

Bioadsorción sobre las acículas del *Pinus radiata* para la descontaminación de cromo (VI) en efluentes contaminados

Bioadsorption on *Pinus radiata* needles for decontamination of chromium (VI) in contaminated effluents

Autor^{a,b}, Autor^b, Autor^{c*}

Zenon Mata Adauto^a, Humberto Bonilla Mancilla^b, Jenny Del Pino Moreyra^{c*} Percy Grijalva Aroni^d, Candelaria Tejada Tovar^e

^a Facultad de Agronomía - Universidad Nacional del Centro del Perú (UNCP), Huancayo-Perú.

^{b,c,d} Facultad de Ciencias Forestales y del Ambiente- Universidad Nacional del Centro del Perú.

^eFacultad de Ingeniería- Universidad de Cartagena Colombia

Recibido: xx.xx.xxxx Aceptado:xx.xx.xxxx Publicado: xx.xx.xxxx

Resumen: El Cr (VI) es un metal pesado altamente tóxico que pone en riesgo la salud humana y la biodiversidad del mundo. En este sentido, la remoción efectiva de los iones de cromo hexavalente de los efluentes industriales es una tarea latente y garantizar la sostenibilidad del agua. Se determinó la capacidad de adsorción de Cr (VI) mediante el residuo forestal del *Pinus radiata* en una solución contaminada. El adsorbente se activó con el NaOH al 1.0 M, y se caracterizó mediante las técnicas del SEM, FTIR y la difracción de rayos X. Se evaluaron los parámetros: concentración inicial, pH, dosis del adsorbente, temperatura y el tiempo de contacto. La capacidad máxima de adsorción fue 14.12 mg/g para un tiempo de 45 min. El adsorbente mostró una eficiencia del 99.12 % de remoción y la reutilización con más de tres ciclos. Los experimentos demostraron que los parámetros óptimos para la eliminación de Cr (VI) fueron a pH 2, 5 g/L de dosis y a 30°C. El modelo cinético que mejor describió los datos experimentales fue el de pseudo-segundo orden, y para la isoterma de equilibrio fue el modelo de Freundlich. Estos resultados confirman que el adsorbente a partir del *Pinus radiata* son eficientes, sostenible y ecológicos para la eliminación del Cr (VI) de las soluciones contaminadas.

Palabras clave *Pinus radiata*, adsorción, Cr (VI), cinética, isoterma

Abstract: Cr (VI) is a highly toxic heavy metal that endangers human health and biodiversity worldwide. In this regard, effective removal of hexavalent chromium ions from industrial effluents is a latent task and ensuring water sustainability. The adsorption capacity of Cr (VI) was determined using the forest residue of *Pinus radiata* in a contaminated solution. The adsorbent was activated with 1.0 M NaOH, and characterised by SEM, FTIR and X-ray diffraction techniques. The following parameters were evaluated: initial concentration, pH, adsorbent dosage, temperature and contact time. The maximum adsorption capacity was 14.12 mg/g for a time of 45 min. The adsorbent showed 99.12 % removal efficiency and reusability with more than three cycles. Each experiments showed that the optimal parameters for Cr (VI) removal were at pH 2, 5 g/L dosage and 30°C. The kinetic model that best described the experimental data was the pseudo-second order model, and for the equilibrium isotherm it was the Freundlich model. These results confirm that adsorbents from *Pinus radiata* are efficient, sustainable and environmentally friendly for the removal of Cr (VI) from contaminated solutions.

Keywords *Pinus radiata*, adsorption, Cr (VI), kinetics, isotherm

1. Introducción

La contaminación del agua a través de los efluentes industriales y domésticos se han convertido en una amenaza para la vida humana y la biodiversidad del planeta (Song et al., 2023). Las aguas residuales son descargadas sin el menor tratamiento alterando el ecosistema, especialmente por la presencia de los metales pesados (Mohammed et al., 2023). Las actividades industriales como el curtido de pieles, mineras, aleaciones, tintes y la galvanoplastia descargan grandes cantidades de efluentes que contienen en especial el cromo hexavalente (Alharbi et al., 2022). Generalmente, el cromo se encuentra en sus dos formas hexavalente y trivalente, con sus características químicas y ambientales diferentes, así tenemos, que los oxianiones del Cr (VI) como el CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, son 500 veces más tóxicos que los

del Cr (III) y se encuentran dentro de los diez principales contaminantes más tóxicos publicados por la OMS, por sus efectos cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos que son los principales agentes impulsores de las enfermedades en la piel, pulmones, estómago, riñones y los cánceres en los diferentes órganos del cuerpo humano y en especial de los senos paranasales (Cao et al., 2022a; Liang et al., 2023a; Mancilla et al., 2022). En este sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que la máxima concentración del Cr (VI) para el agua de consumo humano en 0.05 mg/L (OMS, 2011).

Estos iones metálicos pueden ser eliminados mediante tecnologías, como la precipitación química, adsorción, tratamiento biológico, electroquímica, filtración, ósmosis inversa, fotocatalisis (Deshmukh, Sar, et al., 2023; Mathai, Mitra, et al., 2022; Pholosi et al., 2020; Singh, Naik, Thamaraiselvan, Behera, N, et al., 2023).

De estos procedimientos la adsorción se considera como una tecnología sostenible debido a sus características como: alto rendimiento, bajo costo, ecológico, fácil operación y su selectividad para la recuperación de los contaminantes (Mathai, Mitra, et al., 2022). La revisión de literatura muestra el uso de diferentes adsorbentes como las nanopartículas a partir de *Camellia sinensis* con el óxido de hierro (Jawed et al., 2023), el carbón liofilizado de semillas de soya (Kuang et al., 2023), el carbón activado de madera comercial (Wang et al., 2023), las nanopartículas a partir del *Artemisia absinthium* (Singh, Naik, Thamaraiselvan, Behera, Pavithra, et al., 2023), el hydrochar de *Eupatorium adenophorum* (Wang et al., 2023), el carbón activado de la cáscara de maní (Shakya & Agarwal, 2019), el carbón activado de la corteza del *Eucaliptus* (Yusuff et al., 2022), el carbón activado del *Potamogeton crispus* (Xu et al., 2022), el carbón activado de las hojas de eucaliptus (Zeng et al., 2021), el carbón activado de *Egeria najas* (Yi et al., 2022), residuos del algarrobo activado con el ácido fítico (Bouaouina et al., 2022), la paja de arroz activado con el polypyrrole (Cao et al., 2022b), el carbón activado del aserrín de olmo (Maryam et al., 2021), la producción de estos adsorbentes representan un alto costo y la posible generación de lodos secundarios, estas debilidades impulsan a la comunidad científica a buscar nuevos adsorbentes denominados "limpios y verdes" (Basu et al., 2017), por su mínima producción de lodos, su reutilización, bajo costo, disponibles y de fácil fabricación (Khalid et al., 2018).

En este sentido, se investigó las acículas o hojas del *Pinus radiata* activadas con el NaOH al 1.0 M, como un adsorbente eficaz para la eliminación del Cr (VI) de una solución acuosa. Este tratamiento con el NaOH es conocido como una tecnología ecológica (Chen et al., 2023), la activación del biomaterial con el NaOH permitió la ruptura de la capa secundaria de la pared celular, estableciéndose una mayor superficie de la celulosa y el incremento de los sitios activos mejorando sustancial el proceso adsorción (Naihi et al., 2022). Las hojarasca de los *Pinus radiata* representan una considerable reserva de biomasa, generando aproximadamente 7 toneladas de hojarasca por ha⁻¹. año⁻¹. Estos residuos sin el menor tratamiento in situ pueden causar problemas ambientales como los incendios forestales en época de verano y sirven también como hospederos para los roedores silvestres (Cristine et al., 2017). Las hojas del *Pinus radiata* están compuestas por los polifenoles y lipofílicos que son una fuente rica de los ácidos resínicos, suberinas y terpenos componentes básicos para la nutrición, farmacia y medicina (Bento et al., 2022). Al respecto Honorato et al., (2016) reportan que el contenido de lignina, holocelulosa, celulosa y hemicelulosa son 28.6%; 68.3; 45.6 y 24.4 respectivamente. Todos estos componentes bioquímicos hacen que el biomaterial pueda ser un potencial biorremediador de los iones del Cr (VI). En esta línea, nuestro estudio tuvo como objetivo determinar la capacidad de adsorción del Cr (VI) mediante el uso del residuo forestal *Pinus radiata* de una solución contaminada. Se evaluaron los efectos de la dosis de adsorbente, concentración inicial, tiempo de contacto y el pH.

Asimismo, se determinaron y caracterizaron las isothermas de equilibrio, cinéticos y los parámetros termodinámicos.

2. Materiales y Métodos

2.1. Preparación del adsorbente

Se recolectaron las acículas frescas del *Pinus radiata* del Centro de Producción Casa Blanca de propiedad de la Universidad Nacional del Centro del Perú, durante el mes de enero (periodo de invierno). Las acículas se lavaron con abundante agua destilada para retirar los restos de tierra provenientes del campo, se trasladaron al horno eléctrico a 55°C hasta lograr un peso constante, se molieron y tamizaron hasta lograr un tamaño de partícula de 200 µm. La activación química del adsorbente fue de 12,5 g en 500 ml de NaOH al 1,0 M, a temperatura ambiente por 24 horas (Naihi et al., 2022), se filtraron y lavaron sucesivamente veces hasta que el residuo filtrante alcanzó el pH 7. El adsorbente activado se secó a 80°C por 48 h y se almacenó en un recipiente hermético hasta su posterior experimentación. Los insumos químicos utilizados en la investigación fueron de alta pureza y de grado analítico. El Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) fue de 99,0% de pureza, adquirido de Spectrum Chemical Mfg. Corp. El Hidróxido de sodio, NaOH de Merck.

2.2. Caracterización y estudios de absorción

Para analizar la difracción de rayos X se utilizó el difractómetro (BRUKER D8 ADVANCE), y el microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) para evaluar la morfología estructural y la distribución del contenido químico (SU8230-HITACHI). Para identificar los grupos funcionales de la superficie del adsorbente por FT-IR (modelo FTIR 8400S marca SHIMADZU). Para las mediciones de la adsorción y la desorción mediante el espectrofotómetro de absorción atómica ANALYTIK JENA NOVA PRO-400. La adsorción de Cr (VI) sobre el *Pinus radiata* se llevaron a cabo mediante el procedimiento por lotes. La solución madre para la remoción del Cr (VI) se preparó disolviendo 2,83 g de dicromato de potasio en 1000 ml de agua bidestilada. Los experimentos de adsorción se realizaron en 50 mL de Cr (VI) a una concentración de 45 mg/L y a una dosis de 5 g/L del adsorbente. El pH de la solución se ajustó añadiendo gotas de HNO₃ al 0,1 N y NaOH al 0,1 N. Luego del proceso de contacto se filtraron con papel filtro Whatman N° 41. Todas las pruebas de adsorción fueron por triplicado, se realizaron experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de Cr (VI), tiempos de contacto, niveles de pH, temperaturas y dosis de adsorbente. Luego de finalizar el proceso de adsorción, se determinaron el porcentaje de remoción (%) y la capacidad de adsorción (mg/g) a través de las ecuaciones 1 y 2, así mismo se determinó la eficiencia de la desorción del adsorbente utilizando la fórmula propuesta por (Gollakota et al., 2022), ecuación 3.

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Ecuación 1

Donde, C₀ y C_f en (mg/L) es la concentración inicial y final de Cr (VI) respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, Co (mg/L) y Ce (mg/L) representa la concentración inicial y de equilibrio de Cr (VI) respectivamente, V es el volumen de la solución (L), y m es el peso de la biomasa seca (g).

$$\text{Desorption (\%)} = \frac{\text{desorption}}{\text{adsorption}} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

2.3. Punto de carga cero (pHpzc) del adsorbente

El pHpzc del adsorbente es una propiedad que determina el valor del pH en el cual la concentración superficial de los iones negativos y positivos son iguales, indicándonos que la carga en la superficie es igual a cero. Por el contrario, el punto isoeléctrico viene hacer el pH en el cual la potencial zeta de la superficie del adsorbente es igual a cero, relacionándolos con los grupos funcionales ácidos y básicos (Deshmukh, Kumar, et al., 2023; Solis et al., 2023). En esta investigación sólo se determinó el punto de carga cero por el procedimiento de Solis et al. (2023).

2.4. Estudio de la cinética de adsorción

La cinética de remoción demuestra el desarrollo del proceso con relación al tiempo, y se encuentran relacionados con los niveles del pH, fuerza iónica, temperatura, concentración de soluto, dosis, textura de los adsorbentes (Gollakota et al., 2022; Moussout et al., 2018). En los sistemas de adsorción por lotes se han evaluado varios modelos que describen la difusión de los solutos en la superficie del adsorbente como los modelos de difusión intraparticular, Elovich, Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden (Moussout et al., 2018). Sin embargo, las ecuaciones del Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden son los más utilizados para caracterizar la velocidad de adsorción en los sistemas líquido-sólido. Las expresiones matemáticas de estos modelos se obtuvieron integrando la siguiente ecuación general:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n (q_e - q_t)^n \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde, qe y qt son las cantidades de adsorbato adsorbidas por el adsorbente en el equilibrio y en cualquier tiempo t (min), respectivamente; mientras que, kn (1/min) es la constante de velocidad del modelo cinético pseudo-n-ésimo orden

2.4.1 Modelo del Pseudo primer orden

El modelo cinético del pseudo primer orden, cuando n=1, propuesto por Lagergren (1898), ecuación 5.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, qe y qt es la capacidad de adsorción en equilibrio y en cualquier momento t (min), respectivamente, y k1 (min⁻¹) es la constante de velocidad del modelo pseudo primer orden. Integrante la ecuación 5, en las condiciones de (t=0, qt=0 y t=t, qe=qt) se determina la ecuación lineal 6.

$$\text{Log}(q_t - q_e) = -\frac{K_1}{2.303} t + \text{Log} q_e \quad \text{Ecuación 6}$$

2.4.2 Modelo del Pseudo segundo orden

La ecuación del modelo cinético del pseudo segundo orden plateado por (Ho & Mckay, 1999), se muestra en la ecuación 7 para n = 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Integrando la ecuación 7, con las condiciones de t=0, qt=0, t=t y qe=qt) se tiene la ecuación lineal 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde, qe (mg/g) y qt (mg/g) representan la cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente en el equilibrio y en cualquier momento t (min) respectivamente, y k2 (g/mg min) es la constante de la ecuación de pseudo segundo orden.

2.4.3 Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich es la más adecuado para describir el mecanismo de la adsorción química (Tseng et al., 2022), y viene dada por la ecuación 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde, qt (mg.g⁻¹) es la cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente en un tiempo t (min), el parámetro α (mg.g⁻¹min⁻¹) que se define como la velocidad inicial del proceso de adsorción porque dq/dt se aproximará a α si qt tienda a cero en la ecuación 9. Por otro lado, el parámetro β (g.mg⁻¹) es la constante de desorción relacionada con el alcance de la superficie y la energía de la adsorción química.

Integrando la ecuación 9, con las condiciones de qt = qt para un t = t, qt = 0 y t = 0, se obtiene la ecuación 10, ecuación comúnmente conocida como la forma lineal del modelo de Elovich (Tseng et al., 2022).

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Lnt} + \frac{1}{\beta} \text{Ln}\alpha\beta \quad \text{Ecuación 10}$$

2.5. Difusión intraparticular

La ecuación de difusión intraparticular se fundamenta en la teoría de Weber y Morris, caracterizándolo el proceso de adsorción. Este modelo se fundamenta en la segunda ley de Fick, describiendo que la cantidad de moléculas adsorbidas de Cr (VI) (qt) es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo en contacto (t), como se muestra en la ecuación 11.

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + B \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde, B es una constante relacionado con el espesor de la capa límite del adsorbente (mg. g⁻¹) y ki es la constante de la velocidad de difusión intraparticular (mol/ (kg·min^{1/2})).

2.6. Isotherma de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa a temperatura constante, es un fenómeno de adhesión física en diferentes sustancias químicas en la superficie de los sólidos (Babapour et al., 2022; Gollakota et al., 2022). Asimismo, la relación entre el adsorbente y el adsorbato define la isoterma y mecanismo de la adsorción (Debnath & Das, 2023). En esta investigación, se utilizaron los datos experimentales para estudiar y determinar un modelo apropiado en función a los dos modelos más utilizados.

2.7. Isoterma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir determina que los adsorbatos de la solución formen un revestimiento monomolecular homogénea sobre la superficie del adsorbente sin las interacciones entre las moléculas adsorbidas (Debnath & Das, 2023; Mathai, Chatterjee, et al., 2022). Asimismo, la superficie del adsorbente presenta sitios activos específicos con la misma afinidad por el adsorbato con igual energía y entalpía (Debnath & Das, 2023). La expresión matemática del modelo de Langmuir en su forma no lineal se expresa como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde, q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente sobre la monocapa y K_L (L/mg) es la constante de energía del proceso de adsorción. Asimismo, se determinó la factibilidad del proceso de adsorción mediante el parámetro adimensional (RL) a través de la siguiente ecuación 13.

$$R_L = \frac{1}{K_L C_o + 1} \quad \text{Ecuación 13}$$

Los valores RL representa si la adsorción es desfavorable o favorable. Desfavorable cuando $R_L > 1$, lineal cuando $R_L = 1$, favorable cuando se encuentra comprendido entre $0 < R_L < 1$ e irreversible cuando $R_L = 0$.

2.8. Isoterma de Freundlich

La adsorción muestra una superficie heterogénea con cobertura en multicapas y con diferentes valores de energía (Bonilla et al., 2022; Debnath & Das, 2023; Mathai, Chatterjee, et al., 2022), asimismo, al inicio los sitios activos disponen de energía máxima y disminuyendo hasta llegar al equilibrio (Babapour et al., 2022; Gollakota et al., 2022). El modelo de isoterma de Freundlich se muestra en la ecuación 14.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde, q_e es la cantidad de Cr (VI) removido en (mg/g), K_F es la constante de Freundlich (L/mg), C_e es la concentración de equilibrio (mg/L) y n se encuentra relacionada con la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción.

2.9. Parámetros termodinámicos

La termodinámica de adsorción juega un papel importante en la caracterización del proceso de remoción clasificándolo como un fenómeno químico o físico (Nguyen et al., 2021). Definiéndolo, asimismo, si el proceso es espontáneo y las variaciones de la entalpía y entropía. Para determinar los parámetros termodinámicos como la entalpía (ΔH , kJ mol⁻¹), la energía libre de Gibbs (ΔG , kJ mol⁻¹) y la entropía (ΔS , J mol⁻¹ K⁻¹), se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$K_c = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde, ΔG° viene hacer la energía libre de Gibbs (kJ/mol), ΔH° es la variación de entalpía (kJ/mol), T es la temperatura (K), ΔS° es el cambio de entropía (kJ/mol K), R es la constante de los gases (8,314 J/mol K), m es la masa del adsorbente y V es el volumen de la solución de adsorbato. K_c constante de equilibrio adimensional propuesto por (Lima et al., 2019).

3. Resultados y discusiones

3.1. Estudio del pH

En el tratamiento de los efluentes industriales, el pH es uno de los factores más importantes que influyen en la adsorción, debido que el pH controla la capacidad de remoción en la superficie del Pinus radiata, al afectar la carga superficial del adsorbente y la forma iónica del Cr (VI) de la solución (Yi et al., 2022). La eficiencia de remoción (%), la concentración residual (C_e , mg/L) y la variación del pH (1 – 9) se muestra en la Fig. 1, se observa que la velocidad de remoción del Cr (VI) disminuye linealmente a medida que se incrementa el pH. A pH 2.0, la eficiencia de la remoción fue de 99.12 %, con una capacidad de adsorción 8.92 mg/g, mostrando que las hojas del Pinus radiata fue un buen adsorbente para la adsorción del Cr (VI).

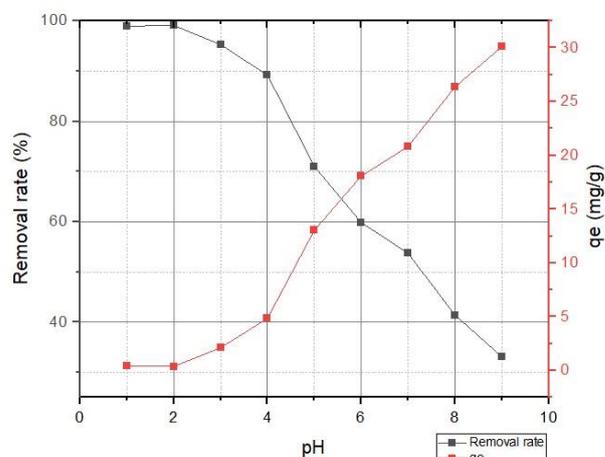


Figura 1 Efecto del pH y el porcentaje de remoción a una concentración inicial de 45 mg/L.

Este resultado muestra que la eficiencia en la remoción del Cr (VI) depende en gran medida del nivel del pH, efecto que coincide con la investigación (Mathai, Chatterjee, et al., 2022). Al

respecto, el Cr (VI) en condiciones ácidas se encuentran cargadas negativamente en sus formas aniónicas como el $Cr_2O_7^{2-}$ y el $HCrO_4^-$ y los grupos funcionales del adsorbente se encuentran altamente protonados por los grupos aminos, carboxilos e hidroxilos produciéndose la remoción a través de la atracción electrostática (Bonilla et al., 2022; Liang et al., 2023b; Mathai, Chatterjee, et al., 2022). Estos resultados se validaron aún más con la determinación del punto de carga cero (pHpzc) el cual fue de 4.76. A un pH < pHpzc, la superficie del Pinus radiata estuvo cargado positivamente, entonces los H⁺ de la solución no podría competir con $HCrO_4^-$, lográndose una mayor remoción. A pH > pHpzc, la superficie del adsorbente se cargó negativamente, provocando la repulsión electrostática entre el Cr (VI) y el adsorbente reduciéndose la capacidad de remoción (Xu et al., 2022). A pH por encima de 6, la disminución en la adsorción puede referirse a la carga negativa en la superficie del adsorbente debido a la formación de los aniones $Cr_2O_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} y la generación de los iones hidroxilos (OH⁻) obstaculizando el proceso de adsorción.

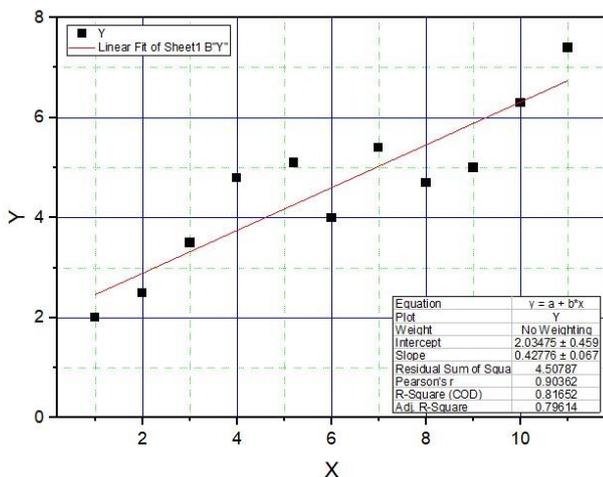


Figura 2 Determinación del punto de carga cero del adsorbente a partir del Pinus radiata

3.2. Estudio de la dosis del adsorbente

El efecto de dosis del adsorbente es otro factor importante debido a su viabilidad económica y eficiencia en la remoción del Cr (VI). Las pruebas experimentales se realizaron a una concentración inicial de 45 mg/L, pH 2, a temperatura ambiente y a una velocidad de agitación de 200 rpm. Los resultados se muestran en la Figura 3, el máximo porcentaje de eliminación de Cr (VI) se logró a una dosis de 5 g/L y con una capacidad de adsorción de 8.910 mg/g, este incremento generó mayores sitios de adsorción, aumentando la probabilidad de unión entre los cationes y los aniones en la superficie del adsorbente. Con relación a este resulta la dosis que se utilizó en todas las pruebas fue de 5.0 g/L. Asimismo, se observó que, al aumentar la dosis del adsorbente de 6 a 9 g, el porcentaje de eliminación tendió a alcanzar el equilibrio del 98.140 a 98.798 %. Este efecto se debió probablemente a una menor cantidad de Cr (VI) disponible en las condiciones de equilibrio, la aglomeración de las partículas y a los sitios activos ocultos por la reducción del área específica de adsorción (Bouaouina et al., 2022; Cao et al., 2022b; Liang et al., 2023b).

Por otro lado, la disminución de la capacidad de adsorción (qe) se debió a la adición de una cantidad mayor de dosis de lo establecido produciendo las interferencias electrostáticas debilitándose la cohesión entre las cargas eléctricas del Cr (VI) y el adsorbente (Shakya & Agarwal, 2019). Zou et al., (2023) menciona que el incremento de la relación sólido-líquido genera la escasez de los iones Cr (VI) reduciendo la fuerza impulsora para la transferencia de masa de los iones del Cr (VI) desde la fase acuosa a la sólida.

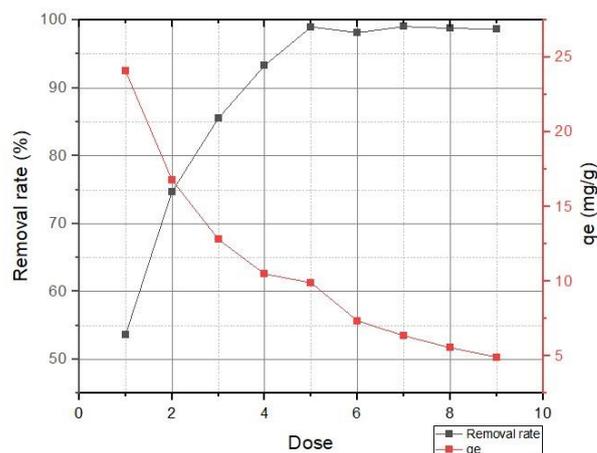


Figura 3 Efecto de la dosis del adsorbente y la capacidad de adsorción a una concentración inicial de 45 mg/L.

3.3. Estudio de la concentración inicial

En la Figura 4, se muestra la tasa de eliminación de Cr (VI) y la capacidad de adsorción (qe) a diferentes concentraciones iniciales. Cuando la concentración inicial del Cr (VI) se incrementa de 25 mg/L a 35 mg/L la eficiencia de remoción fue del 98.864 % y 98.949 % respectivamente. Además, se observa que la eficiencia de remoción disminuyó lentamente, fenómeno que probablemente se debió a que los sitios activos ocupados en la superficie del adsorbente se saturan con el incremento de la concentración de Cr (VI) reduciendo así la eliminación de los iones de cromo (Mathai, Chatterjee, et al., 2022; Tattibayeva et al., 2022).

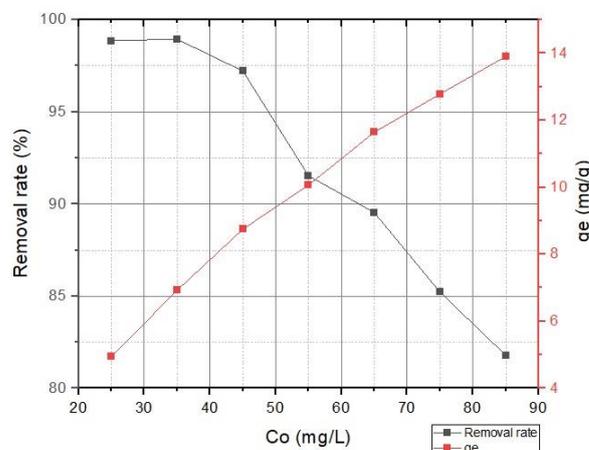


Figura 4 Efecto de la concentración inicial y la capacidad de adsorción en la adsorción del Cr (VI).

La sorción de los iones del Cr (VI) es inversamente proporcional a la concentración inicial. Por otro lado, a una

concentración mayor se incrementa la capacidad de adsorción (q_e), este fenómeno podría atribuirse a que la concentración inicial proporciona una fuerza impulsora que supere la resistencia de transferencia de masa entre el ion metálico en la fase acuosa y sólida (Zou et al., 2023)

3.4. Estudio del efecto de la temperatura

La temperatura de adsorción es otro factor importante en el proceso de eliminación del Cr (VI). Se evaluó el efecto de la variación de temperatura en (283, 293, 303 313 y 323 K), durante 45 minutos, a concentración inicial de 45 mg/L y 5 g/L de dosis. Los resultados se muestran en la Figura 5. La eficiencia en la remoción de Cr (VI) se incrementó del 90.47 % al 98.81 % al aumentar la temperatura de 283 a 303 K, alcanzó el equilibrio con concentración residual de 0.637 mg/L de Cr (VI) a temperatura por encima de 303 K, estos resultados fueron similares a lo reportado por (Bonilla et al., 2022; Mathai, Chatterjee, et al., 2022; Zeng et al., 2021), este fenómeno podría interpretarse por la coexistencia de la adsorción física y química. El proceso de adsorción química es una reacción endotérmica, y el incremento de la temperatura podría acelerar la difusión de la transferencia de los iones Cr (VI) y promover la formación de enlaces químicos favoreciendo la adsorción. Sin embargo, una temperatura alta debilitará la adsorción física, que generalmente es una reacción exotérmica. La temperatura por encima de 303 K y los iones residuales podríamos afirmar que la fuerza impulsora requerida por los iones Cr (VI) para vencer la resistencia del agua y la transferencia de masa disminuye al incrementarse la temperatura óptima de adsorción (Zou et al., 2023).

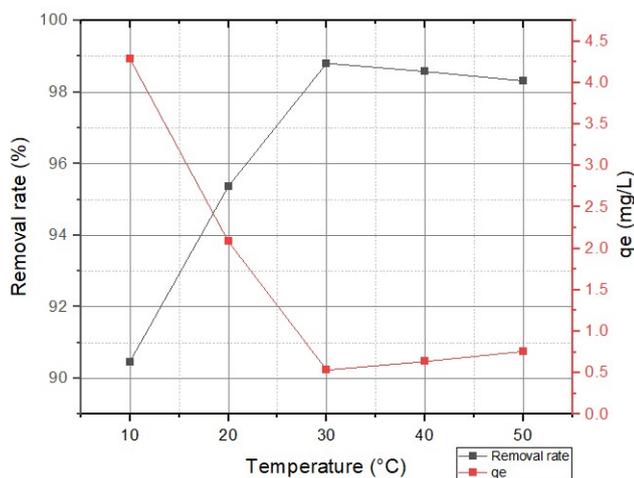


Figura 5 Efecto de la temperatura y la capacidad de adsorción en la adsorción del Cr (VI)

3.5. Isotherma de adsorción

Las isothermas de equilibrio son ecuaciones que relacionan la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la fase líquida (solución metálica) en un sistema a temperatura constante. Para esta investigación se modelaron las ecuaciones más comunes de Langmuir y Freundlich. La figura 6 muestran los modelos no lineales respectivos.

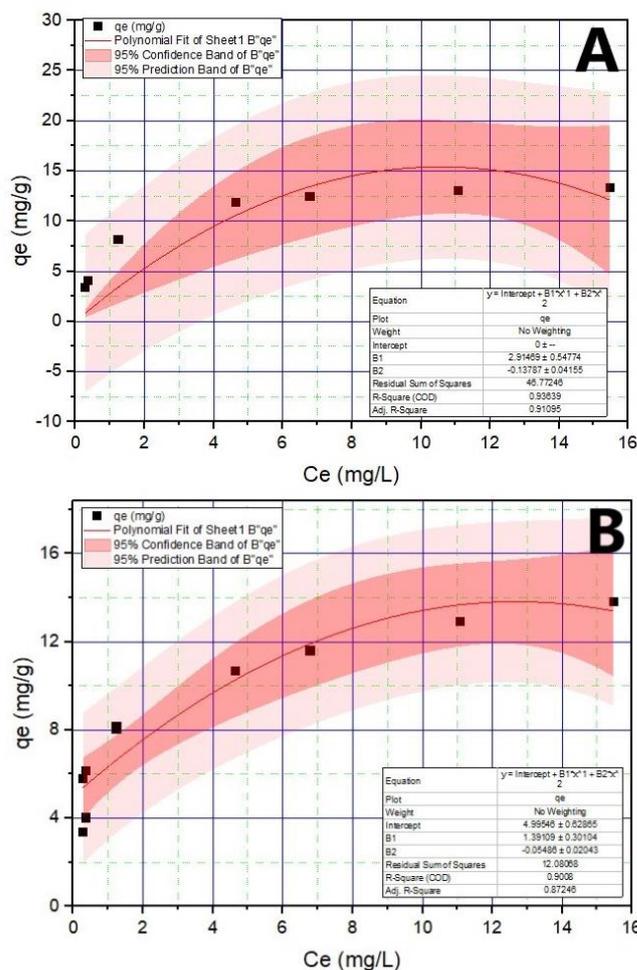


Figura 6 A. Modelamiento de la isoterma de Langmuir en la adsorción del Cr (VI). B. Modelamiento de la isoterma de Freundlich en la adsorción del Cr (VI).

La Tabla 1, muestra el resumen de los parámetros y coeficientes determinados para los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros estadísticos como la bondad de ajuste que incluyen el coeficiente de correlación R2 y X2 determinaron la elección del modelo que mejor caracterizó el proceso de remoción (Mobarak et al., 2023). Los resultados determinan que la isoterma de Freundlich con un R2 más alto y el valor X2 más bajo describió mejor los datos experimentales. Por lo tanto, la adsorción de Cr (VI) sobre el adsorbente del Pinus radiata fue de naturaleza heterogénea con valores de energía diferentes en los sitios activos de adsorción y la distribución de los iones de Cr (VI) sobre la superficie del adsorbente no uniforme.

Asimismo, se determinó la intensidad del interacción adsorbente-adsorbato mediante el factor de heterogeneidad superficial $1/n$. Cuando el valor $1/n$ se encuentra entre $0 < 1/n < 1$, se determina que el proceso es favorable. Además, si su valor es cercano a 0, la superficie del adsorbente puede ser de naturaleza más heterogénea (Debnath & Das, 2023). Si el valor es $n < 1$, el proceso es químico y si $n > 1$ la adsorción física. Los resultados muestran que el valor de la pendiente ($1/n$) fue 0.219, encontrándose en el rango de $0 < 1/n < 1$, en consecuencia, la remoción fue favorable, y el valor de $n = 4.57$, definió que la adsorción fue física y el valor de la constante KF fue 7.614, valor

que demuestra un mayor nivel de energía para la asociación y afinidad entre los iones del Cr (VI) y el adsorbente. El modelo de Langmuir muestra un coeficiente de correlación $R^2=0.9809$ y un $X^2 = 1.355$, caracterizando que el adsorbato formo una superficie homogénea con los sitios activos del adsorbente y sin interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Por otro lado, se calcularon las constantes de Langmuir (KL) y el factor de equilibrio o separación del proceso (RL), en 1.091 L/mg y 0.0199 respectivamente, demostrándose que el proceso de adsorción fue favorable.

Tabla 1 Resumen de los parámetros determinados para isoterma de equilibrio

Modelo	Parámetros calculados
LANGMUIR	$q_{m\acute{a}x}=14.12$ mg/g
	KL = 1.091 L/mg
	RL = 0.0199
	$R^2 = 0.9809$
FREUNDLICH	$X^2 = 1.355$
	$n = 4.57$
	KF = 7.614 mg/g
	$R^2 = 0.9891$
	$X^2 = 1.208$

3.6. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción brinda información de la transferencia de masa, de las reacciones químicas y del tiempo en llegar al equilibrio. Estos parámetros son importantes para determinar la eficiencia y el mecanismo de adsorción, características mínimas que se debe tener presente para el diseño de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2023). La velocidad de remoción sobre el Pinus radiata se determinó mediante el modelamiento lineal utilizadas en el 98% de las publicaciones mundiales (Debord et al., 2022; Revellame et al., 2020), entre ellos tenemos: el modelo del Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular. En la Figura 7, se muestra el tiempo de contacto (min) con relación a la eficiencia de remoción (%) y la concentración de equilibrio para un tiempo.

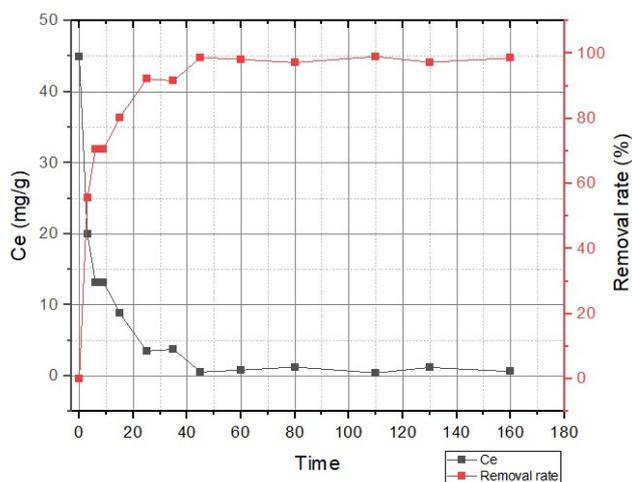


Figura 7 Determinación del tiempo de equilibrio con relación a la concentración de equilibrio y eficiencia en la adsorción del Cr (VI)

Los resultados de la Tabla 2, muestra el resumen de los parámetros calculados de los modelos cinéticos: observándose que el modelo del Pseudo segundo orden se ajustó mejor a los datos experimentales con un coeficiente de correlación ($R^2 = 0.9995$) y RMSE (0.478) en comparación con las ecuaciones del Pseudo primero orden, Elovich y difusión intraparticular con ($R^2 = 0.8737$ y $RMSE = 2.108$), ($R^2 = 0.8898$ y $RMSE = 5.114$) y ($R^2 = 0.6976$ y $RMSE = 43.39$) respectivamente. Estos resultados concuerdan con las investigaciones que utilizaron adsorbentes a partir de las hojas de Eucalyptus (Zeng et al., 2021) y Aegle marmelos (Mathai, Chatterjee, et al., 2022). El modelo que determinó la velocidad de adsorción fue el Pseudo segundo orden caracterizándolo como un proceso de adsorción química (Mathai, Chatterjee, et al., 2022), proceso de intercambio de los electrones del Cr (VI) con el adsorbente. En este sentido el adsorbato es transportado desde la solución a la fase sólida a través de la difusión y el transporte intraparticular en constante agitación (Hamane et al., 2015). Por otro lado, para el modelo de Elovich se definió un R^2 relativamente superior a los demás modelos confirmando así la naturaleza química del proceso de adsorción.

Tabla 2 Resumen de los parámetros determinados para la cinética de

Modelos cinéticos	Parámetros	Valores
Pseudo Primer Orden	K1 (1/min)	0.0712
	q_e (mg/g)	5.2024
	R^2	0.8737
	RMSE	2.108
Pseudo Segundo Orden	K2 (g/mg min)	0.0512
	q_e (mg/g)	8.993
	R^2	0.9995
	RMSE	0.478
Elovich	β	1.09
	α	55.98
	R^2	0.8898
	RMSE	5.114
Intraparticulas	Kd	2.31
	C	5.8623
	R^2	0.6976
	RMSE	43.39

3.7. Estudio de los parámetros termodinámicos

La variación de temperatura puede acelerar la difusión de transferencia de los iones Cr (VI) y promover la formación de los enlaces químicos en la adsorción. Para este estudio se determinaron la variación de la entalpía (ΔH), la energía libre de Gibbs (ΔG) y la entropía (ΔS), mediante de las ecuaciones 15, 16 y 17. Parámetros que se muestran en la Tabla 3.

Temperatura K	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
	283 293 303 313 323	-6.18 -7.73 -9.28 -10.83 -12.38	37.685

La variación de temperatura de 283 a 323 K determinó la disminución de la energía libre de Gibbs (ΔG) de -6.18 a -12.38 kJ/mol, valores negativos que mostraron la viabilidad y espontaneidad del proceso. El parámetro de 37.685 kJ/mol para la

ΔH muestra el carácter endotérmico, y el valor de 0.155 J/mol. K para la ΔS señala la afinidad del adsorbente por el adsorbato y del incremento de la aleatoriedad en la interfaz sólido-solución durante la adsorción de Cr (VI).

3.8. Estudio de la desorción

El sistema lineal del proceso de adsorción consiste en el acopio del material biológico, producción del adsorbente, remoción del metal y la eliminación en forma de residuo. Ante este enfoque conservador y tradicional surge la necesidad del cambio de paradigma hacia una bioeconomía circular y sostenible (Aguilar & Twardowski, 2022). Para el proceso de desorción se utilizó un matraz con 50 ml de HCl al 0,2 M, seguidamente se le adicionó 0,3 g del adsorbente saturado con iones Cr (VI) por 100 minutos a 80 °C (Yusuff et al., 2022). Seguidamente, se realizaron cuatro pruebas experimentos de adsorción-desorción, la eficiencia de desorción se calculó mediante la ecuación 3. Los resultados del proceso de adsorción – desorción se muestra en la Figura 8. El adsorbente mostró una disminución en la eficiencia de remoción con relación a los cuatro ciclos de sucesivos del 97.6 al 85.1% respectivamente. Estos resultados muestran que el adsorbente del Pinus radiata fue un biomaterial eficaz que podía ser usado y reutilizarse al menos cuatro veces con buenos resultados.

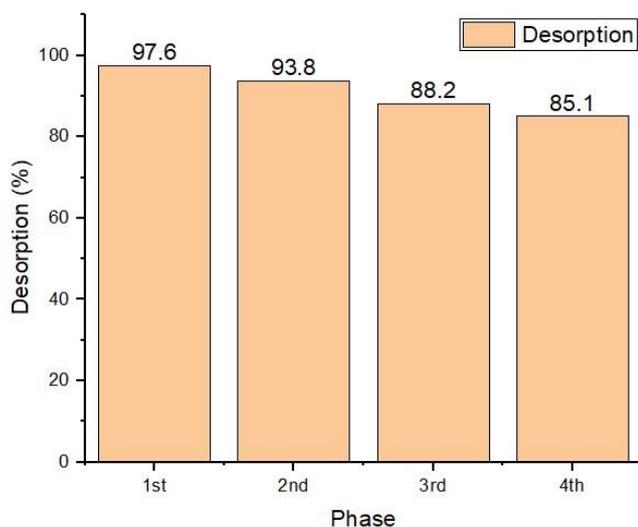


Figura 8 Eficiencia de adsorción-desorción del Cr (VI) para los cuatro ciclos de reutilización del adsorbente

3.9. Comparación de las capacidades de adsorción y del tiempo de contacto de los diferentes adsorbentes

Se compararon las capacidades de adsorción y el tiempo de contacto del Pinus radiata con otros adsorbentes en la eliminación de los iones Cr (VI), como se muestran en la Tabla 4. El adsorbente en estudio muestra una capacidad de adsorción superior y un tiempo de contacto menor con relación a los otros adsorbentes, parámetros muy importantes para tener en cuenta durante el diseño de las plantas de tratamiento de las aguas residuales. Resultados que demuestran que el Pinus radiata viene hacer un excelente adsorbente, producido mediante un proceso sencillo, viable y de bajo costo.

Tabla 3 Comparación de las capacidades de adsorción y del tiempo de contacto con diferentes adsorbentes para la eliminación de Cr (VI), todos con cinética pseudo segundo

Adsorbente	q _{máx} (mg/g)	p H	Isoterma	Tiempo de contacto (min)	Autor
Cáscara de arroz	13.1	2	Freundlich (E)	150	(Sugashini & Mohamed, 2015)
Paja de arroz	12.17	2	Freundlich (e)	180	(Singha & Kumar, 2011)
Azolla filiculoidus	10.638	2	Langmuir (E)	100	(Babu et al., 2014)
Musa cavendishii	10.4	2	Langmuir and Dubivin-Radeskevich (E)	60	(Parlayici & Pehlivan, 2019)
Cáscara de ajo	9.22	2	Langmuir and Dubivin-Radeskevich (E)	240	(Nag et al., 2017)
Rosa canina	6.8	2	Langmuir and Dubivin-Radeskevich (E)	60	(Nag et al., 2017)
Aegle marmelos	8.12	2	Langmuir (e)	40	(Mathai, Chatterjee, et al., 2022)
Helianthus annuus	7.9	2	Langmuir (e)	120	(Jain et al., 2013)
Eupatorium adenophorum (Spreng)	7.76	2	Langmuir (e)	7200	(Wang et al., 2023)
Cassia fistula	4.5	4	Langmuir (e)	360	(Ahmad et al., 2017)
Arachis hypogea	4.3	4	Langmuir (e)	360	(Ahmad et al., 2017)
Potamogeton crispus	5.99 - 2.51	2	Freundlich	200	(Xu et al., 2022)
Pinus radiata	14.12	2	Freundlich (e)	45	Este estudio

Tipo de termodinámica: (E) exotérmico, (e) endotérmico

4. Conclusiones

Se estudió la capacidad de remoción del Cr (VI) sobre el Pinus radiata. Se determinó que el adsorbente activado con NaOH tuvo una eficiencia del 99.12 % para la eliminación de Cr (VI), con una dosis de 5 g/L, a un pH 2 y por un tiempo de contacto de 45 minutos. La isoterma y cinética de adsorción que mejor se ajustaron fueron el modelo de Freundlich y del Pseudo segundo Orden respectivamente, caracterizándolo como una reacción química y en multicapas. El adsorbente podría ser reutilizado al menos cuatro veces demostrando resultados satisfactorios. Los parámetros termodinámicos evidenciaron que el proceso fue de naturaleza endotérmica, espontánea y viable. El adsorbente

producido a partir de los residuos disponibles de la actividad forestal fue muy eficiente, novedoso, y económico para la eliminación de los iones de Cr (VI) de una solución contaminada.

Agradecimientos: Los autores pueden reconocer a las personas o instituciones que han contribuido de alguna manera con la investigación.

Contribución de los autores: Autor 1 realizó los experimentos. Autor 2 las encuestas. Autor 1, 2 y 3 analizaron los datos... Así sucesivamente. Todos los autores revisaron el manuscrito.

Conflictos de interés: Los autores declaran no tener conflictos de interés.

Referencias bibliográficas

Aguilar, A., & Twardowski, T. (2022). Bioeconomy in a changing world. *EFB Bioeconomy Journal*, 2(0), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.bioeco.2022.100041>

Ahmad, A., Ghazi, Z. A., Saeed, M., Ilyas, M., Ahmad, R., Muqsit Khattak, A., & Iqbal, A. (2017). comparative study of the removal of Cr(VI) from synthetic solution using natural biosorbents. *New Journal of Chemistry*, 41(19), 10799–10807. <https://doi.org/10.1039/c7nj02026k>

Alharbi, T., Al-Kahtany, K., Nour, H. E., Giacobbe, S., & El-Sorogy, A. S. (2022). Contamination and health risk assessment of arsenic and chromium in coastal sediments of Al-Khobar area, Arabian Gulf, Saudi Arabia. *Marine Pollution Bulletin*, 185, 114255. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114255>

Babapour, M., Hadi, M., Alimohammadi, M., Moghadam, M., Salari, M., Rasuli, L., Mubarak, M., & Ahmad, N. (2022). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using mesoporous metal-organic framework-5 functionalized with the amino acids: Characterization, optimization, linear and nonlinear kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 345, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117835>

Babu, J., Sumalatha, B., Vidya Prabhakar, K., & Vekateswarutu, t. (2014). Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions using *Azolla filiculoides*. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8(0), 3107–3116. <https://www.researchgate.net/publication/268152347>

Basu, M., Guha, A., & Ray, L. (2017). Adsorption of Lead on Cucumber Peel. *Journal of Cleaner Production*, 151, 603–615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.028>

Bento, A., Escórcio, R., Tomé, A., Robertson, M., Gaugler, E., Malthus, S., Raymond, L., Hill, S., & Silva, C. (2022). *Pinus radiata* bark sequentially processed using scCO₂ and an ionic liquid catalyst yields plentiful resin acids and alkanolic acids enriched suberin. *Industrial Crops and Products*, 185, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115172>

Bonilla, H., Rodríguez, M., Grijalva, P., Pomachagua, J., Tejada, C., Kumar, M., & Gowrisankar, G. (2022). Effective removal

of Cr (VI) ions using low-cost biomass leaves (*Sambucus nigra* L.) in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24064-8>

Bouaouina, K., Barras, A., Bezzi, N., Amin, M., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2022). Adsorption-reduction of Cr(VI) onto unmodified and phytic acid-modified carob waste: Kinetic and isotherm modeling. *Chemosphere*, 297, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134188>

Cao, F., Sun, Y., Zhang, L., & Sun, J. (2022a). High efficient adsorption accompanied by in-situ reduction of Cr(VI) removal by rice straw fiber ball coated with polypyrrole. *Applied Surface Science*, 575, 151583. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151583>

Cao, F., Sun, Y., Zhang, L., & Sun, J. (2022b). High efficient adsorption accompanied by in-situ reduction of Cr(VI) removal by rice straw fiber ball coated with polypyrrole. *Applied Surface Science*, 575, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151583>

Chen, Z., Tian, X., Li, J., Qiao, Y., & Li, Z. (2023). Physicochemical properties and combustion characteristics of coal gasification fine ash modified by NaOH-HCl hydrothermal treatment. *Fuel*, 333, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126592>

Cristine, K., Halmenschlager, G., Schwambach, J., de Costa, F., Mezzomo, E., & Fett, A. (2017). Dual allelopathic effects of subtropical slash pine (*Pinus elliottii* Engelm.) needles: Leads for using a large biomass reservoir. *Industrial Crops and Products*, 108, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.019>

Debnath, S., & Das, R. (2023). Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. *Ceramics International*, 49, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.218>

Debord, J., Harel, M., Bollinger, J. C., & Chu, K. H. (2022). The Elovich isotherm equation: Back to the roots and new developments. *Chemical Engineering Science*, 262(0), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118012>

Deshmukh, P., Kumar, S., & Kumar, M. (2023). Plant mediated magnetic nano composite as promising scavenger's radionuclides for the efficient remediation in aqueous medium. *Chemosphere*, 312, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137246>

Deshmukh, P., Sar, S. K., & Jindal, M. K. (2023). Plant mediated magnetic nano composite as promising scavenger's radionuclides for the efficient remediation in aqueous medium. *Chemosphere*, 312, 137246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137246>

Gollakota, A., Subbaiah, V., Shu, C., & Wen, J. (2022). Adsorption of Cr (VI), and Pb (II) from aqueous solution by 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide functionalized

biomass Hazel Sterculia (*Sterculia Foetida* L.). *Journal of Molecular Liquids*, 350. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118534>

Hamane, D., Arous, O., Kaouah, F., Trari, M., Kerdjoudj, H., & Bendjama, Z. (2015). Adsorption/photo-electrodialysis combination system for Pb²⁺ removal using bentonite/membrane/semiconductor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(0), 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.003>

Ho, Y., & Mckay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(0), 451–465.

Honorato, J., Apolinar, F., & Colotl, G. (2016). Composición lignocelulósica de *Pinus ayacahuite* Ehrenb. ex Schltdl., *P. leiophylla* Schlecht. & Cham. y *P. herrerae* Martínez. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 7, 47–56. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=63446831005>

Jain, M., Garg, V., & Kadirvelu, K. (2013). Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes. *Bioremediation Journal*, 17(0), 30–39. <https://doi.org/10.1080/10889868.2012.731450>

Jawed, A., Golder, A., & Pandey, L. (2023). Synthesis of iron oxide nanoparticles mediated by *Camellia sinensis* var. *Assamica* for Cr(VI) adsorption and detoxification. *Bioresource Technology*, 376, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128816>

Khalid, R., Aslam, Z., Abbas, A., Ahmad, W., Ramzan, N., & Shawabkeh, R. (2018). Adsorptive potential of *Acacia nilotica* based adsorbent for chromium(VI) from an aqueous phase. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.017>

Kuang, Q., Liu, K., Wang, Q., & Chang, Q. (2023). Three-dimensional hierarchical pore biochar prepared from soybean protein and its excellent Cr(VI) adsorption. *Separation and Purification Technology*, 304, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122295>

Liang, S., Cai, W., Dang, C., Peng, X., Luo, Z., & Wei, X. (2023a). Synthesis of sodium alginate/phosphorus tetramethylmethyl sulfate biocomposite beads with exceptional adsorption rate for Cr(VI) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109317. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109317>

Liang, S., Cai, W., Dang, C., Peng, X., Luo, Z., & Wei, X. (2023b). Synthesis of sodium alginate/phosphorus tetramethylmethyl sulfate biocomposite beads with exceptional adsorption rate for Cr(VI) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109317>

Lima, E., Hosseini, A., Moreno, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of

thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>

Mancilla, H. B., Cerrón, M. R., Aroni, P. G., Paucar, J. E. P., Tovar, C. T., Jindal, M. K., & Gowrisankar, G. (2022). Effective removal of Cr (VI) ions using low-cost biomass leaves (*Sambucus nigra* L.) in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24064-8>

Maryam, S., Soleimani, M., Jokar, M., Richards, T., Pettersson, A., & Mirghaffari, N. (2021). Pretreatment of lignocellulosic waste as a precursor for synthesis of high porous activated carbon and its application for Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.078>

Mathai, R., Chatterjee, J., Kumar, S., & Kumar, M. (2022). Adsorption of Chromium (VI) from aqueous phase using *Aegle marmelos* leaves: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*, 39, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100871>

Mathai, R. V, Mitra, J. C., Sar, S. K., & Jindal, M. K. (2022). Adsorption of Chromium (VI) from aqueous phase using *Aegle marmelos* leaves: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*, 39, 100871. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100871>

Mobarak, M., Qaysi, S., Saad, M., Salama, Y., Mohamed, A., Abd, M., Abdel, H. A., & Seliem, M. (2023). Insights into the adsorption performance and mechanism of Cr(VI) onto porous nanocomposite prepared from gossans and modified coal interface: Steric, energetic, and thermodynamic parameters interpretations. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.02.016>

Mohammed, Y. A. Y. A., Abdel-Mohsen, A. M., Zhang, Q.-J., Younas, M., Zhong, L.-B., Yang, J.-C. E., & Zheng, Y.-M. (2023). Facile synthesis of ZIF-8 incorporated electrospun PAN/PEI nanofibrous composite membrane for efficient Cr(VI) adsorption from water. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141972. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141972>

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(0), 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>

Nag, S., Mondal, A., Bar, N., & Kumar, S. (2017). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(0), 18817–18835. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9325-6>

Naihi, H., Bains, R., & Yakub, I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm of cadmium onto NaOH-treated oil palm empty fruit bunch. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 45, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102489>

- Nguyen, H., Lima, E., Juang, R., Bollinger, J., & Chao, H. (2021). Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
- OMS. (2011). Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda. Organización Mundial de la Salud, 4, 608. <https://bit.ly.co/7FYT>
- Parlayici, Ş., & Pehlivan, E. (2019). Comparative study of Cr(VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10(0), 1–8. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0175-3>
- Pholosi, A., Naidoo, E. B., & Ofomaja, A. E. (2020). Batch and continuous flow studies of Cr(VI) adsorption from synthetic and real wastewater by magnetic pine cone composite. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 806–818. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.004>
- Revellame, E., Lord, D., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1(0), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Shakya, A., & Agarwal, T. (2019). Removal of Cr(VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>
- Singh, S., Naik, T. S. S. K., Thamaraiselvan, C., Behera, S. K., N, Pavithra., Nath, B., Dwivedi, P., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2023). Applicability of new sustainable and efficient green metal-based nanoparticles for removal of Cr(VI): Adsorption anti-microbial, and DFT studies. *Environmental Pollution*, 320, 121105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121105>
- Singh, S., Naik, T., Thamaraiselvan, C., Behera, S., Pavithra, N., Nath, B., Dwivedi, P., Singh, J., & Ramamurthy, P. (2023). Applicability of new sustainable and efficient green metal-based nanoparticles for removal of Cr(VI): Adsorption anti-microbial, and DFT studies. *Environmental Pollution*, 320, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121105>
- Singha, B., & Kumar, S. (2011). Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(0), 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.01.004>
- Solis, A., Roy, R., Golsztajn, A., Tavares, J. R., & Josée, M. (2023). Selective adsorption of Cr(III) over Cr(VI) by starch-graft-itaconic acid hydrogels. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100255>
- Song, J., Chen, Y., & Luan, F. (2023). Air pollution, water pollution, and robots: Is technology the panacea. *Journal of Environmental Management*, 330, 117170. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117170>
- Sugashini, S., & Mohamed, K. (2015). Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr(VI) removal. *New Carbon Materials*, 30(0), 252–261. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60190-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60190-1)
- Tattibayeva, Z., Tazhibayeva, S., Kujawski, W., Zayadan, B., & Musabekov, K. (2022). Peculiarities of adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells. *Heliyon*, 8, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10468>
- Tseng, R., Tran, H., & Juang, R. (2022). Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid-phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 136, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104403>
- Wang, H., Wang, W., Zhou, S., & Gao, X. (2023). Adsorption mechanism of Cr(VI) on woody-activated carbons. *Heliyon*, 9, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13267>
- Xu, D., Sun, T., Jia, H., Sun, Y., & Zhu, X. (2022). The performance and mechanism of Cr(VI) adsorption by biochar derived from *Potamogeton crispus* at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105662>
- Yi, Y., Wang, X., Zhang, Y., Ma, J., & Ning, P. (2022). Adsorption properties and mechanism of Cr(VI) by Fe₂(SO₄)₃ modified biochar derived from *Egeria najas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 645, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128938>
- Yusuff, A., Lala, M., Thompson, K., & Babatunde, E. (2022). ZnCl₂-modified eucalyptus bark biochar as adsorbent: preparation, characterization and its application in adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.002>
- Zeng, H., Zeng, H., Zhang, H., Shahab, A., Zhang, K., Lu, Y., Nabi, I., Naseem, F., & Ullah, H. (2021). Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar. *Journal of Cleaner Production*, 286, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124964>
- Zou, C., Xu, Z., Nie, F., Guan, K., & Li, J. (2023). Application of hydroxyapatite-modified carbonized rice husk for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 371, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121137>