

La calidad de las aguas es una variable descriptora fundamental del medio hídrico, tanto desde el punto de vista ambiental, como desde la perspectiva de la planificación y gestión hidrológica. La calidad de las aguas puede verse modificada tanto por causas naturales como por factores externos. Cuando los factores externos que degradan la calidad natural del agua son ajenos al ciclo hidrológico, se habla de contaminación. La prevención, control y resolución de los problemas derivados de la contaminación de las aguas

constituye uno de los objetivos que deben plantearse en cualquier política avanzada de gestión de recursos hídricos.

La DMA (Directiva 2000/60 / CE) se aprobó para establecer criterios claros para evaluar el buen estado químico de las aguas y para identificar y revertir las tendencias en el deterioro de su calidad. La DMA establece que las aguas deben alcanzar un buen estado ecológico y químico, para proteger la salud humana, el suministro, los ecosistemas naturales y la biodiversidad.

Para caracterizar el buen estado químico se han establecido normas de calidad ambiental para 45 contaminantes químicos y para otros 8 contaminantes previamente regulados, de alta incidencia en la UE. Controlar la calidad de las aguas subterráneas es más caro y difícil que hacerlo con las superficiales. Se impone por tanto la aplicación de medidas para prevenir o limitar la entrada inmediata de sustancias peligrosas en las aguas subterráneas.

Entre las causas de contaminación, se encuentra la contaminación difusa procedente de la agricultura ligada fundamentalmente a la creciente aplicación de fertilizantes y plaguicidas, que pueden provocar graves problemas de eutrofización en los embalses y de contaminación de las aguas subterráneas. El origen de este importante problema se atribuye a la agricultura y a la ganadería, aunque en menor medida también los vertidos líquidos urbanos son fuente de compuestos nitrogenados, si bien sus consecuencias suelen ser más restringidas y localizadas en el entorno próximo a los puntos de vertido. En la Comunidad Valenciana, la contaminación por nitrato afecta de forma importante al litoral mediterráneo, y es especialmente acusada en el Maresme (Cataluña), donde se llega a superar los 500 mg/L (la Reglamentación Técnico-Sanitaria obliga a que las aguas potables no superen los 50 mg/L), y en grandes áreas de las planas costeras del Júcar (Castellón y Valencia), donde se superan los 100 mg/L. El problema no es generalizado en todo el país, pero la gravedad de la situación en algunas zonas, en las que se

usan estas aguas con destino a abastecimientos, requiere de la mayor atención por parte de los usuarios y de las Administraciones públicas concurrentes.

La Comisión Europea (COM (2013) 683 final), llegó a la conclusión de que, a pesar de la presión sobre la agricultura, todavía el 14.4% de agua analizada supera los 50 mg/L en nitrato, y el 5.9% tenía entre 40-50 mg/L.

La Directiva 91 (Directiva 91/676/CEE), de 12 de diciembre, se refiere a la protección de las aguas contra la contaminación por nitratos procedente de fuentes agrarias. La Directiva sobre nitrato forma parte de la estrategia para el desarrollo sostenible y formula las directrices para el desarrollo de unas políticas de estrategia a largo plazo para utilizar los recursos sin comprometer a las generaciones futuras. Su objetivo es proteger la calidad del agua en toda la UE mediante la prevención de la contaminación por nitrato procedentes de fuentes agrarias y promover las buenas prácticas agrícolas. En virtud del artículo 10 de la Directiva, los Estados miembros, se comprometen a presentar informes periódicos y deben presentar datos sobre los resultados del seguimiento del agua en las zonas vulnerables a nitrato.

La transposición de esta directiva al ordenamiento jurídico español por el Real Decreto 261 (Real decreto 261/1996), de 16 de febrero, establece, en su artículo 5, que los órganos competentes de las comunidades autónomas elaborarán códigos de buenas prácticas agrarias. La Comunidad valenciana en la ORDEN 7/2010, de 10 de febrero, de la Conselleria de Agricultura, Pesca y Alimentación, aprobó el Código Valenciano de Buenas Prácticas Agrarias. Pese a ello, las concentraciones de nitrato no han disminuido en las diferentes masas de agua y este hecho se replica en otras zonas agrícolas nacionales y europeas en mayor o menor grado (COM (2013)-683 final), necesitando un tratamiento (ver Figura 4).

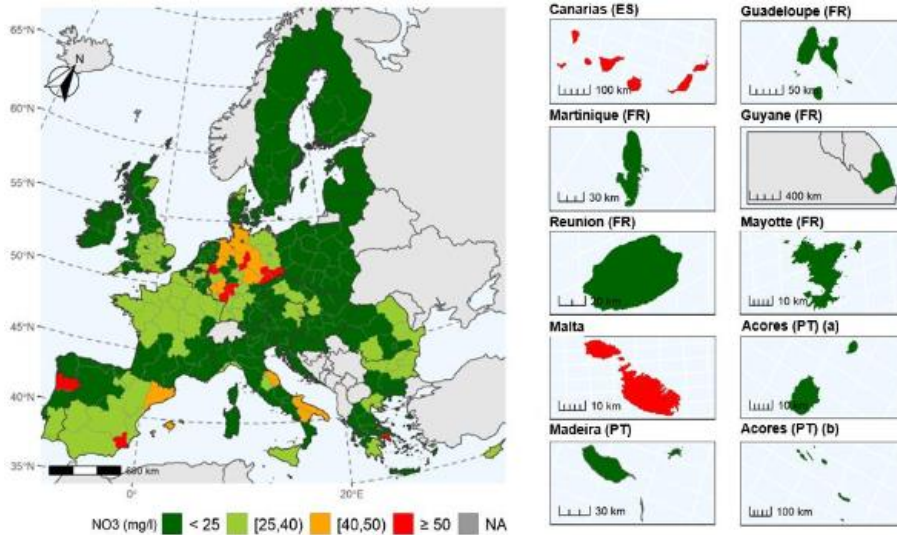


Fig. 4 Concentración media anual de nitratos en aguas subterráneas para el periodo de 2016-2019. (European Commission, 2021).

La evaluación del estado ecológico y químico en referencia al componente de la concentración de nutrientes del agua se estima midiendo nitrato, amonio y fosfato. Con objeto de poder evaluar la concentración de estos compuestos en matrices de aguas y/o suelo es necesario disponer de métodos analíticos sostenibles y verdes que garanticen la calidad (sensibilidad, selectividad y robustez) de acuerdo con la legislación vigente (Figura 5) y con distintas características.

Tradicionalmente en los procesos de control y monitorización ambiental, las muestras se toman y envían al laboratorio para la realización de las correspondientes determinaciones. Sin embargo, en los últimos años un cambio en las demandas sociales ha conducido al empleo de dispositivos de análisis in situ (Jornet-Martínez et al. 2017) tales como sensores, instrumentación portátil o estaciones de monitorización automatizadas (analizadores o sondas) que son fijadas cerca del lugar de muestreo (medida

off-line o in-line) permitiendo controlar procesos o gradientes de contaminantes (Figura 6).



Fig. 5 Aspectos clave que definen un protocolo de acción para el control de calidad de las aguas

No son muchas las tecnologías que se pueden adaptar al análisis in situ ya sea puntual, continuo o secuencial; autonomía, portabilidad, sensibilidad, calibración, almacenamiento de datos y robustez son puntos críticos.

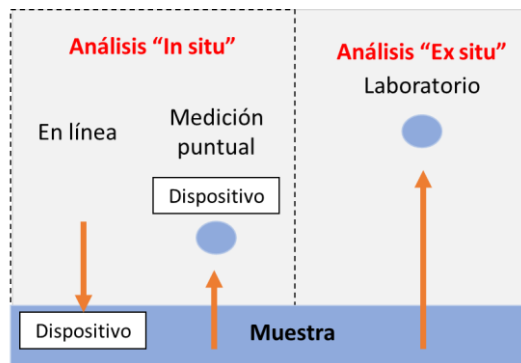


Fig. 6 Clasificación de los métodos de análisis en función del lugar donde se realiza

La demanda actual de estos métodos en distintas áreas en general y en particular en la que ocupa al proyecto LIFE LIBERNITRATE, contribuye a la

necesidad de que su desarrollo y optimización se haya constituido en una tendencia prioritaria en química analítica.

1.2 Valorización de residuos del cultivo de arroz

El arroz (*Oryza sativa L*) es uno de los cereales más importantes y un alimento básico para más de la mitad de la población mundial (FAO 2018; Acevedo, Castrillo, y Belmonte 2006), proporciona más calorías por hectárea que cualquiera de los otros cereales, su composición química varía ampliamente, según el medio ambiente, el suelo y la variedad (Zhou et al. 2002), sin embargo, la gran cantidad de residuos generados durante su producción suele ser un problema importante.

La paja de arroz es uno de los residuos más difíciles de gestionar, se estima que por cada kilogramo de grano cosechado se genera entre 1 y 1.5 kg de paja (Sangon et al. 2018), solo en la región de la Albufera en la Comunidad Valencia se producen de 75.000 a 90.000 toneladas de paja al año (Ribó et al. 2017). La disponibilidad de la paja de arroz está limitada debido a su baja densidad aparente, su lenta degradación en el suelo, el alto contenido en minerales y la posibilidad de albergar enfermedades pertenecientes al tallo del arroz (Binod et al. 2010).

La recogida manual de la paja no es económicamente viable debido a los altos costes en mano de obra y su reincorporación a la tierra no proporciona el tiempo suficiente para su descomposición debido al cultivo intensivo. Por estos motivos la quema de la paja a campo abierto es una de las soluciones más utilizadas por los agricultores (Allen et al. 2020); sin embargo, es perjudicial para el medio ambiente y la salud de las personas expuestas al humo, la quema de la paja de arroz emite gases de efecto invernadero (GHG) como el CO₂, CH₄, N₂O (Arai et al. 2015) además de provocar una pérdida de

minerales en la tierra con una disminución del 25% de fósforo, 20% de potasio, del 5 al 60% de azufre y casi la totalidad de nitrógeno, dependiendo la pérdida de nutrientes del método utilizado (Arai et al. 2015).

Por otro lado, la composición química de la paja de arroz supone una fuente importante de sílice que va del 9-15% en comparación con otros residuos como la paja de trigo 3-7% y el hueso del olivo 5-9% (Tabla 1).

Tabla 1 Composición química de algunos residuos agrícolas (extraída de Abdolali et al. 2014)

Residuo	Componente químico (%)				
	Celulosa	Lignina	Hemicelulosa	Ceniza	Sílice
Paja de arroz	25-35	10-15	20-30	15-20	9-15
Paja de trigo	30-35	16-21	26-32	4.5-9	3-7
Paja de cebada	30-35	14-15	24-29	5-7	3-6
Bagazo de caña de azúcar	32-44	19-24	25-35	1.5-7	<4
Bambo	26-43	21-31	15-26	1.7-5	<1
Pasto	30-40	10-25	35-50	5-15	-
Mazorca de maíz	35-45	5-15	35-45	1-2	<1
Hojas	15-25	5-10	70-80	<1	-
Algodón	80-95	-	5-20	<1	-
Madera dura	40-55	20-25	25-40	<1	-
Madera suave	40-50	25-35	25-35	<1	-
Huesos de olivos	30-35	20-25	20-30	<1	5-9
Cáscara de nuez	25-35	30-40	25-30	-	-

Además de la paja, existen otros subproductos generados durante el procesamiento del arroz paddy (termino que se le da al grano posterior a su recolección), se estima que por cada tonelada se generan 200 kg de cascarilla de arroz, 100 kg de salvado y 140 kg de arroz partido; el salvado y el arroz partido se suelen aprovechar fácilmente por sus propiedades nutricionales (Moraes et al. 2014); también la cascarilla puede ser utilizada como fuente de biomasa. A pesar de los grandes desafíos que presenta el manejo de la paja y

los subproductos del arroz, estos son una fuente interesante de sílice y otros compuestos como hemicelulosa, celulosa, lignina, y cenizas (Logeswaran et al. 2020) como se muestra en la Tabla 1.

La Tabla 2 indica algunas aplicaciones para el aprovechamiento de paja y cáscara del arroz o derivados, se han expuesto en función del campo de uso: en práctica agrícola, en obtención de productos vía la aplicación de la biotecnología o la química.

La paja de arroz se ha utilizado como compostaje agrícola ayudando a la mejora de las tierras de cultivo, por medio de su aplicación directa que permitió la fijación de nitrógeno aumentando un 25% y el contenido de minerales después de 91 días de incubación (Takahashi et al. 2003). Otro efecto beneficioso de la aplicación directa es el aumento de la población microbiana, que se determinó empleando como indicador el incremento de ácidos grasos derivados de fosfolípidos (PLFAs) en cultivos de arrozales (Pan et al. 2016). La cáscara del arroz se utilizó para la obtención de bio-carbón que se añadió como suplemento fertilizante para la disminución de flúor y metales pesados en la tierra como arsénico, cadmio y plomo (Peng et al. 2020).

Haciendo uso de la biotecnología la paja de arroz se ha utilizado ampliamente como sustrato en la fermentación microbiana, un ejemplo es la producción de bio-hidrogeno por medio de una digestión aerobia empleando cultivos mixtos de mesófilos obteniendo una volumen máximo de 14.70 mL/g (Alemahdi et al. 2015).

También puede ser utilizada para la obtención de ácidos orgánicos como el butírico, para ello se realizó una fermentación semicontinua de cultivos mixtos logrando una concentración de 16.9 g/L de ácido butírico por día (Kumar Gupta et al. 2016), así como la síntesis de biocombustibles como el bio-butanol (Vivek et al. 2019). Se ha descrito la obtención de quitosano empleando un

cultivo de *Penicillium citrinum* con una producción máxima de 9 g/Kg de paja de arroz, con el material obtenido se estudiaron sus propiedades de eliminación de cromo y plomo (Namboodiri et al. 2022).

Empleando la cascarilla de arroz es posible la obtención de polímeros renovables, como polihidroxialcanoato (PHA) obtenido por un pretratamiento de la cáscara de arroz en medio básico con microondas, seguido de una hidrólisis enzimática de la celulosa y finalmente una fermentación empleando *Burkholderia cepacia* y *Cupriavidus necato* (Heng et al. 2016).

En el área de la química se han obtenido diversos productos y aplicaciones en base a: 1) la modificación o aprovechamiento directo de la paja o cáscara de arroz, 2) la modificación y/o extracción de la sílica y 3) la extracción y/o modificación del carbón (ver Figura 7).

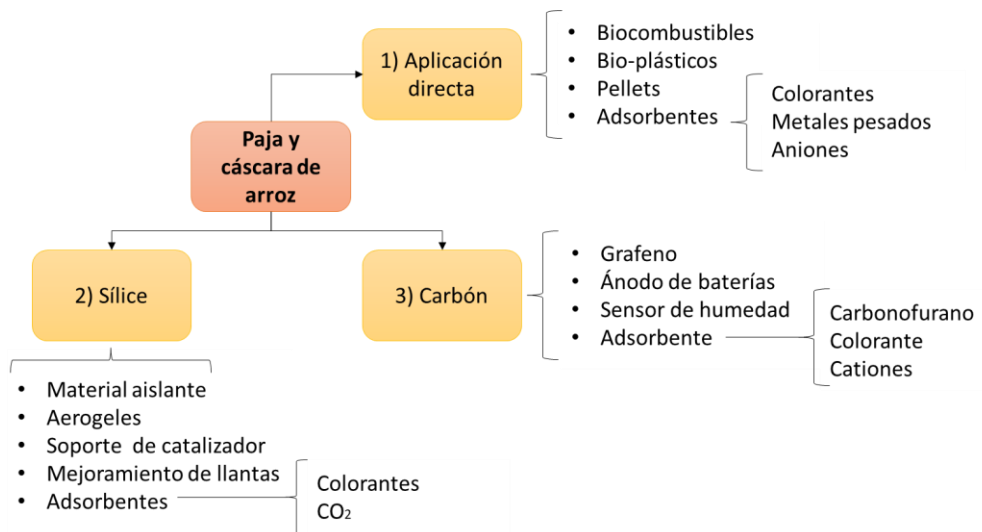


Fig. 7 Esquema representativo de los materiales y aplicaciones desarrolladas a partir de la paja y cáscara de arroz.

La paja de arroz se ha utilizado como material adsorbente, como en la formación de un biofiltro en columna, donde se combinó con otros

componentes como ceniza, carbón activado, albumina activada y cuarzo, se evaluaron la proporción de los componentes y sus propiedades para la eliminación de nitrato y fosfato en aguas subterráneas (Mittal et al. 2020).

Para la obtención de otros materiales adsorbentes se modifica la paja por diferentes procesos; si se realiza una fosforilación y se activa con hidróxido de sodio se convierte en un adsorbente catiónico que se ha utilizado para la eliminación de colorantes (Gong et al. 2007), la modificación por adición de ácido tartárico se empleó en la eliminación de cromo IV en estático (Gao et al. 2008).

Además puede ser utilizada en la producción de plásticos a partir de fuentes renovables, para ello se lava la paja con una mezcla de tolueno-etanol (2:1 v/v) y se acetila utilizando ácido acético (G. Zhang et al. 2013). Otro método para la obtención de bioplástico utiliza una extracción por presión y la adición de ácido trifluoroacético (TFA) (Bilo et al. 2018). También la ceniza de arroz se adicionó en mezclas de material cementante utilizado en la construcción para mejorar sus propiedades de resistencia a la compresión y aglomerantes (Roselló et al. 2017). Otra forma de valorización es la obtención de biocombustibles por la elaboración de pellets a partir de la compresión de la paja mediante prensado (Moliner et al. 2020).

Por otro lado, la cáscara de la paja de arroz se ha utilizado como adsorbente, por medio de un tratamiento en medio básico y la posterior adición de bicarbonato de sodio. El material obtenido se empleó para la eliminación de cadmio en agua (Kumar y Bandyopadhyay 2006), y en el caso de la eliminación de metales pesados como plomo, cadmio, cobre, zinc y níquel. Para ello la cáscara se llevó a 100° C en condiciones de acidez y alcalinidad, posteriormente se lavó con agua destilada y se sometió a pirólisis a una temperatura de 400 °C durante 1 hora (Asadi, et al. 2008).

Además, se pueden aprovechar de manera integral los componentes de la cáscara de arroz, mediante una extracción seriada para obtener D-xilosa, lignina, etanol y sílice (H. Zhang et al. 2015).

En el caso de la extracción de sílice, puede ser obtenida a partir de su extracción por digestión en medio básico con antraquinona e hidróxido de sodio y posteriormente se precipita en medio ácido (Haslija et al. 2022). Como adsorbente la sílice se modifica realizando una coprecipitación con hierro para la formación de un material empleado en la eliminación de contaminantes en aguas residuales de la impresión de billetes (Xiong et al. 2019). También se utilizó para la formación de membranas con nanopartículas para la eliminación de CO₂ (M. Bhattacharya y Mandal 2018). Además, ha sido utilizada para la obtención de espirociclo alcoxi silano, un nuevo material que presenta propiedades hidrofóbicas (Liu et al. 2022).

Otra aplicación es como soporte para la formación de un catalizador de zirconio empleado en la síntesis de compuestos bioactivos (Mishra et al. 2020). Además la sílice puede añadirse a la formulación de otros productos para mejorar sus propiedades y características, en el área de la construcción, se puede obtener un material impermeable por su mezcla con un polímero basado en metacaolin (Liang et al. 2019), si se adiciona a la mezcla empleada para la fabricación de neumáticos mejora su resistencia y características reológicas (Lolage et al. 2020). Otro material que se puede obtener son los aerogeles que pueden ser generados por un proceso de extracción, dispersión de PVA o almidón catiónico y liofilización, este material presentó propiedades de aislamiento térmico (Tran et al. 2020).

De la paja de arroz también se puede obtener carbon. Algunos métodos de obtención impregnan la paja con hidróxido de potasio en una proporción 1/4, se seca el material durante 12 horas y se somete a un proceso de pirolisis a 800 °C (Basta et al. 2009); si se realiza una pirolisis lenta y posteriormente se

activa por presión de vapor se obtiene un carbón activo que se ha utilizado para la remediación de carbonofurano (Mayakaduwa et al. 2015). Se ha propuesto la modificación de la ceniza para formación de fluorocarbono que se utilizó como una micro fase de extracción para la determinación de nitrosaminas en muestras de agua desalinizadas (Bakdash et al. 2020). También se ha empleado para la fabricación de sensores de humedad utilizando la técnica de serigrafía con electrodos de platino sobre α -albumina (Ziegler et al. 2021).

Además si se parte de la cáscara de arroz se ha propuesto (Tabla 2) la obtención y activación del carbón con hidróxido de sodio y carbonato de potasio utilizando microondas, el material obtenido se utilizó para adsorber azul de metileno presente en agua (Foo y Hameed 2011). Otro producto derivado del carbón es el grafeno, que se genera empleando la cáscara de arroz que se lleva a una temperatura de 1300 °C durante 30 min, posteriormente se deja enfriar el material en presencia de argón para evitar que entre en contacto con el oxígeno y se oxide (Fujisawa et al. 2019). Otra aplicación es la formación de un composite compuesto de carbono y de sílice (C-SiO₂) que puede ser utilizado como ánodo en baterías de litio, se obtiene por la carbonización de la cáscara de arroz en atmósfera de nitrógeno (Y. Guo et al. 2019).

Una parte importante para la potencial aplicación de la sílice obtenida a partir de cenizas de paja del arroz en LIFE-LIBERNITRATE es el proceso de modificación para convertirla en un buen adsorbente de nitratos. Actualmente se busca la transición a métodos de síntesis que se ajusten a los principios de la química verde que se centran en reducir el impacto ambiental negativo, al disminuir los desechos, o en aumentar la eficiencia en los procesos químicos y de síntesis (Anastas y Warner 1998).

Tabla 2 Aplicaciones y productos obtenidos a partir de la paja y cáscara de arroz para uso en prácticas agrícolas y empleando la biotecnología y la química para su transformación.

Uso	Producto/aplicación	Forma de obtención	Referencia	
Práctica agrícola	Fijación de nitrógeno y mineralización	Aplicación directa de la paja de arroz	(Takahashi et al. 2003)	
	Beneficio sobre la población microbiana	Aplicación directa de la paja en arrozales	(Pan et al. 2016)	
Biología	Bio-carbón para la disminución de contaminantes en tierra	Pirólisis de cáscara aplicación del bio-carbón obtenido	(Peng et al. 2020)	
	Producción de hidrogeno	Digestión aerobia por mesófilos	(Alemahdi et al. 2015)	
	Producción de ácido butírico	Fermentación semi continua	(Kumar Gupta et al. 2016)	
	Obtención de bio-polímeros	Pretratamiento en medio básico, hidrólisis enzimática de celulosa y fermentación microbiana	(Heng et al. 2016)	
	Producción de bio-butanol	Fermentación utilizando paja de arroz	(Vivek et al. 2019)	
	Producción de quitosano y aplicación como biosorbente	Fermentación en estado sólido	(Namboodiri et al. 2022)	
Química	Adsorbente de cadmio en aguas residuales	Bicarbonato de sodio y con epiclorhidrina	(Kumar y Bandyopadhyay 2006)	
	Adsorción de colorantes en agua	Modificación con ácido fosfórico e hidróxido de sodio	(Gong et al. 2007)	
	1. Aprovechamiento de la paja o cáscara de arroz	Eliminación de cromo IV	Modificación con ácido tartárico	(Gao et al. 2008)
		Remediación de metales pesados en agua	Pretratamiento alcalino y pirólisis a 400 °C	(Asadi, et al. 2008)
	Eliminación de nitratos y fosfatos en agua subterráneas	Formación de una columna compuesta	(Mittal et al. 2020)	
	Termoplástico	Acetilación de la paja de arroz	(G. Zhang et al. 2013)	

	Producción de bioplástico	Extracción por presión negativa y modificación con ácido de trifluoroacético	(Bilo et al. 2018)
	Suplementación en materiales de construcción base cemento	Calcínación de la paja de arroz y adición a material de construcción	(Roselló et al. 2017)
	Deslignificación de la paja de arroz	Deslignificación de la paja con zeolita empleada en la eliminación de nitratos	(M. Li et al. 2011)
	Obtención de D- Xilosa, lignina, etanol y sílice superfina	Métodos de extracción de manera seriada	(H. Zhang et al. 2015)
	Producción y caracterización de pellets	Formación de pellets por prensado y caracterización del material	(Moliner et al. 2020)
	Producto/aplicación	Forma de obtención	Referencia
Uso Química 2. Obtención de la Sílice	Extracción de la sílice presente en la paja sin pirolisis	Extracción de la sílice con antraquinona e hidróxido de sodio 60 °C y precipitación en ácido	(Haslija et al. 2022)
	Eliminación de contaminantes en aguas residuales	Pirolisis de cáscara de arroz y coprecipitación de hierro y sílice.	(Xiong et al. 2019)
	Membrana con nano partículas de sílice para la separación de CO ₂	Extracción de sílice por precipitación y formación de una membrana	(M. Bhattacharya y Mandal 2018)
	Formación de catalizador con soporte de zirconio	Extracción de sílice y formación de complejo con nitrato de zirconil	(Mishra et al. 2020)
	Obtención de espiro ciclo alcoxisilano	Pretratamiento en medio básico, extracción, pirólisis	(Liu et al. 2022)
	Aerogel para aislamiento térmico, acústico y limpieza derrames petroleros	Extracto de la paja de arroz secada a 60° y dispersada PVA o almidón catiónico liofilizado	(Tran et al. 2020)
	Adición de sílice para mejorar las propiedades de neumáticos	Extracción de sílice e incorporación en la mezcla para la formación del caucho	(Lolage et al. 2020)

	Elaboración de material para construcción	Se utilizó la ceniza de la cáscara de arroz mezclado con metacaolín	(Liang et al. 2019)
Uso	Producto/aplicación	Forma de obtención	Referencia
3. Obtención de carbono químico	Obtención y activación de carbón	Pretratamiento básico y pirólisis a 800°C	(Basta et al. 2009)
	Obtención y activación de carbón y medición de adsorción	Se carbonizó la cáscara y se activó con medio básico y microondas.	(Foo y Hameed 2011)
	Eliminación de carbonofurano empleando carbón	Pirólisis de la cáscara y activación por vapor	(Mayakaduwa et al. 2015)
	Síntesis de fluorocarbono y aplicación en extracción en fase sólida	Sulfonación y fluorización de ceniza de paja de arroz	(Bakdash et al. 2020)
	Síntesis de grafeno a partir de la cáscara	Obtención de nanotubos de Si-C por tratamiento térmico y enfriamiento en ausencia de oxígeno	(Fujisawa et al. 2019)
	Composite C/SiO ₂ utilizado como ánodo en baterías de litio	Carbonización de cáscara de arroz en atmósfera de nitrógeno	(Y. Guo et al. 2019)
	Sensor de humedad	Calcinación de la paja e impresión con α -albúmina	(Ziegler et al. 2021)

La obtención de zeolitas y nanomateriales derivados de sílice mesoporosa, por métodos verdes fue estudiada por Lehman y Larsen (2014), proponen un cambio en el uso de solventes orgánicos y surfactantes por otros con un menor impacto ambiental, además de la transición de la calcinación por nuevas tecnologías con un menor costo energético. En la Tabla 3 se muestra un estudio comparativo de diferentes síntesis industriales y a escala laboratorio para la modificación de la sílice.

Se puede observar en la Tabla 3 que los procesos industriales parten de reactivos comerciales como tetraetilo ortosilicato (TEOS) y silicato y emplean altas temperaturas lo que aumenta el coste energético. Por otro lado, los métodos verdes a escala laboratorio utilizan los residuos agrícolas, lo que ayuda a disminuir su coste ecológico ya que parten de fuentes renovables que disminuyen la emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero (Prasad et al. 2020), sin bien emplean altas temperaturas (540°C) y algunos utilizan tolueno como solvente siendo un reactivo tóxico y altamente contaminante (Collins 2002).

Cabe señalar que ninguno de los métodos mencionados se utiliza para la funcionalización de la sílice, sino para obtener una morfología específica. Por estos motivos es importante la búsqueda de nuevas metodologías, como la presentada en esta tesis que realiza la modificación de la sílice por un proceso que utiliza cenizas de paja de arroz, sin utilizar solventes tóxicos, de bajo consumo energético y además buscando su fácil escalado.

Tabla 3. Métodos tradicionales empleados en la industria (en azul) y nuevos métodos ecológicos a escala laboratorio para la síntesis de sílice modificada

Fuente de sílice	Reactivo	Solvente	Condiciones de reacción Tiempo (h)	T °C	pH	Subproducto	Tipo de sílice	Aplicación	Ref
TEOS	Pluronic	Agua	44+6	44-100, 500	<7	Alcohol, NOx, CO ₂ , Na ₂ SO ₄	Mesoporosa SBA-15	-	(Zhao et al. 1998)
	Dodecyl amina	Agua, etanol	18 +6	20, 500	9	No indicado	Mesoporosa HMS	-	(Tanev y Pinnavaia 1996)
	CTAB, NH ₃	Agua, etanol	3+ 6+ 6	20, 200, 600	7- 10	No indicado	Mesoporosa MS	-	(Šoltys et al. 2018)
Silicato	CTAB NH ₃	Agua	0.5+1 +68	20, 500	9	Etanol, NOx, CO ₂	Mesoporosa MCM-41	-	(Beck et al. 1992)
	H ₂ SO ₄	Agua	3+5	35-80	7	Na ₂ SO ₄	Silica-Gel	-	(Flörke et al. 2007)
TEOS	CTAB, APTES	Tolueno	>9+ 6+ 6	110, 540		No indicado	Mesoporosa MCM-41	Remediación nitratos	(Ebrahimi-Gatkash et al. 2017)
Cenizas residuos agrícolas	NaOH, H ₂ SO ₄	Agua	24 +1 +2	100°	7	Na ₂ SO ₄	Xerogel	-	(Vaibhav, Vijayalakshmi y Roopan 2015)
Ceniza cáscara de arroz	APTES	Tolueno en nitrógeno	24	90-100		Etanol	Amorfa	Remediación ácido húmico	(Imyim y Prapalimrungsi 2010)
Ceniza de arroz y arcilla	APTES	Agua	3	25-200		Etanol	Polvo (10-800 nm)	desinfección de agua	(Balajirao 2012)
Ceniza de paja de arroz	NaOH, H ₂ SO ₄ , APTES	Agua, etanol reciclado	6+ 2	90	>7	Na ₂ SO ₄ , etanol	Amino- mesoporosa	Remediación nitratos, sulfatos	Este trabajo

1.3 Tratamiento de aguas para la eliminación de iones inorgánicos

El nitrógeno es un elemento esencial para la vida y es un componente estructural de aminoácidos, enzimas y hormonas (House y House 2016), se transforma en compuestos como nitrato y nitrito por el ciclo del nitrógeno (Karlović et al. 2022); el nitrito se forma por la oxidación biológica del amonio y posteriormente se convierte en nitrato (Tomiyasu et al. 2005). Estos compuestos se encuentran de forma natural en el agua y el suelo, sin embargo, el uso excesivo de productos químicos ricos en nitrógeno genera una alteración de este ciclo, produciendo altas concentraciones de estos compuestos.

Los fertilizantes nitrogenados son una fuente importante de nitrito y nitrato, estos son solubles en agua y pueden pasar de la superficie al suelo, al agua potable y afectar su calidad (Beeckman, et al. 2018), se estima que la producción ganadera es responsable de aproximadamente el 81% de la entrada de nitrógeno agrícola a los sistemas acuáticos y del 87 % de las emisiones de amoníaco de la agricultura a la atmósfera (European Commission 2021).

Cuando nitrato y/o nitrito son ingeridos pueden generar compuestos N-nitrosos también conocidos como NOCs como las N-nitrosaminas que según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) son probablemente cancerígenas en humanos y están incluidas en el grupo 2A (IARC 2010).

Las regulaciones actuales sobre el contenido de nitrato y nitrito en el agua se basan en las pautas establecidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) que señala la ausencia de efectos específicos a corto plazo, como la metahemoglobinemia y los efectos en la tiroides. Sin embargo, no se

consideraron efectos a largo plazo en la salud (Picetti et al. 2022) debido a la contaminación de los acuíferos y eutrofización del medio ambiente. La legislación europea establece una concentración máxima de 50 mg/L para nitrato, como se ha indicado con anterioridad, y 0.5 mg/L para nitrito (European Parliament 2015).

El sulfato es uno de los aniones más comunes presente en el agua, está ampliamente distribuido en ambientes naturales y juega un importante papel en los ciclos biogeoquímicos. En los últimos años el contenido de sulfato ha aumentado considerablemente debido a la industrialización y la urbanización (Wang y Zhang 2019).

El aumento en las concentraciones de sulfato en el agua afecta a la salud humana, el equilibrio ecológico, los procesos de erosión y el ciclo del carbono (Geurts et al. 2009). Las altas concentraciones de sulfato pueden transformarse en los sistemas acuáticos en sustancias tóxicas, los microorganismos utilizan el sulfato como aceptor de electrones para generar energía al descomponer materia orgánica en condiciones de anoxia generando sulfuro de hidrógeno que es un gas corrosivo (Torres-Martínez et al. 2020), además de la pérdida de elementos metálicos esenciales en las plantas acuáticas y cambios en sus funciones eco-hídricas contribuye a la disminución de las plantas nativas alterando la condición química de los sedimentos (Orem 2004).

El alto consumo de sulfato en el cuerpo humano produce varias enfermedades como diarrea, deshidratación y trastornos gastrointestinales (Man, Ma, y Xu 2014), por estos motivos la concentración de sulfato en el agua está regulada por la OMS y la legislación europea, los límites de su concentración han de ser <250 mg/L (DIRECTIVE (EU) 2020/2184).

La remediación ambiental aborda la eliminación o disminución de los contaminantes presentes en el medio ambiente, su valor máximo permisible es regulado por la legislación correspondiente de cada país (Thomas et al. 2022).

Anteriormente las zonas contaminadas se incluían en la prevención de riesgos para la salud humana y ecológica, sin embargo desde mediados y finales de los 2000 ha surgido un creciente interés por la remediación sostenible y la gestión de riesgos (Rizzo et al. 2016), por lo que la sostenibilidad como concepto integral incluye las consecuencias medioambientales, sociales y económicas (Bardos y Darmendrail 2013).

El concepto de remediación sostenible no solo se basa en la eliminación de contaminantes del medio ambiente sino también en equilibrar la conservación de los recursos naturales, la biodiversidad, la viabilidad económica y la mejora de la calidad de vida en las comunidades aledañas (Miller y Baker 2010).

Según Hou y O'Connor (2020) para que una remediación se considere sostenible debe cumplir los siguientes criterios:

- 1) Las alternativas de remediación deben ser evaluadas con evidencia en la sostenibilidad ambiental social y de impacto económico.
- 2) Los beneficios de sostenibilidad del proceso de remediación deben ser mayores al impacto local perjudicial.
- 3) Aplicar las mejores prácticas de gestión para minimizar las emisiones secundarias de generación de residuos, uso de energía, recursos e impacto ecológico.
- 4) Se debe considerar el impacto social de los trabajadores y la comunidad local.

- 5) Minimizar los costes y maximizar las ganancias de la economía en general.

La remediación puede aplicarse en diferentes ámbitos como en tierras o suelos para la eliminación de hidrocarburos y metales pesados (Song et al. 2022), en el aire con la eliminación de óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles, aerosoles etc. (Mammadova et al. 2022) y de agua eliminando compuestos aromáticos derivados de hidrocarburos, pesticidas, medicamentos, aniones y cationes inorgánicos entre otros.

El agua es considerada uno de los recursos naturales más importante sin embargo, el aumento demográfico, la rápida urbanización, la industrialización, y el mal manejo de los suministros de agua han provocado su contaminación (S. Bhattacharya et al. 2018). Una fuente hídrica importante son las aguas subterráneas ya que son fácilmente accesibles y su coste de obtención y manejo es menor comparado con el desarrollo de embalses y canales, además de ser una reserva segura frente a los periodos de sequía (Sahuquillo et al. 2009).

Las aguas subterráneas son menos propensas a la contaminación en comparación con las aguas superficiales como los ríos, lagos, canales, entre otros. Sin embargo, se ha demostrado que el uso indiscriminado de agroquímicos y la sobre explotación agroindustrial han provocado un aumento de iones inorgánicos como nitrato y sulfato que son altamente hidrosolubles provocando que su empleo directo como agua potable no sea posible (X. Li et al. 2015).

Ambos aniones son importantes indicadores de calidad en agua potable, ya que el consumo en altas concentraciones produce efectos negativos en la salud y el medio ambiente, por lo que disminuir su concentración en aguas es de suma importancia (BOE-A-2011-971).

Existen numerosos métodos para el tratamiento de agua como coagulación, filtración por membrana, osmosis, degradación fotocatalítica, métodos biológicos y adsorción. Uno de los métodos más importante para el tratamiento de aguas por ser eficiente, rápido y más económico por lo que es ampliamente utilizado, es mediante adsorción a través de materiales adsorbentes (Ali y Gupta 2007).

En este caso es el carbón activado uno de los materiales más utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos por su estructura porosa y superficie de contacto que lo hace ser muy buen adsorbente (Escudero et al. 2019), no obstante, su aplicación no siempre es factible debido al coste económico que supone el proceso de activación (Dotto et al. 2016; Yang, et al. 2013). Es por lo que es necesario la búsqueda de nuevos materiales.

Una alternativa sostenible es utilizar materiales adsorbentes obtenidos a partir de fuentes naturales renovables (S. Bhattacharya et al. 2018; Reddy et al. 2012), estos materiales presentan una alta eficiencia en la remediación de contaminantes, ya que contienen grupos activos dentro de sus estructuras capaces de retener contaminantes. Por ejemplo la pared celular del material vegetal contiene polisacáridos que actúan como componente básico, los hongos presentan aminos y el exoesqueleto de los crustáceos presenta quitosano (Volesky 2007; Escudero et al. 2019).

Además de ventajas sostenibles como la reducción de los residuos generados durante el tratamiento de agua altamente peligrosos y difíciles de tratar como los lodos químicos o biológicos, se busca la posibilidad de reutilización del material y la recuperación del sustrato (Fomina y Gadd 2014). Por otra parte, para mejorar y aumentar las propiedades adsorbentes de la biomasa se emplean diferentes métodos (Fomina y Gadd 2014).

En esta tesis se ha realizado una modificación física/mecánica por medio de la molienda y el tratamiento térmico, posteriormente una modificación química que consistió en un pretratamiento en medio básico, precipitación y adición de grupo funcional para la obtención de un adsorbente de aniones de base sílice obtenido de un residuo como es la paja de arroz.

En función de los parámetros a eliminar y del volumen de agua a tratar, se debe seleccionar la tecnología que proporcione la solución más eficiente. No existe una tecnología que sea mejor para todos los casos, sino que se debe conocer las diferentes tecnologías existentes y seleccionar la más adecuada. Por ejemplo, entre las tecnologías de membrana con un amplio espectro de eliminación de sustancias se encuentra la nanofiltración (NF), la ósmosis inversa (OI) y la electrodiálisis reversible (EDR), pero también existen otras tecnologías más específicas para la eliminación de iones, como las resinas iónicas, tecnologías de transformación biológica o electro desnitrificación (Neumann y Fatula 2009; Ali 2014).

Todas las tecnologías de membrana separan el agua de entrada en dos corrientes diferentes: una de agua producida, cuya concentración de sustancias no deseadas es muy reducida, y una corriente de rechazo, que contiene una mayor concentración de sales, al estar éstas diluidas en menor cantidad de agua.

El empleo de materiales de intercambio iónico, opción que puede ser combinada con las anteriores mencionadas, aporta selectividad, capacidad de volumen de agua tratada, reutilización de la resina y obtención de los sustratos (Pedregal et al. 2021).

El proceso de intercambio iónico es reversible entre la fase sólida y la líquida, la primera nombra al intercambiador de iones, al ser insoluble en agua no sufre daños estructurales y puede reutilizarse (Levchuk, et al. 2018). Los

materiales más utilizados son los de tipo resina (Figura 8). Dependiendo de los grupos funcionales se dividen en catiónicas, aniónicas y metal selectivas (Tabla 4); en función de la sustancia a eliminar se debe elegir el intercambiador adecuado (Dasgupta et al. 2015; Samer 2015).

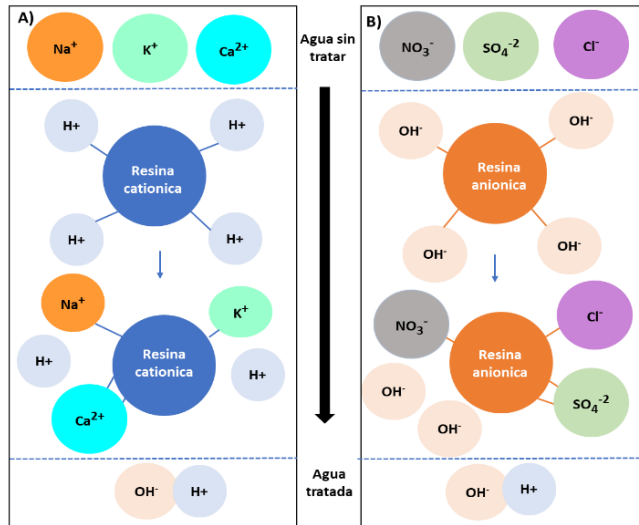


Fig. 8 Representación de tratamiento de agua por A) resina de intercambio catiónico y B) resina de intercambio aniónico.

El material obtenido a partir de las cenizas de paja del arroz y su modificación da lugar a una matriz de sílice y un grupo funcional amina primaria (APTES) por lo que se considera un intercambiador aniónico de base débil, presenta ciertas ventajas en relación con las de base fuerte como ser más eficiente, requerir una menor cantidad de regenerante, presenta una alta eficiencia de regeneración y mayor capacidad de trabajo. Están recomendados para la eliminación de aniones derivados de ácidos fuertes (Vlad et al. 2009), tales como cloruros, nitratos y sulfatos.

Tabla 4 Clasificación y aplicación de resinas iónicas. (Bazri, Barbeau, y Mohseni 2016; Barbara y Liguori 2009)

Tipo		Grupo funcional	Aplicación
Catiónica	Fuerte	Acido sulfónico -SO ₃ -H ⁺	En la forma de sodio eliminación de Ca ⁺² y Mg ⁺² , en forma de protón de todos los cationes
	Débil	Acido carboxílico -COOH	Eliminación de Cationes Preferencia por bivalentes como Ca ⁺² y Mg ⁺²
Aniónica	Fuerte	Aminas cuaternarias -N(CH ₃) ₃ ⁺ OH ⁻	En la forma de hidroxilo eliminación de todos los aniones, en la forma de cloruro eliminación de NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	Débil	Aminas primarias secundarias y terciaras -NH ₂ (CH ₃) -NH(CH ₃) ₂ -N(CH ₃) ₃	Eliminación de aniones de ácidos fuertes Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
Metal/ selectivo	Metal	Quelante específico al metal	Eliminación de metales Hg ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺²
	Selectiva	Específica al ion	Iones específicos Ca ⁺² , H ₂ BO ₃ ⁻ ,

Para la eliminación de nitrato y sulfato en agua existen diferentes estudios que utilizan adsorbentes, algunos son obtenidos de residuos agrícolas y otros emplean resinas iónicas comerciales (Tabla 5).

Los adsorbentes que se obtienen a partir de los residuos agrícolas son muy variados; se empleó celulosa extraída de la paja de arroz modificada con trimetilamina para obtener una resina de intercambio aniónico de base fuerte para la eliminación de sulfatos (Cao et al. 2011); se modificó la lignocelulosa extraída de la cáscara de arroz y del bagazo de caña de azúcar, ambas se trataron con dimetilamina para la obtención de resinas de intercambio aniónico de base débil que fueron empleadas para la eliminación de nitratos (Orlando et al. 2002).

Otra biomasa empleada es la remolacha azucarera, se utilizó la pulpa y se modificó con cloruro de zirconio para obtener una base de intercambio aniónico para la adsorción de nitratos y sulfatos (Hassan et al. 2010); se empleó el bagazo que se activó con cloruro de zinc y posteriormente se llevó a carbonización, el material obtenido se utilizó para la remediación de nitrato (Demiral et al. 2010). A partir de residuos agrícolas de mazorca de maíz modificados con dimetilamina se obtuvo un material para remediar nitrato (Kalaruban et al. 2016).

En el apartado de las resinas comerciales empleadas para eliminación de nitrato y/o sulfato podemos encontrar: Purolite A520, Amberlite IRA-900, D213, Amberlite IRA400 y Dowex 1X2, cabe señalar que todas pertenecen a las resinas aniónicas de base fuerte. El inconveniente de estas resinas es que al tener una mayor fuerza de unión entre el anión y el grupo funcional se requiere un mayor volumen de disolución para regenerarlas (Bazri et al. 2016) por lo que encarece el proceso.

De los estudios mencionados la mayoría de las pruebas se realizaron en estático, a excepción del material obtenido a partir de mazorca de maíz, solo utilizaron patrones de agua sin emplear muestras reales y altos tiempos de adsorción. El utilizar sistemas en continuo ayuda a predecir su comportamiento en plantas de tratamiento de agua, por otro lado, el estudio de muestras de agua reales permite evaluar su aplicabilidad en matrices complejas, por lo que fue una parte importante a desarrollar en el presente trabajo.

Tabla 5 Comparación de parámetros de adsorbentes propuestos para la eliminación de nitratos y sulfatos en agua

Adsorbente	Aniones adsorbidos	Sistema	Matriz	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	Referencia	
Residuos agrícolas							
Paja de arroz modificada	Sulfato	Estático	Patrones	50-500	120	(Cao et al. 2011)	
Cáscara de arroz	Nitratos			1-30	2880	(Orlando et al. 2002)	
Bagazo de caña de azúcar				1-30	2880		
Pulpa de remolacha azucarera cargada con Zr(IV)	Nitratos y sulfatos					1440	(Hassan et al. 2010)
Modificación química de remolacha azucarera	Nitratos				10-200		(Demiral et al. 2010)
Mazorca de maíz modificada con amina		Continuo		88	1440	(Kalaruban et al. 2016)	
Resina comercial							
Purolite A520	Nitratos	Continuo	Patrones	89	10	(Nur et al. 2014)	
Amberlite IRA-900		Estático		200	10		
D213					100	100	(Q. Li et al. 2019)
Amberlite IRA400	Sulfatos			1500	30	(Öztürk y Ekmekçi 2020)	
Dowex 1X2				1500	30		

1.4. Técnicas analíticas para la determinación de nitrato, nitrito y sulfato en muestras de agua.

Como se ha introducido en el punto 1.1 que describe el contexto dónde se enmarca esta tesis, para el seguimiento de los distintos procesos estudiados se hace necesario el desarrollo de método analíticos de muy diversas características agrupadas en: ex situ e in situ, referidos a análisis en el

laboratorio y en el lugar a controlar y a tiempo real de los parámetros de interés. También se hace necesario el seguimiento tanto de forma discreta (tomando muestras concretas y midiéndolas) como en continuo, evaluando directamente de forma continuada la concentración o parámetros de interés tanto puntual como de los composites.

En la Tabla 6 se resumen técnicas analíticas propuestas para la determinación de nitrito, nitrato y sulfato en muestras de agua, divididas en función del tipo de muestreo: ex situ, in situ y en continuo. Para la determinación de nitrito y nitrato se observa que la mayoría de los métodos colorimétricos y de fluorescencia existentes emplean el uso de reactivos, para transformar los analitos en derivados con posibilidades de medida; sí se desarrollan en continuo el consumo de reactivos será mayor. La formación de derivados se debería realizar en condiciones sostenibles y siempre que el problema analítico lo demandara de acuerdo con los principios de la química verde.

Por otro lado, métodos que no emplean derivados como los potenciométricos con electrodos selectivos, requieren de un pretratamiento de la muestra por la interferencia de otros aniones como carbonato y bicarbonato. También se ha descrito la determinación de nitratos a partir de su absorbancia nativa. Por lo que es necesario el desarrollo de nuevos métodos analíticos que permitan la medición directa sin el empleo de reactivos ni un pretratamiento de las muestras, lo que permitiría disminuir su impacto ambiental en el análisis, si bien asegurando su selectividad y con distintas configuraciones de medida.

Tabla 6 Técnicas analíticas para la determinación de nitrato, nitrito y sulfato en muestras de agua

Muestreo	Anión	Técnica	Matriz	Señal analítica	Intervalo lineal mg/L	LOD mg/L	Observaciones	Referencia
Nitrato y nitrito								
Ex situ	NO ₃ ⁻	Potenciometría	Agua	200 -300 mV	0.5-100	0.4	Interferencias: carbonato, bicarbonato y citrato	(González et al. 2018)
	NO ₂ ⁻	Fluorescencia Molecular	Agua natural y potable	Emisión: 827nm	0.046-4.60	0.0001	Formación de derivados: diazotación por tetramino zinc II y ftalocianina	(Georgescu-State, et al. 2018)
	NO ₂ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua	435 nm	0.092-2.3	-	Formación de derivados: diazotación por ácido 2-amino-6-clorobenzoico y luz UV (340nm)	(Wang et al. 2018)
	NO ₃ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua	520 nm	1-9	-	Reducción de nitrato: sulfato de sodio y polvo de zinc y formación de derivados :Griess	(Sandu et al. 2017)
	NO ₂ ⁻ NH ₄ ⁺	Espectrometría NIR	Agua de río	4000 -12500 cm ⁻¹	0-54	-	Interferencia de hidroxilo	(Huang et al. 2017)
	NO ₃ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua de mar	520 nm	0-1	-	Reducción de nitrato por Zinc-Cadmio en medio ácido y formación de derivados:Griess	(Sun, Wang, y Yuan 2014)
	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua y alimentos	540 nm	0-1.20	NO ₃ ⁻ 5 (mg/Kg) NO ₂ ⁻ 3 (mg/Kg)	Reducción de nitrato con polvos de Zn y formación de derivados: Griess	(Merino 2009)
	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Espectrometría Raman	Agua residual	NO ₃ ⁻ 1044 cm ⁻¹ NO ₂ ⁻ 1325 cm ⁻¹	0.1-50	0.2	Interferencia de bicarbonato	(Ilanoul et al. 2002)

In situ	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua	540 nm RGB imagen digital	NO ₃ ⁻ 0.3-30 NO ₂ ⁻ 0.04-2.7	NO ₃ ⁻ : 0.5 NO ₂ ⁻ : 0.01	Formación de derivados: Composite de PDMS dopado con reactivos Griess y reducción de nitrato con ZnNPs.	(Hakobyan et al. 2022)
	NO ₃ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua	Detección RGB smartphone	0-1.24	0.009	Reducción de nitrato con cloruro de vanadio III y formación de derivados: Griess	(Fang et al. 2021)
	NO ₃ ⁻	Potenciometría	Agua de drenaje agrícola	20 -350 mV	0.47-16	-	Eléctrodo formado por leucina betaína unida a poliestireno	(Le Goff et al. 2002)
	NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	Potenciometría	Agua	50 -300 mV	6-62	NO ₃ ⁻ : 0.25 NH ₄ ⁺ : 0.5	Electrodo de membrana de PVC con nitrato de tridodecilaamónio	(Schwarz et al. 2000)
Continuo	NO ₃ ⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Agua	543 nm	1.5-31	0.32	Reducción de nitrato por luz UV 200-280nm y formación de derivados: Griess	(Machado et al. 2017)
	NO ₃ ⁻	Potenciometría	Agua	10 - 25 mV	0-12	-	Modificación de electrodo de platino por nano-cluster de cobre	(Li et al. 2016)
	NO ₃ ⁻	Potenciometría	Aguas	25 - 150 mV	0.2-4.4	-	Electrodo de paladio depositado en cobre	(Soropogui, Sigaud, y Vittori 2006)
	NO ₃ ⁻ PO ₄ ³⁻	Espectrofotometría UV-Vis	Aguas	600 nm	NO ₃ ⁻ 5-100 PO ₄ ³⁻ 1-20	-	Reducción de nitrato y formación de derivados : Griess	(Linares et al. 1992)

	Cl ⁻ F ⁻ NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	Potenciometría	Aguas naturales	1-5 mV	Cl ⁻ 30-150 F ⁻ 0.08-0.4 NO ₃ ⁻ 5-20 NH ₄ ⁺ 0.05-0.5	-	Electrodo selectivo de nitrato plata sólido y membrana de PVC con batofenotrolina-níquel (II) y 2-nitrofeniloctil éter	(Trojanowicz y Lewandowski 1981)	
Sulfatos									
Ex situ	SO ₄ ²⁻	Turbidimetría	Agua	420 nm	5-40	0.5	Precipitación de sulfato con cloruro de bario en medio ácido	(Severiche y González 2012)	
In situ	SO ₄ ²⁻	Valoración potenciométrica	Agua	150 – 350 mV	-	-	Electrodo selectivo de 4-trifluoroacetilbenzoato de n-hexilo, y un amonio cuaternario.	(Lomako et al. 2006)	
In situ	SO ₄ ²⁻	Colorimetría	Agua	Carta de color semicuantitativo	50-200	-	Precipitación del sulfato con permanganato de potasio y disolución bario en medio ácido	(MURAI et al. 2020)	
Continuo	SO ₄ ²⁻	Quimioluminiscencia	Agua	420 nm	9.5-48	1	Intercambio iónico de sulfato por bromuro en columna aniónica y luminol/H ₂ O ₂	(Ali y Faizullah 2012)	
	SO ₄ ²⁻	Turbidimetría FIA	Aguas naturales y residuales	420 nm	10-120	5	Precipitación del sulfato por cloruro de bario en medio ácido en FIA	(Morais, Rangel, y Souto 2001)	
	SO ₄ ²⁻	Turbidimetría FIA	Aguas naturales	410 nm	2-20	0.3	Precipitación del sulfato por nitrato de plomo en FIA	(Santelli et al. 1995)	

	SO ₄ ²⁻	Fluorescencia molecular	Aguas	Emisión: 420-505 nm	1.5-150	10	Formación de complejo ternario diacetilmonoxima y zirconio	(Fernandez-Band et al. 1991)
--	-------------------------------	-------------------------	-------	------------------------	---------	----	--	------------------------------

Para la cuantificación de sulfato existen un menor número de métodos propuestos; la mayoría de los cuales se basan en la reacción de precipitación del sulfato por la adición de cloruro de bario que se cuantifica por turbidimetría o nefelometría (ver Tabla 6).

También se ha propuesto la quimioluminiscencia a partir de un compuesto derivado del plomo que es altamente contaminante por lo que se descarta su uso. Además, se ha descrito un método potenciométrico con electrodo selectivo de sulfato que requiere una valoración para su determinación. El método empleado en este trabajo se basó en la precipitación del sulfato por cloruro de bario, sin embargo, se disminuyeron los volúmenes utilizados en un factor 1/20 para mejorar su impacto ambiental.

Otros métodos propuestos son los cromatográficos para el análisis simultáneo de distintos aniones en el laboratorio (Tabla 7). Se han propuesto distintas columnas para cromatografía líquida convencional (diámetro interno 4.5 mm) y micro-bore (2 mm). Las fases estacionarias propuestas son: fenilo (Moshoeshe y Obuseng 2018), C18 sin (Alawi 1984; Liu et al. 2014; Yongtao Li, et al. 2011) y formación de pares iónicos (Sadiq Khan y Riaz 2014; Ion, Bogdan, y Ion 2014; Soleimani et al. 2012; Connolly y Paull 2001a) y de intercambio iónico (Ion, Bogdan, y A. Ion 2014; Connolly y Paull 2001b; Butt, Riaz, y Iqbal 2001) como se puede ver en la Tabla 7.

Los detectores utilizados son: UV de óptica convencional y de fila de diodos, amperométrico, de conductividad y espectrómetro de masas. En esta tesis, se estudia el acoplamiento en línea de la microextracción en fase sólida en tubo (IT-SPME) a la cromatografía líquida capilar para la determinación selectiva de nitrato y nitrito en aguas con el objetivo de disminuir los límites de detección mostrados en la Tabla 7 y conseguir un método rápido, más verde y sostenible al disminuir la cantidad de disolventes utilizados y el tiempo de análisis.

Tabla 7 Técnicas de cromatografía líquida para la determinación de aniones mayoritarios en agua.

Técnica	Anión	Matriz	Columna L x d.i. mm	Detector/señal analítica	Fase móvil	Flujo mL/min	LOD mg/L	Ref
Par iónico	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	Aguas de río, nieve y lago	Phenomenex C18 150 x 2.0, 5 µm	UV 205 nm	Fase A: 3mM TBA-OH, 2mM fosfato de sodio pH: 3.9 Fase B: ACN; 83:17 A/B	0.4	NO ₂ ⁻ 0.01 NO ₃ ⁻ 0.005	(Ion, Bogdan, y A. Ion 2014)
	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ PO ₄ ³⁻	Agua potable y de alta salinidad	Eurosphere C18 250 x 4.6, 5 µm	UV 220 nm	pH:2-4 bifosfato de sodio 10-60mM y tres formadores de pares iónicos TBAP, TBAOH, TBACl	0.2-1.5	-	(Sadiq Khan y Riaz 2014)
	NO ₃ ⁻ SCN ⁻	Agua natural y embotellada	Eurospher-100 C18 250 x 4, 5 µm	UV 206 nm	Fase A: 0.08M HTAB, 40 mM acetato pH:3.2 Fase B: Metanol pH: 3.2; 30:70 A/B	1	NO ₃ ⁻ 3.10 SCN ⁻ 18	(Soleimani et al. 2012)
	I ⁻ , Br ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Agua embotellada y de río	Hypersil ODS C18 30 x 4.6, 3 µm	UV 225 nm	Fase A: TBACl 5-50 mM pH: 6.2 Fase B: Metanol; 50:50 A/B	1-2.5	-	(Connolly y Paull 2001a)
Intercambio iónico	I ⁻ , Br ⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Diferentes tipos de aguas	Develosil C-30-UG-5 100 x 0.32, 5 µm	UV 225 nm	Fase A: 150 mM NaCl Fase B: ACN 27:75 A/B	0.004	I ⁻ 0.82 Br ⁻ 1.54 BrO ₃ ⁻ 0.33 NO ₃ ⁻ 0.16 NO ₂ 0.14	(Sedyuhutomo, Suzuki, y Fujimoto 2021)

	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	Agua potable y alta salinidad	Dionex AG15 50 x 4, 9 µm	LED UV 235nm	200 mM NaCl	0.7	NO ₂ ⁻ 0.005 NO ₃ ⁻ 0.01	(Fitzhenry et al. 2021)
	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ PO ₄ ³⁻	Aguas residuales	Synergy polar-RP fenilo 150 x 4.6, 4 µm	UV-Vis de fila de diodos 207-210 nm	Fase A: agua acidificada pH 2.7 Fase B: ACN; 60:40 A/B	0.2-1.5	NO ₂ ⁻ 0.34 NO ₃ ⁻ 0.26 PO ₄ ³⁻ 0.01	(Moshoeshoe y Obuseng 2018)
	I ⁻ , IO ₃ ⁻ Br ⁻ BrO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Agua de mar	(ODS Merck 50 x 4.6, 5µm 100 x 4.6, 4 µm	UV 225 nm	0.1-0.3 M NaCl 0.5mM DAD 5mM buffer NaH ₂ PO ₄ pH 4.5	3-0.4	I ⁻ 0.0009 IO ₃ 0.0077 -Br- 0.088 BrO ₃ ⁻ 0.020 NO ₃ ⁻ 0.0019 NO ₂ ⁻ 0.0009	(Horioka et al. 2016)
	NO ₃ ⁻	Agua	ZORBAX SB-C18 150 x 4.6, 3 µm	UV-Vis de fila de diodos 208 nm	Fase A: bifosfato de potasio 0.08 M pH 3.3 Fase B: ACN; 92:8 A/B	0.8	NO ₃ ⁻ 0.01	(Liu et al. 2014)
	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	Aguas naturales	Metrosep C4-250/4.0 250 x 0.25, 5 µm	Conductividad 0-15000 µS/cm	Agua Milli-Q	0.5	NO ₂ ⁻ 0.37 NO ₃ ⁻ 0.72	(Ion, Bogdan, y Ion 2014)

	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	Diferentes tipos de aguas	Phenomenex Gemini C18 150 x 2, 3 µm	Espectrómetro de masas triple cuadrupolo	Fase A: Metanol Fase B: Agua 0.1% ácido acético 10:90 A/B	0.25	NO ₂ ⁻ 0.001 NO ₃ ⁻ 0.0012	(Yongtao Li, et al. 2011)
	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	Diferentes tipos de aguas	IC-Pak HC 150 x 4,6, 5.5 µm	Quimioluminiscencia 540 nm	Fase A: 20 mM Buffer de borato pH 10 +2% metanol Fase b: luminol 0.5M pH 10 92:8: A/B	1.5	NO ₂ ⁻ 0.00009 NO ₃ ⁻ 0.006	(Kodamatani et al. 2009)
	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ Br ⁻	Agua potable, residual extracto de lechuga	Partisil™ 10 SCX 250 x 4,6, 5 µm	UV 220 nm	10-80 mM TEAC, 5 nM bifosfato de sodio pH: 2-4	0.6	NO ₂ ⁻ 0.03 NO ₃ ⁻ 0.5 Br ⁻ 0.01	(Butt, Riaz, y Iqbal 2001)
	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Agua embotellada	Hypersil 30 x 4,6, 3 µm	UV 225 nm	Fase A: TBACl 20 mM pH 6.2 Fase B: Metanol 80:20 A/B	1	-	(Connolly y Paull 2001b)
	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Agua	RP-C18	Amperométrico 0.47 V a 0.3 micro A/cm	Fase A: bifosfato de potasio 0.05 M pH 5.4 Fase B: Metanol; 45:55 A/B	1.5	-	(Alawi 1984)

Capítulo 2. Objetivos

Capítulo 2 Objetivos

La valorización de residuos ha cobrado un papel relevante en las nuevas directivas europeas para la transición a una economía circular, prioriza la disminución de los residuos y la obtención de subproductos. Este cambio de paradigma no solo se centra en la obtención de un mayor margen económico, sino que incluye un amplio número de beneficios como el cuidado del medio ambiente, la preservación de la biodiversidad, la mejora de la calidad de vida y el aprovechamiento de los recursos naturales de manera responsable. Aunado a lo anterior la remediación sostenible puede emplear los residuos valorizados previamente e implementarlos para el mejoramiento de aguas con altas cantidades de aniones que a fecha de hoy impiden su aprovechamiento.

El objetivo general de esta tesis es la valorización de la paja de arroz para la obtención de un intercambiador aniónico de base sílice que permita realizar la remediación de aguas con una concentración de aniones superior a la permitida por la legislación europea.

Los objetivos específico Son:

1. Desarrollar métodos de análisis de nitrato, nitrito y sulfato que se adapten a las condiciones necesarias de realización del procedimiento analítico requerido (in situ, ex situ y en continuo).
2. Establecer la metodología óptima para la extracción y modificación de la sílice proveniente de la paja de arroz priorizando los valores máximos de adsorción de nitratos y la disminución en la generación de residuos.
3. Escalar el proceso de obtención del material adsorbente a pre-industrial.

4. Evaluar el potencial del material para la adsorción de otros contaminantes como el sulfato y comparar para nitrato y sulfato su comportamiento en función del obtenido con una resina comercial.
5. Escalar el procedimiento en diversos escenarios: planta potabilizadora y pueblo con un número de habitantes pequeño, alrededor de 200, y que utilice los lechos de sílice modificada como único tratamiento de desnitrificación.

La realización de esta tesis ha sido posible gracias a la financiación de la Unión Europea a través del proyecto de investigación del programa LIFE (LIFE LIBERNITRATE 16 ENV/ES/000419), EU y Gobierno de España MCIUAEI (CTQ2017 90082 P, PID2021-124554NBI00), Generalitat Valenciana (PROMETEO 2020/078) y la Agencia Valenciana de Innovación (INNEST/2021/15).

Los resultados obtenidos en esta tesis han dado lugar a 3 artículos científicos publicados y otro en fase de preparación:

- Robles-Jimarez, H. R., L. Sanjuan-Navarro, N. Jornet-Martínez, C. T. Primaz, R. Teruel-Juanes, C. Molins-Legua, A. Ribes-Greus, and P. Campíns-Falcó. "New Silica Based Adsorbent Material from Rice Straw and Its In-Flow Application to Nitrate Reduction in Waters: Process Sustainability and Scale-up Possibilities." *Science of the Total Environment* 805 (2022) 150317. Factor de impacto: 10.754 <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150317>.
- S. Cortés-Bautista, H.R. Robles-Jiménez, I. Carrero-Ferrer, C. Molins-Legua, P. Campíns-Falcó "Portable determinations for legislated dissolved nitrogen forms in several environmental water samples as a study case." *Science of the Total Environment* 864 (2023) 161131. Factor de impacto: 10.754.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161131>

- H. R. Robles-Jimarez, N. Jornet-Martínez, P. Campíns-Falcó “New green and sustainable tool for assessing nitrite and nitrate amounts in a variety of environmental waters.” *Water* 15 (2023) 945. Factor de impacto: 3.53 . <https://doi.org/10.3390/w15050945>
- H. R. Robles-Jimarez, N. Jornet-Martínez, P. Campíns-Falcó. “Studying in flow anions remediation using a new silica based material from rice straw: Application to well water and rejected water brine” (en preparación)

Los resultados también se han presentado en los siguientes congresos.

1. ACTIVE SILICA FROM RICE STRAW FOR AVOIDING NITRATES OF THE COMPREHENSIVE WATER CYCLE: A PROOF OF CONCEPT. Autores: **H.R. Robles-Jimarez**, L. Sanjuan-Navarro, N. Jornet-Martínez, C. Molins-Legua, P. Campins-Falcó. Congreso nacional: XXII Reunión SEQA. Valladolid. Modalidad Poster.
2. AMINO-FUNCTIONALIZED SILICA FROM RICE STRAW: NITRATE ADSORPTION Autores: **H.R. Robles-Jimarez**, L. Sanjuan-Navarro, N. Jornet-Martínez, P. Campins-Falcó. Simposio internacional EXTECH XXIII Alicante España 2021. Modalidad Poster.
3. **H. R. Robles-Jimarez**, L. Sanjuan-Navarro, N. Jornet-Martínez, C. Molins-Legua,P. Campins-Falcó. Año 2019 Participación en el Festival della Scienza en Genova Italia. Evento speciale – dimostrazione tecnologica LIFE-LIBERNITRATE Scienze della terra, del mare e dell’ambiente. Demostración de la remediación de nitratos en un prototipo de laboratorio con la ayuda de un ensayo colorimétrico de nitrato.







Capítulo 3. Metodología

Capítulo 3 Metodología








3.1 Reactivos

En la Tabla 8 se muestran los reactivos utilizados durante la parte experimental de la tesis incluyendo los proveedores comerciales y el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS). Otros reactivos empleados fueron la paja y ceniza de arroz obtenidos en el proyecto LIFE LIBERNITRATE, además se utilizó la resina de intercambio iónico Purolite A520E (Barcelona España).

Tabla 8 Resumen de reactivos, proveedores y pictogramas de GHS.

Reactivo	Proveedor							
Acetato de sodio trihidratado	Merck				X			
Acetonitrilo grado HPLC	VWR	X			X			
Ácido acético glaciado	Scharlau	X	X		X			
Ácido benzoico	Sigma		X		X			
Ácido cítrico	Sigma				X			
Ácido clorhídrico 37%	Scharlau		X		X			
Ácido clorogénico	Sigma				X			
Ácido gálico	Sigma				X			
Ácido ortofosfórico 85%	Panreac		X					
Ácido phtalico de potasio	Sigma				X			
Ácido salicílico	Sigma		X		X	X		
Aminopropyltriethoxylane (APTES)	Sigma		X		X			
Amoniaco 25 %	Scharlau		X		X		X	
Bicarbonato de sodio	Scharlau				X			
Bifosfato de potasio	Panreac				X			
Cloruro de bario trihidratado	Merck			X				
Cloruro de magnesio hexahidratado	Merck				X			
Cloruro de sodio	Sigma				X			
Etanol	VWR	X			X			

hexadecyltrimetilam nio bromuro (HTAB)	Sigma		X		X	X	X	
Hidróxido de sodio	Sigma		X					
Metanol grado HPLC	VWR	X		X		X		
Nitrato de potasio	Merck							X
Nitrito de potasio	Merck			X			X	X
Sulfato de potasio	Sigma							
Sulfato de sodio	Merck		X					
tetrabutilamonio cloruro	Sigma				X			
tetrabutilamonio hidroxilo	Sigma				X			
Yoduro de potasio	Merck						X	

 GHS02 inflamable,
  GHS05 corrosivo,
  GHS06 toxico,
  GHS07 Sustancias irritantes,
  GHS08 cancerígena o mutagénica,
  GHS09 peligro para el medio acuático,
  GHS03 oxidante

Se han procesado aguas naturales que se recogieron en diferentes lugares de la Comunidad Valenciana (pozo, río, cauce y lago), aguas potables como agua del grifo obtenida en el municipio de Burjassot (Comunidad Valenciana) y varias aguas comerciales embotelladas y muestras de una planta de tratamiento de agua potable de Gandía (Comunidad Valenciana) recogidas en tres etapas del proceso de tratamiento de la disminución de la concentración de nitratos (entrada, medio proceso y salida). También se han analizado agua de pozo, de permeado y de rechazo de una planta de ósmosis inversa de potabilización de agua del municipio de Alginet (Comunidad Valenciana).

3.2 Instrumentación

Para el desarrollo del trabajo de investigación se utilizaron las siguientes técnicas analíticas: espectrofotometría UV-Vis, espectroscopía Infrarroja y Raman, microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), análisis nefelométrico y cromatografía líquida capilar con detector espectrofotométrico de fila de diodos.

Para la circulación de las disoluciones patrón y muestras se utilizó la bomba peristáltica GILSON Minipuls 3 (Gilson, Madrid, España) (Figura 9A). La sílice modificada o en su caso la resina aniónica se colocaron en columnas de cromatografía líquida de diámetro de 1 cm y una longitud de 10 cm (Merck, Darmstadt, Alemania) (Figura 9B), en la parte superior de los tubos se utilizó una frita de nylon de 20 μm ((SUPELCO, Bellefonte USA).

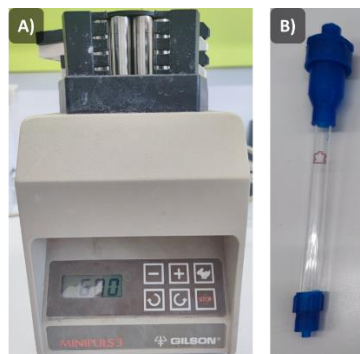


Fig. 9 A) Bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, B) Columna de cromatografía líquida Merck

El equipo utilizado para la medición del pH y la conductividad fue un Multímetro portátil Sension+ MM150 DL para pH, potencial redox (ORP) y conductividad (Hach, Bizkaia, España) (10).



Fig. 10 Multímetro portátil Sension.

En función del tipo de muestreo a realizar se emplearon diferentes equipos para la obtención de los espectros UV-Vis (Figura 11). Para las muestras “ex situ” se utilizó el modelo de espectrofotómetro CARY UV Visible G6860AAR (Agilent Technologies, Santa Clara, EE. UU.) con una cubeta de cuarzo de paso óptico de 1 cm y un intervalo de longitudes de onda de 190 – 1100 nm, la adquisición de los datos y su posterior procesamiento se realizaron con el software Cary WinUV.

Las pruebas de “monitorización continua” en el laboratorio se realizaron con el espectrofotómetro portátil UV-visible portátil MAYA 2000 Pro Ocean (Ocean Insight, Orlando, EE. UU.), conectada a una fuente de iluminación DT-MINI-2-GS y a la fibra óptica T300-RT UV-Vis, las longitudes de onda de medida utilizadas fueron de 200 a 400 nm, la adquisición y procesamiento de datos se realizó mediante el software OceanView 2000, los parámetros utilizados fueron, tiempo de integración automático, tiempo de escaneo de 3 segundos y oscuridad eléctrica activada, se utilizaron caminos ópticos de 1 y 0.5 cm.

En la planta de tratamiento de aguas, se utilizó un equipo analizador UV500 TETHYS (TETHYS Montbonnot France), que presenta un modo específico para la medición de nitratos en continuo con un rango de 0 a 100 mg/L, las mediciones proporcionadas por el equipo fueron procesadas en el software Excel 2022.

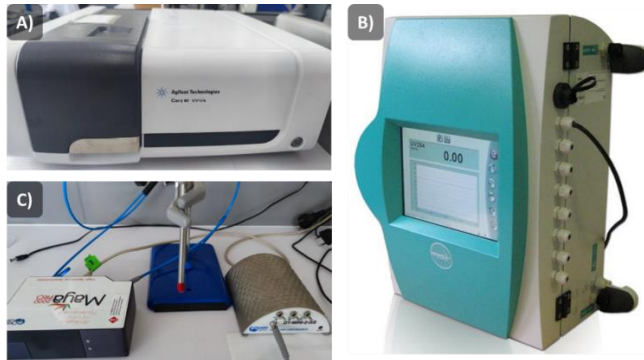


Fig. 11 A) Espectrofotómetro Cary UV-Vis G6860AAR Agilent, B) Analizador de agua online UV500 TETHYS. C) Espectrofotómetro portátil UV-Vis MAYA 2000 Pro Ocean, fuente de iluminación unida a la fibra óptica.

Se empleó una sonda Raman conectado a un módulo de fuente laser de 532nm y al espectrofotómetro maya 2000Pro todos del fabricante Ocean Optics (Ocean Insight, Orlando, EE. UU.) Figura 12.

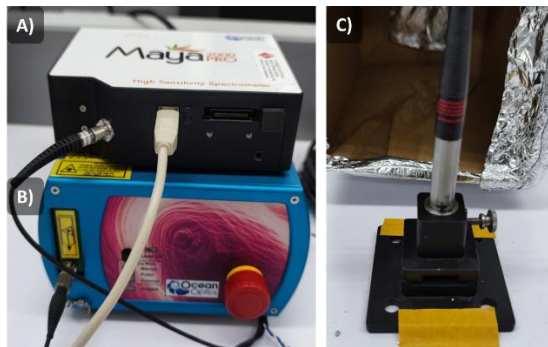


Fig. 12 A) Espectrofotómetro Maya 2000 Pro, B) Modulo fuente laser de 532 nm, C) Sonda Raman 532 nm

El equipo utilizado para la obtención de los espectros infrarrojos fue el espectrofotómetro Cary 630 FTIR-ATR (Agilent Technologies, Santa Clara, EE. UU.) en un rango de lectura de $3300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ los datos fueron recopilados

por el software Microlab FTIR y procesados por Resolution Pro (Agilent Technologies) Figura 13.



Fig. 13 Infra rojo FTIR-ATR Cary 6230

Las fotomicrografías se obtuvieron empleando el microscopio óptico Nikon Serie ECLIPSE E200LED MV (Nikon Corporation, Tokio, Japón), bajo una iluminación de campo claro con objetivos de 10X, 50X y 100X, las imágenes fueron procesadas por el software NIS-Elements D. 4.200.00 (Nikon Corporation) Figura 14A.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 (SEM, Nipon Hitachi, Krefeld, Alemania) equipado con análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX) en un voltaje de aceleración de 10.0 keV sobre una película de carbono metalizada con una mezcla de oro y paladio durante 30 segundos. El procesamiento de las imágenes se realizó con el software QUANTAX 400 (Hitachi) Figura 14B.

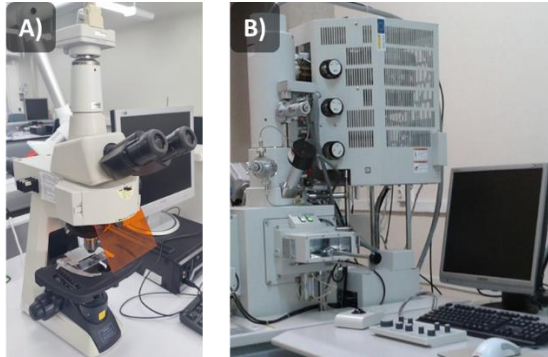


Fig. 14 A) Microscopio óptico Nikon Serie ECLIPSE E200LED MV y B) microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 SEM.

Las unidades nefelométricas de turbidez se obtuvieron mediante el turbidímetro laser de sobremesa TU5200 (Hach, Bizkaia, España), el equipo se calibro utilizando los patrones de 20 a 600 NTU (Hach, Bizkaia, España), y para la verificación del calibrado se utilizó un patrón de 10 NTU (Figura 15).

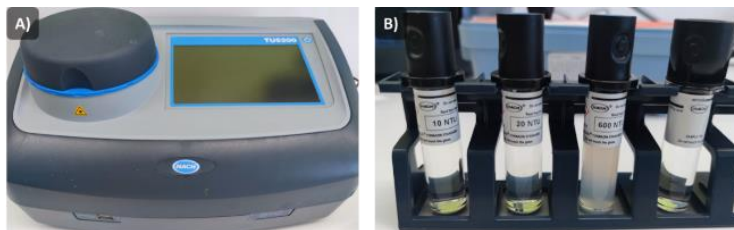


Fig. 15 A) Turbidímetro de sobremesa TU5200 (Hach) y B) Patrones de 10, 20 y 600 NTU (Hach).

La bomba capilar utilizada fue Agilent 1260 infinity series (Agilent, Waldbronn, Alemania). Se ensayaron dos capilares para microextracción en fase sólida en tubo (IT-SPME) en modo válvula de inyección, el primero fue un tubo capilar de fase sólida de sílice fundida sin tratar de un segmento de 15 mm x 0.32 mm ID (14 cm) Supelco (Pennsylvania USA) y el segundo un capilar de TRB50 15mm x 0.32 mm ID (14 cm) Teknokroma (Barcelona España).

El cromatógrafo estaba equipado con una válvula de 2 posiciones rheodyne 7725i, con tamaño de puerto de 1/32 y 100 μm y un detector de fila de diodos (DAD, Hewlett-Packard 1040M serie II).

Las columnas utilizadas fueron ZORBAX SB-C18 150 x 0.5 mm, 5 μm , (Agilent technologies España), ZORBAX SB-C18 35 x 0.5, 5 μm (Agilent technologies España), e Interstil AX 150 x 0.5 mm, 5 μm (GL Sciences Tokio, Japón). Los datos fueron adquiridos y procesados por el software Agilent HPLC Chem Station. La señal se registró en el rango de longitudes de onda 210-500 nm (Figura 16).



Fig. 16 CapLC-DAD System Agilent 1260 infinity series

3.3 Extracción y modificación de la sílice procedente de la paja de arroz.

La extracción de la sílice se basó en la patente desarrollada (Primaz et al. 2021) en el marco del proyecto LIFE-LIBERNITRATE de la que son inventores miembros del grupo MINTOTA-UV.

A escala de laboratorio se partió de la mezcla de 100 g de ceniza de paja de arroz y 500 mL de NaOH 4 M se mantuvo a reflujo por 8 horas a una temperatura de 95°C en agitación constante, la mezcla obtenida se filtró por gravedad obteniendo un precipitado de color negro (carbón) y una disolución transparente de color amarillo que contiene la sílice en forma de silicato de

sodio, esta disolución se utilizó como punto de partida para la obtención de la sílice y sus modificaciones (Figura 17).

Durante el desarrollo del presente trabajo se evaluaron dos métodos de modificación 1 y 2. Cabe señalar que el procedimiento de extracción como los dos métodos se escalaron con la colaboración de la Universidad Politécnica de Valencia.

3.3.1 Método de modificación 1

A la disolución de silicato de sodio se le adicionó ácido sulfúrico 4M con agitación constante hasta la formación de un gel transparente, este gel se filtró y se secó a una temperatura de 40 °C, el sólido obtenido fue triturado hasta la obtención de un polvo fino; se tomaron 4 g de la sílice obtenida y se le adicionó 200 mL de etanol, 40 mL de agua desionizada y 5 mL de amoniaco al 25% se dejó agitando por 10 minutos, posteriormente se añadió APTES en una relación molar 1:1 y se agitó durante 3 horas.

La mezcla de reacción se filtró con una membrana de nylon de 0.45 μ m y se secó a una temperatura de 40 °C (ver Figura 17). A la síntesis obtenida se le realizaron capas consecutivas utilizando el mismo procedimiento. Se buscó optimizar la síntesis evaluando la disminución del volumen de reacción, la cantidad del modificador y reciclar la mezcla de reacción. Los valores de las distintas variables se dan en el apartado de resultados y discusión (sección 4.2).

3.3.2 Método de modificación 2

En la búsqueda de un método más eficiente y cercano a los principios de la química verde, se procedió a disminuir el número de pasos, por lo que se eliminó el proceso de secado inicial y se procedió a realizar una modificación directa en el gel (ver Figura 17) para ello se realizó el siguiente procedimiento: a 15 mL de la disolución de silicato de sodio, se añadió ácido sulfúrico 4M hasta

gelificación, se le adicionó 150 mL de agua desionizada agitando hasta la dispersión del gel, posteriormente se agregó 5 mL de una disolución de amoniaco al 25% y se dejó en agitación durante tres minutos. Pasado este tiempo se le añadió 6.47 mL de APTES, posteriormente se adicionaron 45 mL de etanol por goteo con un flujo de 3 mL/min, la mezcla se dejó en agitación durante 90 minutos, después se filtró utilizando una membrana de nylon de 0.45 μ m; y el sólido obtenido se llevó a sequedad a una temperatura de 40 °C.

Para la obtención de capas, se repitió el procedimiento de modificación utilizando el sólido del filtrado sin secar. Al igual que el método 1, se optimizó el procedimiento evaluando la reutilización del medio de reacción, disminución del volumen de reacción, cantidad de modificador y tipo de agitación. Los valores de las distintas variables se dan en el apartado de resultados y discusión (sección 4.2).

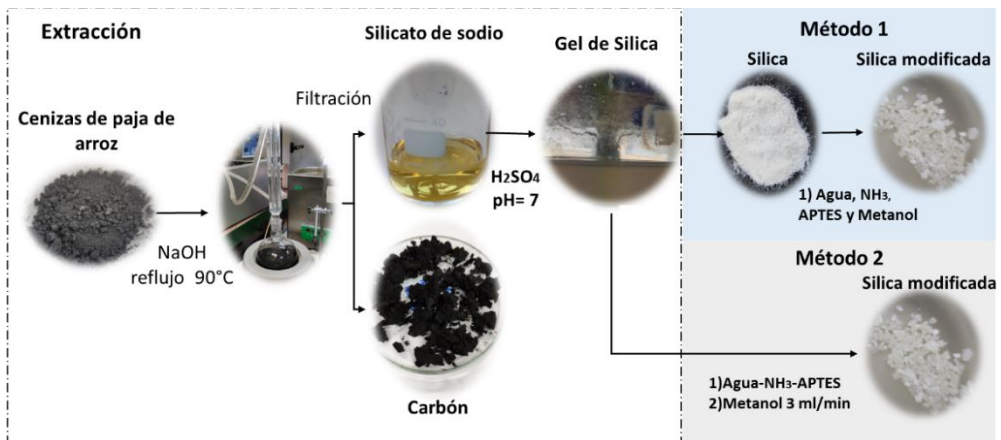


Fig. 17 Extracción y métodos de modificación de la sílice proveniente de la paja de arroz.

Los materiales caracterizados fueron sílice extraída, sílice modificada y ceniza de la paja de arroz; se utilizó sílice comercial como punto de referencia. Las técnicas empleadas fueron espectrofotometría Raman, espectrofotometría

infrarroja, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido. Para tomar una muestra representativa se agitó ligeramente la bolsa plástica que contenía el material y se tomaron 3 porciones, para los análisis de espectroscópicos la muestra se molió ligeramente con ayuda de un mortero y se midió de forma directa para los estudios de microscopia (óptica y SEM).

3.4 Activación de la sílice modificada

3.4.1 Activación en estático

Los parámetros que se evaluaron fueron volumen de la disolución activadora, tiempo de activación y disminución del pH por medio de lavado del material. Al finalizar la activación de la sílice por los métodos propuestos se comprobó su efectividad, realizando la adsorción de nitratos en continuo utilizando agua de pozo de la planta de Alginet.

Se utilizaron dos tubos Falcon de 20 mL a los que se les agregó 0.5 g de sílice modificada, al tubo 1 se le adicionó 15 mL de una disolución de 0.1 M de HCl y en el tubo 2 se disminuyó el volumen a 5 mL, pero se aumentó la concentración a 0.5 M de HCl; los tubos se dejaron en agitación durante 30 min, posteriormente se eliminó el sobrenadante (ver Figura 18A).

Se ensayaron dos tiempos de agitación 30 y 90 min para 0.5 g de sílice modificada activada con 15 mL de HCl 0.1 M. Al finalizar el tiempo de activación a uno de los tubos de cada tiempo se le adicionaron 8 mL de agua destilada (ver Figura 18 A), finalmente se eliminó el sobrenadante.

Se utilizaron dos tubos con 0.12 g de sílice (ver Figura 18 B), se les adicionó 3.5 mL de HCl 0.1M, se agitaron en un vortex durante 30 min, posteriormente se eliminó el sobrenadante, esta operación se realizó tres o cuatro veces renovando la disolución de HCl. Ambos tubos se dejaron en reposo durante 24

horas; finalmente se descartaron los sobrenadantes. Se procesó agua de pozo y se evaluó la adsorción.

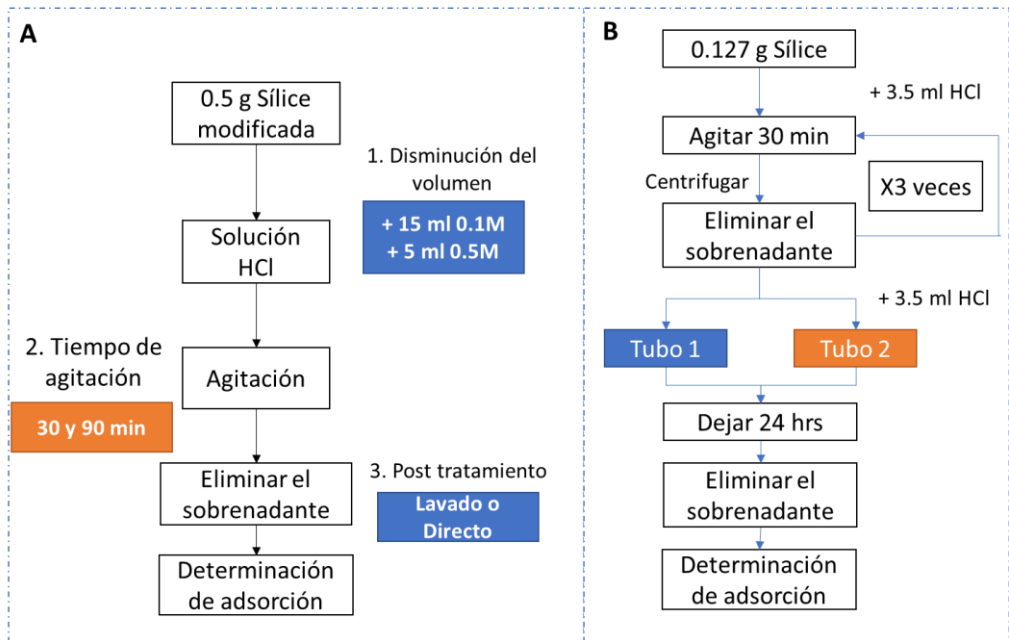


Fig. 18 Optimización del proceso de activación de la sílice en estático A) Disminución del volumen, tiempo y lavado de la sílice y B) Adición por etapas del activador.

3.4.2. Activación en continuo

Para la activación de la sílice en el laboratorio se colocaron 0.25 g en una columna Sigma de 10 cm de longitud y 0.7 cm de diámetro de acuerdo con la Figura 19 A, que se conectó a una bomba peristáltica y se recircularon 40 mL de una disolución de HCl 0.1 M a un flujo de 5 mL/min durante 70 min (Figura 19A), midiéndose la conductividad. En el escalado a planta se evaluaron dos prototipos, el prototipo de la Figura 19A diseñado en el laboratorio se dimensionó a planta inicialmente con un volumen total de 6 L y 300 g de sílice activa y un caudal de 500 mL/min. Otro prototipo de planta contuvo un

volumen total de 60 L, 3000 g de sílice y un caudal de 5000 mL/min, necesitando ambos para la activación de la sílice una bomba de achique Monocelda (RONCHIN - Francia) para recircular 10.5 o 75 L (Figura 19B) de una disolución de HCl 0.1 M a un caudal de 500 mL/min durante dos horas. Una vez activada la sílice se eliminó el HCl.

Se realizaron dos experimentos más para tiempos de 30 y 90 min de activación por recirculación en el prototipo de laboratorio de la Figura 19A. Para ambos lechos que contenían 0.25 mL de sílice, se recogieron alícuotas de 5 mL de agua de pozo tratada en el prototipo propuesto de laboratorio para la adsorción (Figura 19C), se midió pH, la conductividad y se determinó la concentración de nitrato por espectrofotometría UV a 220 nm.

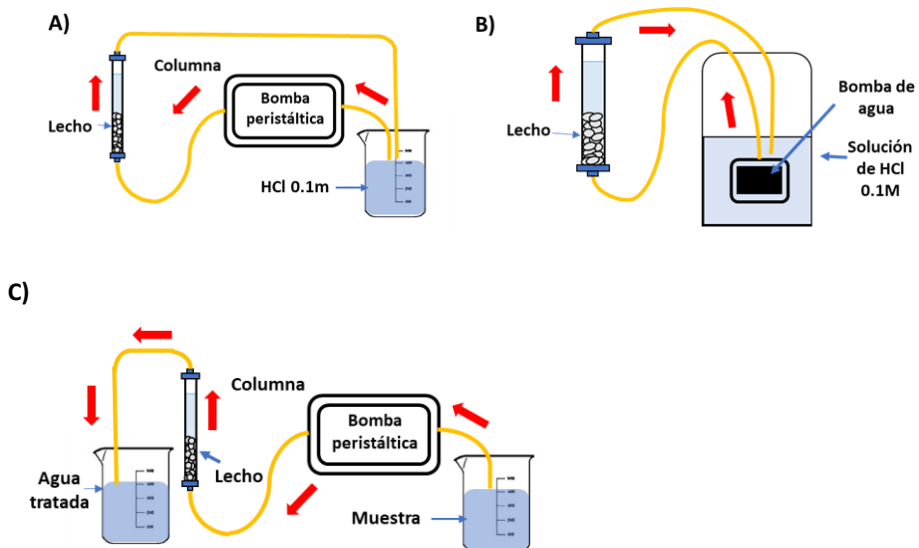


Fig. 19 Activación de la sílice A) en el laboratorio y B) en la planta de tratamiento de agua y C) prototipo de laboratorio para ensayos de adsorción.

3.5 Estudios de adsorción

3.5.1 Adsorción en estático

Para la activación de la sílice se colocó 0.1 g en un vial de 4 mL, se le añadió 3 mL de HCl 0.1 M y se agitó durante 1 hora, posteriormente se centrifugó y se lavó con agua destilada; una vez activada se le adicionaron 3 mL de la disolución a analizar y se dejó en agitación durante 10, 30, 60, y 120 min, a continuación se centrifugó a 6000 rpm, se recogió 1 mL del sobrenadante y se registró el espectro entre 200 y 400 nm en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico; los valores obtenidos se interpolaron en una recta de calibrado de nitrato 0-50 mg/L obtenida a 220 nm. El porcentaje de remediación se obtuvo a partir de la ecuación 1.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{ecuación (1)}$$

Donde R= es el porcentaje de aniones eliminados, Co= concentración inicial (mg/L), Ct= concentración de nitratos al tiempo t (mg/L).

3.5.2 Adsorción en continuo

3.5.2.1 Ensayos en columna de lecho fijo

Una vez activada la sílice, se hizo pasar la disolución a evaluar (disolución patrón o muestra) en el prototipo de laboratorio que se diseñó para el escalado en planta y que se muestra en la Figura 19 C.

Diferentes alturas de lecho de 1.25, 2.3, 3.7 y 7.3 cm, obtenidas con cantidades de sílice modificada de 0.25, 0.45, 0.75 y 1.47 g para una velocidad de flujo de 5 ml/min y varios caudales (5, 5.5, 8, 10, 15 y 22 mL/min) para una cantidad fija de 0.25 g de sílice modificada se ensayaron. Se utilizó una disolución patrón de nitrato de 26 mg/L y se determinó la eficiencia de eliminación de nitrato.

Se pesó y activó una cantidad de 0.25 g de sílice, y se procesó una disolución de 50 mg/L de nitrato a 5mL/min hasta saturación del lecho (concentración inicial de salida). Se ensayaron los modelos de Thomas (de Franco et al., 2018) y Yan (Radnia et al., 2013) (ecuación 2 y 3, respectivamente). Los ajustes no lineales se obtuvieron a partir de software SOLVER para Microsoft Excel 2021.

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{kT_h}{Q}(q_0 m - C_o V)\right]} \quad \text{ecuación (2)}$$

Donde C_t = concentración de la disolución tratada (mg/L), C_o = concentración inicial (mg/l), Q = caudal (mL/min), V = el volumen (mL), m = la masa del adsorbente (g), t = el tiempo (min), k_{Th} es la constante de velocidad de Thomas (mL/min mg), q_0 = la capacidad máxima de adsorción (mg/g)

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{QC_o t}{q_y m}\right)^a} \quad \text{ecuación (3)}$$

Donde C_t = concentración de la disolución tratada (mg/L), C_o = concentración inicial (mg/L), Q = caudal (mL/min), q_y = capacidad máxima de adsorción (mg/g), m = cantidad de adsorbente (g), a = constante del modelo Yan.

3.5.2.2 Isotermas de adsorción

Se partió de 0.25 g de sílice modificada en una columna de cromatografía líquida Sigma de 10 cm de longitud y 0.7 cm de diámetro y conectada con conexiones FIA a una bomba peristáltica (Figura 19C). La sílice modificada se activó recirculando 40 mL de una disolución de HCl 1 M a un caudal de 5 ml/min durante una hora. Una vez activada la sílice, se recircularon disoluciones de nitrato durante 30 min a través del sistema y se registraron los espectros entre 200-400 nm para cuantificar el nitrato adsorbido. Se ensayaron concentraciones de 0, 25, 50, 75, 100 y 120 mg/L. Se obtuvieron las ecuaciones 4 (Guo y Wang, 2019) y 5 (Singh, 2016) para estudiar los modelos de Langmuir y Freundlich.

$$q_e = \frac{q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{ecuación (4)}$$

Donde q_e = capacidad de sorción de equilibrio del sorbente (mg anión/g sorbente), C_0 = concentración inicial de anión (mg/L) C_e = concentración del anión en el equilibrio (mg/L) después de la adsorción, q_m = cantidad máxima de anión adsorbido (mg anión /g sorbente), b = factor relacionado con la energía de enlace de adsorción en (l/mg), V = volumen tratado de patrón y m = masa de sílice.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{ecuación (5)}$$

Donde q_e = capacidad de adsorción en equilibrio del sorbente (mg anión/g sorbente), C_e = concentración del anión en el equilibrio (mg/L) después de la adsorción, K_f = capacidad de adsorción en mg del anión /g adsorbente y n = intensidad de adsorción del sorbente.

3.5.2.3 Adsorción en flujo de patrones y muestras de agua.

Se utilizó 0.25 g de sílice modificada en el prototipo de laboratorio (Figura 19C). Las disoluciones patrón con un solo anión se prepararon con concentraciones de 50, 90 y 180 mg/L para nitratos, 200 mg/L para sulfatos y 55 mg/L para yodo. Se estudiaron tres disoluciones patrón que contenían dos o más aniones: multicomponente 1 con una concentración de 55 mg/L para nitratos, 200 mg/L para sulfatos y 5 mg /L de yoduros, multicomponente 2 con 55 mg/L para nitratos y 50 mg/L de cloruro y la multicomponente 3 con 55 mg/L de nitratos y 300 mg/L de cloruro.

Para estudiar el comportamiento de la adsorción en muestras reales se utilizó agua de pozo, agua de permeado y agua de rechazo de la planta de tratamiento de agua por ósmosis inversa del municipio de Alginet (Valencia,

España) (Tabla 9); el agua de pozo es el agua de alimentación de la planta con una concentración de 55 mg/L de nitrato y 212 mg/L de sulfato. Con fines comparativos se realizó un ensayo similar con una resina aniónica comercial recomendada para nitratos: 0.25 g de resina, 5 mL/min y altura de lecho 2.3 cm.

El agua de rechazo fue el agua residual del proceso de ósmosis inversa la cual contiene una alta carga iónica con una concentración de alrededor de 190 mg/L de nitrato y 870 mg/L de sulfato, finalmente para tener un punto de referencia intermedio se utilizó el agua permeada que se mezcló con agua de rechazo para conseguir concentraciones cercanas a 80 mg/L de nitratos y 255 mg/L de sulfato. En planta se emplearon lechos de 300 g y 3000 g como se ha indicado en la sección 3.4.2.

Tabla 9 Características fisicoquímicas y de concentración de aniones en muestras de agua utilizadas.

Muestras	pH	Conductividad mS/cm	Turbidez UNF	Nitratos mg/L	Sulfatos mg/L	Yoduros mg/L
Pozo	7.64	1.09	0.22	55.5	212	3
Rechazo	7.98	2.60	0.58	192.5	873	10
Permeado + rechazo	7.77	1.30	0.45	77.5	255.5	35
LP*	6.5-9.5	2.5	1.0	50	250	N/D

*LP= límites permitidos

3.6 Análisis de Aguas

Para conocer el estado del agua antes y después del proceso de remediación, se realizaron las siguientes medidas: pH, conductividad, turbidez; además, se cuantificaron los siguientes aniones: nitratos, sulfatos y yoduros.

3.6.1 Determinación de pH, conductividad y turbidez

La determinación de pH y conductividad se realizó de manera simultánea utilizando el multímetro Sension previamente calibrado; para la determinación de turbidez se realizó la medición directa con el turbidímetro laser de sobremesa TU5200.

3.6.2 Determinación de nitratos por espectrofotometría directa UV

La medición de la concentración de nitrato se realizó en estático y en continuo, para las mediciones en estático se tomaron alícuotas de 5 mL cada minuto para la adsorción dinámica, posteriormente se registró el espectro UV entre 200 y 400 nm en una cubeta de cuarzo de 1 cm tomando la absorción máxima a 220 nm que se empleó como señal analítica en la recta de calibrado de 0 a 50 mg/L.

La medición en continuo se realizó tanto en el laboratorio como en la planta de tratamiento de aguas de Alginet. En el laboratorio se utilizó la sonda UV-Vis Ocean optics unida al espectrofotómetro Maya 2000 Pro y la fuente de luz Ocean Optics, se tomaron lecturas continuas en un rango de 200 a 400 nm (Figura 20A), los valores obtenidos se interpolaron en una recta de calibrado de 0 a 60 mg/L.

En la planta de tratamiento de agua se utilizó un equipo analizador de agua online UV500 TETHYS. (TETHYS Montbonnot France), este se conectó después de los filtros de sedimentos para evitar un error de medición debido a partículas en suspensión (Figura 20B), se realizaron medidas cada dos minutos y los valores obtenidos fueron procesados empleando el software Microsoft Excel 2022.

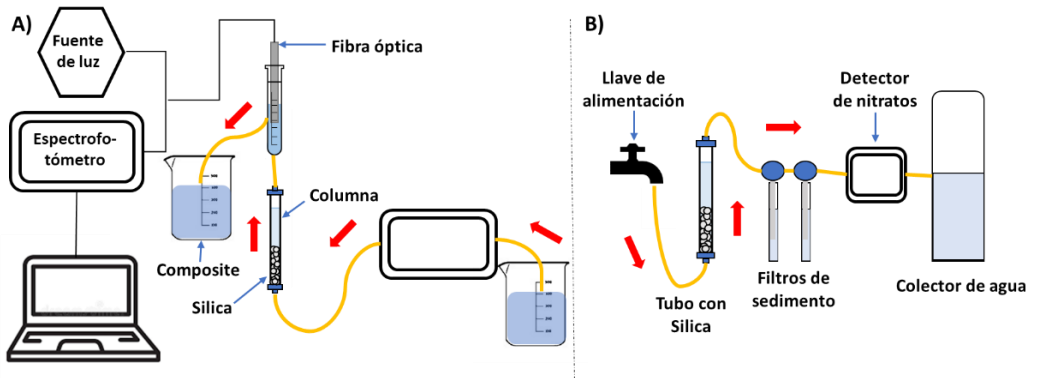


Fig. 20 Determinación de nitratos en continuo A) montaje en laboratorio y B) escalado en planta de tratamiento de agua.

3.6.3 Determinación de yoduro

El yoduro se determinó por medición directa del agua por espectrofotometría UV registrando el espectro entre 200 y 400 nm y se tomó la absorción máxima del yoduro a 240 nm interpolando el valor en una recta de calibrado.

3.6.4 Determinación de sulfato

El análisis de sulfato se realizó siguiendo el Método de precipitación con Ba^{2+} (Eaton y Franson 2005). La disolución tampón se preparó disolviendo 15 g de cloruro de magnesio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 2.5 g de acetato de sodio ($CH_3COONa_3H_2O$), 0.5 g de nitrato de potasio (KNO_3) y 10 mL de ácido acético (CH_3COOH), hasta completar un volumen de 500 mL, para la disolución precipitante se disolvieron 17.90 g de $BaCl_2 \cdot 3H_2O$ en 50 mL de agua destilada. Alícuotas de 10 mL de las muestras, se diluyeron en agua ultrapura en una proporción 1:10 en un volumen total de 5 mL, se agregó 1 mL de la disolución tampón y 0.5 mL de la disolución precipitante, se mezcló en el vortex por 1 min, se dejó reposar 5 min, posteriormente se midieron las unidades nefelométricas, los valores obtenidos se interpolaron en la recta de calibrado de sulfatos.

3.6.5 Determinación de nitrato y nitrito por IT-SPME acoplada en línea a cromatografía líquida capilar con detector UV-Vis de fila de diodos

En la búsqueda de un análisis simultáneo de nitritos y nitratos en el estado del agua antes y después de la adsorción en el lecho de sílice modificada se buscó desarrollar un método para el análisis simultáneo de nitritos y nitratos; se evaluaron dos posibles alternativas la primera por cromatografía de par iónico (IPC) con una fase estacionaria C18 (ZORBAX SB-C18) y la segunda, por cromatografía líquida capilar (Cap-IonLC) con una columna aniónica como fase estacionaria (InertsilAX).

3.6.5.1 Fase reversa con formación de pares iónicos.

El primer método evaluado fue el de cromatografía por par iónico (IPC); esta técnica se basa en la formación de un contraión que se une con el analito y permite su detección; se ensayaron tres contraiones, hidróxido de tetrabutilamonio (TBH-OH), cloruro de tetrabutilamonio (TBH-Cl) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB), se utilizó como referencia una disolución estándar de nitratos de 1 mg/L; para estudiar la interferencia con otros aniones se emplearon mezclas de nitrato y sulfato y nitrato y fosfato en concentración de 0.5-0.5 mg/L. Primero se evaluaron los pares iónicos de TBH-OH y TBH-Cl, con concentraciones de 1, 5 y 10 mM en (80:20) de agua-metanol y un pH de 3.0 con HCl 1 M; la columna fue ZORBAX SB-C18 de 150 mm x 0.5 mm, 5 μm y la velocidad de flujo 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. El HTAB se preparó en una concentración de 1 mM y se ensayó en la columna C18 de 35 mm x 0.5 mm, 5 μm en modo isocrático con un flujo de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Tabla 10).

Tabla 10 Fases móviles utilizadas en el método IP-CapLC, flujo 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. pH=3.1 acidificado con HCl conteniendo 20 % de MeOH: A) TBH-OH, B) TBH-Cl y C) HTAB.

Tiempo (min)	Fase móvil %					
	A	MeOH	B	MeOH	C	MeOH
0	100	0	100	0	50	50
2	50	50	80	20		
4	40	60	40	60		
8	30	70	30	70		
10	20	80	20	80		
12	100	0	100	0		

3.6.5.2 Intercambio iónico

Para el desarrollo del método se ha empleado una columna de intercambio aniónico (InertsilAX) 150 x 0.5 mm, 5 μm se evaluaron diferentes composiciones de agua y acetonitrilo en la fase móvil (70:30, 55:45, y 50:50) con un pH=3 acidificada con ácido fosfórico, además se incrementó la fuerza iónica adicionando cloruro de sodio o difosfato de potasio (KH_2PO_4), finalmente se ensayaron velocidades de flujo de 8, 10 y 12 $\mu\text{L}/\text{min}$. Se evaluaron las figuras de mérito: linealidad, límite de cuantificación (LOQ), límite de detección (LOD), selectividad y efecto matriz. Las concentraciones de nitrito y nitrato se ensayaron hasta 1 y 2.5 mg/L, respectivamente. La precisión fue estimada para niveles de concentración: LOQ, 0.1 y 1 mg/L (n=4). LODs y LOQs se obtuvieron inyectando valores de concentración decrecientes del analito hasta obtener relaciones señal/ruido de 3 y 10 veces respectivamente.

3.6.5.3 Estudio de confirmación

Se midió la concentración de nitrito y nitrato en muestras de agua empleando métodos analíticos basados en principios físico-químicos diferentes. Para nitrato se siguió el método descrito en la sección 3.8.2 por medición directa de la muestra a 220 nm e interpolando la absorbancia. Para el análisis de nitrito, se emplearon sensores de PDMS que incorporan los reactivos de Griess desarrollados por el grupo de investigación MINTOTA (Hakobyan et al. 2022);

para realizar la medición se colocó un sensor Griess en un vial al que se le adiciono 0.5 mL de la muestra y 0.5 mL de ácido cítrico (330 mM), se dejó reposar por 8 minutos y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm, los valores se interpolaron en una recta de calibrado de 0 a 1.5 mg/L.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Desarrollo de métodos para la determinación de nitratos en aguas en el laboratorio e in situ

En esta tesis se han desarrollado diferentes métodos de análisis de aguas para cuantificar aniones de interés, en particular nitrato. En función del tipo de muestreo y tipo de seguimiento a realizar, se emplearon diferentes equipos para el registro de las señales espectrofotométricas para la evaluación de la capacidad del adsorbente obtenido a partir de la paja del arroz y su forma de uso, el proceso de desnitrificación en planta y el establecimiento de la composición de las distintas masas de agua. Las características específicas de los equipos utilizados se muestran en Tabla 11.

Tabla 11 Características instrumentales de los espectrofotómetros UV-Vis utilizados

	Sonda (Maya 2000 PRO)	Espectrofotómetro de sobremesa (Agilet Cary 60)	Analizador de nitrato (Thethys UV-500)
Rendija de entrada, μm	5, 10, 25, 50, 100*,200	1.5	-
Resolución, nm	Variable (3.5)	< 1.5	0.29
Rango espectral, nm	200 - 1100	190 -1100	180-750
Consumo de energía	2.5 W	150 W	-
Sistema operativo	Windows, Linus y Mac OS	Windows	Propio
Tamaño, mm	148.6 x 198.2 x 49.3	477 x 567 x 196	425x420x227
Peso	0.96 kg	18 kg	15 Kg
Detector	Hamamatsu S10420	Dos de diodo de silicio (muestra y referencia)	-

Este apartado muestra la optimización de las variables instrumentales y estudia la idoneidad de los diferentes procedimientos propuestos y su validación para garantizar su buen uso en apartados posteriores.

4.1.1 Determinación de nitrato a partir de su absorción nativa

Las figuras de mérito de la determinación de nitrato en agua a partir de los diferentes instrumentos cuyas características se muestran en la Tabla 11 se evaluaron a 220 nm (ver Tabla 12). La Figura 21 compara los espectros obtenidos para distintas concentraciones de disoluciones patrón de nitrato.

La pendiente más baja de la recta de calibración se obtuvo para el analizador, lo que está de acuerdo con sus especificaciones que indican que está desarrollado para medir concentraciones de hasta 100 mg/L. La precisión inter e intra día fue similar en todos los casos, siendo el porcentaje de desviación estándar relativa inferior al 3%.

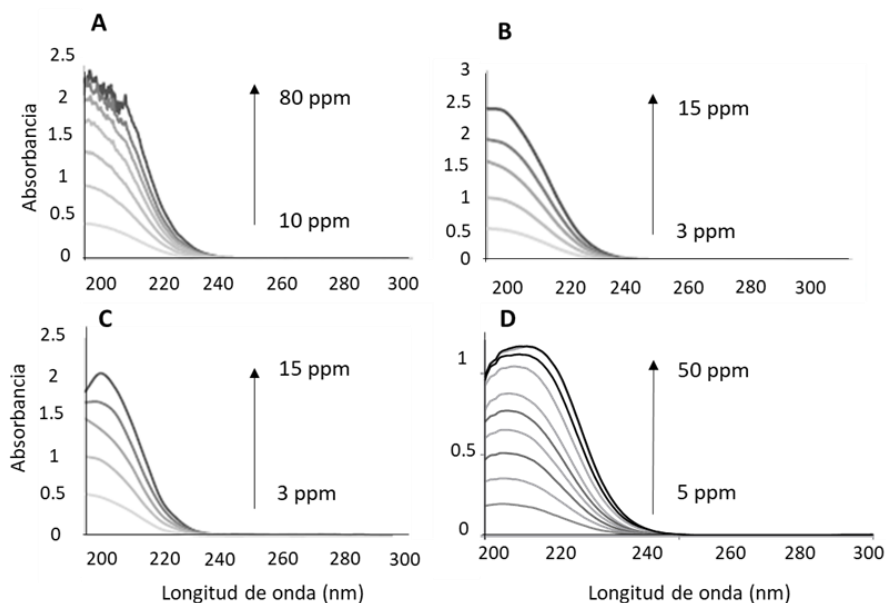


Fig. 21 Espectros de las disoluciones patrón de nitratos en A) Analizador, B) Espectrofotómetro de sobremesa, C) y D) Espectrofotómetro de Fibra óptica portátil (1 cm y 0.5 cm de camino óptico).

Por otro lado, se estudió la influencia de la turbidez y la presencia de ácidos húmicos debido a su posible contribución a la respuesta de nitrato. Se utilizó una disolución patrón de 15 mg/L de nitrato a la que se agregaron diferentes unidades nefelométricas de turbidez de 5, 10, 20, 30 y 40 (NTU) o distintas concentraciones de ácido húmico de 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L.

Los valores de turbidez <10 NTU fueron despreciables para la concentración de nitrato utilizando la longitud de onda de 220 nm, incluso hasta 20 NTU si se utiliza el incremento de absorbancia entre 220 y 275 nm. Al usar el analizador, se puede tolerar una turbidez < 40 UNT. El estudio del ácido húmico señaló que una concentración superior a 2 mg/L puede afectar notablemente la exactitud en la estimación del contenido de nitrato.

También se realizó un estudio de los principales compuestos presentes en el agua que absorben a longitud de onda alrededor de 200 nm. Entre los más abundantes en agua de pozo se encuentran: sulfato entre 2 y 250 mg/L, fosfato de 2-5 mg/L y carbonato de 3-7 mg/L, no presentando señal a 220 nm.

Tabla 12 Parámetros analíticos de la determinación de nitratos por espectrofotometría UV-Vis para distintos tipos de instrumentos; b_1 pendiente y b_0 ordenada en el origen de la recta de calibrado.

Instrumento	Recta de calibrado		R^2	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
	$b_1 \pm s_a$	$b_0 \pm s_{b_0}$			
Espectrofotómetro de sobremesa	0.0563 ± 0.0016	0.010 ± 0.014	0.998	0.5	1.5
Sonda de fibra óptica portátil	0.0542 ± 0.0017	0.012 ± 0.014	0.998	0.5	1.5
Analizador	0.0154 ± 0.0009	0.010 ± 0.014	0.998	3.0	9.0

El analizador Thethys está programado y calibrado para realizar medidas en el intervalo dinámico de nitrato hasta 100 ppm. Con objeto de evaluar la precisión y exactitud del equipo se realizaron medidas en continuo y

discontinuo de disoluciones de nitrato de distintas concentraciones. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13 e indican que la precisión del equipo es adecuada trabajando en ambas formas.

La comparación de los resultados obtenidos para la concentración de los patrones ensayados en ambas modalidades fueron similares estadísticamente para un nivel de confianza del 95 % (prueba t de muestras relacionadas, $t=0.998$; $p\text{-valor}=0.392$). Los valores estimados difirieron en menos de un 6 % de error relativo en referencia a la concentración de patrones preparada, por lo que la exactitud es satisfactoria.

Con objeto de evaluar la precisión de la lectura en función del tiempo, el equipo trabajó continuamente durante un tiempo de 11 días (Figura 22). Los resultados mostraron un ligero aumento no significativo en la estimación de la concentración en función del tiempo.

Tabla 13 Resultados de concentración obtenidos mediante el analizador Thethys Online Water Analyser mediante medidas en continuo (medidas tomadas cada minuto durante una hora) y discontinuo ($n=3$ para cada medida).

[nitrato] mg/L	Medidas en discontinuo			Medidas en continuo			Medidas en continuo		
	\bar{x}_3	s	CV(%)	\bar{x}_9	s	CV(%)	\bar{x}_9	s	CV(%)
6.13	6.07	0.01	0.19	5.73	0.01	0.18	5.70	0.01	0.24
	5.73	0.02	0.27						
	5.73	0.01	0.10						
12.27	11.94	0.02	0.13	11.93	0.01	0.11	11.89	0.02	0.20
	11.92	0.01	0.05						
	11.93	0.01	0.10						
18.40	17.55	0.02	0.09	17.56	0.02	0.12	17.53	0.02	0.11
	17.54	0.02	0.09						
	17.58	0.01	0.06						
30.67	30.33	0.03	0.10	30.34	0.02	0.08	30.32	0.03	0.11
	30.35	0.03	0.08						
	30.32	0.01	0.04						

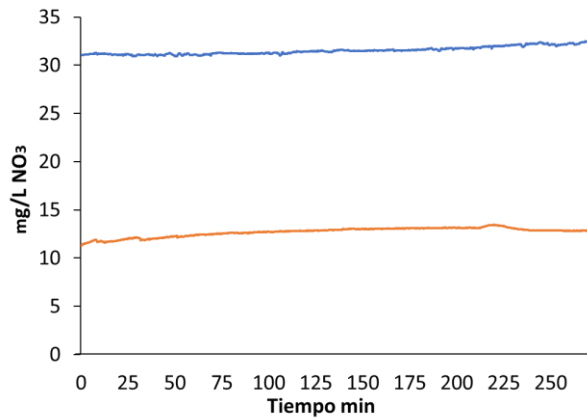


Fig. 22 Concentración registrada en el analizador en función del tiempo para disoluciones patrón de nitrato de 30 y 10 mg/L.

Así mismo, se analizaron muestras de pozo de la comunidad valenciana de distintas procedencias para cubrir un amplio intervalo de concentraciones de nitrato, con los distintos equipos. Los resultados mostrados en la Tabla 14 indican que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos empleando el analizador o un espectrofotómetro convencional (prueba t de muestras relacionadas, $t=0.146$, $p\text{-valor}= 0.889$).

Para estudiar la medición en continuo utilizando el analizador se realizaron medidas cada minuto durante una hora; en la Figura 23A se muestra la concentración con respecto al tiempo obtenido para una muestra de agua de pozo en la planta de tratamiento de osmosis; las lecturas registradas presentan uniformidad con un valor promedio de 59 mg/L.

Tabla 14 Cuantificación de nitrato empleando el analizador y el espectrofotómetro de sobremesa en muestras de agua pozo.

Muestra	[Nitrato] mg/L	
	Analizador	Espectrofotómetro de sobremesa
Pozo 1	15.8 ± 0.1	15.5 ± 0.5
Pozo 2	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
Pozo 3	35.4 ± 0.1	38.7 ± 0.5
Pozo 4	21.6 ± 0.1	19.8 ± 0.3
Pozo 5	45.8 ± 0.1	42.7 ± 0.1
Pozo 6	30.6 ± 0.1	31.7 ± 0.1

Por otro lado, se empleó la sonda portátil para determinar la concentración de nitrato en distintas muestras de agua (ver Figura 23B), las muestras se fortificaron con concentraciones conocidas del analito y las recuperaciones estuvieron cerca del 100 %, por lo que no se observó efecto de matriz.

Asimismo, se tomaron muestras puntuales del composite de las mediciones realizadas en el analizador y se compararon con las obtenidas por la sonda óptica. Los resultados obtenidos son similares con valores cercanos a los 59 mg/L en ambos equipos para la misma agua de pozo teniendo en cuenta que la sonda de fibra óptica trabaja con un intervalo lineal hasta 50 mg/L y el analizador está calibrado hasta 100 mg/L como se ha indicado.

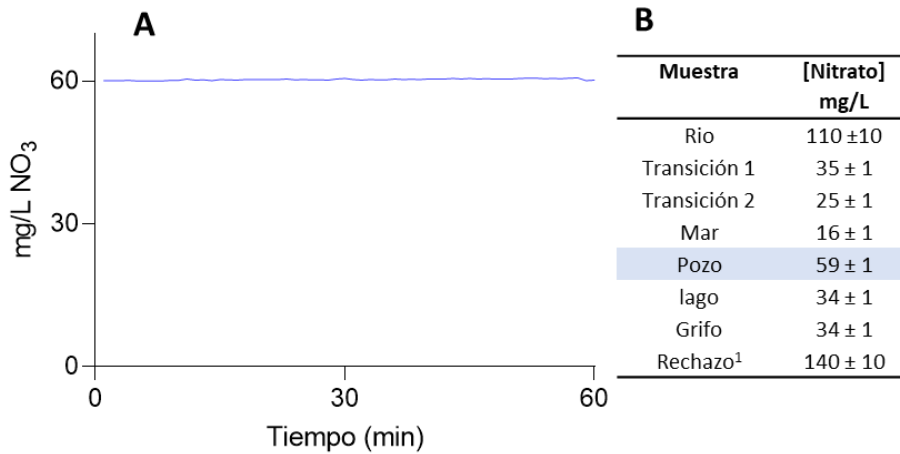


Fig. 23 A) Determinación de nitratos utilizando el analizador Thesthys UV500 en continuo (agua de pozo) y B) Determinación de nitratos empleando la sonda (Maya 2000 PRO) en diferentes muestras de agua.

4.1.1.1 Conclusiones

La concentración de nitrato en aguas generalmente se mide en el laboratorio utilizando instrumentos de sobremesa, pero su análisis en el lugar y en tiempo real es una demanda actual. El uso de metodologías, que se pueden llevar a cabo en el lugar con instrumentos portátiles o analizadores instalados in-situ, puede ayudar a la toma de decisiones en tiempo real. Se plantean varias opciones posibles combinando los instrumentos y metodologías de cuantificación que utilizan la señal analítica nativa proporcionada por el nitrato.

Se ha demostrado que es posible el seguimiento de la concentración de nitrato en una variedad de matrices ambientales de agua en el lugar dónde es necesario. Se ha realizado una validación a partir de la comparación de las distintas opciones con los resultados obtenidos con instrumentos de laboratorio de sobremesa y análisis de muestras recogidas.

4.1.2 Determinación de nitrato y nitrito por cromatografía líquida capilar de intercambio iónico con detector de fila de diodos

Se evaluaron dos mecanismos para el análisis directo de nitrato y nitrito en aguas, el primero fue por cromatografía líquida capilar de par iónico con una columna C18 (IP-CapLC), y el segundo por intercambio iónico (IE-CapLC) utilizando una columna capilar aniónica. En ambos métodos se estudiaron dos capilares de IT-SPME, un capilar de sílice y uno de TRB-50 de 14 cm de longitud y 0.32 mm de diámetro interno.

Para estudiar las condiciones cromatográficas en el método IP-CapLC, se evaluaron tres formadores de pares de iones. Los pares iónicos de TBH-OH y TBH-Cl se analizaron en modo gradiente y HTAB en isocrático. Los mejores resultados se obtuvieron con una concentración 5 mM para TBH-OH y TBH-Cl y 1 mM para HTAB. Los tiempos de retención para el nitrato fueron: 18.6, 11.2 y 4.7 min para TBH-OH, TBH-Cl y HTAB (Figura 24).

Se procedió a ensayar mezclas con otros aniones, como sulfato y fosfato en todos los casos estos aniones presentaron el mismo tiempo de retención que el nitrato por lo que los picos se solaparon como se observa en la Figura 24

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por IP-CapLC, se desarrolló un método por cromatografía líquida capilar de intercambio iónico (IE-CapLC). Se utilizó la columna aniónica Inertsil AX, que contenía el grupo dietilamina, que es una base fuerte con un pka cercano a 10.6; Kadlecová y col. demostraron que la retención por intercambio aniónico disminuye gradualmente por encima de pH 5, a pesar de que el grupo se encuentre completamente cargado a un pH menor de 9 (Kadlecová et al. 2020).

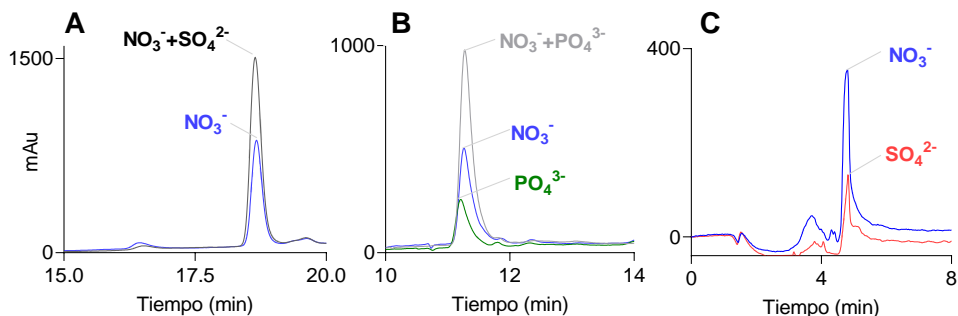


Fig. 24 Cromatogramas obtenidos por el método IP-CapLC utilizando los tres pares iónicos ensayados: A) TBH-OH (1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de Nitrato + 0.5 mg/L de Sulfato), B) TBH-Cl (1 mg/L Nitrato, 0.5 mg/L Nitrato + 0.5 mg/L Fosfato y 0.25 mg/L Fosfato) y C) HTA-Br (1 mg/L Nitrato y 0.5 mg/L Sulfato).

El mecanismo propuesto por estos autores es la desprotonación de los grupos silanos residuales del sorbente, lo que puede provocar la formación de zwitteriones y la disminución de la carga superficial de la dietilamina. Por lo que las fases móviles se ajustaron a un pH de 3.1 con ácido ortofosfórico. Se descartó el uso de metanol en la fase móvil utilizada en IP-CapLC, ya que en un ensayo previo con una mezcla 60:40 metanol: agua como fase móvil, el nitrato permaneció en la columna analítica durante más de 200 min; por lo que se empleó acetonitrilo en lugar de metanol y se evaluaron diferentes proporciones de agua/acetonitrilo (70:30, 55:45 y 50:50).

Además, se estudió el efecto de adicionar NaCl o KH_2PO_4 en la fase móvil para estudiar la influencia de la fuerza iónica. Como se puede observar en la Tabla 15 el porcentaje de agua tuvo una gran influencia en el tiempo de retención del nitrato; por otro lado, la presencia de NaCl en la fase móvil no influye significativamente en comparación con los resultados proporcionados por KH_2PO_4 . Las condiciones óptimas se muestran en la Tabla 15, logrando un tiempo de retención (t_r) para el nitrato de 10.5 min.

Tabla 15 Optimización de fase móvil en IE-CapLC con columna aniónica. Para todas las fases móviles pH=3.1. ¹ concentración 30 mM, *condiciones óptimas.

Porcentaje % H ₂ O - ACN	Sal ¹	Flujo μ L/min	t _r Nitrato (min)
70-30	-	8	75
55-45	-	8	57
50-50	-	8	46
50-50	NaCl	8	36.6
50-50	KH ₂ PO ₄	8	14
50-50	KH ₂ PO ₄	10	12
*50-50	KH ₂ PO ₄	12	10.5

Para estudiar la etapa de IT-SPME, se ensayaron los capilares de sílice fundida y TRB50, ambos con un volumen interno de 12 μ L, pero diferente polaridad. No se necesitó una etapa de lavado después del procesado de muestras y patrones en el capilar de IT-SPME situado en la válvula de inyección, se transfirieron directamente a la columna analítica en el modo inyección de la válvula, un esquema del sistema IT-SPME-IE-CapLC-DAD se muestra en la Figura 25A. El capilar de sílice es más polar por lo que proporcionó un nivel de preconcentración más alto que la fase TRB 50 de acuerdo con la naturaleza polar de los analitos procesando un volumen de 25 μ L en el capilar IT-SPME. El perfil cromatográfico fue el mismo en ambos casos (Figura 25B) y las áreas similares para las concentraciones ensayadas, si bien éstas fueron diferentes 0.1 y 0.5 mg/L de nitrato para sílice y TRB 50, por lo que el factor de preconcentración al utilizar sílice fue 5 veces superior al alcanzado con la fase polimérica.

Sulpizi y col. (2012) estudiaron el comportamiento molecular de la interfase sílice- agua, señalando que los grupos silanoles determinan la acidez de la superficie y modulan las propiedades del agua. Estos autores mostraron cómo la orientación de estos grupos y sus propiedades para la formación de puentes

de hidrógeno son responsables de un comportamiento anfótero de la superficie, lo que puede explicar los resultados obtenidos. TRB 50 es una fase ligeramente polar que contiene grupos fenilo en metilpolisiloxano, es decir, grupos metilo (-CH₃) con grupos fenilo (-C₆H₅), proporcionando interacciones π-π, dipolo-dipolo y dipolo- dipolo inducido, y pocas por puentes de hidrogeno.

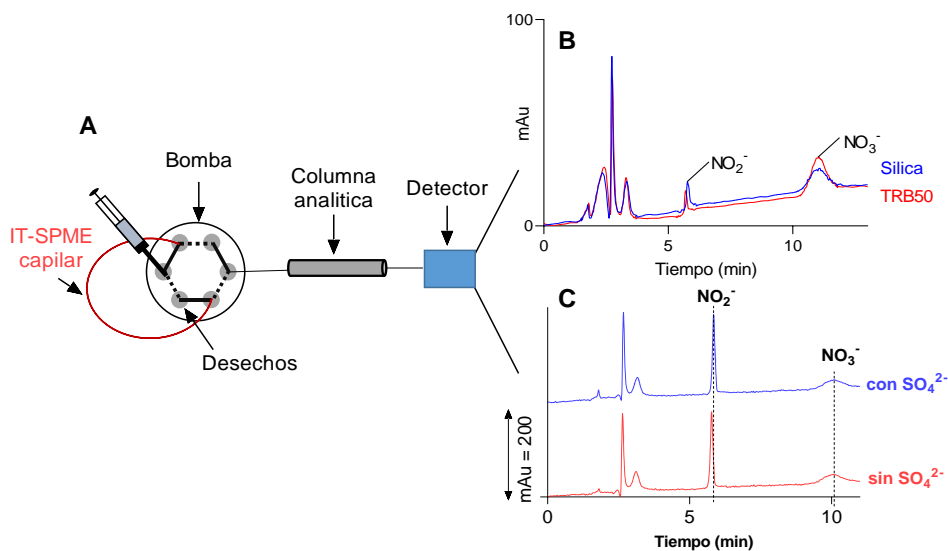


Fig. 25 A) Esquema general IT-SPME- IE- CapLC-DAD. B) Influencia de la naturaleza del capilar IT-SPME : sílice fundida y TRB 50 para concentraciones de 0.1 y 0.5 mg/L. C) Cromatogramas obtenidos por IE-CapLC para mezclas de disoluciones estándar que contienen 0.5 mg/L de nitrito y 0.1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de nitrito, 0.1 mg/L de nitrato y 0.5 mg/L de sulfato.

Los cromatogramas obtenidos para las mezclas de nitrito y nitrato, con y sin sulfato mostraron que este anión no presentó interferencia ya que no presenta absorción a 220 nm como se observa en la Figura 25C.

4.1.2.1 Parámetros analíticos.

Se estudió la linealidad, límites de detección (LOD), límites de cuantificación (LOQ) y precisión para el método IT-SPME-IE-CapLC-DAD desarrollado. Se

obtuvo una buena linealidad para nitrito y nitrato como se muestra en la Tabla 16. Los LOQs obtenidos permiten la cuantificación de una amplia variedad de muestras de agua naturales y potables. En la Figura 26 se muestra el cromatograma obtenido para los LOQs. La precisión se evaluó a partir de la desviación estándar relativa (% rsd) mediante la inyección de cuatro réplicas de las disoluciones estándar de 0.1 mg/L y 1 mg/L, obteniendo valores satisfactorios. La precisión de los tiempos de retención expresados como % rsd fue < 1% para n=20 y tan sólo 100 µL de fase móvil por cromatograma se generaron de residuo.

Tabla 16 Parámetros analíticos obtenidos con el método propuesto IT-SPME-IE-CapLC-DAD.

Anión	Linealidad ¹ : $Y = b_1 x + b_0$			LOD (µg/L)	LOQ (µg/L); %rsd (n=3)	% rsd
	$b_1 \pm s_{b1}$	$b_0 \pm s_{b0}$	R ²			
Nitrito	1011 ± 45	64 ± 6	0.993	0.9	3; 6	1.8 ² ; 3 ³
Nitrato	1669 ± 100	115 ± 40	0.996	9	30; 5	0.9 ² ; 2 ³

¹ mg/L n=5, ² Establecido en una concentración de ²0.1 mg/L y ³ 1 mg/L n=4.

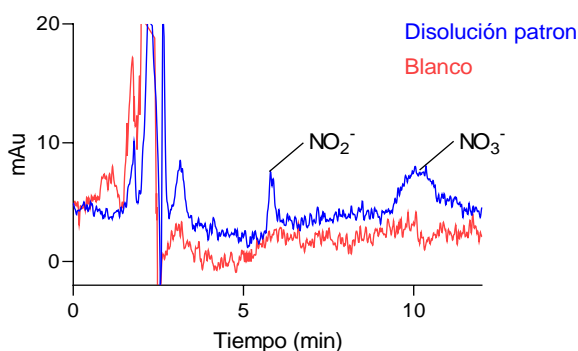


Fig. 26 Cromatograma obtenido para los límites de cuantificación para nitrito y nitrato (3 y 30 µg/L, respectivamente) y para una disolución blanco por IT-SPME-IE-CapLC-DAD.

Se evaluaron diferentes ácidos orgánicos como posibles interferentes con valores de pKa entre 2.93 y 5.4 (Beltrán et al. 2003; Borgo 2017; Geiser et al. 2005; Kabir et al. 2014; Guillaume et al. 2002). Los tiempos de retención obtenidos por los ácidos fueron distintos a los del nitrito y nitrato (véase la

Figura 27). El nitrito presentó un tiempo de retención de 5.8 min que se encontró entre el ácido salicílico a los 5.3 min y el ácido ftálico a los 6.0 min; este último se encontrará protonado al pH utilizado en la fase móvil por lo que no interferirá. Por otro lado, los espectros de absorción UV son fácilmente distinguibles al de nitrito (Figura 28).

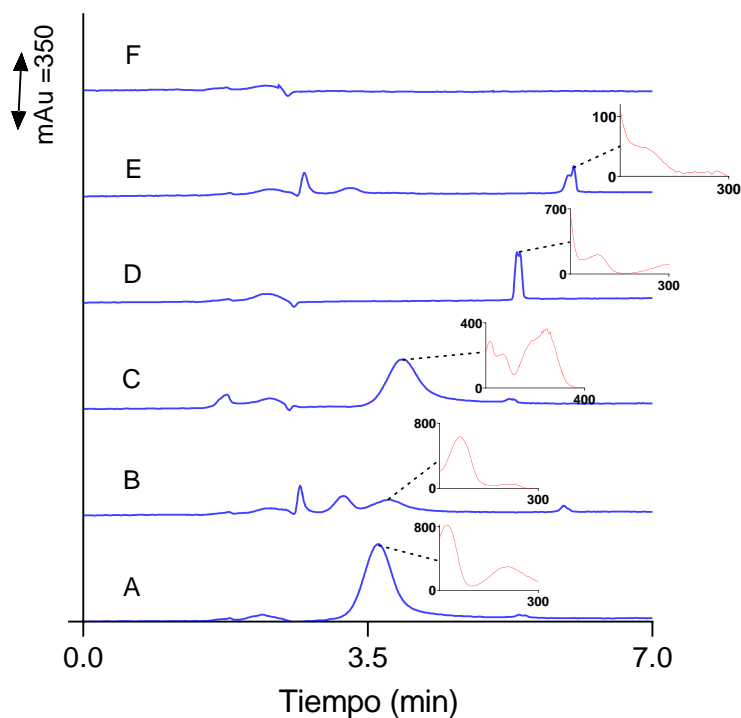


Fig. 27 Cromatogramas y espectros de ácidos orgánicos: gálico ($pK_a = 4.2$, A), benzoico ($pK_a = 4.1$, B), clorogénico ($pK_a = 3.6$, C), salicílico ($pK_a = 2.9$, D), ftálico ($pK_a = 5.4$, E) y sulfato (F) utilizando las condiciones optimizadas para la determinación de nitrito y nitrato por IT-SPMEIE-CapLC-DAD. Los ácidos ftálico y salicílico se ensayaron a 1 mg/L; los ácidos clorogénico, benzoico y gálico a 3.5, 0.5 y 1.7 mg/L

4.1.2.2 Análisis de aguas

Para evaluar la aplicabilidad del método se analizaron diferentes tipos de muestras de agua que se dividieron en tres grupos: aguas naturales (pozo, río, canal lago y mar), aguas potables (agua de grifo y agua comercial embotellada) y procedentes de una planta de tratamiento de agua (entrada, mitad del

proceso y salida). Algunos de los cromatogramas obtenidos se presentan en la Figura 28, donde se puede observar que se mantuvo la forma de los picos, la resolución y los tiempos de retención, comparándolos con los correspondientes a disoluciones estándar de nitrito y nitrato (ver Figura 25). Los insertos en la figura corresponden a los espectros obtenidos en el máximo del pico cromatográfico, que permiten la identificación de nitrito y nitrato. La determinación no presentó efecto matriz.

En la Tabla 17 se muestran los valores obtenidos de nitrito y nitrato en las aguas analizadas. Se realizó un estudio de confirmación analizando las muestras por el método de Griess para nitrito y espectrofotometría UV para nitrato. En referencia a la determinación de nitritos por el método de Griess, el agua de un río presentó una interferencia colorimétrica por lo que no se pudo obtener su concentración. Por otro lado, solo se pudieron cuantificar las muestras que contenían concentraciones de nitrito superiores a 0.03 mg/L. Sin embargo, el método propuesto (IT-SPME-EI-CapLC-DAD) proporcionó resultados para todas las muestras debido a su alta sensibilidad, como se puede ver en la Tabla 17.

Para el nitrato, el método propuesto mostró resultados cuantitativos para todas las muestras, las cuales presentaron concentraciones entre 1.56 a 93 mg/L. Utilizando medición directa por espectrofotometría UV a 220 nm, se obtuvieron resultados inexactos para el agua de mar debido a la presencia de otros compuestos que adsorben a la misma longitud de onda, por otro lado, la concentración de nitratos en las aguas embotelladas no pudo ser determinada por debajo de 9 mg/L por este último método.

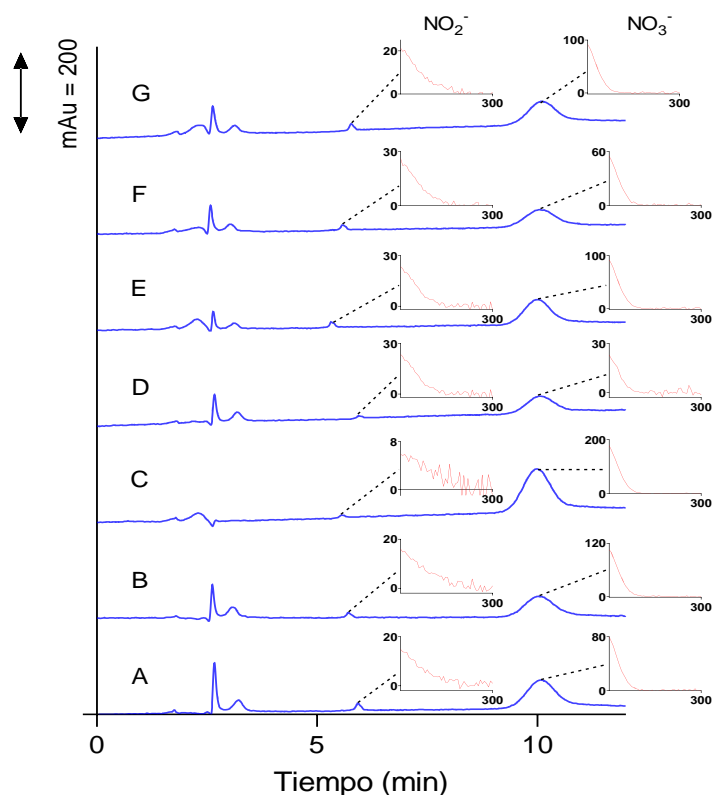


Fig. 28 Cromatogramas y espectros obtenidos al pico máximo para diferentes muestras de aguas por IT-SPMEIE-CapLC-DAD. Aguas naturales: pozo (G), río (F), y lago (E) dilución 1/40, 1/50 y 1/500, respectivamente. Agua potable: grifo (D) diluida 1/50 y embotellada sin diluir (C). Agua de la planta de tratamiento: entrada (A) y salida (B), dilución 1/50 en ambas. Los tiempos de retención para nitrito y nitrato son 5.8 y 10.5 min, respectivamente.

Para las muestras que se pueden comparar el método propuesto con Griess o espectrofotometría UV, los resultados fueron estadísticamente similares (test t de muestras relacionadas, $t=0.069$, $p\text{-valor}=0.946$).

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 17 Concentración de nitritos y nitratos en muestras agua (natural, agua potable y de la planta de tratamiento) (n=4).

Muestra		Nitrito (mg/L)		Nitrato (mg/L)	
		Cap-ionLC	Griess ¹	Cap-ionLC	UV-Vis ²
Aguas naturales	Pozo	0.4 ± 0.1	-	54.4 ± 0.6	55.1 ± 0.7
		0.2 ± 0.05	-	19.8 ± 0.6	21.5 ± 0.7
	Rio	0.2 ± 0.05	No aplicable ³	53 ± 1	51 ± 1
		0.3 ± 0.09	-	36.5 ± 0.5	31 ± 1
		0.4 ± 0.09	0.4 ± 0.1	93 ± 1	102 ± 1
		0.3 ± 0.1	-	40.3 ± 0.6	41.3 ± 0.8
		Canal	0.3 ± 0.03	-	30.8 ± 0.4
Lago	0.4 ± 0.03	-	13.3 ± 0.5	14 ± 0.7	
Mar	0.3 ± 0.03	-	4.3 ± 0.3	No aplicable	
Agua potable	Grifo	0.05 ± 0.01	<LOQ	12.9 ± 0.5	12.6 ± 0.4
		0.09 ± 0.001	-	17.4 ± 0.9	17 ± 1
		0.1 ± 0.01	-	19.5 ± 0.1	18.0 ± 0.2
	Embote-llada	0.01 ± 0.01	<LOD	2.23 ± 0.01	<LOD
		0.03 ± 0.01	≈LOD	1.56 ± 0.06	<LOD
		<LOD	-	2.19 ± 0.03	<LOD
Planta de tratamiento	Entrada	0.9 ± 0.1	1 ± 0.2	55.8 ± 0.6	56.0 ± 0.7
	Intermedio	0.7 ± .01	-	37.9 ± 0.6	37.1 ± 0.4
	Salida	0.1 ± .01	-	14.7 ± 0.6	13 ± 1

¹ Sensor de PDMS reacción de Griess, LOD 0.01 mg/L, ² Medición directa por espectrofotometría a 220 nm, LOD 3 mg/L, ³ no aplicable debido a interferencia.

4.1.2.3 Conclusiones

En el presente trabajo se ha propuesto un nuevo método para la cuantificación de nitrito y nitrato en una variedad de aguas con concentraciones variables. El mecanismo de intercambio de iones proporcionó mejores resultados que la formación de pares de iones con respecto al tiempo de análisis, la selectividad y la exactitud. Se aplicó el procedimiento analítico IT-SPME-IE-CapLC-DAD para el análisis de aguas, disminuyendo la cantidad de generación de residuos al minimizar la cantidad de solventes empleados, 100 μL /registro en lugar de 10 mL/registro para la cromatografía líquida convencional, que utiliza flujos de alrededor de 1 mL/min y considerando un tiempo de retención para nitrato de alrededor de 10 min. Un objetivo de este trabajo también fue demostrar que la minimización del tratamiento de muestras por IT-SPME en línea mediante el uso de un capilar de sílice fundida y la miniaturización del sistema pueden mejorar notablemente la sostenibilidad y el carácter verde del método analítico, manteniendo o incluso mejorando sus parámetros analíticos como límites de detección y aplicabilidad a diferentes matrices de agua con diferentes niveles de nitrito y nitrato, entre 0.01–0.9 mg/L y 1.56–93 mg/L. IT-SPME-IE-CapLC-DAD propuesto aquí por primera vez es una buena opción para el análisis directo de aguas ambientales. El método propuesto es adecuado en términos de linealidad y precisión, LODs y selectividad, además de la ausencia de efecto matriz para ambos aniones. La precisión de los tiempos de retención también es notable para patrones y muestras.

4.1.3 Estudio del estado químico y ecológico en referencia a la eutrofización en las matrices acuosas de la planta piloto.

La evaluación del estado ecológico y químico en referencia al componente de la concentración de nutrientes del agua se realizó determinando la concentración de nitrato, amonio y fosfato de acuerdo con la normativa Marco del agua (DMA), además se determinaron los principales

contaminantes prioritarios y específicos. Se analizaron aguas de la entrada a la planta potabilizadora procedente del pozo de la Concepción (agua de entrada) y las aguas de rechazo de la planta de osmosis inversa (agua rechazo), así como el agua de abastecimiento. Se tomaron muestras que fueron transportados convenientemente al laboratorio, así como se realizaron medidas del agua en planta.

La determinación de amonio se ha realizado empleando sensores poliméricos dopados con reactivo derivatizante (1,2-Naftoquinona 4-sulfonato) (Jornet-Martinez et al 2016, patente ES2519891B1, EP 14795283.2) (Figura 29). La reacción de derivatización transcurre en el seno del soporte y se puede registrar la señal por reflectancia difusa (equipo de laboratorio) o midiendo las coordenadas de color de una imagen del sensor obtenida con un dispositivo tipo Smart phone.



Fig. 29 Esquema del procedimiento empleado para la determinación de amonio.

La determinación de fosfatos se ha realizado con un biosensor formado por Zeina que contiene la enzima fosfatasa alcalina (ALK) y el sustrato OMFP (3-O-Metilfluoresceína fosfato) (Jornet-Martinez et al 2016b). Se trata de un sensor de liberación de reactivos que permite que la reacción transcurra en el seno de la disolución. La enzima ALK cataliza la reacción de hidrolisis del OMFP para

formar 3-O-metilfluoresceína que se detecta fluorimétricamente (excitación 485 nm/ emisión 513 nm) (Figura 30).

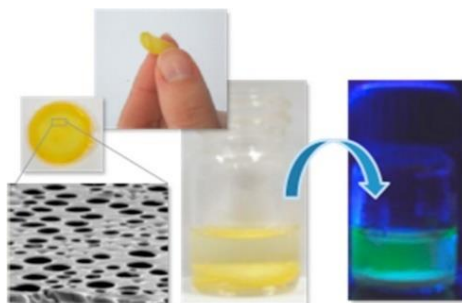


Fig. 30 Sensores empleados en la determinación de fosfato

La determinación de nitratos se ha realizado siguiendo los procedimientos desarrollados anteriormente descritos, la Tabla 18 muestra los resultados obtenidos. La Figura 31 indica los niveles de nitratos determinados en diferentes años.

Tabla 18 Resultados de los análisis de las muestras de agua de la planta de Alginet agua de entrada (pozo de la Concepción) y agua de rechazo. ¹Empleando el analizador, ² Empleando la sonda óptica.

Muestra	Amonio mg/L	Fosfato mg/L	Nitrato mg/L	
			Analizador	Sonda óptica
Agua de entrada	0.03 ± 0.01	0.085 ± 0.06	58 ± 2	57 ± 2
Agua de rechazo	0.17 ± 0.03	0.6 ± 0.3	180 ± 10	190 ± 10

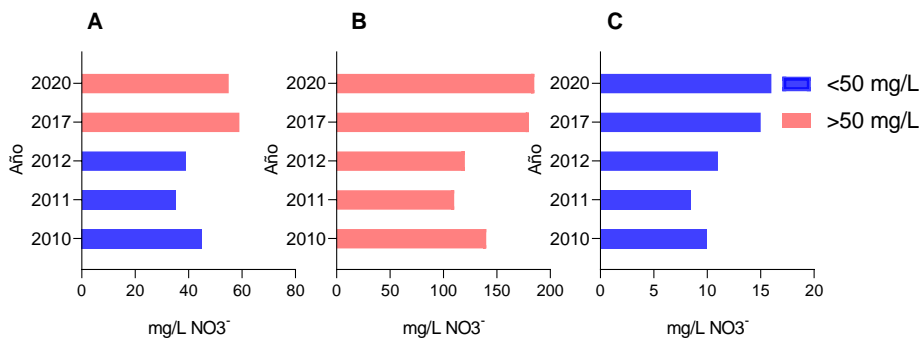


Fig. 31 Concentraciones de nitrato en muestras de agua (periodo 2010-2020). A) agua de pozo y B) agua de rechazo de la planta de ósmosis inversa y C) Agua de suministro.

El agua de salida de la planta de Alginet como se observa en la Figura 31, tienen una concentración en nitratos inferior al límite de 50 mg/l marcado en el RD 140/2003 que regula el agua potable.

Los criterios de evaluación del estado de las aguas y las normas de calidad ambiental corresponden a los establecidos en el RD 817/2015. En relación con la concentración de nitrato hay que indicar que los niveles de concentración encontrados superan el valor permitido de 50 mg/L, tanto para el agua de entrada como la de rechazo de la planta de ósmosis (Tabla 18). La planta es eficiente y permite reducir la concentración de nitratos por debajo de 25 mg/L (estado bueno/moderado) de acuerdo con la Figura 31 y la Tabla 19.

Tabla 19 Parámetros fisicoquímicos aguas de salida de la planta de osmosis de Alginet.

Parámetros	Resultados	Unidades	Incertidumbre	V.P.
Bicarbonatos	<24	mg/L HCO ₃	15%	
Calcio disuelto	<8	mg/L Ca	15%	
Cloruros	9.7	mg/L Cl	23%	250
Dureza total (Titulación)	<6.5	°F		
Magnesio disuelto	<10	mg/L Mg	13%	
Nitratos	15	mg/L NO ₃	20%	50
Sulfatos	<15	mg/L SO ₄	20%	250
Tit. Alcalim. Completo	<20	mg/L CaCO ₃	15%	
pH	6.2	U. pH	±0.3	6.5-9.5
Conductividad a 20°C	<75	µS/cm	9%	2500
Bario disuelto	1.2	µg/L Ba	23%	
Estroncio disuelto	0.03	mg/L Sr	23%	
Potasio disuelto	<0.5	mg/L K	23%	
Sodio disuelto	14	mg/L Na	20%	200
Fluoruros	0.07	mg/L F	16%	1.50
Silice soluble	<1	mg/L SiO ₂	13%	
Solidos disueltos totales	<59	mg/L	10%	
índice de Langelier 20°C	2.9-			

En cuanto a los niveles determinados de amonio las concentraciones naturales en aguas subterráneas y superficiales suelen ser menores que 0.2 mg/L, pero las aguas subterráneas anaerobias pueden contener hasta 3 mg/L. La directiva Marco 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano establece niveles entre 0.5 y 2 mg/L (dependiendo del tratamiento realizado).

De modo análogo, los niveles de fosfato se han de situar entre 0.22 y 0.39 mg/L. El RD 817/2015 establece para amonio un valor de 0.3 mg/L para un estado muy bueno/bueno y 1 mg/L para un estado bueno/moderado, a partir de este valor se considera moderado/deficiente y deficiente/malo. Para fosfato un valor de 0.2 mg/L para un estado muy bueno/bueno y 0.4 mg/L para un estado bueno/moderado y para nitrato un valor de 10 mg/L para un estado muy bueno/bueno y 25 mg/L para un estado bueno/moderado.

El agua de entrada presentaría un estado muy bueno/bueno en relación con amonio, deficiente/malo para nitrato y bueno/muy bueno en lo referente a fosfato. La situación empeora marcadamente para el agua de rechazo, reflejando los dos últimos parámetros un estado deficiente/malo. El agua de abastecimiento considerando el nitrato presenta un estado bueno/moderado. En el caso del agua de rechazo, se observó la presencia de un máximo de adsorción sobre 230 nm diferente a la banda obtenida por los nitratos, tratándose de yoduro (I^-). Lo cual se confirmó fortificando el agua de rechazo con 25 mg/L de yoduro y se registró el espectro de absorción, observando un incremento en la señal a 230 nm tal como se muestra en la Figura 32.

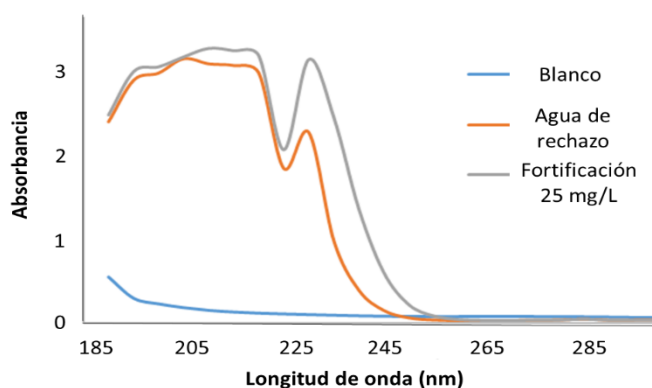


Fig. 32 Espectros de absorción de una muestra de agua de rechazo (en naranja) y de la misma muestra de agua de rechazo fortificada con 25 mg/L de yoduro (en gris).

Para completar este estudio, se realizó un análisis de yoduro en la muestra de agua mediante la prueba del almidón. Para ello, se prepararon 3 viales (blanco, patrón y muestra) con 15 mg de almidón y 2 mL de yodo concentrado (760 mg/L). A uno de ellos se añadieron 4 mL de agua destilada (blanco), al siguiente 4 mL de disolución patrón de yoduro y al último 4 mL de la muestra

de agua de rechazo obteniendo los resultados que quedan reflejados en la Figura 33.



Fig. 33 Analitos de la prueba del almidón para la determinación de yoduros en las matrices acuosas.

Tal y como se observa, al añadir la alícuota de disolución a analizar, se desarrolla un color violeta característico del complejo triyoduro (I_3^-), tanto en el vial que contiene el patrón como el vial que contiene la muestra, indicativo de la presencia de yoduro. Por lo que se confirma su presencia en el agua de rechazo de la planta de ósmosis inversa.

Para la evaluación de contaminación orgánica son de aplicación Las Normas de Calidad Ambiental (NCA) para contaminantes prioritarios incluidos en la DMA (Real Decreto 817/2015). Además se pueden añadir contaminantes específicos que puedan ser propios de una determinada zona, y entre los que pueden encontrarse: 1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático; 2. Compuestos organofosforados; 3. Compuestos organoestánicos; 4. Sustancias y preparados, o productos derivados de ellos, cuyas propiedades cancerígenas, mutagénicas o que puedan afectar a la tiroides, a la reproducción o a otras funciones endocrinas en el medio acuático o a través del medio acuático estén demostradas; 5. Hidrocarburos persistentes y

sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables; 6. Cianuros; 7. Metales y sus compuestos; 8. Arsénico y sus compuestos; 9. Biocidas y productos fitosanitarios; 10. Materias en suspensión; 11. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos).

Tabla 20 Resultados de análisis de contaminantes prioritarios y específicos. LOD=Límite de detección; NCA=norma de calidad ambiental, MA= media anual y CMA= concentración máxima admisible RD817/2015. nd=no detectada, por debajo del LOD

Compuesto	LOD (µg/L)	Agua de entrada	Agua de rechazo	NCA-MA NCA-CMA (µg/L)
Linuron	0.5	nd	nd	
Flumeturon	1	nd	nd	
Fonofos	0.5	nd	nd	
Metobromuron	5	nd	nd	
Fenamifos	0.25	nd	nd	
Diuron	0.1	nd	nd	
Metilparation	0.25	nd	nd	
Isoproturon	0.1	nd	nd	
Fention	0.2	nd	nd	
Ibuprofeno	1.0	nd	nd	
Bifenox	0.25	nd	nd	
Fenitrotion	0.25	nd	nd	
Atrazina	0.025	nd	nd	0.6 /2
Dietilhexilftalato	0.1	nd	nd	
Irgarol	0.025	nd	nd	
Terbutilazina	0.01	nd	nd	
Benzo(a)antraceno	0.001	nd	nd	
Benzo(b)fluoranteno	0.0025	nd	0.004	0.03
Benzo(a)pireno	0.0008	0.001	0.008	0.05/0.1
Dibenzo(alh)antraceno	0.01	nd	nd	
Indenopireno+	0.001	nd	nd	0.02
Benzo(ghi) perileno				
Naftaleno	0.1	nd	nd	
Antraceno	0.02	nd	nd	0.1/0.4
Fluoranteno	0.0005	nd	nd	

En este contexto y aunque todavía no están tipificados en la legislación, el problema de los contaminantes emergentes, especialmente los de origen antrópico debería también contemplarse.

Se han seleccionado y medido los compuestos que se indican en la Tabla 20. Las metodologías utilizadas han sido: microextracción en fase sólida en tubo en línea acoplada a cromatografía líquida convencional o miniaturizada y detección ultravioleta con fila de diodos o fluorescencia molecular o espectrometría de masas. Los resultados de la Tabla 20 indican que no se superan las NCA establecidas para las dos matrices de agua ensayadas. Por tanto, están de acuerdo con la calidad que establece la DMA para este tipo de compuestos prioritarios.

4.1.3.1 Conclusiones

Se ha evaluado el estado ecológico y químico en referencia al componente de la concentración de nutrientes del agua: nitrato, amonio y fosfato. También se han determinado los principales contaminantes prioritarios y específicos de acuerdo con la directiva marco del agua (DMA). Se han analizado aguas de la entrada a la planta potabilizadora procedente del pozo de la Concepción (agua de entrada) y las aguas de rechazo de la planta de osmosis inversa (agua rechazo), así como el agua de abastecimiento. Se tomaron muestras que fueron transportadas convenientemente al laboratorio, así como se realizaron medidas del agua en planta.

Los criterios de evaluación del estado de las aguas y las normas de calidad ambiental corresponden a los establecidos en el RD 817/2015 para el agua de abastecimiento. En relación con la concentración de nitrato hay que indicar que los niveles de concentración encontrados superan el valor permitido de 50 mg/L, tanto para el agua de entrada como la de rechazo de la planta de ósmosis. La planta es eficiente y permite reducir la concentración de nitratos hasta 25 mg/L.

El agua de entrada presentaría un estado muy bueno/bueno en relación con amonio, deficiente/malo para nitrato y bueno/muy bueno en lo referente a fosfato. La situación empeora marcadamente para el agua de rechazo, reflejando los dos últimos parámetros un estado deficiente/malo. El agua de abastecimiento considerando el nitrato presenta un estado bueno/moderado. No se superan las NCA establecidas para las dos matrices de agua ensayadas. Por tanto, están de acuerdo con la calidad que establece la DMA para este tipo de compuestos prioritarios.

4.2 Optimización de la síntesis de sílice modificada y proceso de escalado.

El proceso de modificación se inició a partir de la disolución de silicato de sodio obtenida en el tratamiento de las cenizas de la paja de arroz (sección 3.3). El método seleccionado para la síntesis de la sílice a partir de cenizas de paja de arroz fue el método de neutralización con H_2SO_4 hasta pH 7 (sección 3.3) debido a que es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de sílice, por lo que las mejoras aplicadas a través de una síntesis más verde y sostenible podrían implementarse de manera amplia y más rápida que utilizando otras metodologías. Una concentración de ácido silícico superior al límite de solubilidad de la sílice conduce a su polimerización y precipitación (Hyde et al., 2016).

Las características químicas y estructurales de la sílice como porosidad y tamaño de partícula se ven afectados por factores como la concentración de los reactivos, temperatura, tiempo de agitación y adición de reactivos para funcionalizar la sílice. Se ensayaron en laboratorio dos métodos para la modificación de la sílice (ver Tabla 21).

En el procedimiento 1 se realiza un paso previo para la dispersión y rehidratación de la sílice (5 h), y en el procedimiento 2 la precipitación y la funcionalización se realizan en un solo paso (1.5 h). En la primera fase, los resultados se escalaron a grado semi industrial (Tabla 21), durante el proceso de escalado ambos ensayos se retroalimentaron mutuamente ya que los problemas o limitaciones encontradas a mayor escala se evaluaron y resolvieron a escala de laboratorio.

Los parámetros estudiados para la obtención de la sílice modificada fueron las cantidades de reactivos (agua, amoníaco, APTES y etanol) todas expresadas por g de sílice (Tabla 21), también, el tiempo de agitación y la formación de capas. Para el modificador se seleccionó APTES que es una amina primaria inocua y más amigable con el medio ambiente que otras aminas secundarias o amonios cuaternarios.

Para evaluar la adsorción se empleó muestras de agua de pozo de la planta de Alginet para proporcionar valores de adsorción de nitrato más realistas, debido a que las muestras reales presentan otros aniones (como sulfato, fosfato, bicarbonato, yoduro), que puede afectar la capacidad de adsorción del material y se diseñó un prototipo en continuo a escala de laboratorio (Figuras 19 y 20). Los valores de adsorción se calcularon considerando la cantidad de nitrato retenido en cada punto ensayado en referencia a la concentración inicial de nitrato.

A escala laboratorio el método 1 presentó variaciones en las capacidades de adsorción de 0.5 a 1.3 mg de nitrato/g de sílice modificada, como puede verse en los ensayos A1-A5 de la Tabla 21, mientras que para el método 2 se obtuvieron adsorciones que variaron de 3.7 a 5.6 mg/g (A10-A15). Por lo que, el procedimiento 2 produjo sílice modificada con mayor capacidad de

adsorción, otras ventajas del procedimiento 2 son la reducción del tiempo de 6.5 h, necesario para el procedimiento 1, a 1.5 h.

Otro parámetro es la cantidad de APTES utilizada por g de sílice, se observó que un incremento de la cantidad de APTES en la síntesis aumentó la capacidad de adsorción, especialmente para el procedimiento 1 (A6-A9). Utilizando más de dos veces la cantidad de APTES por g de sílice se produjo adsorbentes con mayor capacidad de adsorción.

En el procedimiento 2, se observó la misma tendencia a escala de laboratorio; dos capas lograron casi el doble de capacidad de adsorción, como indicaron los resultados de A18- A21. También se puede ver cómo utilizando el procedimiento 1, la capacidad de adsorción (4.1 mg/g de nitrato para A9) para 5 capas es la misma que la de una capa para la sílice modificada con APTES por el procedimiento 2 (véase A10-A15 en Tabla 21)

Estos resultados demostraron que el procedimiento 2 era más eficaz no sólo para obtener la primera modificación sino también para su segunda modificación. El procedimiento 2 logró la mayor adsorción que fue de unos 10 mg de nitratos/g en sólo dos capas para las muestras de agua de pozo. Cabe destacar que la cantidad mínima de APTES que dio buenos resultados fue de 3.3 g/g de sílice.

Para el escalado, se realizaron varias síntesis A22-A32 mostrados en la Tabla 21 y se obtuvieron conclusiones similares a las derivadas por las síntesis de laboratorio. El procedimiento 2 (A29-A32) dio los mejores resultados empleando las mismas proporciones de reactivos que las optimizadas a escala de laboratorio (A10-A13, A20).

Estos resultados indicaron una buena escalabilidad de las condiciones establecidas en el laboratorio. El amoníaco se utiliza como catalizador en la

reacción sol-gel para incorporar el APTES a la sílice, pero esta reacción puede llevarse a cabo utilizando ácido como catalizador. En el procedimiento 2, ambos pasos, precipitación y modificación se realizaron en un solo paso y el medio de reacción se vuelve ácido debido a la presencia de ácido sulfúrico. Por lo tanto, se ensayó la posibilidad de evitar el amoníaco en el procedimiento considerando que el ácido sulfúrico puede actuar como catalizador. La sílice modificada obtenida por este método mostró una adsorción similar a la obtenida en presencia de amoníaco, véase A15 y A10-13. Por último, el medio de reacción de la modificación de la sílice (etanol, agua y APTES) se reutilizó para nuevas síntesis o para la formación de capas. Para nuevas síntesis los resultados fueron discretos como A17 y A23 (Tabla 21); para el laboratorio y a gran escala. Una segunda capa de modificación llevada a cabo con medio reciclado tuvo una adsorción similar que el medio no reciclado o fresco, véase el ensayo A20 que dio valores de adsorción similares a los de A18-19. Por lo tanto, el medio reciclado puede utilizarse para aumentar la adsorción de la sílice modificada mediante la adición de capas sin consumir más reactivos/disolventes y sin generación de más residuos.

4.2.1 Sostenibilidad del procedimiento de síntesis comparado con otros métodos de síntesis

Los principios de la química verde se introdujeron a principios de la década de 1990 y articulan el objetivo de reducir (y/o eliminar) los impactos ambientales negativos al disminuir los desechos o aumentar la eficiencia de las síntesis o procesos químicos (Anastas y Warner, 1998).

Los conceptos de síntesis verdes, aplicaciones ambientales y toxicidad biológica fueron revisados por Lehman y Larsen, 2014 en el caso de la zeolita y los nanomateriales de sílice mesoporosa. El método propuesto a escala preindustrial se comparó con métodos industriales tradicionales y trabajos publicados recientemente sobre adsorbentes verdes. Algunas características

de esos métodos se resumen en la Tabla 3. Una característica sostenible del procedimiento propuesto de síntesis fue el uso de silicato procedente de residuos agrícolas que hace que el proceso sea más ecológico. Otra diferencia es que, en una única etapa, se añaden APTES y etanol para obtener un adsorbente de sílice funcionalizado con amino sólido.

La cáscara de arroz se ha propuesto como fuente de sílice (Ahmaruzzaman y Gupta, 2011), en contraste nuestro método propone el uso de paja que puede resolver el problema de la contaminación del aire por su quema. Respeto a las características verdes del método propuesto en comparación con los demás; el tiempo es de 8 h mientras que en la mayoría se requieren 24 h, solo se propone un método empleando 3 h pero, en cambio, requirió temperaturas más altas (200°C).

Se seleccionó APTES porque es más sostenible que los compuestos amino ternario y cuaternario. Es posible reutilizar el medio de reacción para mejorar la capacidad de adsorción generando varias capas. La aminosílice mostró un tamaño de poro inferior a 20 nm, compatible con un material mesoporoso.

Tabla 21 Parámetros para la optimización de la modificación de la sílice y su capacidad de adsorción de nitratos en muestras de agua de pozo.

Ensayo	Método	Escala ¹	Reactivos g/g Sílice ²			Tiempo (h)	Capas ³	Adsorción mg/g Sílice	
			Agua	Amoniaco	APTES				Etanol
A1	1	Lab	10	1.25	3.1	50	6.5	1	1.27
A2	1	Lab	10	1.25	0.7	50	6.5	1	0.4
A3	1	Lab	10	0.16	0.4	6.25	6.5	1	0.61
A4	1	Lab	2	0.15	0.5	12.5	6.5	1	0.62
A5	1	Lab	5	0.6	3	25	6.5	1	0.56
A6	1	Lab	20	1.25	5.1	100	13	2	1.9
A7	1	Lab	30	2.5	9.2	150	19.5	3	3.05
A8	1	Lab	40	3.75	12.3	200	26	4	3.35
A9	1	Lab	50	5	15.4	250	32.5	5	4.11
A10	2	Lab	75	2.5	3.2	22.5	1.5	1	5.09
A11	2	Lab	75	2.5	3.2	22.5	1.5	1	3.67
A12	2	Lab	75	2.5	3.2	22.5	1.5	1	4.64
A13	2	Lab	75	2.5	3.2	22.5	1.5	1	4.8
A14	2	Lab	75	2.5	1.2	22.5	1.5	1	4.9
A15	2	Lab	75	0	3.2	22.5	1.5	1	5.6
A16	2	Lab	75	0	1.6	22.5	1.5	1	2.5
A17	2	Lab	0	0	0	0	1.5	1	0.9
A18	2	Lab	150	5	6.5	45	3	2	8.5
A19	2	Lab	150	5	6.5	45	3	2	10.5
A20	2	Lab	75	5	3.2	22.5	3	2	8.5
A21	2	Lab	150	0	6.5	45	3	2	6.8
A22	1	Escalado	9.6	1.25	1	45	3	1	3.8
A23	1	Escalado	0	0	0	0	12	1	0.97
A24	1	Escalado	9.6	1.25	1	45	8	1	2

A25	1	Escalado	9.6	1.25	0.5	45	8	1	1.2
A26	1	Escalado	6.4	0.8	1	30	3	1	3.7
A27	2	Escalado	30	3	1.5	27	12	1	3.5
A28	2	Escalado	10	1.2	1	45	6	1	3.11
A29	2	Escalado	75	2.5	3.2	22.5	2	1	4.6
A30	2	Escalado	75	2.5	3.2	22.5	2	1	4.9
A31	2	Escalado	75	2.5	3.2	22.5	2	1	4.8
A32	2	Escalado	75	2.5	3.2	22.5	2	2	8.5

¹Laboratorio= 1-4 g de sílice obtenida de paja de arroz en 100-500 mL, escalado 100-150 g de sílice en 6 L, 2 concentración relativa de reactivos calculado por g de sílice; 3 número de funcionalizaciones sucesivas. Se somborean las síntesis que tienen más de una funcionalización. La adsorción se ha calculado hasta saturación de la sílice modificada.

4.3 Caracterización de la sílice modificada

Se obtuvieron los espectros infrarrojos para la sílice extraída de la paja del arroz y la sílice modificada (Figura 34A), en ambos espectros se pueden ver las bandas de vibración en 481 y 749 cm^{-1} , que se atribuyen al estiramiento y la deformación regular del enlace Si-O y la banda a 1037 cm^{-1} que corresponde a un estiramiento asimétrico en el Si-O-Si (Le et al, 2013). La sílice modificada mostró dos bandas en la región 1650–1573 cm^{-1} , que no se observaron en el espectro de sílice extraída, estas bandas correspondieron a la vibración del enlace N-H correspondiente a las aminas primarias, estas bandas son indicativas de una correcta incorporación de grupos amino en la sílice por su funcionalización con APTES.

En el análisis por espectrometría Raman se compararon los espectros de la sílice modificada, APTES grado reactivo, sílice extraída y sílice comercial (Figura 34B). La correcta incorporación de la amina primaria (APTES) sobre la superficie de la sílice se confirma por la presencia de las siguientes bandas; a 2944 cm^{-1} asignada al estiramiento asimétrico de CH_2 , a 1467 cm^{-1} que indica el enlace Si- CH_2 (Y. Sun et al. 2017), una banda en 1310 cm^{-1} atribuida a grupos amino (NH_2) (Jaramillo et al. 2017) y una banda a 1080 cm^{-1} asignada a Si-O-C (De Oliveira et al. 2008), estas bandas se encontraron en la sílice modificada pero no en la sílice extraída ni comercial lo que confirma la correcta modificación del material.

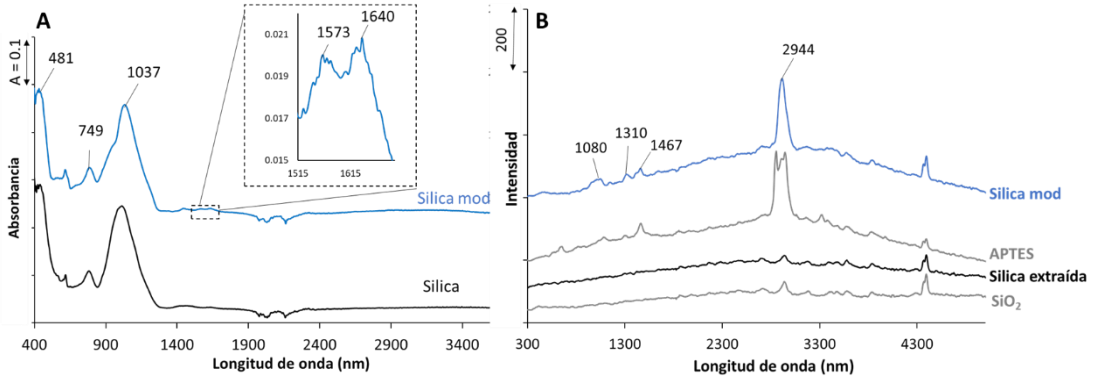


Fig. 34 A) Espectros FT-IR de sílice extraída y sílice modificada y B) Espectros Raman de sílice modificada, APTES (Reactivo), sílice extraída y sílice comercial.

Las morfologías de la sílice y de la sílice modificada se analizaron por microscopía óptica y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las primeras micrografías se tomaron empleando el microscopio óptico (Nikon Serie ECLIPSE E200LED MV). En la Figura 35A y B se observa la sílice extraída que mostró un aspecto amorfo e irregular con un tamaño variable; la sílice modificada con APTES Figura 35C y D presentó estructuras cristalinas y con tamaño mayor de 100 μm .

Para obtener más información sobre la morfología de la sílice se procedió a realizar el análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) con el microscopio Hitachi S-4800 SEM que también permitió realizar un análisis elemental del material (EDX).

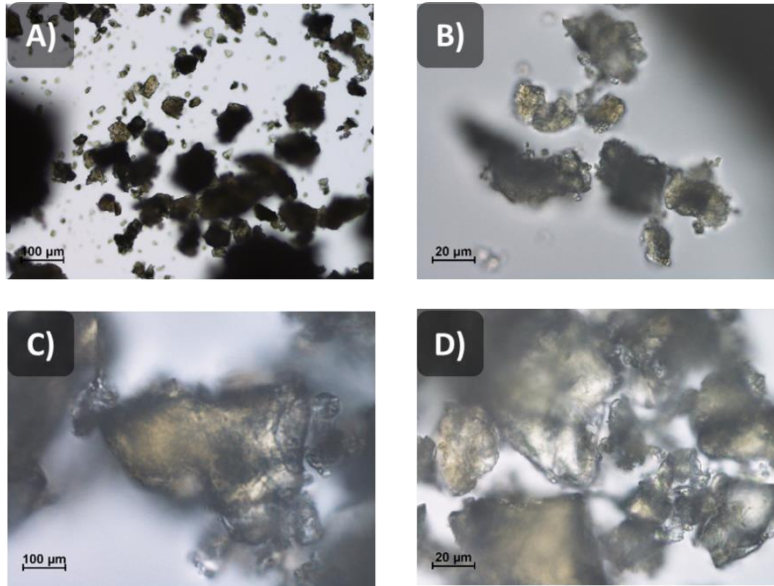


Fig. 35 Fotomicrografías de sílice extraída A) 10X, B) 50X y sílice modificada C) 10X y D) 50X.

En la Figura 36 se observan las micrografías SEM correspondientes a la sílice extraída que presentó una estructura lisa sin la formación de poros, la sílice modificada cuyo aspecto es poroso, la sílice activada con HCl con los poros cerrados y finalmente la sílice después del proceso de adsorción donde se observa la estructura completamente saturada. Esto sugiere que la modificación realizada por el método 2 favorece la formación de una estructura porosa en comparación con el método 1 por lo que se favorece el proceso de adsorción.

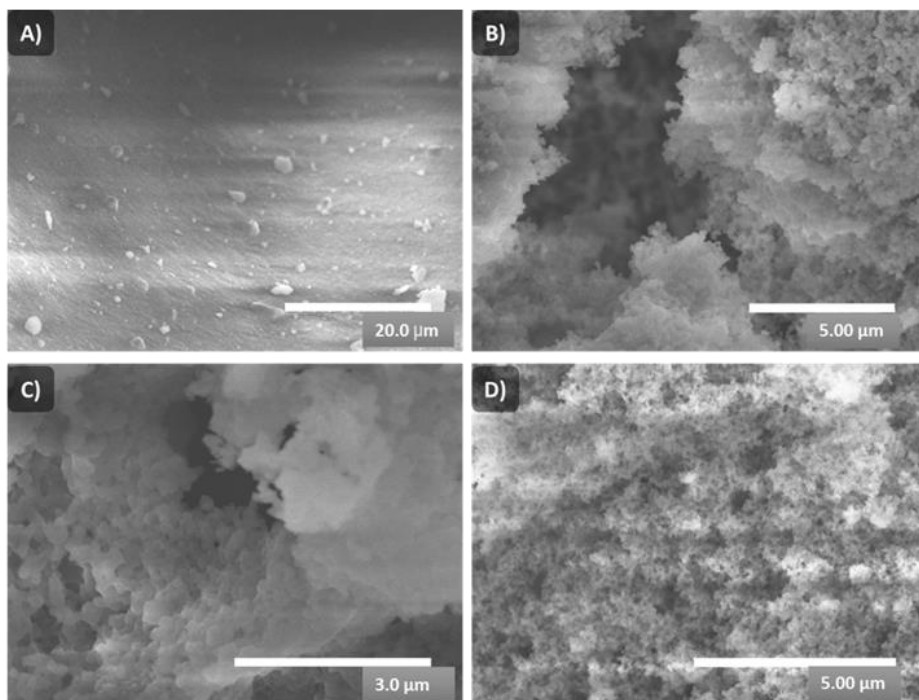


Fig. 36 Fotomicrografías SEM A) sílice extraída, B) sílice modificada C) sílice activada D) sílice después de la adsorción.

El análisis elemental EDX realizado mostró que la sílice modificada y activada con HCl 1 M retuvo el cloruro en su superficie (Figura 37A); posteriormente se analizó la sílice después de realizar el proceso de adsorción del agua de pozo (Figura 37B) que presentó un aumento del porcentaje de oxígeno y una disminución del porcentaje de cloruro (de 4.43 a 0%) lo que es indicativo de la adsorción de nitrato en la superficie del adsorbente.

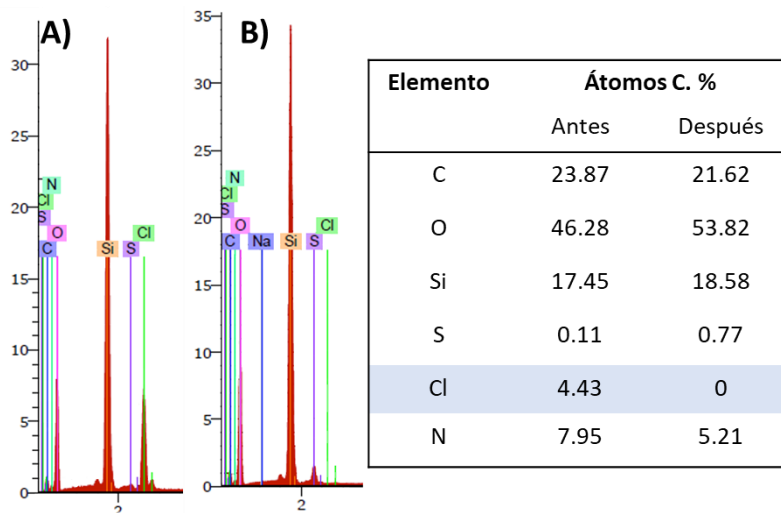


Fig. 37 Análisis por EDX A) antes y B) después de la absorción

Estos resultados corroboran que la adsorción del nitrato se produce por intercambio iónico, el mecanismo propuesto se puede apreciar en la Figura 38; inicialmente la sílice extraída se une a una molécula de APTES por medio de enlaces Si-O-Si (1 y 2), posteriormente la sílice se activa con HCl 0.1 M por lo que el Cl⁻ se une a la amina terminal de la sílice (3), finalmente el cloruro se intercambia por el anión presente en la muestra en este caso es el nitrato.

Finalmente se utilizó la técnica BET que permite caracterizar la superficie específica, la distribución del tamaño de los poros y el volumen total; se analizaron las muestras de sílice modificada en laboratorio (una y dos capas) y la obtenida durante el escalado (una capa). Las áreas superficiales de las distintas sílices se encontraron entre de 194 a 75 m²/g (Tabla 22), lo que concuerda con el método de preparación utilizado por precipitación que favorece la obtención de sílice porosa y a los resultados obtenidos en la microscopia SEM (Patwardhan 2011).

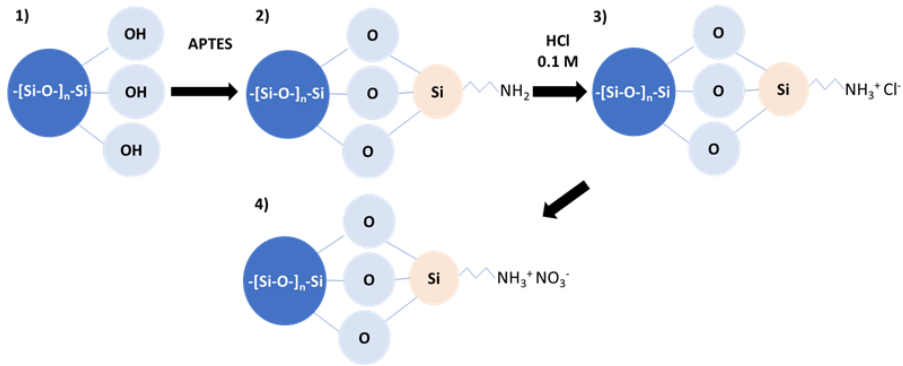


Fig. 38 Esquema de la modificación de la sílice y el proceso de adsorción de nitratos.

Cabe señalar que las sílices modificadas mostraron un tamaño de porosidad de 6.55 a 15.85 nm por lo se pueden clasificar como material mesoporoso (Cashin et al. 2018; Beck et al. 1992).

Tabla 22 Análisis de superficie BET para la sílice modificada obtenida en laboratorio y en escalado

Obtención	Capas	Área de superficie BET (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro BET (nm)
Laboratorio	1	194	0.470	15.85
	1	144	0.312	8.65
	2	92	0.210	14.02
Escalado	1	72	0.121	6.55

4.3.1 Conclusiones

Para evaluar la correcta modificación del material, se realizó la caracterización de la sílice modificada a partir de la paja de arroz empleando APTES. Empleando las técnicas de espectrofotometría infrarroja y espectrofotometría Raman; se encontraron bandas características de N-H correspondientes a las aminas primarias en la sílice modificada en comparación de la sílice sin modificar lo que demuestra la correcta modificación del material por la adición de este grupo en la estructura del material. El estudio por microscopia

(óptica y de electrónica de barrido) junto con el análisis de superficie BET señalaron que la modificación realizada por el método 2 favorece la formación de una estructura mesoporosa en comparación con el método 1, lo que presenta un aumento en la superficie de contacto aumentando el proceso de adsorción. El análisis elemental EDX mostró un aumento del porcentaje de cloruro durante la activación de la sílice modificada la cual disminuyó después del proceso de adsorción lo que ayudó a proponer un mecanismo de adsorción por un mecanismo de intercambio iónico.

4.4 Perfil de adsorción de la sílice modificada para nitrato

4.4.1. Activación/regeneración de la sílice modificada en estático y en flujo

En la Tabla 23 se resumen los tratamientos realizados en estático durante la optimización de la activación de la sílice modificada y las adsorciones obtenidas en mg de nitrato/ g sílice (ver sección 3.4.1).

Tabla 23 Optimización de la activación de la sílice modificada en estático. * promedio del pH obtenida en el agua tratada.

Optimización	Tratamiento	Adsorción (mg nitrato/ g sílice)	pH *
Volumen/ concentración	1) 15 mL HCl 0.1M	4.30	4.2
	2) 5 mL HCl 0.5M	3.50	3.3
Tiempo/ lavado	3) 30 min-directo	7.05	3.7
	4) 30 min-lavado	4.20	5.1
	5) 90 min -directo	7.20	3.3
	6) 90 min- lavado	6.20	4
Aumento de adsorción	7) Acidificación (x3) +24 h reposo	6.53	4
	8) Acidificación (x4) +24 h reposo	8.39	3.2

Los resultados obtenidos en la optimización del volumen y concentración de HCl indican que es más eficiente el uso de disoluciones menos concentradas y mayor volumen (ver Figura 18A), ya que al disminuir el volumen y aumentar la concentración la adsorción de nitrato en la sílice modificada (0.5 g de A29 de la Tabla 21) disminuyó de 4.30 mg nitrato/ g sílice en el tratamiento 1 a 3.50 en el tratamiento 2.

El siguiente parámetro que se evaluó fue el tiempo de activación y el lavado de la sílice (ver Figura 18A); los resultados obtenidos para 0.5 g de sílice modificada A21 (Tabla 21) muestran que un tiempo de activación de 30 min es suficiente ya que presentó un valor similar al obtenido a los 90 min con una adsorción de 7.05 y 7.20 mg nitrato/ g sílice (tratamiento 3 y 5); por otro lado, al realizar el post-tratamiento de lavado con agua destilada (Ver 3.4.1) disminuyó su adsorción con valores de 4.20- 6.20 mg nitrato/ g sílice (tratamiento 4 y 6 respectivamente), por lo que no se recomienda el lavado de la sílice modificada después de su activación.

También se ensayó la activación sucesiva con volúmenes de 3.5 mL de HCl 0.1 M (3x y 4x) para una masa de 0.12 g de la sílice modificada A29 (Tabla 21), la adsorción de este tratamiento fue similar 6.53 mg nitrato/ g sílice (tratamiento 7) a los valores obtenidos anteriormente, sin embargo, la adición de 3.5 mL de HCL (tratamiento 8) presentó el mayor valor de adsorción con 8.39 mg nitrato/ g sílice por lo que podría ser utilizado para aumentar la adsorción de la sílice.

En pH en el agua tratada se mantuvo en un rango de 3.2 a 5.1, los tratamientos en el que se lavó la sílice mostraron un pH mayor con valores de 5.1 y 4 para los tratamientos 4 y 6, cabe mencionar que estos valores son tomados hasta la saturación de la sílice con nitrato.

La activación en continuo (ver 3.4.2) se realizó con 0.25 g de A15 (Tabla 21) recirculando 40 mL de activante HCl 0.1 M a 5 mL/min durante 70 min. La Figura 39 muestra la evolución de la conductividad con el tiempo, disminuyendo gradualmente pasando de 40 a 35 mS/cm durante los primeros 25 min, posteriormente la conductividad se mantuvo con ligeras variaciones en un rango de 34.4 a 35.5 mS/cm, lo que indica que la adsorción de cloruro se ha producido mayoritariamente.

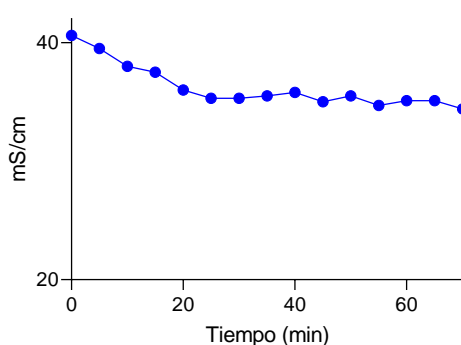


Fig. 39 Valores de conductividad con el tiempo de la disolución de activación HCl 0.1M de la sílice modificada en recirculación en flujo.

Se eligieron dos tiempos de activación, 30 y 90 min para evaluar la adsorción de nitratos empleando agua de pozo. Se tomaron alícuotas de 5 mL cada minuto y se midió conductividad, pH y concentración de nitratos. En la Figura 40 (A y B) se observa que la sílice activada durante 90 min presenta valores más altos de conductividad y de acidez, esto puede explicarse porque al mantenerse durante más tiempo en contacto con la disolución de HCl 0.1M retiene una mayor cantidad de iones que posteriormente son liberados durante la adsorción de nitrato. De acuerdo con los datos anteriores la adsorción de nitratos (Figura 40C) fue superior para la sílice activada durante

60 min de recirculación de HCl, 5.7 en comparación con los 3.2 mg nitrato /g sílice obtenidos para 30 min.

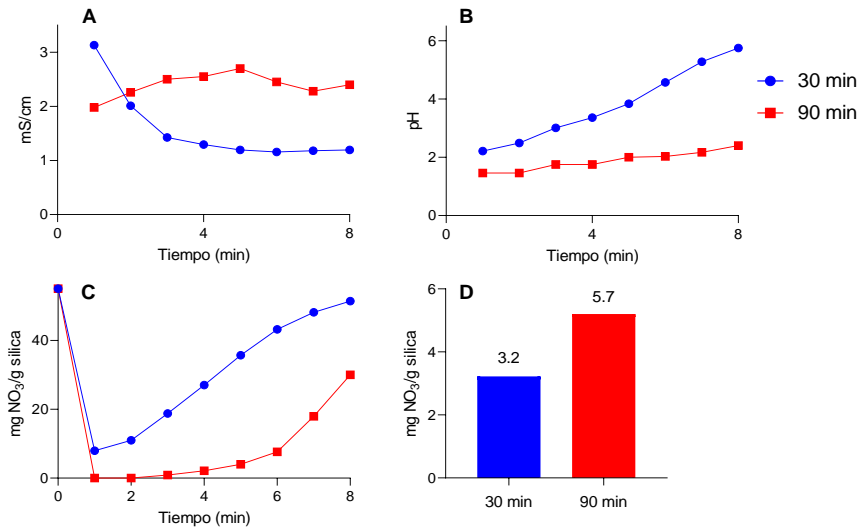


Fig. 40 Valores obtenidos en el agua tratada con sílice activada durante 30 y 90 min con HCl 0.1 M y recirculación de: A) conductividad, B) pH, C) concentración de nitratos y D) valor de adsorción de nitrato obtenido.

Para estudiar sucesivas activaciones se emplearon 0.25g de sílice modificada A28 (Tabla 21) previamente saturada con aniones de agua de pozo, se le pasó una disolución de HCl 0.1M durante 60 min a un flujo de 5 mL/min se tomó una alícuota cada 5 min y se midió la concentración de nitratos.

La sílice regenerada se utilizó para la adsorción de nitratos del agua de pozo. La sílice se regeneró en tres ocasiones con valores de adsorción de $90 \pm 10\%$ de la obtenida inicialmente, esto demostró que se puede reutilizar en al menos tres ocasiones (Figura 41B).

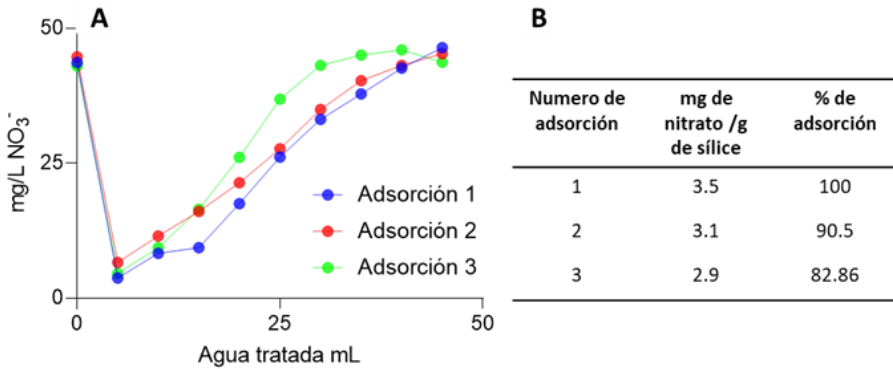


Fig. 41 A) Adsorción de nitrato durante sucesivas activaciones de la sílice modificada y B) valores de adsorción obtenidos de nitratos obtenida.

4.4.2. Estudios de adsorción de la sílice modificada para nitrato

Para el método en estático se evaluó la influencia del tiempo sobre la adsorción de nitratos partiendo de 0.1 g de sílice modificada y 3 mL de agua de pozo (sección 3.5.1), en tiempos de 10, 15, 30 y 120 min; la eficiencia de remediación fue 83 y 82 para 10 y 15 min, a los 30 min presentó el valor mayor con un 91.5 % y finalmente a los 120 min disminuyó al 30 % por lo que el tiempo óptimo para la eliminación de nitratos fue de 30 min.

Para la adsorción en continuo se evaluaron dos parámetros, el flujo y la altura del lecho de la sílice modificada en el prototipo de laboratorio (Figura 19C) de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.5.2.1, para una disolución estándar de nitrato de 26 mg/L. El efecto de la altura se determinó ensayando lechos de 1.25, 2.3, 3.7 y 7.3 cm obtenidos con distintas cantidades de sílice A13 (Tabla 21): 0.25, 0.45, 0.75 y 1.47 g. En la Figura 42A se observa que la eficiencia de remediación es mayor al aumentar la altura del lecho de 1.25 a 2.3 cm y luego se mantuvo constante; por lo tanto, el valor óptimo de ocupación de la sílice modificada se estableció es aproximadamente una quinta parte del volumen total de la columna.

Para estudiar la influencia de la velocidad de flujo se estudiaron 5, 5.5, 8, 10, 15 y 22 mL/min para una cantidad constante de sílice 0.25 g que ocupa una altura de lecho de 2.3 cm. Los resultados obtenidos que se muestran en la Figura 42B indican que la eficiencia de eliminación de nitrato no fue influenciada significativamente por el flujo ensayado hasta 10 mL/min, disminuyendo a flujos mayores afectada por un tiempo insuficiente de contacto (Figura 42B).

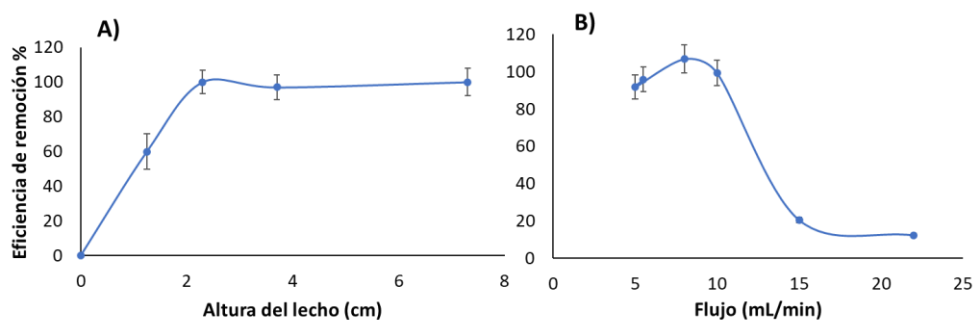


Fig. 42 A) Efecto de la altura del lecho (cm) y B) efecto del caudal sobre la eficiencia de eliminación de nitrato por la sílice modificada en el sistema de columna de lecho fijo. (n= 3).

Se estudió la distribución de tamaño de la sílice, para lo que la sílice se dividió en dos porciones, una se tamizó de forma directa y la otra se molió manualmente con ayuda de un mortero previamente. Las porciones se separaron utilizando tamices de 400, 300, 200 y 100 μm . Posteriormente se evaluó la adsorción de nitratos en agua de pozo para cada rango de tamaño.

En la Figura 43A, se observa que la sílice con un tamaño mayor a 400 micras tiene el mayor porcentaje con un 80% en relación con los otros grupos que presentaron el 20% restante; cabe señalar que la sílice mayor de 400 micras presentar la menor adsorción con 3 mg de nitratos/ g sílice, en comparación con las demás, las partículas en el grupo de 300 a 100 micras presentaron una

adsorción muy similar que se encontró entre 5.2 a 5.9 mg de nitratos/ g sílice y las que tuvieron la mayor adsorción fueron las menores de 100 micras con 9.60 mg nitrato/ g sílice (Figura 43B), esto sugiere que es importante realizar una molienda previa a la sílice para aumentar la adsorción, de esta forma se logró disminuir el porcentaje de la sílice mayor a 400 micras llevándola a un 30% y aumentando el porcentaje de los demás tamaños.

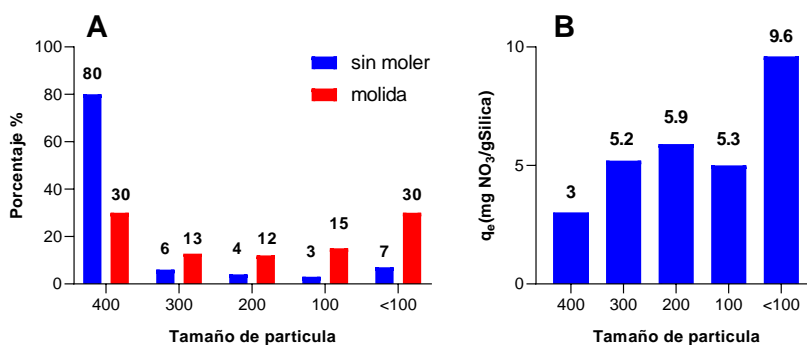
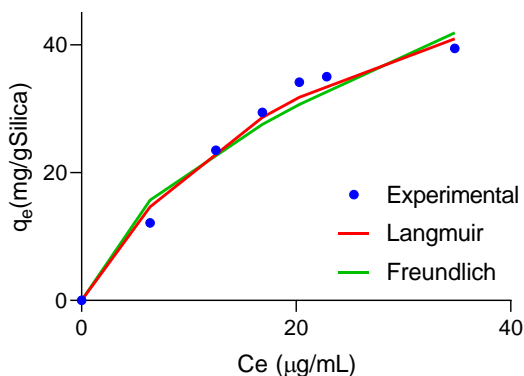


Fig. 43 A) Tamaño de partículas en porcentaje de sílice modificada molida y sin moler B) adsorción de nitratos en agua de pozo en función del tamaño de partícula.

Para conocer el comportamiento de la adsorción de la sílice se realizó el análisis de isothermas de adsorción (sección 3.5.2.2). Para esta prueba se utilizó una cantidad de 0.25 g de sílice modificada (A12) a una temperatura de 25 °C y un flujo de 5 mL/min, se evaluaron diferentes estándares de nitratos con concentraciones de 0 a 120 mg/mL. En la Figura 44 se muestran los valores teóricos y experimentales obtenidos en la adsorción de nitrato.

El coeficiente de determinación indicó que la adsorción se ajustó mejor con el modelo de Langmuir ($R^2 = 0.99$) que el modelo de Freundlich ($R^2 = 0.97$). Este comportamiento sugirió que la adsorción se realiza por la formación de una

monocapa de nitrato en la superficie de la sílice modificada, (Munagapati y Kim 2017).



Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
qm (mg/g)	b L/mg	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²
68.5	0.043	0.99	5.38	1.7	0.97

Fig. 44 Isoterma de adsorción experimental y teórica de nitrato a concentraciones de 0 - 120 mg/L en sílice modificada. Modelo de Langmuir y Freundlich.

La capacidad máxima de adsorción (q_m) según el modelo de Langmuir fue de 68.5 mg/g; en general, la capacidad de adsorción expresada en q_m obtenida se encontró dentro del rango de otros adsorbentes como se muestra en la Tabla 24.

El material obtenido en este trabajo muestra algunas ventajas sobre otros materiales propuesto recientemente; como los son una alta capacidad de adsorción en el modelo de Langmuir (q_m) en un tiempo más corto, además de que la síntesis utiliza como materia prima un subproducto generado de la paja de arroz. Por otra parte, el proceso de modificación se lleva a cabo en condiciones estándar de pH y temperatura; además, el APTES como

modificador es un reactivo menos contaminante e inocuo en relación con aminas ternarias o amonio cuaternarios.

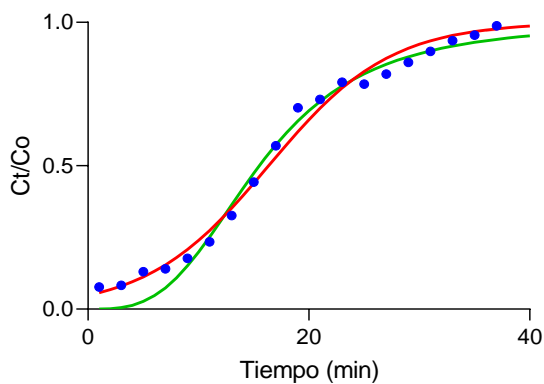
Tabla 24 Comparación de los parámetros de adsorción de la sílice modificada con otros materiales

Adsorbente	Langmuir q_m (mg/g)	Concentración Inicial (mg/L)	Tiempo de contacto (min)	T °C	Referencia
DMDAC-Silica gel	39.3	100	180	30	(Kang et al, 2019)
NN-MCM-41	38.6	30-250	120	25	(Ebrahimi-Gatkash et al. 2017)
SBA-15	136	10-1000	180	30	(Kang y Kim 2020)
RSi-bPEI	116	50	90	-	(Suzaimi et al. 2019)
Sílice modificada	68.5	25-120	30	25	Este trabajo

El siguiente proceso que se estudio fue la adsorción dinámica (sección 3.5.2.1), ya que es un factor importante en la caracterización de materiales porosos. Este proceso se analiza mediante las curvas de ruptura de adsorción que muestra la relación entre la concentración de la especie de interés aun tiempo t de salida del lecho y su concentración inicial (Aksu y Gönen 2004). Se utilizó una altura de lecho para la sílice de 2.3 cm, temperatura de 25 °C, el sistema se alimentó con una disolución patrón de 40 mg/L de nitrato a un flujo de 5 mL/min (se utilizaron 0.25 g de síntesis A12 de la Tabla 21). Al finalizar el proceso experimental los valores obtenidos se ajustaron a los modelos matemáticos de tipo sigmoideal de Thomas y Yan (ecuaciones (2) y (3), respectivamente); estos modelos se utilizan ampliamente en el modelado de cinética de adsorción de lecho fijo, en la investigación de sorción y biosorción ambiental (Chu, 2010).

El modelo de Yan permite resolver la deficiencia en la predicción de la concentración de efluentes en el tiempo cero en el modelo de Thomas por lo que se complementan mutuamente.

La capacidad de adsorción se calculó en base a los modelos ajustados a los resultados experimentales, (Figura 45), el que más se aproxima a los resultados experimentales fue el de Thomas con una $R^2 = 0.99$ por lo que el comportamiento de adsorción de la sílice presenta una cinética y dispersión no axial que concuerda con el modelo de Langmuir descrito en la adsorción en estático (Chu 2010). La adsorción máxima propuesta por este modelo fue de 12.5 mg/g para la disolución patrón ensayada (Figura 45).



Modelo de Thomas			Modelo de Yan		
Kth (mL/h/g)	q ₀ (mg/g)	R ²	a	q _v (mg/g)	R ²
4.75	12.50	0.99	3.18	11.80	0.93

Fig. 45 Curva de ruptura experimental y teórica de nitrato a concentraciones de 40 mg/L en sílice modificada. Modelos de Thomas y Yan y parámetros obtenidos.

4.4.3 Conclusiones

Se estudió la activación en estático y dinámico de la amino sílice sintetizada a partir de cenizas de paja de arroz. Se estudiaron distintas variables: concentración y volumen de concentración de HCl, tiempo de activación, etapas y velocidad de flujo para el proceso dinámico. Se eligió una disolución de HCl 0.1 M y tiempos de activación para el

proceso dinámico a escalar en la planta potabilizadora de entre 60 y 90 min. La sílice se regeneró en tres ocasiones con valores de adsorción de $90 \pm 10\%$ de la obtenida inicialmente, esto demostró que es posible su reutilización. Se tamizó la sílice para estudiar la distribución de tamaños obtenida. Se concluyó que es importante realizar una molienda para aumentar la adsorción de nitrato.

La adsorción se ajustó mejor al modelo de Langmuir ($R^2 = 0.99$) que el modelo de Freundlich ($R^2 = 0.97$). Por lo que ésta tiene lugar por el mecanismo de formación de una monocapa de nitrato en la superficie de la sílice modificada.

Los estudios de adsorción de nitrato en patrones y aguas a escala de laboratorio y en planta fueron similares. Se obtuvieron valores de adsorción cercanos a 15 mg/g para patrones de nitrato y 8.5 mg/g para agua de pozo. Las curvas de ruptura se ajustaron al modelo de Thomas y proporcionaron resultados similares de adsorción de nitrato.

4.5 Perfil de adsorción de la sílice modificada para sulfato.

Otro anión importante presente en el agua es el sulfato con una concentración permitida máxima de 250 mg/L ((real decreto 140/2003) en aguas potables; a pesar de que la concentración permitida es alta es importante su estudio ya que puede competir por los sitios activos presentes en la sílice modificada, por este motivo se estudió su proceso de adsorción.

Se siguió la misma metodología que la aplicada para la adsorción en continuo (ver sección 3.5.2) por lo que se pesaron 0.25 g de sílice, se activó en continuo y se pasó la disolución a adsorber, posteriormente se tomaron alícuotas de 5 mL cada minuto hasta la saturación del material; finalmente se analizó la concentración de sulfatos.

La adsorción de sulfatos en agua de pozo se muestra en la Figura 46; como se puede observar la sílice adsorbió casi la totalidad de los sulfatos durante los primeros 35 mL del proceso posteriormente se fue saturando de manera paulatina hasta llegar a los 60 mL, la adsorción total fue de 80.12 mg sulfato/g sílice correspondiente a 0.83 mmol/ g más alta a la obtenida con nitratos 6 mg/g (0.1 mmol/ g).

Posteriormente se procedió a realizar el proceso experimental utilizando una disolución patrón de 200 mg/L de sulfato el resultado experimental se ajustó a los modelos matemáticos de Thomas y Yan (sección 3.5.2.1). Los valores obtenidos se muestran en la Figura 47; la sílice modificada presentó una adsorción máxima de 117 mg/g casi 40 unidades mayor a la presentada en el agua de pozo, esta diferencia se debe a la presencia de otros aniones que compiten por los sitios activos como el nitrato por lo que disminuye su adsorción en agua de pozo en relación a la disolución patrón. Cabe señalar que la sílice presentó una mayor coincidencia experimental con el modelo de Yan lo que indica que la adsorción es de tipo no laminar a diferencia del nitrato.

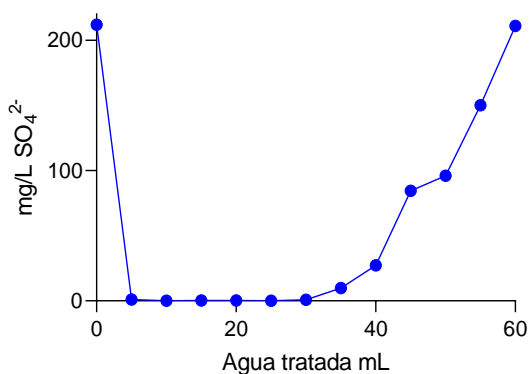
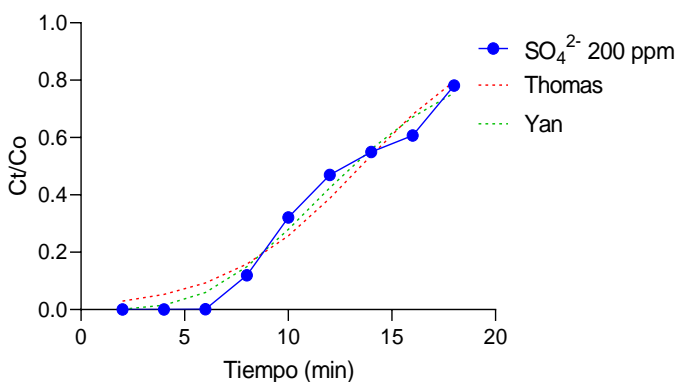


Fig. 46 Adsorción de sulfatos en agua de pozo en función del volumen procesado.



	[SO ₄ ²⁻] mg/L	Modelo de Thomas			Modelo de Yan		
		Kth (mL/h/g)	q ₀ (mg/g)	R ²	a (mL/h/g)	q _γ (mg/g)	R ²
Disolución Patrón	200	2.99	120.76	0.95	3.53	117.00	0.98

Fig. 47 Curva de ruptura experimental y teórica de sulfato en una disolución patrón de 200 mg/L en sílice modificada. Modelo de Thomas y Yan.

4.5.1 Conclusiones

Se estudio la adsorción de sulfatos empleando la sílice modificada; logrando una adsorción total de 80.12 mg de sulfato/ g de sílice para la muestra de agua de pozo y de 117 mg de sulfato/ g de sílice para la disolución patrón de 200 mg/L; estos resultados muestran que la presencia de otros aniones en el agua de pozo compiten por los sitios activos de la sílice por lo que se disminuye ligeramente su adsorción. Por otro lado, el modelo matemático que más se ajustó a la adsorción del sulfato fue el de Yan con una R² de 0.98 lo que sugiere una adsorción de tipo no laminar. Los resultados mostraron que la sílice modificada es eficiente para la remediación de sulfatos tanto en disoluciones patrón como en muestras de agua reales. Por lo tanto, el proceso podría escalarse para tratar mayores volúmenes de agua con buenos resultados.

4.6 Estudios de adsorción de nitrato y sulfato en continuo: del laboratorio a la planta potabilizadora.

4.6.1 Adsorción de patrones uni y multicomponentes en el laboratorio

Para estudiar el proceso de adsorción de manera integral y conocer el efecto de los principales aniones presentes en muestras de agua se procedió a estudiar la capacidad de adsorción de la sílice en disoluciones uni y multicomponentes (sección 3.5.2.3). Se analizaron de manera individual nitrato (55 mg/L), sulfato (200 mg/L) y yoduro (50 mg/L) con disoluciones patrón para tener un punto de referencia del valor de adsorción. Posteriormente, se estudiaron disoluciones que contenían más de un anión, multicomponente 1 (nitrato 55, sulfato 200 y yodo 50 mg/L), multicomponente 2 (nitrato 50 y cloruro 50 mg/L) y multicomponente 3 (nitrato 55 y cloruro 300 mg/L).

En las disoluciones estándar se utilizaron concentraciones de aniones comparables a las encontradas en agua de pozo, a excepción del yodo que la concentración utilizada fue mayor ya que su concentración en agua de pozo fue muy baja (3 mg/L). Además, se estudió el efecto de la presencia de cloruro en la adsorción de nitrato con las disoluciones multicomponentes 2 y 3.

En la Figura 48 se muestran las curvas de adsorción para las disoluciones individuales y multicomponentes evaluadas, representadas por las concentraciones normalizadas (C_t/C_0) en función del tiempo con respecto a la inicial hasta llegar al punto de saturación. En la Tabla 25, se muestran los valores obtenidos por los modelos matemáticos utilizados para las curvas de ruptura en dinámico (Thomas y Yan) descritos en la sección anterior.

La sílice modificada mostró capacidad de adsorción para los tres aniones ensayados; sulfato, nitrato y yoduro como se observa en la Figura 48A. La capacidad de adsorción más alta se encontró para el sulfato con 117 mg/g en

la disolución patrón con 200 mg/L de sulfato (Modelo de Yan) (Tabla 25). En la disolución multicomponente 1 el sulfato presentó un valor similar de adsorción con 112 mg/g a pesar de la presencia de nitrato y yoduro, lo que indica que el sulfato se adsorbe preferentemente.

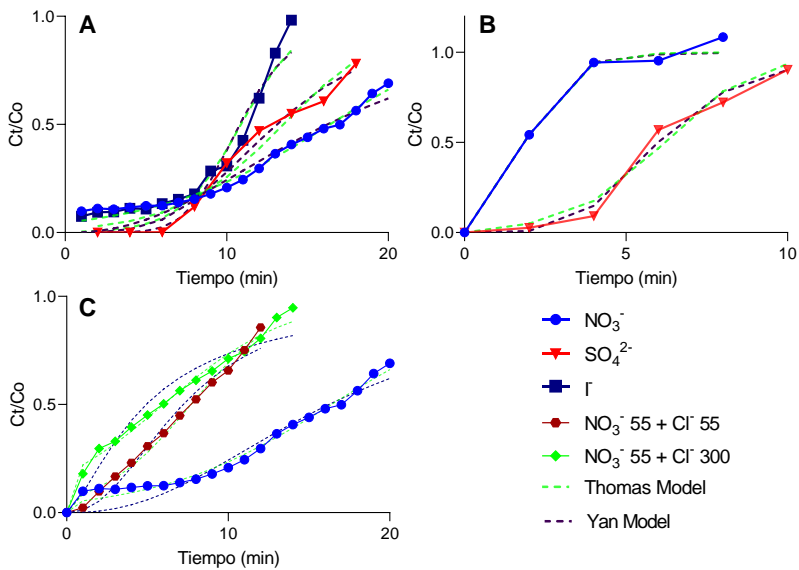


Fig. 48 Curvas de ruptura de aniones en continuo en sílice modificada; A) Disoluciones de un solo componente B) Multicomponente 1 y C) Multicomponente 2 y 3

La capacidad de adsorción de nitratos en la disolución patrón de 50 mg/L, fue de 20.57 mg/g (Modelo de Thomas), mientras que en la disolución multicomponente 1 con la presencia de sulfatos este valor disminuye a 8.2 mg/g, por lo que la sílice muestra preferencia por este anión debido a que es más grande y tiene mayor número de cargas que el nitrato, a pesar de ello la sílice fue capaz de adsorber ambos aniones y esto se llevó a cabo rápidamente en menos de 5 min (Figura 48B).

Tabla 25 Parámetros de las curvas de adsorción en continuo para nitrato, sulfato y yoduro para disoluciones patrón, multicomponentes y agua de pozo.

Disolución	Concentración (mg/L)	Anión analizado	Modelo de Thomas			Modelo de Yan		
			Kth (mL/h/g)	q ₀ (mg/g)	R ²	a	q _v (mg/g)	R ²
Patrón	Nitrato 55	Nitrato	3.30	20.57	0.98	2.34	19.78	0.92
	Sulfato 200	Sulfato	2.99	120.76	0.95	3.53	117.00	0.98
	yoduro 50	Yoduro	10.91	24.82	0.93	6.24	24.66	0.91
Multi-componente 1	Nitrato 55	Nitrato	27.00	8.20	0.95	3.86	9.83	0.94
	Sulfato 200	Sulfato	3.00	116.5	0.97	3.60	112.16	0.99
	yoduro 50							
Multi-componente 2	Nitrato 50 cloruro 50	Nitrato	6.37	18.8	0.99	2.26	17.75	0.99
Multi-componente 3	Nitrato 55 cloruro 300	Nitrato	4.54	14.85	0.98	1.44	12.03	0.91

La disolución multicomponentes 2 y 3 mostraron que el comportamiento de adsorción de los nitratos no se afecta por la presencia de cloruro en bajas concentraciones (50 mg/L), pero al aumentar la concentración (300 mg/L) la adsorción paso de 18.8 a 14.85 mg/g (multicomponentes 2 y multicomponente 3 respectivamente), cabe señalar que la concentración máxima permitida de cloruros en agua es de 250 mg/L según la legislación (Directiva (UE), 2020/2184).

La capacidad de adsorción del yoduro también se calculó para una disolución patrón de (50 mg/L) y fue de 25 mg/g. Dado que su concentración en agua de pozo fue muy baja (3 mg/L), su contribución en la adsorción de sulfatos y nitratos no fue relevante.

4.6.2 Adsorción de muestras de agua

4.6.2.1 Estudios a escala laboratorio

Se procedió a realizar el estudio de adsorción en dinámico utilizando agua de pozo que contenía 45 mg/L de nitrato y se comparó con la obtenida para disolución patrón de nitrato de la misma concentración. Para este ensayo se empleó una sílice modificada de una capa (A14 de la Tabla 21) y una de dos capas (A18 de la Tabla 21).

Los resultados muestran la capacidad de adsorción de la sílice con respecto al volumen de agua tratada (mL) hasta la saturación (Figura 49). Los valores de adsorción para la disolución patrón de nitrato fueron de 8.3 mg/g, para una capa y 15.2 mg/g, para dos capas lo que sugiere que la formación de la segunda capa en el material se realizó de manera correcta ya que presenta aproximadamente el doble de adsorción.

La adsorción de la sílice modificada para el de agua de pozo, presentó una disminución en la adsorción de nitratos con valores de 4.9 y 8.5 mg/g para una y dos capas respectivamente (Tabla 21). Esta disminución se puede producir por la presencia de otros aniones en las muestras de agua entre ellas sulfato, que pueden influir negativamente en los procesos de adsorción de los nitratos. Se ensayó un estándar multicomponente que contenía 45 µg/mL de nitrato y otros aniones (120 mg/L de bicarbonato, 20 mg/L de cloruro y 30 mg/L de sulfato) a niveles de concentración similares a los presentes en la muestra del pozo utilizando sílice de dos capas. La capacidad de adsorción obtenida para el nitrato fue de 10 mg/g inferior a la del patrón uni componente de nitrato, este valor apoyó los menores valores de adsorción obtenidos en el agua de pozo en referencia a los estándares de nitrato.

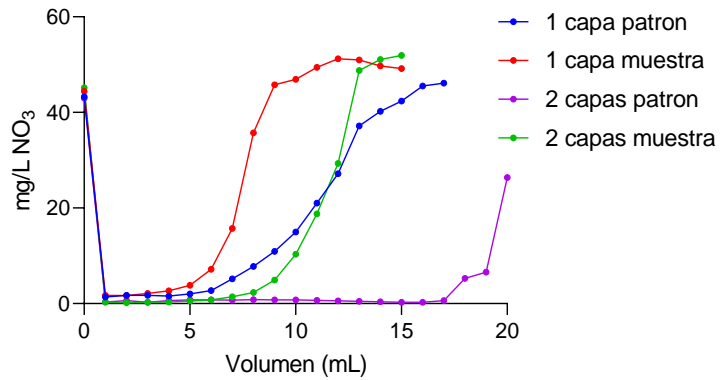


Fig. 49 Adsorción de nitratos en sílice modificada de una y dos capas en una disolución patrón de 45 mg/L de nitrato y muestra de agua de pozo.

La Figura 50 muestra las curvas de ruptura teóricas de Thomas y Yan y la experimental correspondientes a los estudios de adsorción mostrados en la Figura 49, estando de acuerdo con la obtenida para una disolución patrón representada en la Figura 45 para la síntesis A12 de la Tabla 21. La Tabla 26 muestra los valores obtenidos para los parámetros de los modelos de Thomas y Yan, la curva experimental se ajusta mejor al modelo de Thomas para ambas disoluciones, lo que corresponde con lo establecido en la sección 4.3.

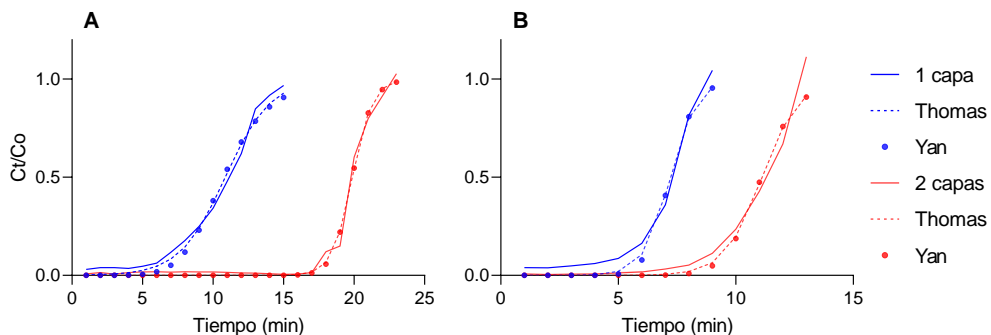


Fig. 50 Valores experimentales y teóricos de las curvas de ruptura de nitratos en sílice modificada de una y dos capas A) disolución patrón de 40 mg/L y B) agua de pozo.

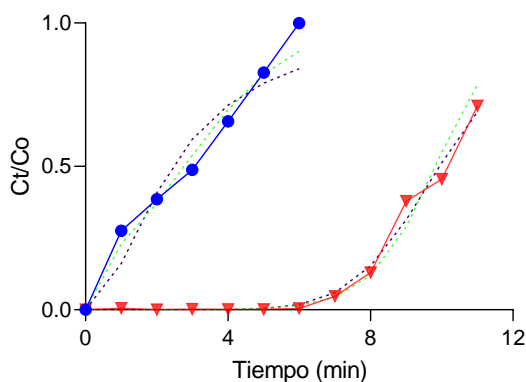
Tabla 26 Valores teóricos y experimentales para la adsorción de nitratos de sílice modificada de una y dos capas con una disolución de agua de pozo y una disolución patrón de nitratos de 45 mg/L

	Numero de capas	Modelo Thomas			Modelo Yan		
		k_{th} (mL/h/g)	q_0 (mg/g)	R^2	a	q_y (mg/g)	R^2
Disolución patrón	1	14.44	9.34	0.99	6.82	9.41	0.98
	2	32.77	17.10	0.99	28.24	17.40	0.99
Agua de pozo	1	40.97	6.20	0.98	13.55	6.30	0.97
	2	29.40	9.56	0.96	14.31	9.70	0.95

El valor medio de adsorción de nitrato proporcionado por la síntesis A10-A15 de la Tabla 21 fue de 4.7 ± 0.6 mg/g de sílice para agua de pozo, lo que proporciona una buena precisión. Se obtuvieron valores similares de precisión para la adsorción de nitrato a gran escala proporcionada por la síntesis A28-A31 que se muestra en la Tabla 21, que fueron 4.8 ± 0.3 mg/g de sílice.

Por otro lado, se estudió la adsorción de nitratos y sulfatos de manera simultánea en agua de pozo, los resultados se muestran en la Figura 51; la

sílice modificada presentó una rápida adsorción para nitratos llegando a la saturación al minuto 6 con un valor de 9.85 mg/g; en el caso del sulfato la saturación se produjo a los 11 min y con valor de adsorción de 87.6 mg/g. Cabe señalar que los dos aniones tienen diferentes modelos de adsorción ya que el nitrato se ajusta al modelo de Thomas y el sulfato al modelo de Yan.



Muestra	Concentración (mg/L)	Anión analizado	Modelo de Thomas			Modelo de Yan		
			Kth (mL/h/g)	q ₀ (mg/g)	R ²	Kth (mL/h/g)	q _v (mg/g)	R ²
Agua de pozo	55	Nitrato	21.62	9.85	0.99	12.86	8.42	0.97
	200	Sulfato	4.07	88.30	0.98	7.89	87.86	0.99

Fig. 51 Curvas de ruptura para nitrato y sulfato en agua de pozo y modelos matemáticos de Thomas y Yan.

4.6.2.2 Estudios en planta potabilizadora

Se realizaron medidas en continuo con el analizador de las tres corrientes de agua de la planta potabilizadora de ósmosis inversa: pozo, permeado y rechazo. La corriente de agua de rechazo se mezcló con agua de permeado dado que el intervalo lineal del analizador es de 100 mg/L de nitrato y la mencionada matriz supera ese valor de concentración. La Figura 52 muestra los resultados obtenidos para distintos períodos de seguimiento.

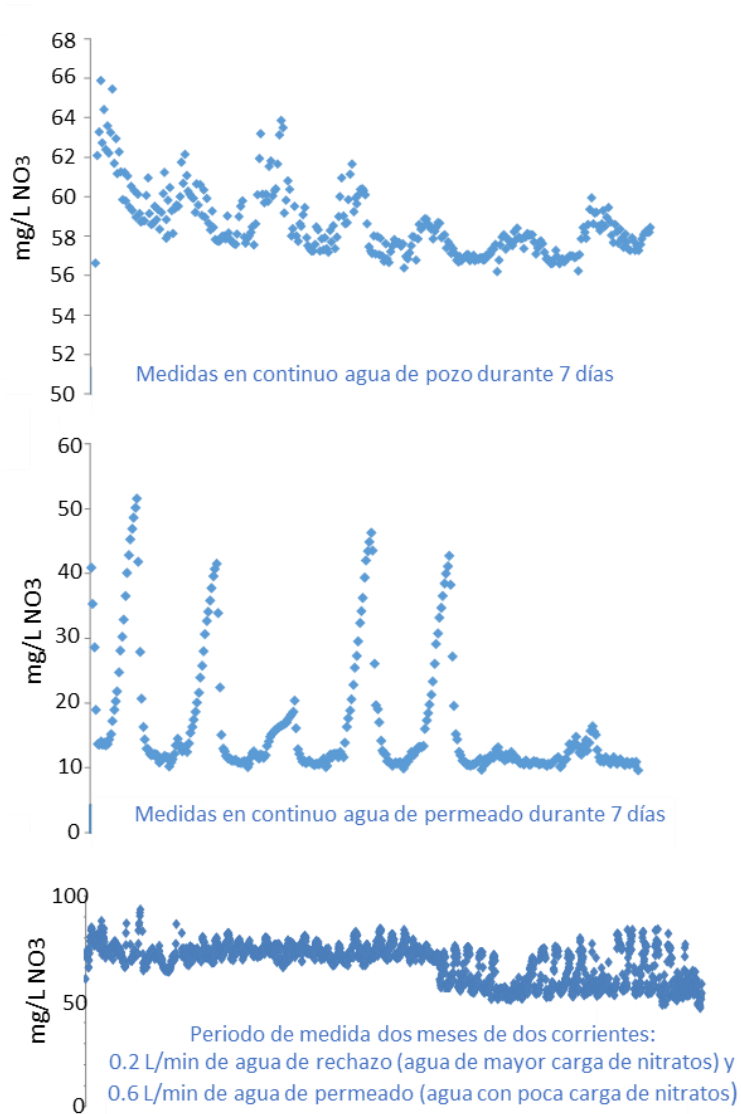


Fig. 52 Medidas de nitrato en continuo para distintas matrices de la planta potabilizadora de ósmosis inversa.

De la observación de los resultados de la Figura 52 se establece que el agua de pozo supera la concentración de nitratos permitida para su uso como agua potable (50 mg/L). El proceso de ósmosis inversa es satisfactorio ya que el

agua de permeado se sitúa en valores alrededor de 12 mg/L de nitrato (los valores de nitrato altos corresponden a algunos tiempos en los que la planta de ósmosis inversa no estaba en funcionamiento) y las concentraciones obtenidas del mezclado de agua de rechazo y permeado se mantuvieron estables en un período de dos meses de seguimiento.

Para estudiar la aplicabilidad de la sílice modificada en la planta potabilizadora de agua se escaló el proceso de adsorción de nitratos establecido en el laboratorio. Se evaluaron dos prototipos A y B mostrados en la Figura 53. El A consistió en un tubo de lecho fijo de dimensiones 75 mm de diámetro y 1.5 m de longitud con 200-300 g de sílice modificada y la velocidad de flujo del agua a tratar fue de 500 mL/min, el segundo prototipo B fue un tubo de 25.5 cm de diámetro y 1.4 m de longitud, con 2000-3000 g de sílice y flujo de 5000 mL/min a la salida se conectó a dos filtros de sedimento de 5 y 0.1 micras. Las salidas de los lechos se conectaron al analizador de agua online UV500 nitrato TETHYS (Montbonnot France) tomando lecturas cada 2 min.

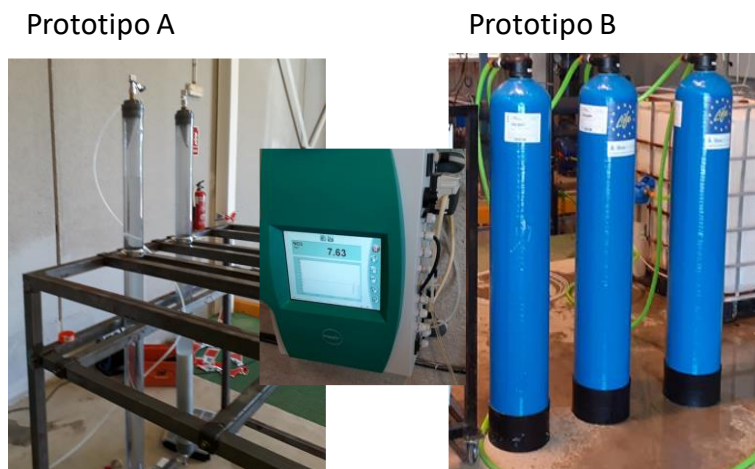


Fig. 53 Prototipos para la remediación de nitrato en planta potabilizadora de ósmosis inversa.

El escalado del proceso de adsorción se realizó utilizando agua de pozo, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 27, el tubo A logró remediar un volumen total de 25 L con un porcentaje de eliminación del 46.5 % con una concentración final de 29.4 mg/L, en el tubo B se trató un volumen de 280 L con una adsorción del 51.1%, la concentración final del agua tratada fue de 26.9 mg/L; además se observa que el comportamiento en los dos tubos fue similar (Figura 54) por lo que el volumen y el tipo de tubo no afectaron el proceso de adsorción.

Tabla 27 Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo para los dos prototipos A y B. Para más información ver el texto.

Tubo	Volumen tubo (L)	Kg Sílice	Agua tratada (L)	Eliminación (%)	[Composite] (mg/L)
A	6.5	0.30	25	46.5	29.4
B	60	3	280	51.1	26.9

Se ensayaron para el prototipo A diferentes velocidades de flujo, con resultados similares tal como se deriva de la Figura 55A, para dos experiencias distintas con 200g de sílice provenientes también de otras síntesis preindustriales. Se realizó un ensayo adicional siguiendo la adsorción del prototipo A con el analizador en continuo y además, se tomaron muestras puntuales en diferentes momentos y se analizaron con la sonda de fibra óptica portátil. Los resultados comparativos se muestran en la Figura 55B. Como se puede observar se obtuvieron resultados similares teniendo en cuenta que la sonda de fibra óptica trabaja con un rango lineal hasta 50 mg/L y el analizador está calibrado hasta 100 mg/L como se indica en la sección experimental.

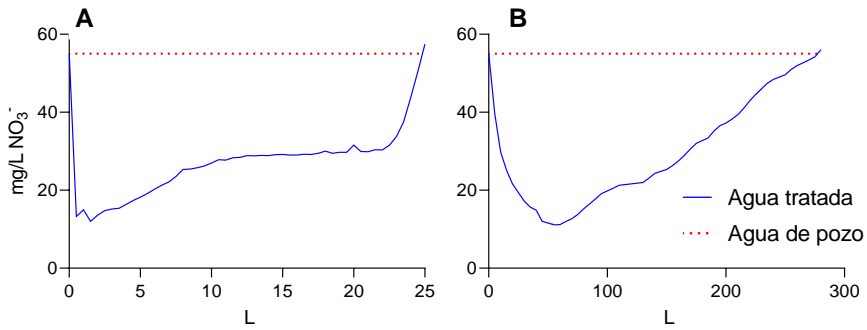


Fig. 54 Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo en pozo A) tubo A (6.5 L) y B) tubo B (60 L)

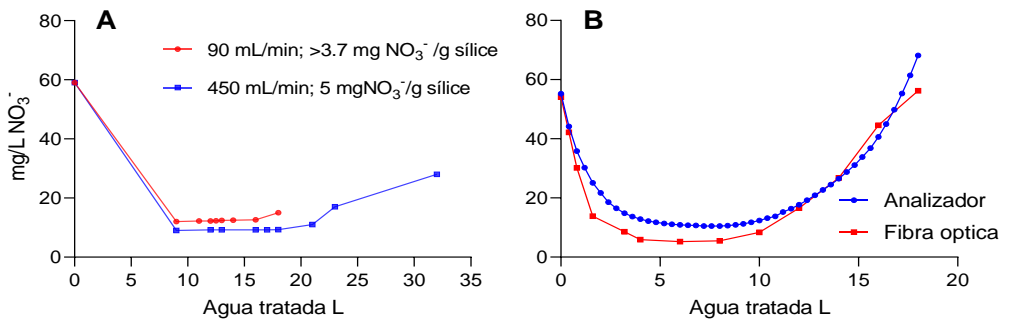


Fig. 55 A) Escalado de adsorción de nitratos en agua de pozo con dos lechos del tubo A con 200 g de sílice (síntesis preindustriales). B) Concentración de NO_3^- en agua tratada para eliminar utilizando el analizador en continuo (en azul) y realizando medidas en la sonda de fibra óptica para muestras recogidas (en rojo). Para más explicaciones, ver texto.

Para aumentar el volumen de agua a tratar se estudió la adsorción de nitratos de manera seriada (3 tubos B de 60 L cada uno); asimismo, se evaluó la reutilización de la sílice modificada, por medio de su regeneración que se realizó empleando el mismo proceso de la activación (recirculación de HCl 0.1M durante 2 horas ver sección 3.4.2). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 28. Se realizaron 10 ciclos de adsorción con un volumen total de

agua tratada de 3178 L una eliminación del 65 % de nitratos y una concentración final de 37 mg/L, esto demuestra que la sílice modificada puede regenerarse manteniendo buenos niveles de adsorción, además el procedimiento puede realizarse de manera seriada sin que la adsorción se vea afectada logrando remediar un mayor volumen de agua, cabe señalar que la concentración de nitratos en el composite se encuentra dentro de los límites establecidos por la normativa europea por lo que la remediación se realizó de manera exitosa.

Tabla 28 Adsorción de nitratos en sistema seriado (3 tubos B de 60L cada uno).

Ciclo de adsorción	Agua tratada (L)	Nitratos eliminados (%)	[Composite] (mg/L)
1	400	51	28
2	230	66.4	36.5
3	250	60.6	33.3
4	400	65.3	35.9
5	283	69	38
6	390	73.8	40.6
7	350	69.5	38.2
8	325	68	37
9	275	79	43
10	275	79	43
Total	3178	65	37

4.6.3 Conclusiones

Se estudio la adsorción de la sílice modificada en el laboratorio empleando disoluciones uni y multicomponentes. Los resultados en las disoluciones uni componente mostraron que la sílice presentó altos valores de adsorción para los tres aniones, 117 mg/g, 20 mg/g y 24mg/g sulfato, nitrato y yoduro respectivamente siendo sulfato el que mostró el valor mayor.

En la disolución multicomponente 1 se observó una ligera disminución en los valores de adsorción en comparación con las disoluciones uni componentes lo que se explica por la competición de los aniones por los sitios activos y la saturación del material; cabe señalar que los modelos matemáticos se mantuvieron iguales en las dos disoluciones (uni componentes y multicomponentes), el nitrato se ajustó mejor al modelo de Thomas y el sulfato al modelo de Yan. Por otro lado, las disoluciones multicomponentes 2 y 3 mostraron que la presencia de cloruro en bajas concentraciones no afecta a la adsorción de nitratos, sin embargo, en altas concentraciones la adsorción disminuyó. Los resultados sugieren una alta capacidad de adsorción de la sílice modificada incluso en disoluciones con la presencia de varios aniones lo cual puede extrapolarse en la aplicación de muestras de agua reales.

Además, se estudió la adsorción de nitratos en la sílice modificada para una y dos capas en la disolución, lo que sugiere la correcta modificación del material debido al aumento de la adsorción de manera proporcional. Además, se estudió la adsorción simultánea de nitratos y sulfatos en agua de pozo empleando la sílice de una capa; los resultados demostraron que los modelos matemáticos para nitrato y sulfatos (Thomas y Yan respectivamente) son similares a los establecidos con las disoluciones uni componentes. La adsorción para el sulfato fue superior en comparación con el nitrato; los resultados demostraron que la sílice modificada tiene un gran potencial para su uso en la eliminación de nitratos y sulfatos en muestras de aguas reales.

Los estudios realizados en la planta potabilizadora de agua para la escalabilidad del proceso de adsorción se realizaron por mediciones en continuo con el analizador; se evaluando tres tipos de muestras de agua (pozo, permeado y rechazo). Se observó que el agua de pozo y el agua de rechazo superan la concentración de nitratos permitida. También, se realizó un

escalado del proceso de adsorción de nitratos utilizando sílice modificada evaluando dos prototipos A y B. Se encontró que ambos lechos lograron reducir significativamente la concentración de nitratos en el agua tratada, sin que el volumen y el tipo de tubo afectaran el proceso de adsorción. Por otro lado, se demostró que la sílice modificada puede regenerarse y reutilizarse, manteniendo buenos niveles de adsorción logrando reutilizar la sílice durante 10 ciclos. El procedimiento de adsorción puede realizarse de manera seriada lo que permite remediar un mayor volumen de agua. Los resultados obtenidos en este estudio demuestran la eficacia de la sílice modificada como adsorbente de nitratos en la potabilización de agua y su potencial aplicación en el escalado del proceso.

4.7 Comparación de la adsorción de nitrato y sulfato en sílice modificada y en resina comercial.

La eficiencia de adsorción de la sílice modificada se comparó con la resina comercial Purolite A520 (Tabla 29) que es una resina aniónica de base fuerte (SBA) y selectiva para nitrato, su capacidad de adsorción es relativamente alta en presencia de sulfatos (Chauhan et al. 2016). Ambos adsorbentes fueron ensayados en patrones y en muestras reales. Además, del agua de pozo se ensayaron aguas de rechazo que contienen una mayor concentración de aniones para estudiar la capacidad de adsorción a concentraciones más altas.

Tabla 29 Comparación de las características de la Sílice modificada y la resina Purolite® A520E.

Resina	Tipo	Matriz	Grupo funcional	Activación
Sílice modificada	Aniónica base débil (WBA)	Sílice	APTES $^+NH_3-(C_9O_3H_{21}Si)$	Cl-
Purolite A520E	Aniónica base fuerte SBA	Poliestireno Divinilbenceno	Trietilamina $^+N(CH_2CH_3)_3$	Cl-

Se utilizó la misma cantidad de sílice modificada y de resina comercial (0.25 g) para estudiar la adsorción de nitrato en una muestra de agua de pozo que contenía 53 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de nitrato y la velocidad de flujo fue 5 ml/min (Figura 19C). La sílice activa elimina un mayor porcentaje de nitratos del agua como se muestra en la Figura 56. En el intervalo de 0.5 a 22 min, la concentración de nitrato es de 1 mg/L en el caso de la sílice modificada, mientras que para la resina la concentración de nitrato fue de 38 mg/L. La cinética de adsorción es más rápida para la sílice que para la resina, como se puede ver en la Figura 56.

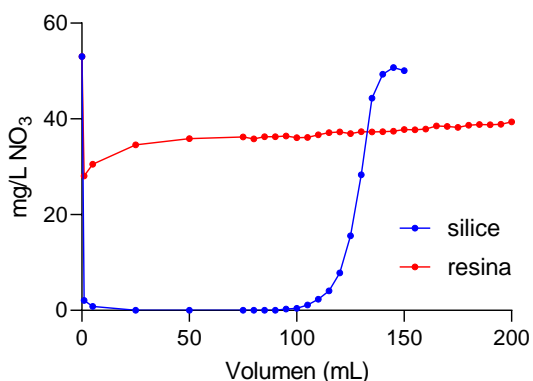


Fig. 56 Comparación de sílice modificada y resina comercial para la adsorción de nitratos en agua de pozo.

Para conocer el comportamiento de los dos adsorbente para otros aniones presentes en el agua se procedió a realizar la adsorción en dinámico empleando diferentes disoluciones patrones y muestras reales que se describen en la Tabla 30. Se observa que la sílice modificada tiene porcentajes más altos de eficiencia de remediación para los tres aniones; los valores obtenidos para la sílice fueron del 80% para nitratos, 76% sulfato y 63% yoduro, mientras que en la resina los valores estuvieron por debajo del 50% con la excepción de la disolución de nitrato de 180 mg/L, con un 65 %. Cabe señalar que la concentración del agua en el composite de la disolución patrón

de 180 mg/L fue de 62 mg/L que es mayor a la concentración máxima permitida de nitrato en aguas (50 mg/L).

La sílice logró disminuir la concentración de nitrato en agua natural de 55 a 11 mg/L, mientras que en el caso de la resina la remediación fue escasa, 41 mg/L. Para la eliminación de sulfato en el agua de pozo, la sílice disminuyó la concentración de 212 a 48 mg/L en comparación con la resina que fue de 103 mg/L. Para aguas con mayores concentraciones de aniones los resultados de la sílice fueron también superiores.

Por lo que la sílice demostró ser más eficaz en la eliminación de niveles de nitratos y sulfatos en las aguas ensayadas que la resina. Esto puede explicarse por el hecho de que la sílice es un anión de base débil (WBA) con una amina primaria como grupo activo (APTES); la resina es un anión de base fuerte (SBA) con una amina cuaternaria (trietilamina).

Tabla 30 Comparación de la eliminación de nitrato sulfato y yoduro en disoluciones patrón y muestras de agua.

Disoluciones / muestras	anión	[anión] (mg/L)	Volumen ² composite (mL)	Sílice ¹		Resina ¹	
				[Composite] (mg/L)	eliminación (%)	[Composite] (mg/L)	eliminación (%)
Disoluciones patrón	Nitrato	90	100	11	87	50	45
		180	30	34	81	62	65
	Sulfato	200	80	52	74	115	42
	Yoduro	50	80	18	64	36	28
Agua de pozo	Nitrato	55	75	11	80	41	26
	Sulfato	212	60	48	76	103	49
Agua de permeado+ rechazo	Nitrato	77	20	34	57	39	51

¹ La cantidad del adsorbente utilizada fue de 0.25 g/L, ² el flujo utilizado fue de 5 mL/min

Los WBA tienen ciertas ventajas sobre los SBA como la selectividad hacia oxianiones como sulfatos y nitratos, además de tener interacciones electrostáticas ya que los WBA forman enlaces de coordinación con el hidrógeno aumentando su selectividad por aniones multivalentes o con más átomos de oxígeno (Awual y Jyo, 2009; Gierczyk et al., 2015).

4.7.1. Conclusiones

Se realizó la comparación de la eficiencia de adsorción de la sílice modificada y la resina comercial Purolite A520; se analizó la adsorción de nitrato, sulfato y yoduro en disoluciones patrón y muestras de agua (pozo y rechazo) bajo las mismas condiciones. Los resultados mostraron que la sílice modificada presentó una mayor eficiencia de remediación para los tres aniones tanto en las disoluciones patrón como en las muestras de agua; esto se puede explicar ya que la sílice modificada es una resina de base débil, lo que presenta una mayor selectividad por oxianiones como nitrato y sulfato, además de la formación de puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno presentes en estos compuestos. Por lo que la sílice modificada es una alternativa efectiva para la eliminación de aniones en el tratamiento de aguas, ya que puede remediar un mayor volumen de agua y hacerlo de forma rápida en comparación con la resina comercial.

Capítulo 5. Conclusiones generales

Capítulo 5. Conclusiones generales

En esta tesis se logró realizar la valorización de la paja de arroz y su aplicación en la remediación del nitrato en el ciclo integral del agua, en base a la economía circular y la química verde. La valorización de la paja permite disminuir el problema de la contaminación del aire por su quema en el campo, logrando obtener un subproducto con una aplicación directa que disminuyó la concentración de nitrato en el agua.

Se desarrollaron las metodologías analíticas necesarias para la cuantificación de nitratos en base a su adsorción nativa que se aplicaron durante el proceso de adsorción. Los métodos desarrollados “in situ” corresponden al análisis mediante al uso de la sonda (Maya 2000 PRO) y el analizador (Thethys UV-500) que permitió tomar medidas de manera continua tanto en el laboratorio como en la planta de tratamiento de agua, la precisión y exactitud de estos métodos fue corroborado con los obtenidos por el equipo de sobremesa (Agilet Cary 60).

Para el análisis “ex situ” se logró desarrollar un nuevo método para la determinación simultánea de nitritos y nitratos en distintas matrices de agua con concentraciones variables. Se propuso un mecanismo de intercambio iónico que proporcionó mejores resultados que la obtenida por la formación de pares iónicos.

Se aplicó el método analítico de micro extracción en fase sólida acoplada a cromatografía líquida capilar de intercambio iónico con un detector UV-Vis de diodos (IT-SPME-IE-CapLC-DAD) disminuyendo la cantidad de generación de residuos al minimizar la cantidad de disolventes empleados. Esto demostró que es posible minimizar el tratamiento de muestras mediante ITSPME en línea y miniaturizar el sistema puede mejorar notablemente el carácter verde de un método analítico, manteniendo o incluso mejorando sus figuras de

mérito. El enfoque IT-SPME-IE-CapLC-DAD propuesto es una opción para el análisis directo de aguas ambientales. El método es adecuado en términos de linealidad y precisión, LOD y selectividad para ambos aniones. La precisión de los tiempos de retención también es notable.

Posteriormente se desarrolló la metodología para la síntesis de la sílice. Se logro realizar una modificación directa sobre el gel de sílice empleando APTES en un solo paso, lo que disminuyo los tiempos de reacción, el uso de reactivos y el coste energético. La selección de una amina primaria como el APTES es más sostenible que el empleo de aminas terciarias y amonio cuaternarios que son más contaminantes; además fue posible reutilizar el medio de reacción para mejorar la capacidad de adsorción por la formación de capas sucesivas aumentado la adsorción de la sílice.

En comparación con la síntesis de otros adsorbentes propuestos el procedimiento es más sostenible debido a que el silicato es obtenido de residuos agrícolas lo que disminuye la huella del carbono, además de requerir un menor tiempo de 6 h de la extracción de la sílice y 2 h de la síntesis, mientras que la mayoría de los otros métodos requieren más de 24 h.

La sílice modificada mostró un tamaño de poro inferior a 20 nm que corresponde a un material mesoporoso con una alta y rápida capacidad de adsorción según los modelos matemáticos de Langmuir y Thomas. Además, la síntesis en el laboratorio es escalable en un factor de 500.

La sílice modificada mostró una alta adsorción en continuo para los aniones analizados en las disoluciones patrón, los valores fueron de 20.57 para nitrato (55 mg/L), 117mg/g para sulfato (200 mg/L) y 25 en yoduros (50 mg/L); en el caso de la muestra de agua de pozo esa adsorción llego a 10 para nitratos y 88 para sulfatos lo que demuestra que puede aplicarse en muestras reales manteniendo altos valores de adsorción, en comparación a los reportados en

la literatura que presenta tiempos de adsorción largos sin utilizar sistemas en continuo, ni muestras reales lo que disminuye su aplicación y escalado a sistemas reales.

El proceso desarrollado se escaló de manera exitosa en la planta de tratamiento de agua logrando realizar 10 ciclos de adsorción con un volumen total 3178 L de agua tratada eliminando el 65% de nitratos en el agua de pozo un valor superior al establecido inicialmente en el proyecto LIFE-LIBERNITRATE que indicaba una eliminación del 30%.

La adsorción de la sílice modificada fue mayor y más rápida en comparación a la obtenida por la resina comercial en los tres aniones analizados. El porcentaje de eliminación de la sílice se encontró entre el 87 y el 63% para las disoluciones patrón a comparación de la resina que apenas alcanzó el 65%; esto se volvió a repetir en el agua de pozo donde la sílice elimino del 80 al 76% y en la resina fue del 25 al 51%, por lo que la sílice es una alternativa integral que presenta una variedad de ventajas que van desde el punto de vista ecológico ayudando a solucionar el grave problema de la quema generado durante la cosecha de arroz hasta la remediación de aguas con la eliminación de aniones contaminantes en muestras de agua reales.

Bibliografía

- Abdolali, A.; Guo, W.S.; Ngo, H.H.; Chen, S.S.; Nguyen, N.C.; Tung, K.L. 2014. "Typical Lignocellulosic Wastes and By-Products for Biosorption Process in Water and Wastewater Treatment: A Critical Review." *Bioresource Technology*. 160: 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>.
- Acevedo, M.A.; Castrillo, W.A.; Belmonte, U.C. 2006. "Origen, Evolución y Diversidad del Arroz." *Agronomía Tropical* 56 (2): 151–70. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0002-192X2006000200001; ISSN 0002-192X.
- Ai, B.; Chi, X.; Meng, J.; Sheng, Z.; Zheng, L.; Zheng, X.; Li, J. 2016. "Consolidated Bioprocessing for Butyric Acid Production from Rice Straw with Undefined Mixed Culture." *Frontiers in Microbiology*. 7: 1648. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01648>.
- Aksu, Z.; Gönen, F. 2004. "Biosorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in a Continuous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves." *Process Biochemistry* 39 (5): 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).
- Alawi, M.A. 1984. "Determination of Nitrate and Nitrite in Water by HPLC with Amperometric Detection." *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie* 317: 372. <https://doi.org/10.1007/BF00494497>.
- Alemahdi, N.; Man, H.C.; Rahman, N.A.; Nasirian, N.; Yang, Y. 2015. "Enhanced Mesophilic Bio-Hydrogen Production of Raw Rice Straw and Activated Sewage Sludge by Co-Digestion." *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (46): 16033–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.106>
- Ali, D.A.; Faizullah, A.T. 2012. "Combination of FIA-CL Technique with Ion-Exchanger for Determination of Sulphate in Various Water Resources in Erbil City." *Arabian Journal of Chemistry* 5 (2): 147–53. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.005>.
- Ali, I. 2014. "Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level." *Separation and Purification Reviews* 43 (3): 175–205. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.748671>.

- Ali, I.; Gupta, V. K. 2007. "Advances in Water Treatment by Adsorption Technology." *Nature Protocols* 1 (6): 2661–67. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>.
- Allen, J.; Pascual, K.; Romasanta, R.; Trinh M.V.; Thach, T.; Van Hung, N.; Sander, B.O.; Chivenge, P. 2020. "Rice Straw Management Effects on Greenhouse Gas Emissions and Mitigation Options. Sustainable Rice Straw Management". En: "Sustainable Rice Straw Management". Editado por: Gummert, M.; Hung, N.V.; Chivenge, P.; Douthwaite, B. SpringerOpen. Cham, 145-59 https://doi.org/10.1007/978-3-030-32373-8_9.
- Anastas, P. T.; Warner, J.C. 1998. "Green Chemistry: Theory and Practice". New York: Oxford University Press. p.29-30 ISBN 13: 9780198506980 <https://books.google.es/books?id=SrO8QgAACAAJ>.
- Arai, H.; Hosen Y.; Pham H., Van, N.; Thi, N. T.; Huu, C. N.; Inubushi, K. 2015. "Greenhouse Gas Emissions from Rice Straw Burning and Straw-Mushroom Cultivation in a Triple Rice Cropping System in the Mekong Delta." *Soil Science and Plant Nutrition* 61:4: 719–35. <https://doi.org/10.1080/00380768.2015.1041862>
- Asadi, F.; Shariatmadari, H.; Mirghaffari, N. 2008. "Modification of Rice Hull and Sawdust Sorptive Characteristics for Remove Heavy Metals from Synthetic Solutions and Wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 154 (1–3): 451–58. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.10.046>.
- Bakdash, R. S.; Rana, A.; Basheer, C.; Al-Saadi, A. A.; AlSeedi, M.; Aljundi, I. H. 2020. "Synthesis and Characterization of Fluorocarbon from Rice Husk and Its Application as an Efficient Sorbent for Micro-Solid-Phase Extraction of N-Nitrosamines in Desalinated Water Samples." *Chromatographia* 83 (1): 95–105. <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03813-x>.
- Balajirao, S.; Amrut, R. 2012. Method for Purifying Water by Contacting Water With a Porous Rice Husk Ash and Clay Mixture and Apparatus Therefor. WO 2012/025943 India. <https://patentimages.storage.googleapis.com/15/2e/a0/4c9b448fe6d454/WO2012025943A4.pdf>.
- Bardos, R. P; Darmendrail, D. 2013. "Sustainable and Green Remediation – Global Update, Conference: ThS E3 Sustainable Use of the Subsurface."

- Proceedings Aquaconsoil. April-2013. Barcelona, España. DOI: 10.13140/2.1.1812.2887
- Basta, A. H.; Fierro, V.; El-Saied, H.; Celzard A. 2009. "2-Steps KOH Activation of Rice Straw: An Efficient Method for Preparing High-Performance Activated Carbons." *Bioresource Technology* 100 (17): 3941–47. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.02.028>.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.W.; et al. 1992. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates." *Journal of the American Chemical Society* 114 (27): 10834–43. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- Beeckman, F.; Motte, H.; Beeckman, T. 2018. "Nitrification in Agricultural Soils: Impact, Actors and Mitigation." *Current Opinion in Biotechnology* 50: 166–73. DOI: 10.1016/j.copbio.2018.01.014
- Beltrán, J. L.; Sanli, N.; Fonrodona, G.; Barrón, D.; Özkan, G.; Barbosa, J. 2003. "Spectrophotometric, Potentiometric and Chromatographic PKa Values of Polyphenolic Acids in Water and Acetonitrile-Water Media." *Analytica Chimica Acta* 484 (2): 253–64. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00334-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00334-9).
- Bhattacharya, M.; Kanti, M. 2018. "Synthesis of Rice Straw Extracted Nano-Silica-Composite Membrane for CO₂ Separation." *Journal of Cleaner Production* 186: 241–52. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.03.099>.
- Bhattacharya, S.; Bhushan, A.; Gupta, A.; Pandey, A. 2018. "Introduction to Water Remediation: Importance and Methods BT - Water Remediation." Editado por: Shantanu B.; Bhushan A.; Gupta, A.; Pandey, A. Singapore: Springer. p.3-8. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_1.
- Bilo, F.; Pandini, S.; Sartore, L.; Depero, L.; Gargiulo, G.; Bonassi, A.; Federici, S.; Bontempi, E. 2018. "A Sustainable Bioplastic Obtained from Rice Straw." *Journal of Cleaner Production* 200: 357–68. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.252>.
- Binod, P.; Sindhu, R.; Singhanía, R.; Vikram, S.; Devi, L.; Nagalakshmi, S.; Kurien, N.; Sukumaran, R.; Pandey, A. 2010. "Bioethanol Production from Rice Straw: An Overview." *Bioresource Technology* 101 (13): 4767–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.079>.

- Borgo, L. 2017. "Evaluation of Buffers Toxicity in Tobacco Cells: Homopiperazine-1,4-Bis (2-Ethanesulfonic Acid) Is a Suitable Buffer for Plant Cells Studies at Low PH." *Plant Physiology and Biochemistry* 115: 119–25. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2017.03.012>.
- Butt, S. B.; Riaz, M.; Iqbal, M. Z. 2001. "Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate by Normal Phase Ion-Pair Liquid Chromatography." *Talanta* 55 (4): 789–97. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00502-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00502-1).
- Cao, W.; Dang, Z.; Zhou, X. Q.; Yi, X. Y.; Wu, P. X.; Zhu, N. W.; Lu, G. N. 2011. "Removal of Sulphate from Aqueous Solution Using Modified Rice Straw: Preparation, Characterization and Adsorption Performance." *Carbohydrate Polymers* 85 (3): 571–77. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.03.016>.
- Cashin, V. B.; Eldridge, D. S.; Yu, A.; Zhao, D. 2018. "Surface Functionalization and Manipulation of Mesoporous Silica Adsorbents for Improved Removal of Pollutants: A Review." *Environmental Science: Water Research and Technology* 4 (2): 110–28. <https://doi.org/10.1039/c7ew00322f>.
- Chauhan, K.; Kaur, J.; Singh, P.; Sharma, P.; Sharma, P.; Chauhan, G. S. 2016. "An Efficient and Regenerable Quaternary Starch for Removal of Nitrate from Aqueous Solutions." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (9): 2507–19. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03923>.
- Chu, K. H. 2010. "Fixed Bed Sorption: Setting the Record Straight on the Bohart-Adams and Thomas Models." *Journal of Hazardous Materials* 177 (1–3): 1006–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>.
- Collins, M. A. 2002. "Toxicology of Toluene Diisocyanate." *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 17 (12): 846–55. <https://doi.org/10.1080/10473220290107048>.
- Connolly, D.; Brett, P. 2001. "Fast Separation of UV Absorbing Anions Using Ion-Interaction Chromatography." *Journal of Chromatography A* 917 (1–2): 353–59. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00686-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00686-0).
- Connolly, D.; Paull, B. 2001. "Rapid Determination of Nitrate and Nitrite in Drinking Water Samples Using Ion-Interaction Liquid Chromatography." *Analytica Chimica Acta* 441 (1): 53–62. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01068-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01068-6).

- Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica. 2022. Resolución 17 de Mayo 2022 Ley 7/2022 de Residuos y Suelos Contaminados para la Economía Circular. Spain. https://dogv.gva.es/datos/2022/05/18/pdf/2022_4363.pdf.
- Dasgupta, J.; Sikder, J.; Chakraborty, S.; Curcio, S.; Drioli, E. 2015. "Remediation of Textile Effluents by Membrane Based Treatment Techniques: A State of the Art Review." *Journal of Environmental Management* 147: 55–72. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.08.008>.
- Demiral, H.; Gündüzoğlu, G. 2010. "Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Sugar Beet Bagasse." *Bioresource Technology* 101 (6): 1675–80. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.09.087>.
- Directiva europea 2015/1787/UE: Modificación de la Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, sobre la calidad del agua destinada al consumo humano. *Diario Oficial de la Unión Europea* 7.10. 2015, L 260, 6–17.
- Directiva europea 2006/118/CE: Sobre la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. *Diario Oficial de la Unión Europea* 27.12.2006, L372, 19–31.
- Directiva europea 2013/39/CE: Modificación de las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en lo que respecta a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea* 28.8.2013, L226, 1-17
- Donner, M.; Verniquet, A.; Broeze, J.; Kayser, K.; De Vries, H. 2021. "Critical Success and Risk Factors for Circular Business Models Valorising Agricultural Waste and By-Products." *Resources, Conservation and Recycling* 165: 105236. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105236>.
- Dotto, G. L.; Meili, L.; Sousa, A. K.; Hiroomitsu E.; Assumpção B. Foletto, E. L. 2016. "Comparison between Brazilian Agro-Wastes and Activated Carbon as Adsorbents to Remove Ni(II) from Aqueous Solutions." *Water Science and Technology* 73 (11): 2713–21. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.095>.

- Duque-Acevedo, M.; Belmonte-Ureña, L.; Cortés-García, F.; Camacho-Ferre, F. 2020. "Agricultural Waste: Review of the Evolution, Approaches and Perspectives on Alternative Uses." *Global Ecology and Conservation* 22: e00902. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
- Eaton, A. D.; Franson, M. A.; 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Works Association. Edición 24. p.1469. ISBN -9780875530475
- Ebrahimi-Gatkash, M.; Younesi, H.; Shahbazi, A.; Heidari, A. 2017. "Amino-Functionalized Mesoporous MCM-41 Silica as an Efficient Adsorbent for Water Treatment: Batch and Fixed-Bed Column Adsorption of the Nitrate Anion." *Applied Water Science* 7 (4): 1887–1901. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0364-1>.
- Escudero, L. B.; Quintas, P. Y.; Wuilloud, R. G.; Dotto, G. 2019. "Recent Advances on Elemental Biosorption" 17: 409–27. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0816-6>.
- Fang, T.; Li, H.; Bo, G.; Lin, K.; Yuan, D.; Ma, J. 2021. "On-Site Detection of Nitrate plus Nitrite in Natural Water Samples Using Smartphone-Based Detection." *Microchemical Journal* 165: 106117. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106117>.
- FAO. 2018. "Rice Market Monitor" XXI: 1–9. <https://www.fao.org/3/I9243ES/i9243es.pdf>.
- Fernandez-Band, B.; Linares, P.; Luque De Castro, M. D.; Valcárcel, M. 1991. "Spectrofluorimetric Determination of Sulphate in Waters in Normal and Open/Closed Flow Injection Configurations." *The Analyst* 116 (3): 305–7. <https://doi.org/10.1039/AN9911600305>.
- Fitzhenry, C.; Jowett, L.; Roche, P.; Harrington, K.; Moore, B.; Paull, B.; Murray, E. 2021. "Portable Analyser Using Two-Dimensional Ion Chromatography with Ultra-Violet Light-Emitting Diode-Based Absorbance Detection for Nitrate Monitoring within Both Saline and Freshwaters." *Journal of Chromatography A* 1652: 462368. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462368>.
- Flörke, O. W.; Graetsch, H. A.; Brunk, F.; Benda, L.; Paschen, S.; Bergna, H. E.; O Roberts, W.; et al. 2007. "Silica." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Major Reference Works. https://doi.org/doi:10.1002/14356007.a23_583.pub2.

- Fomina, M.; Gadd, G. M. 2014. "Biosorption: Current Perspectives on Concept, Definition and Application." *Bioresource Technology* 160: 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>.
- Foo, K. Y.; Hameed, B.H. 2011. "Utilization of Rice Husks as a Feedstock for Preparation of Activated Carbon by Microwave Induced KOH and K₂CO₃ Activation." *Bioresource Technology* 102 (20): 9814–17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.102>.
- Fujisawa, K.; Lei, Y.; De Tomas, C.; Suarez-Martinez, I.; Zhou, C.; Lin, Y. C.; Subramanian, S.; et al. 2019. "Facile 1D Graphene Fiber Synthesis from an Agricultural By-Product: A Silicon-Mediated Graphenization Route." *Carbon* 142: 78–88. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.10.032>.
- Gao, Hui; Liu, Y.; Zeng, G.; Xu, W.; Li, T.; Xia, W. 2008. "Characterization of Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by a Surplus Agricultural Waste-Rice Straw." *Journal of Hazardous Materials* 150 (2): 446–52. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.04.126>.
- Geiser, L.; Henchoz, Y.; Galland, A.; Alain, P.; Veuthey, J. L. 2005. "Determination of PKa Values by Capillary Zone Electrophoresis with a Dynamic Coating Procedure." *Journal of Separation Science* 28 (17): 2374–80. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500213>.
- Georgescu-State, R.; Frederick, V. J.; Popescu-Mandoc, L. R. 2018. "Fluorimetric Determination of Nitrite in Water Using a Novel Fluorescent Dye." *Microchemical Journal* 137: 418–21. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.021>.
- Geurts J. J. M.; Sarneel, J. M.; Willers, B. J.C.; Roelofs J. G.M.; Verhoeven J.T.A.; Lamers P.M. 2009. "Interacting Effects of Sulphate Pollution, Sulphide Toxicity and Eutrophication on Vegetation Development in Fens: A Mesocosm Experiment." *Environmental Pollution* 157 (7): 2072–81. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.02.024>
- Gharfalkar, M.; Court, R.; Campbell, C.; Ali, Z.; Hillier, G. 2015. "Analysis of Waste Hierarchy in the European Waste Directive 2008/98/EC." *Waste Management* 39: 305–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.007>.
- Goff, T. L.; Braven, J.; Ebdon, L.; Chilcott, N. P.; Scholefield, D.; Wood, J. W. 2002. "An Accurate and Stable Nitrate-Selective Electrode for the in Situ

- Determination of Nitrate in Agricultural Drainage Waters.” *The Analyst* 127 (4): 507–11. <https://doi.org/10.1039/B201899N>.
- Gong, R.; Jin, Y.; Chen, J.; Hu, Y.; Sun, J. 2007. “Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sorption on Phosphoric Acid Modified Rice Straw.” *Dyes and Pigments* 73 (3): 332–37. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2006.01.037>.
- González, S.; Cruzata, M.; Velazco, M.; Prieto, Y.; Villar, M.; Bermúdez, Y.; Hernández, E. 2018. “Cuantificación de los Contenidos de Nitrato en Aguas de Pozo y Aguas Residuales con el Empleo de Electrodo Selectivos.” *Revista Cubana de Química* 30 (1): 131–42. e-ISSN:2224-5421.
- Guo, X.; Wang, J. 2019. “Comparison of Linearization Methods for Modeling the Langmuir Adsorption Isotherm.” *Journal of Molecular Liquids* 296: 111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>.
- Guo, Y.; Chen, X.; Liu, W.; Wang, X.; Feng, Y.; Li, Y.; Ma, L.; Di, B.; Tian, Y. 2020. “Preparation of Rice Husk-Based C/SiO₂ Composites and Their Performance as Anode Materials in Lithium Ion Batteries.” *Journal of Electronic Materials* 49: 1081-89 <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07785-4>.
- Hakobyan, L.; Monforte-Gómez, B.; Moliner-Martínez, Y.; Molins-Legua, C.; Campíns-Falcó, P. 2022. “Improving Sustainability of the Griess Reaction by Reagent Stabilization on PDMS Membranes and ZnNPs as Reductor of Nitrates: Application to Different Water Samples.” *Polymers* 14 (3): 464. <https://doi.org/10.3390/polym14030464>.
- Haslija, A.; Bakar, A.; Jia, C.; Carey, N. 2022. “Extraction of Silica from Rice Straw Using Alkaline Hydrolysis Pretreatment.” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 778. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012158>.
- Hassan, M. L.; Kassem, N. F.; Abd, E. A. H. 2010. “Novel Zr(IV)/Sugar Beet Pulp Composite for Removal of Sulfate and Nitrate Anions.” *Journal Applied Polymer Science* 117: 2205–12. <https://doi.org/10.1002/app.32063>.
- Heng, K. S.; Hatti-Kaul, R.; Adam, F.; Fukui, T.; Sudesh, K. 2016. “Conversion of Rice Husks to Polyhydroxyalkanoates (PHA) via a Three-Step Process: Optimized Alkaline Pretreatment, Enzymatic Hydrolysis, and Biosynthesis by *Burkholderia Cepacia* USM (JCM 15050).” *Journal of Chemical*

- Technology & Biotechnology 92 (1): 100-8.
<https://doi.org/10.1002/jctb.4993>.
- Hollingsworth, C. A.; Seybold, P. G.; Hadad A. M. 2002. "Substituent Effects on the Electronic Structure and PKa Benzoic Acid." *International Journal of Quantum Chemistry* 90 (4–5): 1396–1403.
<https://doi.org/10.1002/qua.10362>.
- Horioka, Y.; Kusumoto, R.; Yamane, K.; Nomura, R.; Hirokawa, T.; Ito, K. 2016. "Determination of Inorganic Anions in Seawater Samples by Ion Chromatography with Ultraviolet Detection Using Monolithic Octadecylsilyl Columns Coated with Dodecylammonium Cation." *Analytical Sciences* 32 (10): 1123–28.
<https://doi.org/10.2116/analsci.32.1123>.
- Hou, D.; O'Connor, D. 2020. "Green and Sustainable Remediation: Concepts, Principles, and Pertaining Research." En: *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater. Materials, Processes, and Assessment*. Editado por: Hou, D. Elsevier p. 1–17.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817982-6.00001-x>.
- House, J. E; House, K. A. 2016. "Chapter 13 - Nitrogen." En: *Descriptive Inorganic Chemistry (Tercera edición)*, edited by House J.E.; House K.A. Boston: Academic Press. p. 197–214.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804697-5.00013-0>.
- Huang, J.; Liu, P. R.; Sun, Q. Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Wang, K. 2017. "Determination of Total Nitrogen, Ammonia, and Nitrite in River Water by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics." *Analytical Letters* 50 (10): 1620–29. <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1238923>.
- Hyde E. D. E. R.; Seyfaee, A.; Neville, F.; Moreno-Atanasio, R. 2016. "Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (33): 8891–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01839>.
- Ianoul, A.; Coleman, T.; Asher, S. A. 2002. "UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes." *Analytical Chemistry* 74 (6): 1458–61.
<https://doi.org/10.1021/ac010863q>.
- IARC, (International Agency for Research on Cancer). 2010. "World Health Organization International Agency for Research on Cancer." IARC

- Monographs on The Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 94. p.93-96. ISBN 978 92 832 1298 0.
- Imyim, A.; Prapalimrungsi, E. 2010. "Humic Acids Removal from Water by Aminopropyl Functionalized Rice Husk Ash." *Journal of Hazardous Materials* 184 (1): 775–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.108>.
- Ion, A.; Bogdan, D. 2014. "Improvement in the Determination of Traces of Nitrate and Nitrite in Natural Mineral Waters." *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. 76(3): 113–22. ISSN 1454 – 2331
- Jaramillo, A. F.; Baez-Cruz, R.; Montoya, L. F.; Medinam, C.; Pérez-Tijerina, E.; Salazar, F.; Rojas, D.; Melendrez, M. F. 2017. "Estimation of the Surface Interaction Mechanism of ZnO Nanoparticles Modified with Organosilane Groups by Raman Spectroscopy." *Ceramics International* 43 (15): 11838–47. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.027>.
- Jornet-Martínez, N.; Moliner-Martínez, Y.; Molins-Lagua, C.; Campíns-Falcó, P. 2017. "Trends for the Development of In Situ Analysis Devices." *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9593>.
- Kabir, F.; Katayama, S.; Tanji, N.; Nakamura, S. 2014. "Antimicrobial Effects of Chlorogenic Acid and Related Compounds." *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry* 57 (3): 359–65. <https://doi.org/10.1007/s13765-014-4056-6>.
- Kadlecová, Z.; Kalíková, K.; Folprechtová, D.; Tesařová, E.; Gilar, M. 2020. "Method for Evaluation of Ionic Interactions in Liquid Chromatography." *Journal of Chromatography A* 1625: 461301. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461301>.
- Kalaruban, M.; Loganathan, P.; Shim, W.G.; Kandasamy, J.; Ngo, H. H.; Vigneswaran, S. 2016. "Enhanced Removal of Nitrate from Water Using Amine-Grafted Agricultural Wastes." *Science of the Total Environment* 565: 503–10. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.04.194>.
- Kang, J. K.; Kim, S. B. 2020. "Synthesis of Quaternized Mesoporous Silica SBA-15 with Different Alkyl Chain Lengths for Selective Nitrate Removal from Aqueous Solutions." *Microporous and Mesoporous Materials* 295: 109967. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109967>

- Kang, J. K.; Chan-Lee, S.; Bae-Kim, S. 2019. "Synthesis of Quaternary Ammonium-Functionalized Silica Gel through Grafting of Dimethyl Dodecyl [3-(Trimethoxysilyl)Propyl]Ammonium Chloride for Nitrate Removal in Batch and Column Studies." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 102: 153–62. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.05.019>.
- Karlović, I.; Posavec, K.; Larva, O.; Marković, T. 2022. "Numerical Groundwater Flow and Nitrate Transport Assessment in Alluvial Aquifer of Varaždin Region, NW Croatia." *Journal of Hydrology: Regional Studies* 41: 101084. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101084>.
- Kodamatani, H.; Yamazaki, S.; Saito, K.; Tomiyasu, T.; Komatsu, Y. 2009. "Selective Determination Method for Measurement of Nitrite and Nitrate in Water Samples using High-Performance Liquid Chromatography with Post-Column Photochemical Reaction and Chemiluminescence Detection." *Journal of Chromatography A* 1216 (15): 3163–67. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.096>.
- Kumar D.H.; Ramana, D.K.V.; Seshaiyah, K. 2011. "Biosorption of Ni(II) from Aqueous Phase by Moringa Oleifera Bark, a Low Cost Biosorbent." *Desalination* 268 (1–3): 150–57. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.10.011>.
- Kumar, D. H.; Seshaiyah, K.; Reddy, A.V.R.; Lee, S.M. 2012. "Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) Biosorption by Chemically Modified Moringa Oleifera Leaves Powder." *Carbohydrate Polymers* 88 (3): 1077–86. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.01.073>.
- Kumar, U.; Bandyopadhyay, M. 2006. "Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Pretreated Rice Husk." *Bioresource Technology* 97 (1): 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.027>.
- lanlangcorp. 2022. "Types Of Mixed Bed Deionizer - Ion Exchange Resin - News - Taiyuan Lanlang Technology Industrial Corp." 2022. <https://www.lanlangcorp.com/news/types-of-mixed-bed-deionizer-29526755.html>.
- Le, V. H.; Ha-Thuc, C. N.; Ha-Thuc, H.H. 2013. "Synthesis of Silica Nanoparticles from Vietnamese Rice Husk by Sol–Gel Method." *Nanoscale Research Letters* 8 (1): 58. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-58>.

- Lett, L. A. 2014. "Las Amenazas Globales, El Reciclaje de Residuos y El Concepto de Economía Circular." *Revista Argentina de Microbiología* 46 (1): 1–2. [https://doi.org/10.1016/S0325-7541\(14\)70039-2](https://doi.org/10.1016/S0325-7541(14)70039-2).
- Levchuk, I.; Rueda-Márquez, J. J.; Sillanpää, M. 2018. "Removal of Natural Organic Matter (NOM) from Water by Ion Exchange – A Review." *Chemosphere* 192: 90–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101>
- Li, M.; Feng, C.; Zhao, R.; Zhang, Z.; Liu, X.; Xue, Q.; Ma, We.; Sugiura, N. 2011. "Efficient Removal of Nitrate Using Electrochemical-Ion Exchange Method and Pretreatment of Straw with by-Products for Biological Fermentation." *Desalination* 278 (1–3): 275–280. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.05.036>.
- Li, Q.; Lu, X.; Shuang, C.; Qi, C.; Wang, G.; Li, A.; Song, H. 2019. "Preferential Adsorption of Nitrate with Different Trialkylamine Modified Resins and Their Preliminary Investigation for Advanced Treatment of Municipal Wastewater." *Chemosphere* 223: 39–47. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.02.008>.
- Li, X.; Li, J.; Xi, B.; Yuan, Z.; Zhu, X.; Zhang, X. 2015. "Effects of Groundwater Level Variations on the Nitrate Content of Groundwater: A Case Study in Luoyang Area, China." *Environmental Earth Sciences* 74 (5): 3969–3983. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4016-4>.
- Li, Y.; Li, H.; Song, Y.; Lu, H.; Tong, J.; Bian, C.; Sun, J.; Xia, S. 2016. "An Electrochemical Sensor System with Renewable Copper Nano-Clusters Modified Electrode for Continuous Nitrate Determination." *IEEE Sensors Journal* 16 (24): 8807–14. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2582038>.
- Li, Y.; Whitaker, J. S.; McCarty, C. L. 2011. "Reversed-Phase Liquid Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry with Isotope Dilution for the Analysis of Nitrate and Nitrite in Water." *Journal of Chromatography A* 1218 (3): 476–83. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.073>.
- Liang, G.; Zhu, H.; Zhang, Z.; Wu, Q.; Du, J. 2019. "Investigation of the Waterproof Property of Alkali-Activated Metakaolin Geopolymer Added with Rice Husk Ash." *Journal of Cleaner Production* 230: 603–12. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.111>.

- Linares, P.; De Castro, M.D.; Valcárcel, M. 1992. "Sequential Automatic On-Line Determination of Aquiculture Nutrients: Phosphate and Nitrate." *The Journal of Automatic Chemistry* 14 (5): 173–75. <https://doi.org/10.1155/S1463924692000324>.
- Liu, W.; Zhang, X.; Ren, H.; Hu, X.; Li, J.; Liu, H. 2022. "Spirocyclic Alkoxysilane Synthesized from Rice Straw Ash for Preparation of Eco-Friendly Hydrophobic Silicone Coatings." *Bioresources and Bioprocessing* 17: 5065–78. <https://doi.org/10.15376/biores.17.3.5065-5078>.
- Liu, J.; Na-Ji, X.; Kai-Ren, Q.; Shu-Ai, S.; Jun-Wan, L.; Bian, D. 2014. "Determination of Nitrate in Water by HPLC." *Applied Mechanics and Materials* 448–453: 406–408. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.448-453.406>.
- Logeswaran, J.; Shamsuddin, A. H.; Silitonga, A. S.; Meurah, T. 2020. "Prospect of Using Rice Straw for Power Generation: A Review." *Environmental Science and Pollution Research* 27 (21): 25956-69. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09102-7>.
- Lolage, M.; Parida, P.; Chaskar, M.; Gupta, A.; Rautaray, D. 2020. "Green Silica: Industrially Scalable & Sustainable Approach towards Achieving Improved 'Nano Filler – Elastomer' Interaction and Reinforcement in Tire Tread Compounds." *Sustainable Materials and Technologies* 26: e00232. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00232>.
- Lomako, S. V.; Astapovich, R. I.; Nozdrin-Plotnitskaya, O. V.; Pavlova, T. E.; Lei, Shi; Nazarov, V. A.; Okaev, E. B.; Rakhman'ko, E. M.; Egorov, V. V. 2006. "Sulfate-Selective Electrode and Its Application for Sulfate Determination in Aqueous Solutions." *Analytica Chimica Acta* 562 (2): 216–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.047>.
- Lorenzo, T. D.; Fiasca, B.; Di C. A.; Murolo, A.; Di C. M.; Galassi, D. M. 2020. "The Weighted Groundwater Health Index (WGHI) by Korbel and Hose (2017) in European Groundwater Bodies in Nitrate Vulnerable Zones." *Ecological Indicators* 116: 106525. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106525>
- Luca, C.; Vlad C.D.; Ion B. 2009. "Trends in Weak Base Anion Exchangers Resins." *Revue Roumaine de Chimie* 54 (2): 107–17.
- Machado, A.; Marshall, G.; Bordalo, A. A.; Mesquita, R. B.R. 2017. "A Greener Alternative for Inline Nitrate Reduction in the Sequential Injection

- Determination of NO_x in Natural Waters: Replacement of Cadmium Reduction by UV Radiation[†].” *Analytical Methods* 9: 1876–84. <https://doi.org/10.1039/c7ay00261k>.
- Mahdi-Bazri M.; Barbeau, B.; Mohseni M. 2016. “Evaluation of Weak and Strong Basic Anion Exchange Resins for NOM Removal.” *Journal of Environmental Engineering* 142 (10): 1–8. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.00011111](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.00011111).
- Maji, S.; Dwivedi, D. H.; Singh, N.; Kishor, S.; Gond, M. 2020. “Agricultural Waste: Its Impact on Environment and Management Approaches”. En: “Emerging Eco-Friendly Green Technologies for Wastewater Treatment.” Editado por: Bharagava, R.N. Singapore: Springer Singapore. p.329–51. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1390-9_15.
- Mammadova, S.; Nasibova, A.; Khalilov, R.; Mehraliyeva, S.; Valiyeva, M.; Gojayev, A. S.; Eftekhari, A.; Zhdanov; R. I. 2022. “Nanomaterials Application in Air Pollution Remediation.” *Eurasian Chemical Communications*. 4(2) 160-66 <https://doi.org/10.22034/ecc.2022.315481.1265>.
- Madramany-Sanchis, P. 2021. “Responsible Reduction of Nitrates in the Comprehensive Water Cycle.” *The Project Repository Journal* 11 (1): 68–71. <https://doi.org/10.54050/prj1117722>.
- Mayakaduwa, S.S; Herath, I.; Sik-Ok, Y.; Mohan, D.; Vithanage, M. 2017. “Insights into Aqueous Carbofuran Removal by Modified and Non-Modified Rice Husk Biochars.” *Environmental Science and Pollution Research* 24, 22755-63. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7430-6>.
- Merino, L. 2009. “Development and Validation of a Method for Determination of Residual Nitrite/Nitrate in Foodstuffs and Water after Zinc Reduction.” *Food Analytical Methods* 2 (3): 212–20. <https://doi.10.1007/s11356-016-7430-6>
- Miller, M. E.; Baker, C. B. 2010. “Sustainable Remediation: Definitions, Practices, and Controversies.” *Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Montrey, CA. ISBN 978-0-9819730-2.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2012. “Producción y Consumo Sostenible y Residuos Agrarios” Editado por NIPO: 280-12-

- 233-8. Madrid, España. https://www.miteco.gob.es/images/es/Residuos_agrarios_tcm30-193059.pdf.
- Ministerio de la Presidencia. 2003. "Real Decreto 140/2003, de 7 de Feb, Criterios Sanitarios de La Calidad Del Agua de Consumo Humano. Ministerio de La Presidencia Gobierno de España." Boletín Oficial Del Estado, 7228–45. <http://www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245.pdf>.
- Ministerio de la presidencia. 2011. "Real Decreto 1798/2010, de 30 de Diciembre, Por El Que Se Regula La Explotación y Comercialización de Aguas Minerales Naturales y Aguas de Manantial Envasadas Para Consumo Humano." Boletín Oficial Del Estado, no. 16, 19 de enero: 3–12. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-971-consolidado.pdf>.
- Mishra, M.; Devi, K. R.S.; Pinheiro, D.; Nizam, A. 2020. "Zirconia Supported on Rice Husk Silica from Biowaste: A Novel, Efficient, and Recoverable Nanocatalyst for the Green Synthesis of Tetrahydro-1-Benzopyrans." *Russian Journal of Organic Chemistry* 56 (10): 1784–89. <https://doi.org/10.1134/S107042802010019X>.
- Mittal, A.; Singh, R.; Chakma, S.; Goel, G. 2020. "Permeable Reactive Barrier Technology for the Remediation of Groundwater Contaminated with Nitrate and Phosphate Resulted from Pit-Toilet Leachate." *Journal of Water Process Engineering* 37: 101471. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101471>.
- Moliner, C.; Lagazzo, A.; Bosio, B.; Botter, R.; Arato, E. 2020. "Pellets from Rice Harvest Residues." *Energies* 13(2): 1023–28. <https://doi.org/10.3390/en13020479>.
- Morales, C. A. M.; Fernandes, L. J.; Calheiro, D.; Kieling, A. G.; Brehm, F. A.; Rigon, M. R.; Berwanger, F. J. A.; Schneider, I. A.H.; Osorio, E. 2014. "Review of the Rice Production Cycle: By-Products and the Main Applications Focusing on Rice Husk Combustion and Ash Recycling." *Waste Management and Research* 32 (11): 1034–48. <https://doi.org/10.1177/0734242X14557379>.
- Morais, I. P. A.; Rangel, A. O.S.S.; Souto, M. R. S. 2001. "Determination of Sulfate in Natural and Residual Waters by Turbidimetric Flow-Injection

- Analysis.” *Journal of AOAC International* 84 (1): 59–64.
<https://doi.org/10.1093/jaoac/84.1.59>
- Moshoeshoe, M. N.; Obuseng, V. 2018. “Simultaneous Determination of Nitrate, Nitrite and Phosphate in Environmental Samples by High Performance Liquid Chromatography with UV Detection.” *South African Journal of Chemistry* 71: 79–85. DOI: 10.17159/0379-4350/2018/v71a10
- Munagapati, V. S.; Kim, D. S. 2017. “Equilibrium Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics Studies for Congo Red Adsorption Using Calcium Alginate Beads Impregnated with Nano-Goethite.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 141: 226–234.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.036>.
- Murai, K.; Honda, H.; Okauchi, S. 2020. “Visual Colorimetric Determination of Sulfate Ion in Water Using Coprecipitation Phenomenon of Potassium Permanganate and Barium Sulfate.” *Bunseki Kagaku* 69 (6): 311–316.
<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.69.311>.
- Murray, A.; Skene, K.; Haynes, K. 2017. “The Circular Economy: An Interdisciplinary Exploration of the Concept and Application in a Global Context.” *Journal of Business Ethics* 140 (3): 369–380.
<https://doi.org/10.1007/s10551-015-2693-2>.
- Namboodiri, M. M. T.; Tanushree P.; Raj M. N. M.; Kannan, P.; Selvaraju, N; Pugazhenth, G. 2022. “Solid State Fermentation of Rice Straw Using *Penicillium Citrinum* for Chitosan Production and Application as Nanobiosorbent.” *Bioresource Technology Reports* 18: 101005.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101005>.
- Nur, T; Shim, W. G.; Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J. 2014. “Nitrate Removal Using Purolite A520E Ion Exchange Resin: Batch and Fixed-Bed Column Adsorption Modelling.” *International Journal of Environmental Science and Technology* 12: 1311–20
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0510-6>.
- Oliveira, A. A.R.; Ciminelli, V.; Dantas, M. S.S.; Mansur, H. S.; Pereira, M. M. 2008. “Acid Character Control of Bioactive Glass/Polyvinyl Alcohol Hybrid Foams Produced by Sol-Gel.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 47 (3): 335–46. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1777-1>.
- Orlando, U. S.; Baes, A. U.; Nishijima, W.; Okada, M. 2002. “A New Procedure to Produce Lignocellulosic Anion Exchangers from Agricultural Waste

- Materials.” *Bioresource Technology* 83 (3): 195–98.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00220-6).
- Öztürk, Y.; Ekmekçi, Z. 2020. “Removal of Sulfate Ions from Process Water by Ion Exchange Resins.” *Minerals Engineering* 159: 106613.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106613>.
- Pan, F.; Li, Y.; Chapman, S. J.; Yao, H. 2016. “Effect of Rice Straw Application on Microbial Community and Activity in Paddy Soil under Different Water Status.” *Environmental Science and Pollution Research* 23 (6): 5941–48.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5832-5>.
- Patwardhan, S. V. 2011. “Biomimetic and Bioinspired Silica: Recent Developments and Applications.” *Chemical Communications* 47 (27): 7567–7582. <https://doi.org/10.1039/c0cc05648k>.
- Pedregal-Montes, A. I.; Abeywickrama, J.; Hoth, N.; Grimmer, M.; Drebenstedt C. 2021. “Modeling of Ion Exchange Processes to Optimize Metal Removal from Complex Mine Water Matrices.” *Water* 13: 3109.
<https://doi.org/10.3390/w13213109>.
- Peng, X.; Deng, Y.; Liu, L.; Tian, X.; Gang, S.; Wei, Z.; Zhang, X.; Yue, K. 2020. “The Addition of Biochar as a Fertilizer Supplement for the Attenuation of Potentially Toxic Elements in Phosphogypsum-Amended Soil.” *Journal of Cleaner Production* 277: 124052
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124052>.
- Picetti, R.; Deeney, M.; Pastorino, S.; Miller, M. R.; Shah, A.; Leon, D. A.; Dangour, A. D.; Green, R. 2022. “Nitrate and Nitrite Contamination in Drinking Water and Cancer Risk: A Systematic Review with Meta-Analysis.” *Environmental Research* 210: 112988.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112988>.
- Prasad, S.; Singh, A.; Korres, N. E.; Rathore, D.; Sevda, S.; Pant, D. 2020. “Sustainable Utilization of Crop Residues for Energy Generation: A Life Cycle Assessment (LCA) Perspective.” *Bioresource Technology* 303: 122964. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122964>.
- Primaz, C. T.; Badía-Valiente, J.D.; Teruel-Juanes, R.; Ribes-Greus, M.D.; Molins-Lagua, C.; Jornet-Martínez, N.; Sanjuan-Navarro, L.; Moliner-Estopiñán, C.E.; Campíns-Falcó, P. 2021. Patente Procedimiento de adsorción de nitratos mediante sílice modificada activa a partir de ceniza de paja de arroz. WO/2020/169862. 2021.

- <https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=WO2020169862>.
- Radnia, H., A. A.; Masomi, M.; Asghar, A.; Hamideh, G.; Pirzadeh, K. 2013. "Adsorption of Fe(II) from Aqueous Phase by Chitosan: Application of Physical Models and Artificial Neural Network for Prediction of Breakthrough." *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications* 26 (8): 845–58. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2013.26.08b.06>.
- Real Decreto 261/1996. Derogada. Real Decreto 261/1996 de 16 de febrero, sobre Protección De Las Aguas Contra La Contaminación Producida Por Los Nitratos Procedentes De Fuentes Agrarias." *Boletín Oficial del Estado*, núm. 61, 9734–37.
- Real Decreto 5809/2022. Ley 7/2022, de 8 de Abril, de Residuos y Suelos Contaminados Para Una Economía Circular. *Boletín Oficial Del Estado* núm. 85.
- Ribó, M.; Albiach, R.; Pomares, F.; Canet, R. 2017. "Alternativas de gestión de la paja de arroz en la Albufera de Valencia." *Instituto Valenciano de Ciencias Agrarias* 2017. https://redivia.gva.es/bitstream/handle/20.500.11939/5895/2017_Rib%c3%b3_Alternativas.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Rizzo, E.; Bardos, P.; Pizzol, L.; Critto, A.; Giubilato, E.; Marcomini, A.; Albano, C.; et al. 2016. "Comparison of International Approaches to Sustainable Remediation." *Journal of Environmental Management* 184 : 4–17. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.07.062>.
- Robles-Jimarez, H. R.; Sanjuan-Navarro, L.; Jornet-Martínez, N.; Primaz, C. T.; Teruel-Juanes, R.; Molins-Legua, C.; Ribes-Greus, A.; Campíns-Falcó, P. 2022. "New Silica Based Adsorbent Material from Rice Straw and Its In-Flow Application to Nitrate Reduction in Waters: Process Sustainability and Scale-up Possibilities." *Science of the Total Environment* 805: 150317. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150317>.
- Roselló, J.; Soriano, L.; Santamarina, M.P.; Akasaki, J.L.; Monzo, J.; Payá, J. 2017. "Rice Straw Ash: A Potential Pozzolan Supplementary Material for Cementing Systems." *Industrial Crops and Products* 103: 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.030>

- Sadh, P. K.; Duhan, S.; Duhan, J. S. 2018. "Agro-Industrial Wastes and Their Utilization Using Solid State Fermentation: A Review." *Bioresources and Bioprocessing* 5 (1): 1–15. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>.
- Sadiq S. K.; Riaz, M. 2014. "Determination of UV Active Inorganic Anions in Potable and High Salinity Water by Ion Pair Reversed Phase Liquid Chromatography." *Talanta* 122: 209–13. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.059>.
- Sahuquillo, A.; Custodio, E.; Llamas R. 2009. "La Gestión de Las Aguas Subterráneas." Fundación Nueva Cultura del Agua, Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente ISSN: 02118173.
- Samer, M. 2015. "Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes." En: "Wastewater Treatment Engineering". IntechOpen. Cairo, Egipto. <https://doi.org/10.5772/61250>.
- Sandu, M.; Lupascu, T.; Tarita, A.; Goreacioc, T.; Turcan, S.; Mosanu, E. 2017. "Method for Nitrate Determination in Water in the Presence of Nitrite." *Chemistry Journal of Moldova* 9 (2): 8–13. [https://doi.org/10.19261/cjm.2014.09\(2\).01](https://doi.org/10.19261/cjm.2014.09(2).01).
- Sangon, S.; Hunt, A. J.; Attard, T. M.; Mengchang, P.; Ngernyen, Y.; Supanchaiyamat, N. 2018. "Valorisation of Waste Rice Straw for the Production of Highly Effective Carbon-Based Adsorbents for Dyes Removal." *Journal of Cleaner Production* 172: 1128–39. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.210>
- Santelli-Erthal, R.; Salgado-Lopes, P. R.; Leme-Santelli, R. C.; Rebello-Wagener, A. D. L. 1995. "Turbidimetric Determination of Sulphate in Waters Employing Flow Injection and Lead Sulphate Formation." *Analytica Chimica Acta* 300 (1–3): 149–53. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00408-E](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00408-E).
- Schwarz, J.; Kaden, H.; Pausch, G. 2000. "Development of Miniaturized Potentiometric Nitrate-and Ammonium Selective Electrodes for Applications in Water Monitoring." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 367 (4): 396–98. <https://doi.org/10.1007/s002160000367>.
- Sedyohutomo, A.; Suzuki, H.; Fujimoto, C. 2021. "The Utilization of Triacetyl-Bonded Silica Coated with Imidazolium Ions for Capillary Ion

- Chromatographic Determination of Inorganic Anions.” *Chromatography* 42: 119–26. DOI:10.15583/jpchrom.2021.009
- Severiche, C. A.; González, H. 2012. “Evaluación Analítica Para La Determinación de Sulfatos en Aguas por Método Turbidimétrico Modificado.” *Ingenierías USBMed* 3 (2): 6–11. <https://doi.org/10.21500/20275846.269>.
- Singh, A. K. 2016. “Nanoparticle Ecotoxicology”. En: “Engineered Nanoparticles” Academic Press. Editado por: Singh, A. K. p. 343-450. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801406-6.00008-x>.
- Soleimani, M.; Yamini, Y.; Mohazab-Rad, F. 2012. “A Simple and High Resolution Ion-Pair HPLC Method for Separation and Simultaneous Determination of Nitrate and Thiocyanate in Different Water Samples.” *Journal of Chromatographic Science* 50 (9): 826–830. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bms078>.
- Šoltys, M.; Balouch, M.; Kašpar, O.; Lhotka, M.; Ulbrich, P.; Zdražil, A.; Kovačik, P.; Štěpánek, F. 2018. “Evaluation of Scale-up Strategies for the Batch Synthesis of Dense and Hollow Mesoporous Silica Microspheres.” *Chemical Engineering Journal* 334: 1135–1147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.026>
- Song, P.; Xu, D.; Yue, J.; Ma, Y.; Dong, S.; Feng, J. 2022. “Recent Advances in Soil Remediation Technology for Heavy Metal Contaminated Sites: A Critical Review.” *Science of the Total Environment* 838: 156417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156417>.
- Soropogui, K.; Sigaud, M.; Vittori, O. 2006. “Alert Electrodes for Continuous Monitoring of Nitrate Ions in Natural Water.” *Electroanalysis* 18 (23): 2354–2360. <https://doi.org/10.1002/elan.200603671>.
- Sulpizi, M.; Gageot, M. P.; Sprik, M. 2012. “The Silica–Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties.” *Journal of Chemical Theory and Computation* 8 (3): 1037–47. <https://doi.org/10.1021/ct2007154>.
- Sun, H. F.; Wang, H. W.; Yuan, C. Y. 2014. “Optimization of Zinc-Cadmium Reduction Method for Determination of Nitrate in Seawater.” *Advanced Materials Research* 864–867: 1004–1007. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.864-867.1004>.

- Sun, Y.; Yanagisawa, M.; Kunimoto, M.; Nakamura, M.; Homma, T. 2017. "Depth Profiling of APTES Self-Assembled Monolayers Using Surface-Enhanced Confocal Raman Microspectroscopy." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 184: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.036>.
- Suzaimi, N. D.; Goh, P. S.; Nizam, N. A. N.; Lim, W. J.; Ismail, A. F. 2019. "Performance of Branched Polyethyleneimine Grafted Porous Rice Husk Silica in Treating Nitrate-Rich Wastewater via Adsorption." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (4): 103235. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103235>.
- Takahashi, S.; Uenosono, S.; Ono, S. 2003. "Short- and Long-Term Effects of Rice Straw Application on Nitrogen Uptake by Crops and Nitrogen Mineralization under Flooded and Upland Conditions." *Plant and Soil* 251 (2): 291–301. <https://doi.org/10.1023/A:1023006304935>.
- Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. 1996. "Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties." *Chemistry of Materials* 8 (8): 2068–79. <https://doi.org/10.1021/cm950549a>.
- Thomas, S, M; Pothen, L. A. 2022. *Nanotechnology for Environmental Remediation; (Primera edición); Editado por Sabu, T.; Merin, S.T.; Weinhein, Alemania. p 2-10; ISBN:978-3-52734927-2*
- Torres-Martínez, J. A.; Mora, A.; Knappett, P. S. K.; Ornelas-Soto, N.; Mahlkecht, Jürgen. 2020. "Tracking Nitrate and Sulfate Sources in Groundwater of an Urbanized Valley Using a Multi-Tracer Approach Combined with a Bayesian Isotope Mixing Model." *Water Research* 182: 115962. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115962>
- Tran, D. T.; Nguyen, S. T.; Do, N. D.; Thanh, N. N.; Thai, Q. B.; Phuong, H. K.; Thuy, V. T.; Phan, A. N. 2020. "Green Aerogels from Rice Straw for Thermal, Acoustic Insulation and Oil Spill Cleaning Applications." *Materials Chemistry and Physics* 253: 123363. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123363>.
- Trojanowicz, M.; Lewandowski, R. 1981. "Multiple Potentiometric System for Continuous Determination of Chloride, Fluoride, Nitrate and Ammonia in Natural Waters." *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie* 308 (1): 7–10. <https://doi.org/10.1007/BF00487825>.

- Vaibhav, V.; Vijayalakshmi, U.; Mohana, S. 2015. "Agricultural Waste as a Source for the Production of Silica Nanoparticles." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 139: 515–520. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.083>.
- Vivek, N.; Nair, L. M.; Mohan, B.; Chandrasekharan, S.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Shurpali, N.; Binod, P. 2019. "Bio-Butanol Production from Rice Straw – Recent Trends, Possibilities, and Challenges." *Bioresource Technology Reports* 7: 100224. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100224>.
- Volesky, B. 2007. "Biosorption and Me." *Water Research* 41 (18): 4017–4029. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>.
- Walcarius, A.; Delacôte, C. 2003. "Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 3. Effect of Structure and Density of Functional Groups in Mesoporous Solids Obtained by the Co-Condensation Route." *Chemistry of Materials* 15 (22): 4181–4192. <https://doi.org/10.1021/cm031089l>.
- Wang, H.; Wan, N.; Ma, L.; Wang, Z.; Cui, B.; Han, W.; Chen, Y. 2018. "A Novel and Simple Spectrophotometric Method for Detection of Nitrite in Water." *The Analyst* 143 (19): 4555–4558. <https://doi.org/10.1039/c8an01063c>.
- Xiong, J.; Li, Y.; Pang, C.; Li, G.; Hu, C. 2019. "Removal of Pollutants in Banknote Printing Wastewater by Mesoporous Fe/SiO₂ Prepared from Rice Husk Pyrolytic Residues." <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04346-4>.
- Yang, F.; Song, X.; Yan, L. 2013. "Preparation of Cationic Waste Paper and Its Application in Poisonous Dye Removal." *Water Science and Technology* 67 (11): 2560–67. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.140>.
- Yusuf, M. 2020. "Agro-Industrial Waste Materials and their Recycled Value-Added Applications: Review" En: "Handbook of Ecomaterials." Editores: Torres-Martínez, L. M.; Kharisova, O. V.; B Kharisov, V. I. p 1-11; DOI:10.1007/978-3-319-48281-1_48-1
- Zhang, G.; Huang, K.; Jiang, X.; Huang, D.; Yang, Y. 2013. "Acetylation of Rice Straw for Thermoplastic Applications." *Carbohydrate Polymers* 96 (1): 218–26. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.03.069>.
- Zhang, H.; Ding, X.; Chen, X.; Ma, Y.; Wang, Z.; Zhao, X. 2015. "A New Method of Utilizing Rice Husk: Consecutively Preparing d-Xylose, Organosolv

- Lignin, Ethanol and Amorphous Superfine Silica.” *Journal of Hazardous Materials* 291: 65–73. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.03.003>.
- Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. 1998. “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.” *Science* 279 (5350): 548 – 52. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- Zhou, Z.; Robards, K.; Helliwell, S.; Blanchard, C. 2002. “Composition and Functional Properties of Rice.” *International Journal of Food Science and Technology* 37 (8): 849–68. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2002.00625.x>.
- Ziegler, D.; Boschetto, F.; Marin, E.; Palmero, P.; Pezzotti, G.; Tulliani, J. M. 2021. “Rice Husk Ash as a New Humidity Sensing Material and Its Aging Behavior.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 328: 129049. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2020.129049>.

Contribuciones del doctorado a publicaciones

- **Robles-Jimarez, H.R.**, Sanjuan-Navarro, L., Jornet-Martínez, N., Primaz, C.T., Teruel-Juanes, R., Molins-Legua, C., Ribes-Greus, A., Campíns-Falcó, P. New silica based adsorbent material from rice straw and its in-flow applications to nitrate reduction in waters: Process sustainability and scale-up possibilities. Science of the Total Environment. 805, 150317 (2022). **Contribución 50%**.
- Cortés-Bautista, S., **Robles-Jiménez, H.R.**, Carrero-Ferrer, I., Molins-Legua, C., Campíns-Falcó, P. "Portable determinations for legislated dissolved nitrogen forms in several environmental water samples as a study case." Science of the Total Environment 864 (2023) 161131. **Contribución 30%**.
- **Robles-Jimarez, H. R.**, Jornet-Martínez, N., Campíns-Falcó, P. "New green and sustainable tool for assessing nitrite and nitrate amounts in a variety of environmental waters." Water 15 (2023) 945. **Contribución 100%**.
- **Robles-Jimarez, H. R.**, Jornet-Martínez, N., Campíns-Falcó, P. "Studying in flow anions remediation using a new silica based material from rice straw: Application to well water and rejected water brine" (en preparación). **Contribución 100%**.