



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**EVALUACIÓN DE LA ESTERIFICACIÓN SOBRE  
CASCARILLA DE ARROZ COMO ESTRATEGIA PARA  
INCREMENTAR LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DEL  
COLORANTE ROJO BÁSICO 46.**

**ARNULFO LEONARDO ALEMÁN ROMERO**

Universidad Nacional de Colombia Sede-Medellín

Facultad de Ciencias-Escuela de Química

Medellín, Colombia.

2012

# **EVALUACIÓN DE LA ESTERIFICACIÓN SOBRE CASCARILLA DE ARROZ COMO ESTRATEGIA PARA INCREMENTAR LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO BÁSICO 46.**

**ARNULFO LEONARDO ALEMÁN ROMERO**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar por el título  
de:

**Magister en Ciencias-Química**

Directora:

Ph.D. ANGELINA HORMAZA A.

Codirector:

Ph.D. LUIS H. BLANCO.

Línea de Investigación:

Utilización de residuos agroindustriales como potenciales adsorbentes

Grupo de Investigación:

Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos (SIRYTCOR)

Universidad Nacional de Colombia Sede-Medellín

Facultad de Ciencias-Escuela de Química

Medellín, Colombia.

2012

**Dedicado**

**A Dios**

*Por ser fuente de toda inspiración, por demostrarme tantas veces su existencia y darme la fuerza en cada tropiezo.*

**A Lina y Camila**

*Por siempre estar conmigo, llenas de inmenso amor, paciencia y comprensión.*

**A Mis padres Maritza y Adolfo,**

*Por su entrega y humildad a lo largo de los años, alimentando mi alma*

# Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al grupo de investigación SIRYTCOR, en especial a la Doctora, Angelina Hormaza por su sabia dirección, por su apoyo y dedicación continua, por haber creído en mí. Asimismo al profesor Luis H. Blanco, por su orientación para llevar a feliz término este proyecto.

De igual forma quiero reconocer a los profesores de la Escuela de Química por su valiosa colaboración, en especial a Cristina Valencia, Jairo Quijano, Diego Durango, Jorge Correa y Carlos Paucar, entre otros.

Agradezco a mis compañeros del grupo SIRYTCOR por apoyarme durante mi parte experimental, en particular a Merly, Oscar, Julio, Mary, Ana Z, Ana C, Anderson, Danilo y Juan Carlos.

A mis compañeros de maestría y amigos, Luis, Katherine, Carlos G, Carlos C, Efraín, Made, Rodrigo, Ricardo, Héctor y a todos mis amigos de la costa. A los auxiliares de la Escuela de Química de la Universidad Nacional Sede Medellín, en especial a Jaime, Fernando y Claudia.

A mis hermanos y sobrinos, Arnold, Audrey, Ader, Cesar, Arvey, Arnovis, Ariel, Aldair, Adolfo, Ángel, Andrés, Edeing y a sus familias por su cariño. Gracias por los gratos momentos que me han permitido compartir.

A COLCIENCIAS por su respaldo económico a través del proyecto Código 1118-489-25228 que posibilitó el desarrollo y culminación exitosa de mi trabajo de grado.

## Resumen.

Con el propósito de contribuir a la grave problemática de contaminación de efluentes coloreados, en la presente investigación se evaluó la capacidad adsorbente de un material de bajo costo (cascarilla de arroz) y algunas de sus modificaciones estructurales para la remoción del colorante Rojo Básico 46 (RB46) con el fin de proyectar su posible aplicación como material adsorbente en el diseño de una estrategia eficiente, económica, ambientalmente favorable y de gran interés industrial para el tratamiento de este tipo de contaminantes.

En particular, se incrementó la capacidad adsorbente de este residuo a través de la esterificación de los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente, lo cual permitió aumentar el número de sitios activos y por tanto alcanzar una mayor retención del colorante RB46. Para ello, se implementó una reacción de conocida utilización, como es la esterificación con los ácidos tartárico, málico y succínico, generando los materiales cascarilla-ácido tartárico (CAT), cascarilla-ácido málico (CAM) y cascarilla-ácido succínico (CAS) respectivamente. La comprobación de los cambios estructurales y morfológicos sobre la superficie del adsorbente se confirmó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEC), análisis bromatológico y la determinación del porcentaje de acetilación.

Para alcanzar la máxima eficiencia en la remoción del contaminante RB46 en un sistema en discontinuo y poder comparar el desempeño con los materiales modificados, se estableció las mejores condiciones del proceso de adsorción con la cascarilla natural mediante la generación de una superficie de respuesta con los factores tiempo de contacto, dosificación del adsorbente y concentración inicial del colorante. Estudios previos permitieron fijar las variables tamaño de partícula, pH, agitación y temperatura. La cuantificación del colorante en solución se llevó a cabo mediante curvas de calibración construidas en el ultravioleta visible (UV-Vis) y permitió establecer que los materiales modificados poseen mayor capacidad de remoción frente al material natural.

El ajuste a los modelos no lineales de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, SIPS y Temkin, señala que el proceso para los materiales modificados es de considerable complejidad debido al mejor ajuste a los modelos combinados, sin embargo el adsorbente CAM muestra mayor preferencia que CAT hacia la monocapa. En el estudio cinético, el comportamiento para los dos adsorbentes modificados se explica en su orden por el modelo de pseudo-segundo orden, Elovich y pseudo-primer orden.

La evaluación termodinámica a través de la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía, revela que el proceso es espontáneo y de naturaleza física, información valiosa que permitirá visualizar el escalamiento de este proceso.

La disponibilidad de los nuevos adsorbentes CA, CAT y CAM abre un amplio espectro de aplicación relacionado con la posibilidad de su implementación para el diseño de estrategias de gran impacto ambiental, tecnológico y social encaminadas al tratamiento de efluentes contaminados con colorantes.

Palabras clave: **Adsorción, cascarilla de arroz, caracterización estructural, esterificación, Rojo Básico 46.**

## Abstract

In order to contribute to the serious problematic of pollution in coloured effluents, the present investigation show the evaluation of the adsorption capacity of a low-cost material (rice husk), and some of its structural modifications to the removal of the colorant Basic Red46 (RB46). The purpose of this study is to project rice husk as an absorbent material in the design of an efficient, economic, eco-friendly, and industrially interesting strategy for the treatment of this type of pollutants.

Particularly, the adsorption capacity of this residue through the esterification of the functional groups present in the adsorption surface, allowed the increment of the number of active sites, and therefore helped reach a better retention of colorant RB46. For this purpose, it was necessary to implement the use of a well- recognized reaction, such as the esterification with the tartaric, malic, and succinic acids, generating materials called rice husk-tartaric acid (CAT), rice husk-malic acid (CAM) and rice husk-succinic acid (CAS) respectively. The verification of the structural and morphologic changes over the absorbent's surface was accomplished by an infrared spectroscopy (DRIFT), scanning electron microscopy (SEM), bromatological analysis and determining the percentage of acetylation.

To achieve the maximum efficiency in the remotion of contaminant RB46 in a discontinuous system, and in order to be able to compare the performance with the modified materials, it was necessary to establish the best conditions to the absorption process with the natural husk by the generating a response surface using factors such as contact, dosage of the absorbent, and initial concentration of the colorant. Previous studies helped to identify the variables size of the particles, pH, agitation, and temperature as fixed. The quantification of the colorant in the solution was set by the use of calibration

curves in ultraviolet visible (UV-Vis), and helped establish that the modified materials have a higher uptake capacity than the raw material.

The adjustment to the nonlinear Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, SIPS and Thempkin models showed that the process for the modified materials was considerably complex because of the better adjustment to the combined models; however, the CAT adsorbent showed higher preference than CAM towards the monolayer. In the kinetic study, the behavior for both modified adsorbents is explained by the pseudo-second order, Elovich and pseudo-first order models

The thermodynamic evaluation through Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes revealed that the studied process is spontaneous and physical natured, valuable information that will help visualize the staggering in this process

The availability of these new adsorbents (CA, CAT and CAM) opens a wide range of applications related to the possibility of their implementation to design strategies of great environmental, technological and social impact focused in the treatment of dye-containing effluents.

**Keywords: Adsorption, rice husk, structural characterization, esterification, Basic Red 46**

# Contenido

	Página.
Resumen.....	v
Listado de Figuras.....	x
Listado de Tablas.....	xi
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	17
<b>2.1 ANTECEDENTES.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1 Objetivo General.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>21</b>
3. MARCO REFERENCIAL.....	22
<b>3.1 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1 Colorantes sintéticos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.2 Composición química de la cascarilla de arroz.....</b>	<b>25</b>
3.1.3 Adsorción e Intercambio Iónico.....	26
<b>3.1.4 Estudio Cinético.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1.5 Estudio Termodinámico.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.6 Modificación Química: Reacción de esterificación.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.7 Adsorción Física de Gases.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.8 Caracterización de sólidos mesoporosos - Isotherma tipo IV.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1.9 Diseño Estadístico de Experimentos (DEE).....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>42</b>
4. TECNICA EXPERIMENTAL.....	46
<b>4.1 MATERIALES.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1.1 Adsorbente.....</b>	<b>46</b>

4.1.2	<b>Reactivos e Instrumentación</b> .....	46
4.2	<b>METODOLOGÍA</b> .....	47
4.2.1	<b>Modificación Química</b> .....	47
4.2.2	<b>Caracterización de la cascarilla natural y modificada</b> .....	48
4.2.3	<b>Ensayos de adsorción del colorante RB46</b> .....	50
4.2.4	<b>Análisis Estadístico</b> .....	52
5.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	53
5.1	<b>MODIFICACIÓN QUIMICA</b> .....	53
5.1.1	<b>Seguimiento de la modificación química</b> .....	53
5.2	<b>CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA NATURAL Y MODIFICADA</b> .....	56
5.2.1	<b>Análisis Bromatológico</b> .....	57
5.2.2	<b>Análisis Infrarrojo</b> .....	58
5.2.3	<b>Porcentaje de Acetilación</b> .....	58
5.2.4	<b>Análisis Morfológico</b> .....	63
5.2.5	<b>Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub></b> .....	65
5.2.6	<b>Características superficiales</b> .....	68
5.3	<b>ADSORCIÓN DEL COLORANTE RB46</b> .....	70
5.3.1	<b>Curvas de Calibrado</b> .....	70
5.3.2	<b>Ensayos de remoción del colorante RB46</b> .....	70
5.3.3	<b>Modelos de Equilibrio</b> .....	72
5.3.4	<b>Estudio Termodinámico</b> .....	77
5.3.5	<b>Estudio Cinético</b> .....	78
6.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	79
7.	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	81
	Anexo 1: Análisis de varianza del % acetilación en el material modificado.....	75
	Anexo 2: Analisis estadístico de los % acetilación entre CAM Y CAT.....	76
	Anexo 3: Valores experimentales de isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77K.....	77
	Anexo 4: Cálculos de S <sub>BET</sub> para la CA, CAT y CA.....	78
	Anexo 5: Distribución de tamaños de poro mediante BJH.....	79
	Anexo 6: Comparación de curvas de Regresión.....	80
	Anexo 7: DDE - Superficie de Respuesta.....	83
	Anexo 8: Análisis porcentajes de remoción RB46.....	84
	Anexo 9: Ajuste no lineal isotermas de adsorción - adsorbente CAM.....	85
	Anexo 10: Ajuste no lineal isotermas de adsorción - adsorbente CAT.....	86
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	87

## Listado de Figuras

	Página.
Figura 1: Estructura del colorante sintético Rojo Básico 46. Fuente [25].....	24
Figura 2: Estructura molecular de a) Celulosa, b) Hemicelulosa y c) Lignina.....	25
Figura 3: Mecanismo de esterificación de ácidos Carboxílicos.....	31
Figura 4: Isotherma de adsorción de nitrógeno de un material mesoporoso. Fuente [].....	32
Figura 5: Tipos de isothermas según la IUPAC [70].....	33
Figura 6: Tipos de ciclos de histéresis [68].....	35
Figura 7: Clasificación de ciclos de histéresis según IUPAC [72]. ....	36
Figura 8: Fenómeno de la condensación capilar [82].....	39
Figura 9: Distribución típica de tamaños de poro por el método BJH [69]. ....	40
Figura 10: Estructuras de a) ácido D-tartárico, b) ácido DL-málico y c) ácido succínico.....	47
Figura 11: Residuos acilos generados mediante hidrólisis básica de los ésteres en CAT y CAM. ..	50
Figura 12: Espectros Uv-Vis para el sistema: a) CA, AT y CA_AT b) CA, AM y CA_AM. ....	54
Figura 13: Espectro Uv-Vis de la evolución en el tiempo del seno de solución durante la reacción para generar CAM.....	55
Figura 14: espectro Uv-Vis de la evolución en el tiempo del seno de solución durante la reacción para genera CAT.....	56
Figura 15: Superposición de espectros IR (DRIFT) de la CA, CAT CAM a) intervalo 3600-900 cm <sup>-1</sup> b) intervalo 2200-900 cm <sup>-1</sup> .....	59
Figura 16: Curva de calibración para el electrodo del titulador. ....	60
Figura 17: a) Porcentaje de acetilación de CAT y CAM en el tiempo de muestreo. b) Indicadores de la reacción en los dos adsorbentes. ....	62
Figura 18: Micrográficas electrónicas de barrido (MEB) para el material CA. ....	63
Figura 19: Micrográficas electrónicas de barrido a) CAM y b) CAT.....	64
Figura 20: Análisis de microfluorescencia mediante EDS a) CA y b) CAM y CAT.....	65
Figura 21: Isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> para la CA, CAT y CAM. ....	66
Figura 22: Distribución de tamaño de poro promedio para la CA, CAT y CAM. ....	69
Figura 23: Curvas de calibración para RB 46.....	70
Figura 24: Resultados del Diseño Box-Behnken a) Diagrama de Pareto, b) Superficie de Respuesta y c) Parámetros óptimos.....	71
Figura 25: Remoción de RB46 por los adsorbentes CA, CAT y CAM. a) Datos. b) Gráfico.....	72
Figura 26: Isothermas para CAM.....	75
Figura 27: Isothermas para CAT.....	76
Figura 28: Gráficas de Van't-Hoff para los dos modificados .....	77

## Listado de Tablas

	Página.
Tabla 1: Características del colorante Rojo básico 46 (RB46).....	24
Tabla 2: Diseño Box-Behnken con tres factores sin puntos centrales. ....	42
Tabla 3: Factores para el diseño de superficie Box-Behnken .....	51
Tabla 4: Análisis composicional de CA, CAM y CAT (% base seca) .....	57
Tabla 5: Acetilación (%) de la cascarilla de arroz natural.....	60
Tabla 6: Acetilación (%) de los materiales modificados. ....	61
Tabla 7: Prueba de LSD de Fisher para el factor de tiempo en el % Acetilación.....	61
Tabla 8: Parámetros texturales de la CA, CAT y CAM mediante BET y BJH. ....	68
Tabla 9: Parámetros de las isotermas de adsorción .....	74
Tabla 10: Parámetros termodinámicos de la adsorción de RB46 por CAM y CAT .....	77
Tabla 11: Parámetros del ajuste a los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo y Elovich.....	78

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
$\Delta G$	Cambio en la energía libre de Gibbs
$\Delta H$	Cambio en la Entalpía
$\Delta S$	Cambio en la Entropía
$^{\circ}C$	Grados Celsius
$2^k$	Diseño factorial con 2 niveles
$A_0$	Constante de Arrhenius
A	Absorbancia
$S_{BET}$	Área determinada método BET
b	Constantes de Langmuir relacionadas con la velocidad de adsorción
B	Volumen gastado blanco de muestra en la titulación
Brp	Constante de Redlich-Peterson
$B_T$	Constante Temkin relacionada con el calor de adsorción
$C_e$	Concentración en equilibrio con la solución
CI	Color Índice
Dp	Diámetro de poro método
$E_a$	Energía de activación
h	Horas
K	Unidades de temperatura absoluta Kelvin
$K_S$	Capacidad de adsorción en SIPS
$K_1$	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden
$K_2$	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden
$k_F$	Constante de Freundlich
kJ	Kilo Joule
$k_L$	Constante de Langmuir
kV	kilo Voltios
LSD	Diferencia mínima significativa de Fisher
$M_u$	Volumen gastado por la muestra en la titulación
min	Minutos
mV	mili Voltios
n	Intensidad de adsorción en Freundlich
$N_a$	Numero de Avogadro

$n_s$	Constante SIPS
$P/P^0$	Presión Relativa
$P^0$	Presión de saturación
$q_e$	Cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente.
$Q_0$	Constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad de adsorción
$q_t$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Cantidades de colorante adsorbida en el tiempo
$R$	Constante de los gases ideales (8,314 J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$r_K$	Radio de Kelvin
$r_p$	Radio promedio de poro
rpm	Revoluciones por minuto
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura
$T$	Temperatura absoluta
$t(p)$	Espesor de película adsorbida en los poros
$V_{ads}$	Volumen adsorbido
$V_p$	Volumen de poro
$W_a$	Cantidad adsorbida a presión relativa particular
$W_m$	Peso correspondiente a la capa BET
$V_m$	Volumen de monocapa

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
$\alpha, \beta,$	Constantes modelo Redlich-Peterson
$\gamma$	Tensión superficial
$\lambda$	Longitud de Onda
$\beta_i$	Coefficientes de regresión
$\sigma$	Área cubierta por la molécula de nitrógeno

## Subíndices

Subíndice	Término
DR	Dubinin-Radushkevich
0	Estado de referencia
máx.	Maxima

## Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
%Acetilos	Porcentaje de acetilación
%CV	Porcentaje de Coeficiente de variación
%Remoción	Porcentaje de remoción de RB46
AM	Acido DL-málico
AS	Acido Succínico
AT	Acido Tartárico
BEC	Detector de electrones retrodispersados
BET	Modelo de Brunaver, Hemmet y Teller
BJH	Método Barrett – Joyner – Halenda
CA	Cascarilla de arroz
CA_AM	Cascarilla impregnada con AM
CA_AT	Cascarilla impregnada con AT
CAM	Material generado con CA y AM
CAS	Material generado con CA y AS
CAT	Material generado con CA y AT
CEE	Comunidad Económica Europea
DEE	Diseño Estadístico de Experimentos
DRIFT	infrarrojo con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia difusa
EDS	Detector de energía dispersiva
ESI	Detector de electrón secundario
FDA	Fibra detergente ácido
FDN	Fibra detergente neutro
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier
GS	Grado de sustitución en la unidad anhidro Glucosa
GSR	Grado de sustitución Real
GST	Grado de sustitución Teórica
M	Molaridad
MAE	Error porcentual absoluto
MAVDT	Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Colombiano
MEB	Microscopia electrónica de barrido
N	Normalidad
R46pH5_1h	Curva de calibrado a pH5 con lecturas a 1h
RB46	Colorante Rojo Básico 46
RB46pH5_8h	Curva de calibrado a pH5 con lecturas a 8h
RB46pH8_1h	Curva de calibrado a pH8 con lecturas a 1h
Sig.	Estadísticamente significativo
SEI	Imagen mediante detector de electrón secundario
SIPS	Modelo de isoterma combinado
UAG	Unidad anhidro Glucosa
UV-Vis	Intervalo Ultravioleta-Visible

# 1. INTRODUCCIÓN

El interés de las sociedades occidentales por los temas ambientales es un fenómeno característico de la segunda mitad del siglo XX, aunque los problemas de degradación ambiental no tienen su origen en las últimas décadas. En realidad, la contaminación es tan antigua como el hombre, la alteración de los cursos de agua, el deterioro del suelo o las emisiones de gases contaminantes son parte del legado de los pueblos prehistóricos, sobre todo después de la invención del fuego [1].

Los avances científicos y tecnológicos desarrollados desde la revolución industrial han aumentado de manera considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales, no obstante, dicho progreso ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales [2].

Por otro lado, el fuerte incremento de materias primas útiles en los procesos industriales y la aplicación de técnicas han incrementado y diversificado hasta extremos desconocidos la escala de impactos ambientales [3]. La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural ha superado la capacidad de autolimpieza de los diversos ecosistemas receptores, dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles tanto problemáticos como perjudiciales. En este sentido, se le otorga especial interés a los colorantes sintéticos usados en la industria textil.

El contenido químico de los efluentes textiles se ha modificado a lo largo de las últimas décadas, debido a un cambio en las preferencias de los consumidores. En particular se ha incrementado el uso de tejidos de algodón y colores brillantes que han conducido a una mayor utilización de colorantes reactivos sintéticos, como los de tipo azoico, los cuales pueden afectar la estética, la solubilidad del aire y las actividades fotoquímicas en los sistemas acuáticos.

En Colombia, regiones como la antioqueña, fundamentan su desarrollo económico en la industria textilera, la cual genera soluciones laborales y económicas, pero también una gran preocupación ambiental, ya que en el proceso de tinción se emplean 100 L de agua potable por 1kg de tejido teñido, lo cual se traduce en la generación diaria de grandes volúmenes de efluentes coloreados.

A pesar de que nuestro país es considerado una potencia acuífera, por sus reservas y su abundante precipitación media anual (3.000 mm) que supera el promedio mundial de 900 mm e incluso el suramericano de 1.600 mm [4], no existe una legislación que regule de manera clara el control y aprovechamiento de estos cuerpos de agua.

Así por ejemplo, se estima que el 15% de los tintes llegan directamente a los ríos o quebradas del departamento de Antioquia, de modo que no solo se está destinando gran cantidad de agua limpia para este proceso industrial, sino que además se genera efluentes que contienen pigmentos de gran estabilidad química, que dificultan la aplicación de tratamientos convencionales de remediación [5].

La adsorción con residuos agroindustriales se ha reconocido como una técnica prometedora debido a su facilidad de operación, la simplicidad de diseño, alta eficiencia y bajo costo de aplicación en el proceso de decoloración [6]. Sin embargo, debido a la matriz compleja de ciertos residuos lignocelulósicos, altamente disponibles, es necesario realizar modificaciones químicas que permitan mayor afinidad de los colorantes por el residuo [7]. En este trabajo se realizó la modificación química de la cascarilla de arroz como estrategia para incrementar la capacidad de remoción del colorante Rojo Básico

## 2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

### 2.1 ANTECEDENTES

La contaminación de cuerpos de agua como resultado de la actividad industrial con la descarga de compuestos químicos de diversa y amplia naturaleza, como los colorantes, es uno de los grandes problemas ambientales que afronta el país. En la actualidad existen más de 100.000 colorantes comerciales sintéticos con una producción estimada de  $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$  toneladas por año [8], los cuales se utilizan en la industria textil, de cosméticos, papel, cuero, farmacéutica y alimentos, entre otras, donde la industria textil representa dos tercios del total del mercado de los colorantes [9].

Una pequeña cantidad de colorante en el agua (10-50 mg/L) afecta no solo estéticamente su transparencia y la solubilidad del aire en las masas de agua, sino que también puede modificar fotoquímicamente la actividad en los sistemas acuáticos, principalmente a través de la reducción de la cantidad de luz, conduciendo en particular, a una disminución notable del proceso fotosintético. Además, varios colorantes utilizados son cancerígenos y mutagénicos de los organismos acuáticos [8,10,11].

Se ha reportado un incremento en la utilización de colorantes sintéticos, como los de tipo azoico a lo largo de las últimas décadas en la industria textil, debido a las preferencias hacia el uso de tejidos de algodón y colores brillantes. El gran volumen de vertido, así como su composición, ha influenciado para que este tipo de efluentes sea catalogado como uno de los más contaminantes dentro de todos los efluentes industriales [8,12].

La adsorción representa una alternativa eficaz para el tratamiento de efluentes coloreados, debido a sus ventajas de alta remoción del contaminante, elevada eficiencia y a la capacidad de reutilización del material adsorbente. Para este proceso se ha implementado usualmente carbones activados y resinas sintéticas [12,13], con los cuales se ha logrado remover satisfactoriamente colorantes; no obstante, su elevado costo y reducido intervalo de polaridad para la retención los convierte en materiales poco apropiados para el diseño de proceso a gran escala.

Frente a este dilema, el aprovechamiento de subproductos agroindustriales como material adsorbente para la remoción de colorantes en solución constituye una opción real y viable debido a sus características estructurales, su amplia disponibilidad y su fácil implementación, que posibilitan el diseño de metodologías de bajo costo, en donde adicionalmente se otorga un valor agregado a estos residuos provenientes de los procesos agrícolas.

La cascarilla de arroz ha mostrado capacidad adsorbente para la remoción tanto de metales [14,15] como de colorantes en solución [7,16]. En la mayoría de casos ha sido usada con tratamiento térmico o en forma de carbones activados, mostrando una remoción relativamente baja con los colorantes azul sandolan, naranja sandocril, azul brillante, azul foron y amarillo ácido 36. Cabe resaltar sin embargo, la gran afinidad reportada para la safranina y azul de metileno [16,17,18]. A pesar del gran número de trabajos registrados con cascarilla de arroz como material adsorbente, solo nuestro grupo ha reportado su utilización ante el colorante rojo básico 46 (RB46) [19]. Respecto a este colorante se ha reportado la remoción con bentonita modificada [20,21], residuos de la industria del boro [22], zeolitas modificadas [23], arcilla marroquí [24] y gypsun [25]. En estos estudios, se describe aspectos relacionados con la cinética y termodinámica del proceso, más no se comenta de forma detallada la capacidad específica del adsorbente.

Por otro lado, la modificación estructural de adsorbentes de origen lignocelulósico es una de las tendencias actuales que ha permitido incrementar la capacidad adsorptiva a través de la generación de un mayor número de sitios activos sobre las moléculas componentes de la superficie del material. Entre las principales modificaciones se puede mencionar, tratamientos con ácido sulfúrico [26], ácido cítrico [27] y ácido tartárico [14,28]. De igual forma, se han llevado a cabo reacciones de esterificación, metilación y acetilación de grupos amino e hidroxilos [27], reacciones con epíclorhidrina - ácido aspártico [29] y recientemente se han utilizado tratamientos con hidróxido de sodio [30].

En este marco de referencia, se planteó la evaluación de la esterificación sobre la cascarilla de arroz con ácidos policarboxílicos como el tartárico, el málico y el succínico con el propósito de incrementar la afinidad de la superficie de este adsorbente por el colorante rojo básico 46. El estudio incluye la valoración comparativa de la capacidad adsorbente de la cascarilla natural frente al material modificado, así como la determinación de los componentes de equilibrio, cinético y termodinámico del proceso de adsorción.

## 2.2 JUSTIFICACIÓN.

El colorante azoico Rojo básico 46 (RB46) es uno de los más populares, se utiliza ampliamente en la industria textil, debido a sus características favorables de color brillante, alta solubilidad en agua y sencilla aplicación [25]. Esta industria genera grandes volúmenes de efluentes coloreados y considerando las mínimas disposiciones legales (Directiva 91/271/CEE y decreto 3930 MAVDT), se han implementado diversas metodologías para el tratamiento de colorantes en solución, las cuales incluyen métodos físico-químicos y biológicos [8].

Los procesos de degradación química, tales como oxidaciones, reducciones y coagulaciones, han permitido lograr una decoloración efectiva, pero en muchos casos, las moléculas contaminantes son transformadas dejando remanentes tipo anillo bencénico o aminas aromáticas, que pueden resultar aún más tóxicos [10,31]. Con respecto a los sistemas de degradación biológica, ellos han demostrado ser eficientes, pero su escalado es complejo y su aplicación en procesos con volúmenes industriales es restringido, debido a la complejidad intrínseca de los sistemas biológicos [10,32]. Cada una de estas estrategias ofrece ventajas, pero tienen asociado dificultades que en términos generales implican elevado costo, remoción incompleta de la molécula contaminante, formación de especies carcinogénicas o la generación de un problema adicional relacionado con la deposición de lodos o residuos [10,23,31]. Este panorama deja claro la necesidad urgente de buscar alternativas de tratamientos eficientes, económicos, ambientalmente favorables y que no deriven en subproductos peligrosos.

Los colorantes azoicos presentan una alta resistencia a la degradación biológica debido a su estructura aromática compleja y han sido eficientemente retenidos mediante métodos físicos, siendo la adsorción uno de los más ampliamente utilizados [33]. Los adsorbentes de bajo costo originados de residuos agroindustriales a menudo, además de presentar un tiempo de contacto reducido para establecer el equilibrio de adsorción, poseen un alto potencial para su regeneración y recuperación [34]. Cabe señalar que la cascarilla de arroz ha sido evaluada por numerosos investigadores como material adsorbente mostrando diversos porcentajes de remoción de colorantes azoicos [8,16,17,30,35,36].

En Colombia, el área cultivada de arroz (*Oriza sativa*.) se ha estimado en unas 435 153 hectáreas, con una producción aproximada de 2.145.100 toneladas de arroz Paddy (en cáscara), lo que genera 578.452 toneladas de desecho industrial (cascarilla) [37]. Este subproducto, por sus características fisicoquímicas, resulta ser de lenta descomposición, convirtiéndose en un desecho altamente contaminante. Su peso y volumen generan altos costos de almacenamiento y transporte para la industria arrocera; además, la cascarilla de arroz, debido a su bajo valor proteico y baja digestibilidad, posee un aprovechamiento limitado para la alimentación animal.

Las estimaciones señalan que de la cascarilla de arroz generada en el país queda sin emplear una tercera parte, convirtiendo a este subproducto en un inconveniente para el productor, si bien, una parte puede ser utilizado en la elaboración de combustibles líquidos y en la generación de energía, aunque con baja eficiencia [38], anualmente se acumulan grandes cantidades de cascarilla de arroz, ocasionando problemas de contaminación ambiental [39]. Por lo anterior, en esta investigación se propuso evaluar la cascarilla de arroz modificada como un nuevo, alternativo y potencial material adsorbente, que pueda implementarse para el diseño de estrategias de tratamiento caracterizadas por su bajo costo, alta eficiencia e impacto ambiental favorable, reflejado en el valor adicional agregado a este subproducto, así como en la contribución a la solución del problema ambiental de acumulación de desechos.

A pesar de su probada capacidad adsorbente, algunos residuos lignocelulósicos presentan porcentajes de remoción relativamente bajos ante colorantes específicos [28], debido a características propias del colorante (carácter ácido o básico) [16]. En ocasiones se ha modificado la estructura del adsorbente para potenciar los sitios activos de la superficie de contacto. Dado que ensayos preliminares para la remoción del colorante RB46 en solución con cascarilla de arroz, han mostrando un bajo porcentaje de remoción y como aporte a la ciencia básica, se plantea que una modificación estructural sobre los grupos funcionales presentes en su superficie puede conducir a un mejor desempeño de este residuo pos cosecha como material adsorbente para este contaminante.

De todas las metodologías reportadas [14,22,26,27,28,29,30], la esterificación se proyecta como una opción adecuada para modificar efectivamente la cascarilla de arroz, dado su alto contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina, sustancias que pueden generar una estructura poli-ol debido a la presencia de grupos hidroxilos [7,28,30], los cuales pueden ser convertidos a ésteres, de tal forma que se logre un incremento de este grupo funcional y por tanto se disponga de una mayor cantidad de sitios activos sobre la superficie del material adsorbente. De igual forma resulta ser una estrategia de bajo costo, aunque no se cuenta con un estudio económico detallado, algunas informaciones señalan que el carbón activado es 80 veces más costoso que la cascarilla de arroz (\$8000 kg, \$100 kg) [40].

Adicionalmente, se ha registrado que el colorante RB46 presenta carácter catiónico y su remoción con distintos materiales de carácter aniónico ha sido muy eficiente [41], se espera entonces, que su adsorción sobre la superficie de este material lignocelulósico-modificado se vea favorecida por las interacciones electrostáticas con los grupos funcionales generados en la superficie del adsorbente. Con ello se dispondrá de un nuevo adsorbente económico y de fácil implementación para el tratamiento de colorantes de naturaleza básica, que son mucho más contaminantes que los ácidos [23].

Los resultados de esta investigación representan un aporte valioso para la comunidad científica que trabaja en la temática de tratamiento de aguas contaminadas, al ofrecer nuevos, alternativos y potenciales adsorbentes. Así mismo, su realización ha permitido el fortalecimiento y la consolidación tanto de la línea orientada a la "Utilización de residuos agroindustriales como potenciales adsorbentes", como del Grupo de Investigación en Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos (SIRYTCOR).

## 2.3 OBJETIVOS.

### 2.3.1 Objetivo General.

Modificar la cascarilla de arroz mediante la reacción de esterificación como estrategia para incrementar la capacidad de remoción del colorante Rojo Básico 46 en las mejores condiciones de operación del proceso.

### 2.3.2 Objetivos específicos

- Esterificar los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la cascarilla de arroz usando las condiciones de la reacción de Fisher y con ello incrementar los sitios activos del adsorbente.
- Caracterizar la cascarilla de arroz estructural, morfológica y composicionalmente mediante espectroscopía de Infrarrojo, microscopía electrónica de barrido, fisiadsorción de N<sub>2</sub>, análisis bromatológico y porcentaje de esterificación antes y después de la modificación química para determinar el cambio en la superficie del material.
- Determinar la capacidad de remoción de los materiales modificados para la retención del colorante RB46 según las mejores condiciones establecidas previamente con la cascarilla natural bajo un sistema discontinuo.
- Llevar a cabo el estudio de equilibrio, cinético y termodinámico propios del proceso de adsorción para el sistema cascarilla esterificada-Rojo básico 46 con el propósito de interpretar y ajustar su comportamiento a los modelos establecido

## 3. MARCO REFERENCIAL

### 3.1 MARCO TEÓRICO

#### 3.1.1 Colorantes sintéticos.

Los colorantes sintéticos se caracterizan por poseer estructuras aromáticas complejas que los hacen muy estables en ambientes naturales y resistentes a la degradación [42]. Sus moléculas se componen de dos elementos fundamentales, los cromóforos, responsables de producir el color y los auxocromos, que no sólo pueden complementar el cromóforo, sino también permitir la solubilización de la molécula en agua y brindarle una mayor afinidad hacia las fibras [8].

Los colorantes muestran una diversidad estructural considerable y se clasifican teniendo en cuenta diversos aspectos. Así por ejemplo, de acuerdo a su estructura química y su aplicación al tipo de fibra [43]. Estos compuestos también pueden identificarse dependiendo de su solubilidad. Los colorantes solubles, que incluyen ácidos, complejos metálicos, directos, básicos, reactivos e insolubles que incluyen colorantes azoicos, azufrados, “vat” y los colorantes dispersos. Además de esto, los tintes sintéticos se caracterizan por poseer unión azo o una unidad antraquinona. Cabe señalar que los colorantes azoicos son compuestos aromáticos con uno o más enlaces (-N=N-), son los más ampliamente utilizados y representan del 65-70% de la producción total de los colorantes [8,9].

3.1.1.1 Clasificación de los colorantes sintéticos: La clasificación de los colorantes con base en su estructura ha resultado ser un sistema adecuado al ofrecer muchas ventajas; en particular, se puede identificar fácilmente los colorantes pertenecientes a un determinado grupo debido a sus propiedades características. Así por ejemplo, los colorantes azoicos (fuertes, de amplia aplicación, de bajo costo) y los colorantes antraquinónicos (débiles y costosos). Existe un número manejable de grupos funcionales químicos (aproximadamente una docena) que permite dicha clasificación, por ello, tanto para los colorantes sintéticos como para los colorantes de amplio uso industrial se utiliza esta clasificación [41].

Vale la pena señalar que la clasificación principal de los colorantes se realiza con base en su aplicación y es adoptada por el **Color Index** (CI), que incluye el nombre de la clase de colorante, su color y un número. El código del CI es asignado a un colorante cuando un fabricante revela la estructura química comparándolo con un medio de contraste o color

conocido. A pesar de que un colorante posea un único CI, la pureza y composición química exacta puede variar dependiendo del nombre comercial.

Algunas propiedades de los tintes clasificados de acuerdo a su uso se discuten brevemente de acuerdo a Hunger [43].

**Colorantes ácidos:** Se utilizan para el nylon, lana, seda, acrílicos modificados y también en cierta medida para el papel, cuero, impresiones de tinta (ink-jet), alimentos y cosméticos, en general son solubles en agua. Las clases principales de estos colorantes son los azoicos, antraquinona, triarilmetano, azinas, xentino, nitro y nitroso.

**Colorantes catiónicos (básicos):** Se utilizan para el papel, el poliacrilonitrilo modificado, medias de nylon, poliéster modificado, teñido de polietileno tereftalato y en cierta medida en la medicina. Originalmente fueron utilizados para la seda, la lana, el algodón y el tanino. Estos colorantes solubles originan cationes y por eso son llamados colorantes catiónicos. Sus principales grupos funcionales son diazaemicianina, triarilmetano, caninas, hemicianina, tiazina, oxazina y acridina.

**Colorantes dispersos:** Utilizados principalmente en poliéster y en cierta medida en nylon, celulosa, acetato de celulosa y fibras acrílicas. Estos son sustancialmente insolubles en agua, tintes no iónicos utilizados para fibras hidrofóbicas de dispersión acuosa. Por lo general, contienen grupos azoicos, nitro, antraquinona, estiril, y los grupos de benzodifuranona.

**Tintes directos:** Se utilizan en la tintura de algodón y rayón, papel, cuero, y en cierta medida en nylon. Son de naturaleza aniónica y solubles en agua. Estos tintes en presencia de electrolitos tienen alta afinidad por fibras celulósicas. En general los colorantes de esta clase son los compuestos poliazos, junto con algunos estilbenos, ftalocianinas y oxazinas.

**Colorantes reactivos:** Generalmente se utilizan para el algodón y otras fibras celulósicas, pero también se utilizan en menor medida en la lana y del nylon. Estos colorantes forman un enlace covalente con la fibra y contienen grupos cromóforos tales como azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazán, oxazina, entre otros. Sus estructuras químicas son más simples y los espectros de absorción muestran bandas estrechas. Estos tintes son más brillantes, haciéndolos más ventajosos sobre otros colorantes.

**Colorantes disolventes:** Son utilizados para los plásticos, gasolina, lubricantes, aceites y ceras. Estos colorantes son solubles en disolventes orgánicos (insolubles en agua) y, en general no polares o poco polares, es decir, carentes de solubilidad de los grupos polares como ácido sulfónico, ácido carboxílico o de sales cuaternarias de amonio. Las principales clases de grupos funcionales predominantemente son los azoicos y antraquinonas, pero colorantes con grupos ftalocianinas y triarilmetanos también son usados.

**Colorantes azufrados:** Útiles para el algodón y el rayón, con un uso limitado en fibras de poliamida, seda, cuero, papel y madera. Poseen estructuras de tamaño intermedio.

Forman un grupo relativamente pequeño de colorantes de bajo costo y resistentes al lavado, características que los hace atractivos desde el punto de vista económico.

**Colorantes Vat:** Son una clase antigua de tintes, basados en el tinte natural original, índigo, que ahora se produce sintéticamente. Se utilizan para el algodón, principalmente se aplica a las fibras de celulosa como sales de leuco. Estos colorantes insolubles en agua son antraquinónicos (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides.

Además de estas clases, se conocen otras como los **azoicos**, utilizados para el algodón y otros materiales celulósicos (blanqueadores fluorescentes), los cuales poseen estilbena, pirazoles, cumarina y naftalimidias, utilizados para los jabones, detergentes, fibras, aceites, pinturas. Así también están los **antraquinónicos** empleados para la lana, el cuero y fibras naturales después de tratamiento previo con metales y aluminio anodizado.

### 3.1.1.2 Colorante Rojo básico 46 (RB46)

Este colorante de carácter catiónico es clasificado con el CI 110825 [44] y recibe otros nombres comerciales como Rojo ultracryl, Astrazone, RotFBL, Maxilon Red (GRL) [20,25,23]. En la tabla 1 se describen algunas de sus propiedades y en la figura 1 se presenta la estructura catiónica del colorante RB46.

Tabla 1: Características del colorante Rojo básico 46 (RB46)

Colorante Rojo básico 46	
$\lambda_{m\acute{a}x}$	530 nm
tipo	catiónico
Grupos Azo	1

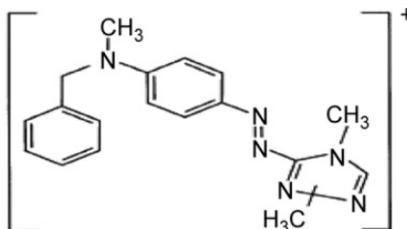


Figura 1: Estructura del colorante sintético Rojo Básico 46. Fuente [25]

### 3.1.2 Composición química de la cascarilla de arroz.

La cáscara de arroz es un tejido vegetal subproducto del procesamiento del grano que se obtiene en grandes cantidades en los molinos [38]. La composición química de la cascarilla ha sido determinada en diferentes partes del mundo debido al interés para distintas aplicaciones. Se ha encontrado que los porcentajes de sus principales constituyentes, lignina, celulosa y hemicelulosa varían de un país a otro, e inclusive al interior de una misma región. Esto puede ser atribuido a las diferentes condiciones geográficas y climáticas, a la variedad de arroz, a la química del suelo y a los fertilizantes utilizados en el crecimiento del arrozal [45,46].

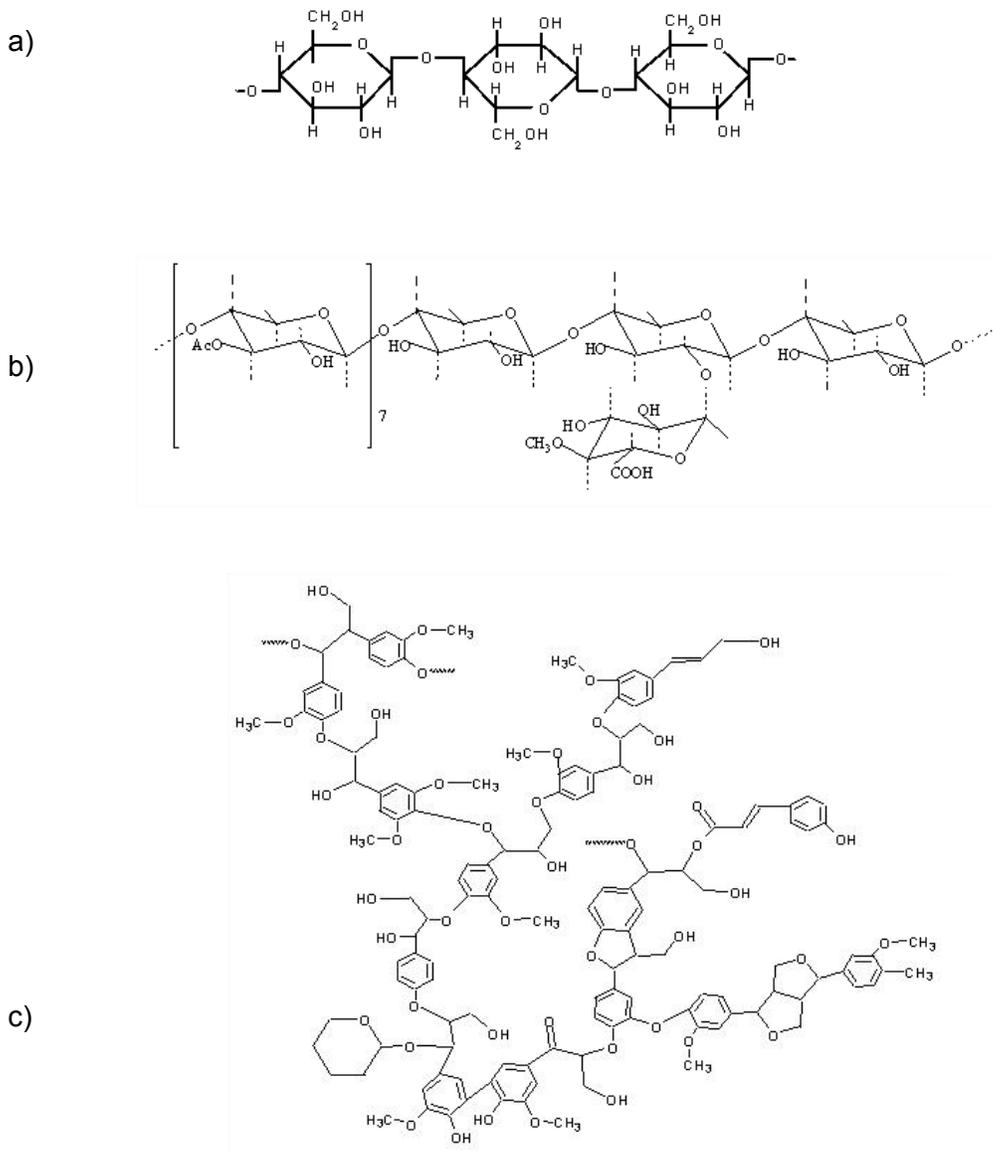


Figura 2: Estructura molecular de a) Celulosa, b) Hemicelulosa y c) Lignina.

En una extensa revisión bibliográfica se han analizado los datos reportados sobre el análisis químico de la composición de la cáscara de arroz de varios países, incluyendo el continente occidental y Asia; De lo cual se han establecido un promedio de la composición en base seca: cenizas 20 %, lignina 22 %, celulosa 38 %, pentosanos 18 % y otra materia orgánica 2 % [47,48]. A nivel nacional los reportes indican que la composición de celulosa se encuentra entre 25,9-35,5 %; hemicelulosa 18,1–21,3 % y la lignina 18,2–24,6 % [49]. Sin embargo, otras investigaciones han registrado porcentajes que difieren ligeramente de los anteriores, (43,5% de celulosa, 22% de hemicelulosa y 17,2% de lignina) [39]. En la figura 2 se presenta las estructuras correspondientes a la celulosa, hemicelulosa y lignina.

### 3.1.3 Adsorción e Intercambio Iónico.

Kayser introdujo por primera vez (1881) el término adsorción para diferenciar el tipo de acumulación en la superficie de la penetración intermolecular [8]. Él postuló que la principal característica de un proceso de adsorción es la acumulación en la superficie del material.

Actualmente se acostumbra diferenciar entre dos tipos de adsorción, si la atracción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas es de naturaleza física, la adsorción se conoce como adsorción física o fisiadsorción. En general, en la adsorción física las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida son debidas a interacciones de Van der Waals; al ser débiles éstas fuerzas, el proceso de adsorción física es reversible. Por el contrario, si las fuerzas de atracción son debido a enlaces químicos, el proceso de adsorción se denomina quimiadsorción, donde la mayor fortaleza de enlaces dificulta de eliminación de las especies quimiadsorbidas sobre una superficie sólida [8]. La adsorción física y química pueden diferenciarse desde el punto de vista calórico, ya que la entalpía molar en el proceso físico es comparable a la entalpía molar de cambio de fase de la sustancia, mientras que en la quimiadsorción, la entalpía molar va desde 80 KJ/mol a 200 KJ/mol (desde la magnitud de cambios de fase hasta valores correspondientes a una reacción química [50].

El intercambio iónico es básicamente un proceso químico reversible en el que un ión de la solución es intercambiado por un ión de la misma carga unido a una partícula sólida inmóvil [51]. El intercambio iónico comparte varias características comunes con la adsorción, con respecto a la aplicación en discontinuo y a los procesos de lecho fijo, pueden agruparse como "procesos de adsorción" para disponer de un tratamiento unificado que permite mejorar la calidad del agua [9]. El intercambio de iones se ha utilizado también exitosamente para la eliminación de los colorantes. Diversos estudios reportan su implementación para remover diversos colorantes [9,24,51,52,53].

En cuanto a los factores que determinan la remoción de moléculas en solución y su adhesión a la superficie de sólidos, probablemente uno de los más sensibles es el valor del pH inicial, debido a su efecto sobre el estado de cargas de las moléculas en solución y a los sitios activos en el sólido; para un sistema en particular, se pueden lograr remociones del 100% a valores de pH específicos, mientras que se registran remociones casi nulas para valores de pH sólo con dos unidades de diferencia del valor inicial[54,55]. Por el contrario, el efecto de la temperatura en la eficiencia del proceso es pobre, mientras que el valor de la concentración inicial de soluto, la dosificación de biomasa y la presencia de sales afectan la eficiencia global del proceso, pero no limitan drásticamente la adhesión [25,56, 57,58,59].

### 3.1.3.1 Isotermas de adsorción.

Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular, la cual se calcula de las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son una relación de equilibrio a temperatura constante entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente ( $q_e$ ) y su concentración en equilibrio con la solución ( $C_e$ ) [9].

La unión de solutos sobre la superficie del sólido puede ocurrir formando una monocapa uniforme externa, indicando un adsorbente de composición única y estructura definida, o podría ocurrir de forma heterogénea, multimolecular, tratándose de una partícula con diferente composición física y química [50]. El equilibrio de los procesos de adsorción se ha estudiado en detalle mediante el ajuste a modelos tradicionales de isotermas de Langmuir y Freundlich, las cuales precisamente se han derivado al considerar las variaciones en la ocurrencia del proceso [50,56]. Sin embargo, existen muchos otros modelos útiles como la isoterma de Temkin, Redlich-Peterson, Khan, T'oth, Radke-Prausnitz, Frumkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, modelo de Brunaver, Hemmet y Teller (BET), entre otras [56].

3.1.3.1.1 Isoterma de Langmuir: Esta considera una monocapa o superficie donde ocurre la adsorción, con un número finito de sitios activos idénticos, distribuidos homogéneamente. La representación lineal está dada por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \left(\frac{1}{Q_0}\right) C_e \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $C_e$  (mg/L) es la concentración de equilibrio,  $q_e$  (mg/g) de la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente, y  $Q_0$  y  $b$  son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad de adsorción y velocidad de adsorción, respectivamente. Cuando  $C_e/q_e$  se gráfica Vs  $C_e$  se obtiene una línea recta con pendiente  $1/Q_0$  [56,60].

3.3.3.1.2 Isoterma de Temkin. Esta isoterma fue desarrollado por Temkin y Pyzhev, se basa en el supuesto de que el calor de adsorción se reduciría de forma lineal con el aumento del área cubierta del adsorbente. Se representa por la ecuación:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad \text{Ecuación 2}$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad \text{Ecuación 3}$$

La gráfica de  $q_e$  frente  $C_e$  permite la determinación de las constantes  $K_t$  y  $B$ .  $K_t$  es la constante de equilibrio de enlace (L/mg) correspondiente a la energía de enlace máxima y la constante  $B$  está relacionada con el calor de adsorción [9].

3.1.3.1.3. Isoterma de Freundlich. La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica, basada en la adsorción en una superficie heterogénea con sitios enlazados no equivalentes y/o independientes, que está dada por la siguiente expresión:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $k_F$  y  $n$  son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, correspondientemente. La pendiente  $1/n$  varía entre 0 y 1 y tiende a cero cuando es mas heterogénea la adsorción [51].

3.1.3.1.4. Isoterma de SIPS. El modelo es la combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma toma la forma:

$$q_e = q_m \frac{K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad \text{Ecuación 5}$$

En la cual  $n_s$  es la constante de Sips. Algunos autores reportan que al comparar el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos ésta isoterma ha permitido explicar la adsorción de colorantes por residuos lignocelulósicos [61].

3.1.3.1.5. Isoterma de Redlich-Peterson [62]. Contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una dependencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, ha sido usada para expresar el comportamiento de otros adsorbentes de bajo costo, se expresa mediante la expresión:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $A$  (L/g) y  $B$  (L/mg) son dos constantes,  $g$  es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando  $g = 1$  resulta la isoterma de Langmuir [63].

### 3.1.4 Estudio Cinético.

El estudio cinético de un proceso de adsorción permite determinar la velocidad a la cual los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, numerosos modelos cinéticos han sido propuestos para describir el mecanismo que sustenta su ocurrencia. Este mecanismo es generalmente complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del adsorbente y los iones, así como reacciones de intercambio iónico; además, se debe tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los macroporos o microporos [64]. Por otra parte, la mayoría de los procesos de bioadsorción tienen lugar en dos etapas, una inicial, en la que el proceso se produce de forma rápida, y una segunda etapa en la cual la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio [65].

Respecto a la velocidad del proceso, en la fisiadsorción la energía de activación es muy baja, casi nula, permitiendo velocidades muy elevadas de transferencia a la fase sólida, incluso a temperaturas bajas. En general, para los procesos de adsorción sobre residuos agrícolas se han reportado los mejores ajustes con los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden [9,57,57]. La ecuación de Lagergren permite calcular la constante de velocidad para una cinética de pseudo-primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  (mg/g) son las cantidades de colorante adsorbida en el equilibrio y en el tiempo (min.) respectivamente,  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de adsorción [9].

La cinética de pseudo-segundo orden es determinada por la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_e$ ), y la constantes de pseudo - segundo orden  $K_2$  ( $\text{g}/(\text{mg min})$ ) se puede determinar experimentalmente a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica  $t/q_t$  en función de  $t$  [57].

El modelo de **Elovich**, que se expresa en la ecuación 10, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $\alpha$  ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  es la energía de activación por quimiadsorción ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Este ha permitido el procesos cinético de adsorción en algunos residuos [66].

### 3.1.5 Estudio Termodinámico.

Toda reacción química prosigue según valores en los parámetros termodinámicos, el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) del proceso de adsorción puede calcularse de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{eq} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde T es la temperatura y R es la constante de los gases. Usando los valores de  $k_{eq}$  determinados a partir de las ecuaciones de las isotermas, los correspondientes valores de  $\Delta G$  de adsorción pueden determinarse a diferentes temperaturas.

Se conoce que  $\Delta G$  se expresa en función del cambio en la entalpía de adsorción ( $\Delta H^0$ ), así como el cambio en la entropía estándar ( $\Delta S^0$ ), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Ecuación 11}$$

Si la ecuación (11) se inserta en la ecuación (12) se tiene:

$$\ln k_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 12}$$

A partir de la gráfica de  $\ln k_{eq}$  en función de  $T^{-1}$  puede determinarse el valor de  $\Delta G^0$  [64,53,67].

La energía de activación ( $E_a$ ) es otro parámetro que también nos brinda información valiosa acerca de la naturaleza de la adsorción. Se sugiere que si el proceso ocurre a través de una fisiadsorción, la energía de activación normalmente estará en el orden de 5-40 KJ/mol y si se trata de una quimiadsorción, esta energía oscilará entre 40-800KJ/mol, este resultado está determinado por la siguiente ecuación:

$$\ln k_{eq} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_0 \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación y  $A_0$  es la constante de Arrhenius; R es la constante de los gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y T es la temperatura absoluta de la solución [64].

### 3.1.6 Modificación Química: Reacción de esterificación.

Un éster se puede formar en la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol, mediante catálisis de ácidos de Lewis o Brønsted. El equilibrio formado puede ser influenciado por la eliminación del subproducto de la mezcla de reacción, (el agua puede ser sustraída por destilación azeotrópica o absorción a través de tamices moleculares) o

mediante el empleo de un exceso de uno de los reactivos. Generalmente se opta por mantener el exceso del alcohol, debido a su menor costo [68].

El mecanismo particular para esta reacción puede describirse a través de los siguientes pasos (figura 3). Inicialmente la adición de un protón al oxígeno del grupo carbonilo genera una carga positiva sobre éste heteroátomo, que promueve la formación de una estructura resonante donde se muestra el aumento de la electrofilia del carbono carbonílico, facilitando el ataque nucleofílico por parte del alcohol formando un intermediario tetraédrico, sobre el cual existen dos grupos hidroxilo, uno de ellos se protona, convirtiéndose en un buen grupo saliente (agua) y da lugar a la restauración del grupo carbonilo protonado, el cual por equilibrio libera el protón al medio (que inicialmente se incorporó a la catálisis), generando el éster respectivo [69].

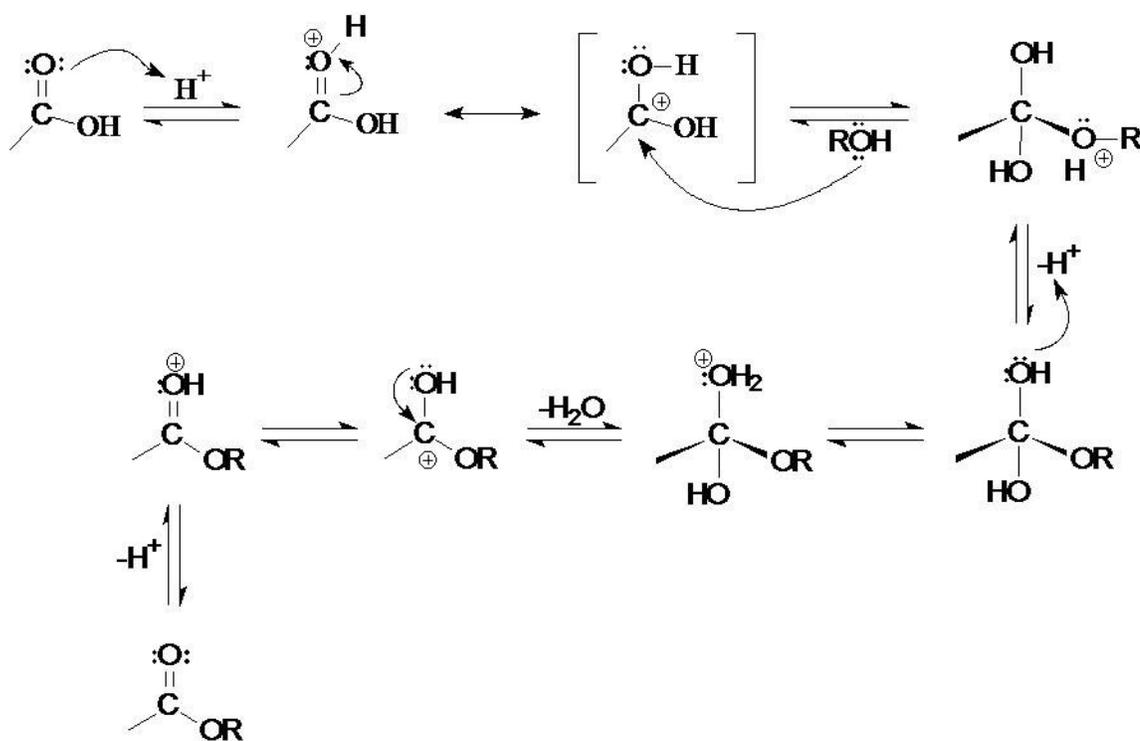


Figura 3: Mecanismo de esterificación de ácidos Carboxílicos.

### 3.1.7 Adsorción Física de Gases.

La adsorción de gases constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de adsorbentes de todo tipo debido a que brinda información acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales [70].

### 3.1.7.1 Adsorción Física de Nitrógeno A 77 K.

En un experimento de fisiadsorción de nitrógeno a 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno), se mide bajo condiciones isotérmicas, la cantidad de nitrógeno adsorbido por un sólido (adsorbente) a medida que se varía la presión. La relación entre la cantidad de gas adsorbido en función de la presión se le conoce como isoterma de fisiadsorción de N<sub>2</sub> y el análisis de tales isotermas constituye un método convencional para obtener información en materiales porosos; determinar el área superficial, el volumen de poros y la distribución de éstos [71, 72].

La isoterma de adsorción más simple que se puede obtener a partir de los datos de fisiadsorción de nitrógeno a 77K consiste en un gráfico de la masa o el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa como el que se muestra en la figura 4.

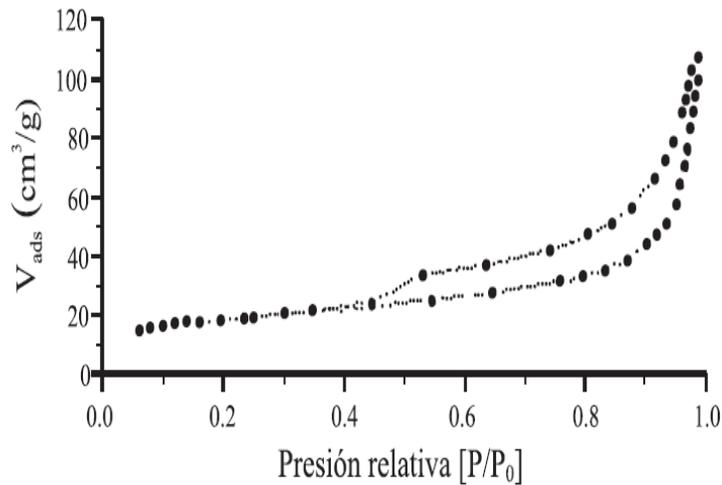


Figura 4: Isotherma de adsorción de nitrógeno de un material mesoporoso. Fuente [73]

### 3.1.7.2 Tipos de isotermas de adsorción (fisiadsorción de gases).

La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido, según la clasificación de la IUPAC pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases (Figura 5). Brunauer, Deming y Teller propusieron los cinco primeros tipos de las isotermas de adsorción física. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero interesante desde el punto de vista teórico. A continuación se describen según algunos autores [70,72]:

- **Isotherma tipo I** (sólidos microporosos): Este tipo de isoterma se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción. En los microporos, donde el potencial de adsorción es mayor debido al

solapamiento entre los potenciales de paredes opuestas, la presión relativa necesaria para producir la adsorción es pequeña. El hecho de que una vez llenados los microporos el sólido no sea capaz de adsorber más gas (parte horizontal de la isoterma) nos indica que no existe adsorción en multicapas tal y como ocurre para poros más anchos.

- **Isoterma tipo II** (sólidos macroporosos): Este tipo de isoterma se encuentra muy frecuentemente cuando la adsorción ocurre en materiales no porosos o en materiales con diámetros de poros más grandes que los microporos (mesoporos). El punto de inflexión de la isoterma usualmente ocurre cerca de la complejión de la primera monocapa adsorbida y con incremento en las presiones relativas, la segunda y las superiores son completadas bajo una saturación de número de capas adsorbidas hacia el infinito.

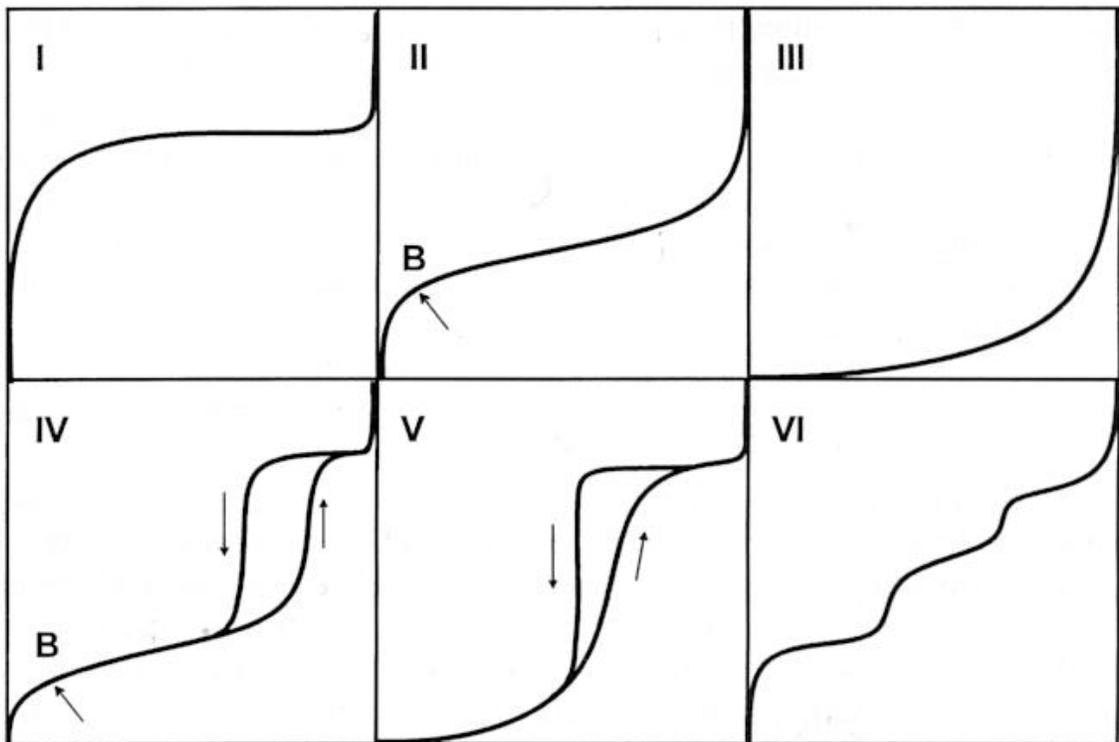


Figura 5: Tipos de isotermas según la IUPAC [70].

- **Isoterma tipo III:** Producida por sólidos no porosos o macroporosos debido a la existencia de interacciones débiles sólido – gas que hacen que la retención a baja presión sea muy pequeña.
- **Isoterma tipo IV** (sólidos mesoporosos): Ocurre en poros adsorbentes que contienen un intervalo de radio de poro de aproximadamente 15 – 1000 Å. La

pendiente se incrementa a presiones relativas altas indicando un incremento de adsorbato cuando el poro es llenado. Al igual que en la isoterma tipo II, el punto de inflexión de la isoterma generalmente ocurre cerca de la complejión de la primera monocapa.

- **Isoterma tipo V:** Esta isoterma resulta de pequeñas interacciones potenciales adsorbato – adsorbente similares a la isoterma tipo III. Sin embargo la isoterma tipo V está asociada con poros en el mismo intervalo de la isoterma tipo IV.
- **Isoterma tipo VI** (sólidos uniformes ultramicroporosos): Este tipo de isoterma es característica de la adsorción en multicapas de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Esta ocurre en escalones porque cada capa se llena en un determinado intervalo de presiones relativas correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, este tipo de isoterma no es muy común.

### 3.1.7.3 Ciclos de Histéresis.

Cuando se construye una isoterma de adsorción física, notamos que el proceso exhibe histéresis cuando en un sistema de coordenadas, al invertir la dirección de cambio de la variable independiente ( $P/P_0$ ), la variable ( $V$ ) tiende a retrasar sus valores respecto al recorrido original en la gráfica [70].

Se ha encontrado que la histéresis se presenta en la parte de la isoterma asociada con la condensación capilar, por lo que los tipos de ciclos de histéresis van a depender de la estructura mesoporosa del adsorbente.

Puesto que la ecuación de Kelvin define los procesos en los que se produce condensación capilar, también permite interpretar los diversos ciclos de histéresis en las isotermas, asociándolos a las formas de los poros.

Barrer y col. [74] y luego de Boer [75] realizaron una clasificación de los diversos ciclos de histéresis los cuales han sido ampliamente utilizados en el estudios de superficies [70,72]. Una descripción breve se presenta a continuación:

- **Tipo A:** Se caracteriza porque las ramas de adsorción y desorción son muy pendientes a presiones relativas intermedias, es propia de poros en forma tubular abiertos en ambos extremos, y de poros en forma de botella.
- **Tipo B:** Se caracteriza por poseer una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, produciéndose la desorción a presiones intermedias, es propia de poros en forma de hendidura abierta con paredes paralelas y de poros con cuerpos anchos, cuellos cortos y estrechos.

- **Tipo C:** Se produce una brusca subida de la rama de adsorción a presiones relativas medias, y una rama de desorción algo pendiente, también situada a presiones relativas e intermedias. Es propia de materiales con poros esféricos todos con un radio de cavidad circular pero con entrada de varios tamaños.
- **Tipo D:** Es análogo al tipo B, pero con una rama de desorción mucho más pendiente, es un tipo de histéresis poco frecuente y se presenta en poros con forma de láminas de anchura variable y poros en forma de cuña, abiertos por los dos lados.

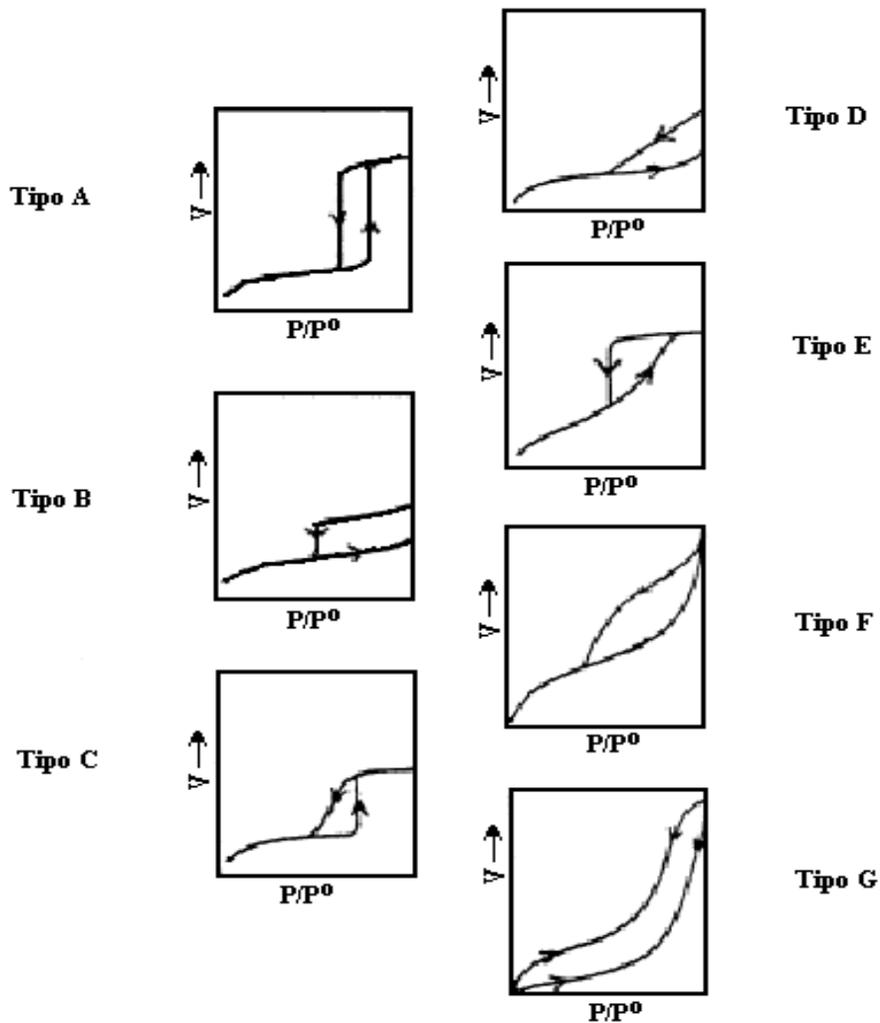


Figura 6: Tipos de ciclos de histéresis [70].

- **Tipo E:** Se caracterizan por presentar una rama de adsorción muy pendiente y de desorción mucho más pendiente a presiones relativas medias. Ocurre en forma de

botella con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

- **Tipo F:** Se caracteriza por la fuerte pendiente de las ramas de adsorción y desorción. Se presenta en el caso de poros con una distribución heterogénea de tamaños y de distintas geometrías.
- **Tipo G:** Se caracteriza por no presentar histéresis. Lo presentan materiales con poros cónicos cerrados por un extremo y poros en forma de cuña, de doble cono, cilíndrica y de sección esférica.

En la actualidad se admite una clasificación por la IUPAC de los ciclos de histéresis más simplificada [72,76], la cual se encuentra en la figura 7. De acuerdo con dicha clasificación, se aceptan dos tipos extremos de histéresis denominados H1 y H4.

El tipo H1 es el mismo tipo A de la clasificación de la figura 68, en donde las dos ramas de la isoterma de adsorción son paralelas y casi verticales, mientras que en H4 las ramas son paralelas y casi horizontales.

Los tipos H2 y H3 son intermedios entre H1 y H4 y parecidos a los tipos E y B de la clasificación de Barrer y de de Boer.

Los poros responsables de cada uno de estos tipos de ciclos de histéresis se han descrito anteriormente excepto el tipo H4, el cual suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura muy comunes en carbones.

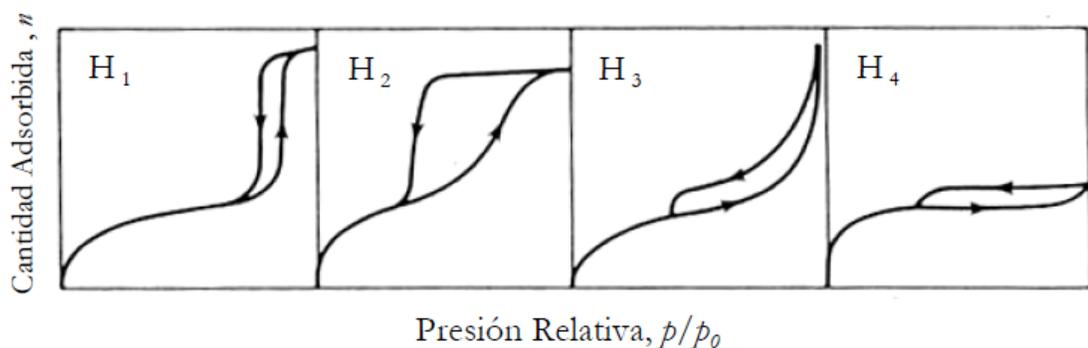


Figura 7: Clasificación de ciclos de histéresis según IUPAC [72].

### 3.1.8 Caracterización de sólidos mesoporosos - Isotherma tipo IV.

A continuación se describe el uso cuantitativo de las isothermas de adsorción Tipo IV, para la caracterización de sólidos mesoporoso, es decir, aplicables para adsorbentes que tienen un tamaño de poro entre 20 Å y 500 Å.

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros [77]:

- a) Superficie específica ( $\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$ ): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros,  $V_p$  ( $\text{ml} \times \text{g}^{-1}$ ): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro,  $d_p$  (Å).
- d) Distribución del tamaño de poros: función de distribución  $dV_p/dp = f(dp)$ .

Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, Entre ellos, el método BET para la obtención de la superficie específica y el método BJH para el volumen y distribución de tamaño de poros son los que más ampliamente se usan, por lo que los describiremos brevemente [70,74].

3.1.7.4 Método BET: Desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940 [78], sigue siendo la herramienta más difundida para determinar el volumen monocapa del adsorbato ( $V_m$ ) y posteriormente la superficie específica ( $S_{BET}$ ) de sólidos mediante la ecuación 15.

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde  $N_a$  es un número de Avogadro y  $\sigma$  es el área cubierta por una molécula de nitrógeno, cuyo valor generalmente aceptado es  $0,162 \text{ nm}^2$ .  $V_m$  puede ser estimada por los tres parámetros de la ecuación de BET, suponiendo que [79 ,80]:

- a) El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme lo que respecta a la adsorción)
- b) La interacción lateral de moléculas adsorbidas es insignificante.
- c) Las moléculas adsorbidas pueden soportar una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse
- d) El calor de adsorción  $C$  es igual de todas la monocapas pero para la primera capa es igual al calor de condensación.

La ecuación 16 es la expresión de BET, asumiendo que se tiene infinitas capas ( $n \rightarrow \infty$ ). El término  $c$  es una constante que está relacionada con el calor de adsorción y licuefacción de la primera monocapa (altos valores de  $c$  = fuertes interacciones adsorbente-adsorbato).

$$V_{ads} = V_m \frac{c P/P^0}{(1-P/P^0)(1+(c-1)P/P^0)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Prácticamente esta ecuación es adecuada para  $n > 6$ , es decir para sólidos meso y macroporosos: en este intervalo no se excede valor de error experimental. A pesar de las muchas críticas que tiene el modelo porque en las isotermas reales no se cumplen todos los supuestos teóricos [80], para la mayoría de los sólidos es posible interpolar los datos experimentales en el intervalo de presiones relativa 0,05-0,35.

La forma linealizada de la ecuación de BET (Ecuación 16) generalmente es usada para analizar los datos experimentales de adsorción de gases [81].

$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} x, \quad x = P/P^0 \quad \text{Ecuación 16}$$

3.1.7.5 Método BJH: A continuación se presenta una descripción del método basado en los comentarios de Corrales, et al [82].

El método Barrett – Joyner – Halenda (BJH) para calcular distribuciones de tamaños de mesoporos, está basado en un modelo de adsorbente como un conjunto de poros cilíndricos [83]. La teoría considera la condensación capilar en los poros usando la ecuación clásica de Kelvin (Ecuación 17), que relaciona el tamaño de poros con la presión a la cual ocurre la condensación o la evaporación capilar [84,85]:

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_K} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde  $r_K$  es el radio en el cual ocurre la condensación a presión relativa requerida (radio Kelvin o radio crítico),  $V_L$  es el volumen molar del líquido,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $P^0$  es la presión de saturación del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura de adsorción, el signo negativo de la ecuación 18 indica que la presión de vapor sobre el menisco cóncavo es menor que en la superficie plana del líquido produciéndose, por tanto, la condensación capilar (Figura 8) a una presión inferior a la de saturación [70].

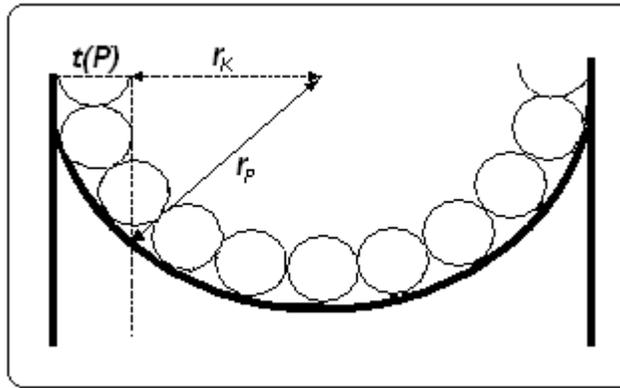


Figura 8: Fenómeno de la condensación capilar [82].

Para el nitrógeno como adsorbato en su punto de ebullición normal (77K), la ecuación de Kelvin puede escribirse como:

$$r_K = \frac{4,15}{\text{Log}(P^0/p)} (\text{Å}) \quad \text{Ecuación 18}$$

Usando las propiedades físicas dadas en la ecuación [85] :

$$r_K = \frac{-2(8,85)(34,6)}{(8,314 \times 10^7)(77)(2,303)\text{log}(P/p_0)} (\text{cm}) \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde  $8,85 \text{ erg} \times \text{cm}^{-2}$  es la tensión superficial ( $\gamma$ ) y  $34,6 \text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar del nitrógeno líquido a 77K ( $V_L$ ).

Alternativamente durante la desorción, una película adsorbida queda en la pared del poro cuando ocurre la evaporación capilar, esta es conocida como el espesor estadístico  $t(P)$  que variará con la presión relativa y que se debe a un proceso de adsorción en mono - multicapa, por lo que la ecuación de Kelvin solo se aplica al "centro" del fluido en este tratamiento, entonces, el radio de poro  $r_p$  está dado por:

$$r_p = r_K + t(P) \quad \text{Ecuación 20}$$

Asumiendo que la película adsorbida en el interior de un poro es la misma que la de una superficie plana para algún valor de presión relativa se puede escribir:

$$t(P) = \left( \frac{W_a}{W_m} \right) \times 3,54 (\text{Å}) \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde  $W_a$  y  $W_m$  son respectivamente, la cantidad adsorbida a una presión relativa particular y el peso correspondiente a la monocapa BET; 3,54 es una constante que

representa el número de capas adsorbidas de nitrógeno en la superficie del poro. La ecuación de Halsey [70,86,84,85] describe muy bien este comportamiento relacionando estos términos con las presiones relativas  $P/P_0$  de distintos adsorbatos, para el nitrógeno puede ser escrita así:

$$t(P) = 3,54 \sqrt[3]{\frac{5}{\ln(P_0/P)}} \quad \text{Ecuación 22}$$

Una vez se calcula el radio de poro a cada presión relativa, es necesario determinar el volumen de poro, esto se hace a través de la siguiente ecuación:

$$V_p = \Delta V_{liq} - \Delta t(P) \times S \quad \text{Ecuación 23}$$

Por último, se construye el gráfico de Distribución de Tamaños de Poro del material, que relaciona el radio de poro promedio  $\bar{r}_p$  y  $V_p/\bar{r}_p$  con lo cual se logra un gráfico como el de la figura 9 [85,87].

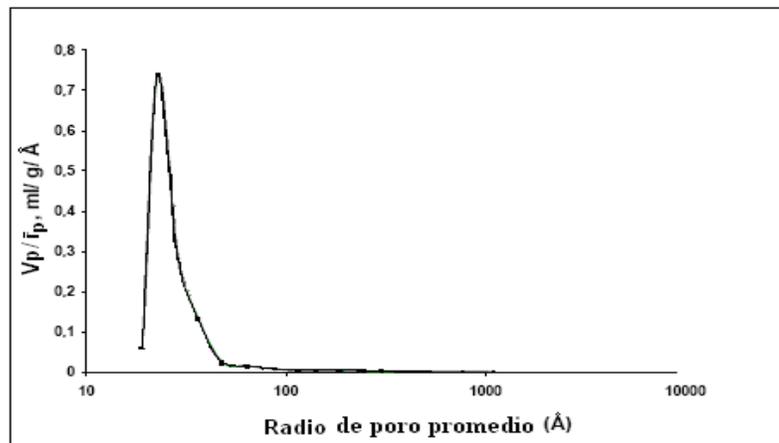


Figura 9: Distribución típica de tamaños de poro por el método BJH [71].

### 3.1.9 Diseño Estadístico de Experimentos (DEE).

El DEE se puede aplicar en numerosas situaciones. De forma general, se implementa a sistemas que precisan de una o más variables experimentales dependientes o respuestas (y) cuyo valor depende de los valores de una o más variables independientes (x) controlables llamadas factores. Además, las respuestas pueden estar influenciadas por otras variables que no son controladas por el experimentador. La relación entre x e y no tiene porqué ser conocida [88]. Todo esto, está encaminado a seleccionar la estrategia experimental óptima que permita obtener la información buscada con el mínimo costo y

evaluar los resultados experimentales obtenidos, garantizando la máxima fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

Cuando el objetivo es medir cómo influyen  $k$  factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, el **diseño factorial completo  $2^k$**  es la estrategia experimental más adecuada. Este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior [89,90]. Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos.

3.1.7.1 Diseño de superficie. La metodología de Superficies de Respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable de interés. Esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del sistema [91].

Las superficies se pueden ajustar a modelos de primer y segundo orden. Los primeros minimizan la varianza de los coeficientes de regresión ( $\beta_i$ ), son ortogonales (los elementos fuera de la diagonal de la matriz  $x^T x$  son iguales a cero), lo cual implica que los productos cruzados de las columnas de la matriz  $x$  es igual a cero. Estos incluyen factoriales  $2^k$ , Fracciones de la serie  $2^k$ , Diseños simple y Diseños Plackett-Burman [91].

Para ajustar un modelo de segundo orden se debe tener al menos tres niveles de cada factor (-1, 0, +1). Así como en el diseño de primer orden se desea la ortogonalidad, en éste se pretende que sea un diseño rotable. Se dice que un diseño es rotable cuando la varianza de la respuesta predicha en algún punto es función sólo de la distancia del punto al centro y no es una función de la dirección. La rotabilidad es una propiedad importante, dado que la finalidad de la Metodología de Superficies de Respuesta es optimizar y desconocemos la localización del óptimo, tiene sentido utilizar un diseño que proporcione estimaciones precisas en todas direcciones. Dentro de estos diseños se consideran el central compuesto, Equirradial y Box-Behnken [91].

3.1.7.1.1 Diseño Box-Behnken. Consiste de un conjunto de corridas donde cada par de factores es variado entre sus niveles bajo y alto (-1 y 1), mientras los demás factores experimentales se fijan en el nivel medio (0). Por ejemplo, un diseño Box-Behnken con 3 factores (con puntos al centro omitidos) se muestra en la tabla 3. Cada conjunto de 4 corridas consecutivas es un diseño experimental con 2 niveles, implicando seleccionar un par de factores. Además, de 3-5 puntos al centro en (0,0,0) pueden agregarse al diseño. El diseño es comparable en tamaño al central compuesto y considerablemente más pequeño que un factorial a tres niveles [91].

Tabla 2: Diseño Box-Behnken con tres factores sin puntos centrales.

Corrida	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1

### 3.2 ESTADO DEL ARTE.

A partir de los años 80's se comenzó a prestar mucha atención a la presencia de residuos de colorantes en los sistemas de agua y a las graves consecuencias que éstos originan en el medio y el ambiente [8].

Para disminuir los efectos de los colorantes en solución se han implementado diversas metodologías físico-químicas y biológicas. Algunos autores como Zhou et al.[92] lograron remover hasta en un 90 % colorantes en solución bajo condiciones de pH mayores a 7, utilizando sulfato de aluminio, los autores atribuyen la eficiencia del proceso a la neutralización de cargas. Avlonitis et al, 2008 [93] lograron mediante el uso de una membrana de nanofiltración TRISEP (4040-XN45-TSF) lograron remover hasta el 72 % de las sales de colorantes en un efluente de una compañía textil. Además, aplicando reactivo Fenton y posterior tratamiento biológico, Lodha y Chaudhari en 2008 [94], reportaron que tras el rompimiento de la unidad azo en las moléculas de colorantes Negro reactivo 5 (RB5), Azul reactivo 13 (RB13) y naranja ácido 7 (AO7) estos eran degradados por sistemas biológicos, logrando decoloración del 95 %. Tales sistemas permiten lograr una decoloración efectiva, pero en muchos casos generan remanentes tipo anillo bencénico, aminas aromáticas, cloraminas y anillos antraceno que pueden resultar más tóxicos.

La adsorción es considerada una alternativa fisicoquímica de gran potencial para la desintoxicación y recuperación de aguas contaminadas. La eficiencia, facilidad del proceso y retención sin fraccionamiento del contaminante le han atribuido gran

importancia [33]. Cuando este proceso es llevado a cabo con residuos agroindustriales como adsorbentes, se logra una disminución de los costos y se otorga valor agregado a estos subproductos.

Dentro de los residuos investigados podemos mencionar el aserrín de maderas de la india para la remoción de azul metileno. Garg y colaboradores [95], al tratar el aserrín con formaldehído y ácido sulfúrico lograron remover azul de metileno de efluentes simulados a un pH de 7,0 en un tiempo de contacto de 30 minutos. La cinética del sistema se determinó como *pseudo*-primer orden. Los resultados mostraron que la activación del material conduce a una mejor remoción del contaminante en comparación con el aserrín natural.

La adsorción de rodamina-B y violeta ácido por conchas de coco fue estudiada por Namasivayam et al, 2001 [96] mediante la variación de parámetros tales como agitación, tiempo de contacto, concentración de colorante, dosis de adsorbente y pH. La adsorción se ajustó a las isothermas de Freundlich y Langmuir. La capacidad resultó ser 2,56 mg y 8,06 mg de colorante por gramo de adsorbente para la rodamina-B y el violeta ácido. El pH ácido fue favorable para la adsorción de violeta ácido, en tanto que un pH alcalino fue propicio para la rodamina-B.

Las cáscaras de banano y naranja fueron preparadas como adsorbentes para la adsorción de los colorantes naranja de metilo (MO), azul de metileno (MB), rodamina B (RB), rojo Congo (RC), violeta de metilo (MV) y negro básico 10B (AB) a partir de soluciones acuosas. Annadurai et al, 2002 [97] determinaron que la capacidad de adsorción, tanto para las cáscaras de naranja y banano disminuye en el orden (MO)>(MB)>(RB)>(RC)>(MV)>(AB). Los datos se ajustaron a las isothermas de Freundlich y Langmuir en el rango de concentración de 10-120 mg/L. La isoterma de Freundlich mostró un mejor ajuste que la ecuación de Langmuir para la adsorción de los colorantes utilizando cáscara de banano, pero el comportamiento fue inverso utilizando cáscaras de naranja. Las condiciones óptimas del proceso fueron 100 mg/L de concentración inicial del colorante, una dosis de adsorbente de 1g/L y pH >7.

La cáscaras de maní fueron utilizadas como adsorbente por Han et al, 2008 [98] para remover rojo neutro (RN) en soluciones acuosas a 295 K. Los experimentos se llevaron a cabo en función del pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto, y concentración inicial del colorante. Los resultados indicaron que los modelos de la isoterma de T'oth y Langmuir mostraron la mejor correlación de los datos experimentales. La capacidad de adsorción de la cáscara de maní para RN se determinó con el ajuste Langmuir y se encontró 37,5 mg/g de 295 K. Se observó que la cinética puede ser descrita tanto por la ecuación de *pseudo*-primer orden y *pseudo*-segundo orden.

Hameed et al, 2009 [9] han utilizado conchas de ajo para remover azul de metileno (MB) en solución acuosa bajo sistema discontinuo. Los experimentos se llevaron a cabo en función del tiempo de contacto inicial, concentración colorante (25-200 mg/L), pH (4-12) y temperatura (303, 313 y 323 K). Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos

de isothermas de Langmuir, Freundlich, y Temkin, registrando una mejor correlación con el modelo de Freundlich. Así también determinaron la máxima capacidad de adsorción en la monocapa en 82,64, 123,45 y 142,86 mg/g a 303, 313, y 323K, respectivamente. Los datos cinéticos mostraron que ajustan a pseudo-segundo orden.

Los residuos de pastos (*P. notatum*) fueron utilizadas por Vasanth, et al, 2009 [99] para probar su capacidad adsorbente ante colorantes básicos, teniendo como modelo azul de metileno (AM). Los datos de equilibrio experimentales fueron analizados según Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson por el método de regresión no lineal. La isoterma de Langmuir representó adecuadamente la adsorción. La capacidad de adsorción en la monocapa para el azul de metileno fue 31 mg/g. La cinética se estableció como de pseudo-segundo orden y además se confirmó que la transferencia de masa externa es el paso limitante en el proceso de adsorción de colorante.

Santhi et al, 2009 [100] han descrito la capacidad adsorbente de las conchas de pepino (*Cucumis Sativa*) ante el azul de metileno (MB), rojo de metilo (RM) y el verde malaquita (MG). Los autores describen que a pH inicial de 6, los tres colorantes estudiados son removidos eficazmente. Las isothermas del MB y MG siguieron el modelo de Freundlich y el proceso presentó cinética de pseudo-primer orden.

La cascarilla de arroz también ha sido usada para remover colorantes en solución. McKay et al, 1999 [101] realizaron uno de los primeros reportes de la capacidad adsorbente de este subproducto agrícola sobre los colorantes safranina y azul de metileno. El proceso de adsorción se analizó siguiendo el modelo de monocapa de Langmuir. Así mismo, Chuah et al, 2005 [9] recopiló datos de las capacidades de retención muy variados, con la safranina, azul de metileno, naranja sandocril, azul foron y amarillo ácido.

Recientemente Anirban et al, 2009 [102] han evaluado nuevamente la capacidad adsorbente de la cascarilla de arroz con el azul de metileno y rojo congo en soluciones acuosas, reportando porcentajes de remoción muy favorables del 93,94 % y 98,84 % respectivamente. Este análisis se llevó a cabo en función de parámetros de funcionamiento, tales como concentración inicial de colorante, tiempo de contacto, dosis de adsorbente, velocidad de agitación, interrupción de la agitación y concentración del colorante.

Los colorantes básicos (catiónicos) han sido ampliamente explorados debido a que son más contaminantes que los tintes ácidos [8]. El colorante de nuestro interés rojo básico 46 ha sido removido a través de materiales variados.

Karadag et al, 2007 [23], Turabik et al, 2008 [20], Karim et al, 2009 [24], Quikang et al, 2009 [21] y Deniz et al, 2011 [25] usando zeolita, bentonita, arcilla marroquí residuos de la industria del boro y gypsun, respectivamente estudiaron la remoción de rojo básico 46. Analizaron los parámetros de pH, tiempo de contacto, temperatura, concentración inicial del colorante y dosis del adsorbente. En todos los casos se analizó el proceso usando los modelos de isothermas tradicionales, así como la velocidad de acuerdo a las expresiones

de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden. El análisis termodinámico mostró que el proceso en todos los casos fue espontáneo.

En el grupo de Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos (SIRYTCOR) de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, se han realizado interesantes trabajos de investigación con una serie tanto de residuos agroindustriales como de colorantes.

Hormaza et al,[103,104] realizaron un estudio comparativo del proceso de remoción de los colorantes Rojo 40 (R40), Azul Brillante (AB) y Azul de Metileno (AM) sobre residuos de la industria avícola (Plumas (P) y Cáscara de Huevo (H)). Determinaron la influencia de la naturaleza estructural del contaminante sobre el modelo cinético que describe el proceso y de la estructura y composición de la biomasa sobre la velocidad de reacción. Para el par P-AB se encontró un buen ajuste con la cinética de *pseudo*-segundo orden mientras que para el par P-R40 se encontró un mejor ajuste con el modelo de *pseudo*-primer orden.

Echavarría et al, 2009[105] utilizando residuos de flores estudiaron la adsorción del colorante Azul ácido 9 y su posterior biodegradación por parte de microorganismos. A un pH de 2 logró remociones del colorante superiores al 90 %. Obtuvieron un buen ajuste mediante el modelo de Freundlich. Los parámetros termodinámicos señalaron que el proceso es exotérmico y espontáneo. De igual forma Zuleta et al, 2009 [106] con un tiempo de contacto no inferior a 50 minutos y un pH óptimo de 8,0 lograron remover con un porcentaje de 95 % el colorante rojo ultracryl (RB46) utilizando cáscaras de banano.

Asimismo, Doria et al, han evaluado la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz natural y modificada [107] para la remoción de Cr (VI), obteniendo porcentajes satisfactorios del orden del 91 y 99% respectivamente. El estudio también incluyó la determinación de los componentes de equilibrio, cinético y termodinámico, que señalan un proceso espontaneo, que alcanza el equilibrio a los 120 minutos.

Por último Alemán et al, 2011[19], han evaluado por método univariado, la adsorción de Rojo básico 46 con cascarilla de arroz, analizando los factores de pH de la solución, tamaño de partícula y dosificación de adsorbente; con tiempo de contacto de 90 min, agitación de 120 rpm, a una temperatura de 303 K. Establecieron que la cascarilla de arroz, por ser altamente disponible, poseer elevado contenido de celulosa y hemicelulosa y debido al comportamiento en la remoción del colorante, se proyecta como adsorbente alternativo para implementar tratamientos eficientes, de bajo costo y escalables.

Actualmente, se realizan evaluaciones preliminares para alcanzar a través del diseño estadístico de experimentos (DEE) y optimizar el proceso de retención de azul de metileno con cascarilla de arroz. Es claro que este subproducto ha sido evaluado como material adsorbente para diferentes contaminantes en solución, no obstante, su utilización como adsorbente para la remoción del colorante rojo básico 46, hasta ahora se inicia.

## 4. TECNICA EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIALES

#### 4.1.1 Adsorbente.

La cascarilla de arroz fue obtenida como subproducto en los molinos arroceros ubicados en el municipio de Planeta Rica, Córdoba (8° 17' 15" latitud Norte y 75° 73' 55" longitud Oeste). Dado que los depósitos están a cielo abierto, se tuvo en cuenta el mes de enero para realizar el muestreo debido a que éste presenta pocas lluvias, así también, coleccionar las muestras en las horas de la tarde cuando se ha reducido la humedad de la mañana, lo que permitió obtener material bastante seco para su traslado al laboratorio. Se recolectaron 25 muestras, tomadas en zigzag de las pilas, las cuales se homogenizaron hasta obtener un peso aproximado de 10 Kg.

El residuo agroindustrial se lavó repetidas veces con agua destilada, fue secado a una temperatura de 80°C durante 24 horas, fragmentado mediante un molino de palas y el tamaño de las partículas deseado se obtuvo mediante tamizado en mallas ASTM 25, 35 y 50.

#### 4.1.2 Reactivos e Instrumentación.

- Agua desionizada (Tipo I).
- Ácido D tartárico (CHOHCOOH)<sub>2</sub>, JT. Baker.
- Ácido málico DL, Carlo Erba.
- Ácido succínico, Merck.
- Rojo Básico 46 (Comercial, Suministrado por textilera Local).
- Ácido clorhídrico, (HCl) Merck.
- Hidróxido sódico (NaOH), Merck.
- Ftalato ácido de potasio (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOHCOOK), Merck.
- Carbonato sódico anhidro (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Merck.
- Bicarbonato de Sodio (NaHCO<sub>3</sub>), Merck.
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH), Merck.
- KBr. Merck.
- juego de Buffers de pH 4,7 y 9 Metrohm.
- Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer lamda 35 con esfera de integración para reflectancia Difusa.
- FTIR Nicolet Avatar.
- Micromeritics ASAP 2020 V3.04 H.
- Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL-JSM 5910LV.

- Titulador potenciométrico tritino Plus 848.
- Espectrofotómetro Pharo 300 Uv-Vis. Merck.
- Horno Digital HDF-64 Marca A&E.
- Horno Memmet 100-800.
- Centrifuga EBA 20 Marca Hettich.
- Medidores de pH Metrohm.
- Agitadores de zarandeo Heidolph Unimax 1020 y 1010 con incubadora (29-60 °C)
- Balanza analítica Marca Precisa y Ohaus adventurer.
- Planchas de calentamiento Marca Velp Scientific.
- Micropipetas Marca Brand P20, P200 y P1000.
- Micropipetas Marca Boeco P20, P200 y P1000.
- Mallas ASTM.
- Molino de palas Restch-ck100.
- Desionizador regenerable D-1 Marca A&E y accesorios.
- Material de laboratorio.

## 4.2 METODOLOGÍA

### 4.2.1 Modificación Química.

En el estudio de la modificación química se llevaron a cabo reacciones de esterificación sobre la cascarilla de arroz usando para ello ácido D-tartárico (AT), ácido DL-málico (AM) y ácido succínico (AS).

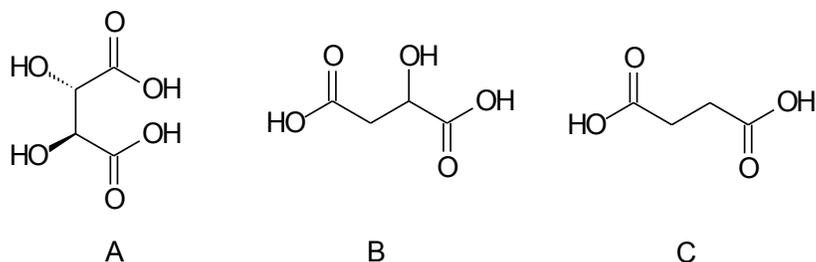


Figura 10: Estructuras de a) ácido D-tartárico, b) ácido DL-málico y c) ácido succínico.

Para propiciar la esterificación en la superficie de la cascarilla de arroz, se utilizaron los protocolos de Marín et al, 2009 [28] y Wong et al, 2005 [14] con algunas modificaciones. De este modo, se dispuso el residuo en contacto durante un período de 2 a 4 h en solución acuosa 1,2 M del respectivo ácido a temperatura ambiente. Posteriormente se termostató a 50°C durante 12 h. El secado se llevó a cabo en un intervalo de 10-90 min a una temperatura de 110-180 °C en un horno Memmet 100-800. El paso siguiente

consistió en colocar 2g de la muestra en metanol, adicionar 2,2 mL de HCl concentrado, en constante agitación y reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo la muestra fue lavada con agua y secada a 60°C durante 24 horas.

4.2.1.1 Monitoreo de la reacción. Para probar la posibilidad de seguir la reacción por medios espectrofotométricos se llevaron a cabo barridos a lo largo del espectro Uv-Vis de la cascarilla natural (CA), AT, AM e impregnados de cascarilla de arroz con los ácidos en soluciones metanolicas. Dichos barridos permitieron establecer intervalos de bandas características para el posterior monitoreo de la transformación estructural de los materiales en el tiempo. En cada ensayo de modificación se extrajeron alícuotas de 200 µL del seno de mezcla, las cuales tras su sedimentación luego de 30 min  $\pm$  5 min y bajo severas diluciones en metanol fueron leídas en el espectrofotómetro.

#### 4.2.2 Caracterización de la cascarilla natural y modificada

##### 4.2.2.1 Análisis Bromatológico.

Para evidenciar la variación de los principales componentes en el adsorbente, se hicieron determinaciones de fibra detergente ácido (FDA), fibra detergente neutro (FDN) y lignina antes y después de la modificación, siguiendo el método Van Soest [108,109,110]. Esta información permitió estimar los contenidos de celulosa y hemicelulosa, para relacionarlos con su participación en el fenómeno de adsorción. Los análisis se efectuaron en el Laboratorio de Análisis Químico y Bromatológico de la Universidad Nacional, sede Medellín.

##### 4.2.2.2 Análisis Infrarrojo.

Los grupos funcionales de la superficie de los adsorbentes se determinaron registrando sus bandas en un espectrofotómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier equipado con accesorio de reflectancia difusa (DRIFT) marca Nicolet avatar, de la Sede de Investigaciones Universitarias SIU. Este equipo permite analizar muestras sólidas directamente o en mezclas con KBr. Las muestras (secas) para este fin se prepararon en mezclas KBr (previamente secado a 105 °C por 24 h) en proporción de 0,01. Cada espectro fue tomado con 60 barridos en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

##### 4.2.2.3 Determinación del porcentaje de acetilación.

Esta medida permite evidenciar de manera cuantitativa el grado de eficiencia de la reacción. Para ello se utilizó la metodología propuesta en 1964 por Wurzburg para la acetilación de carbohidratos, la cual ha sido re-evaluada y utilizada nuevamente [111]. Ella se basa en la titulación de los residuos acetilo después de someter la muestra a un tratamiento alcalino. Este procedimiento consiste en pesar 100 mg del muestra (base seca), adicionar 40 mL de solución de etanol 75 %. Agitar durante 30 minutos a 120 rpm a una temperatura entre 50-60 °C. Luego de esto, se debe adicionar 40 mL de KOH 0,5 N (estandarizado frente a ftalato ácido de potasio). Agitar nuevamente por 20 minutos a una

temperatura entre 50-60 °C y 120 rpm. Transcurridas 72 horas, las muestras saponificadas se titulan con HCl 0,5 N (estandarizado frente a carbonato de sodio).

Debido a que se reemplazó NaOH por KOH en el procedimiento, se decidió tomar muestras a las 24, 48 y 72 h. Asimismo, Para la cascarilla natural se tituló toda la solución, mientras que para los modificados se tomaron alícuotas de 30 mL.

Cabe resaltar que en este trabajo se ha utilizado la técnica de titulación continua mediante un titulador tritino plus 848 con electrodo de vidrio, unidades intercambiables y agitador magnético, el cual añade sucesivamente pequeñas cantidades de titulante a una disolución de la muestra en estudio, registrándose los valores de pH en función del volumen de titulante añadido.

El cálculo del porcentaje de acetilación (% Acetilos) fue realizado directamente por el software del titulador usando la Ecuación 24.

$$\% \text{ Acetilos} = \frac{(B - M_u) \times N \times 0,043}{PM} \times 100 \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde, B y  $M_u$  son los volúmenes de HCl consumidos por el blanco y la muestra respectivamente, N es la normalidad del titulante, PM peso de la muestra y el factor de 0,043 los miliequivalentes del grupo  $\text{CH}_3 - \underset{|}{\text{C}} = \text{O}$

A partir del % acetilación se calculó el **Grado de Sustitución (GS)** mediante la ecuación 25. El GS equivale al número promedio de grupos OH que se reemplazaron por grupos acetilos en la unidad anhidro glucosa (UAG).

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ Acetilos}}{4300 - (42 \times \% \text{ Acetilos})} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde 162 = Peso molecular de la UAG, 4300 = 100 x peso molecular del residuo acetilo ( $\text{CH}_3 - \underset{|}{\text{C}} = \text{O}$ ) y 42 = (Peso molecular del grupo  $\text{CH}_3 - \underset{|}{\text{C}} = \text{O}$ ) - 1.

Para el cálculo del porcentaje de acetilos y GS de la cascarilla de arroz natural se utilizó las ecuaciones previamente descritas (ecuación 24 y 25).

En la presente investigación se implementó los ácidos málico y tartárico para la generación de ésteres. La hidrólisis básica de tales ésteres genera los residuos acilos (figura 11). Con los valores de los pesos moleculares se ajustaron las ecuaciones que permitieron determinar el porcentaje de acetilos y GS.

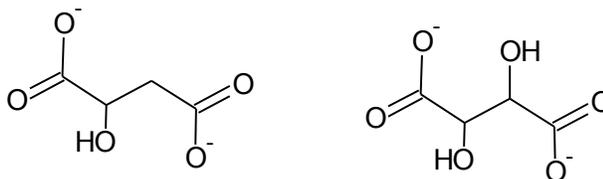


Figura 11: Residuos acilos generados mediante hidrólisis básica de los ésteres en CAM y CAT.

#### 4.2.2.4 Morfología Superficial.

El estudio de la morfología de los materiales adsorbentes de interés a través de la microscopía electrónica de barrido (MEB) en el equipo Jeol-JSM 5910 LV [2,26,30] permitió evidenciar la variación superficial ocurrida en el proceso de modificación. Para cada material se tomaron en promedio seis micrografías, las cuales fueron llevadas a cabo con un voltaje de aceleración 10-15 kV previa metalización con Oro, sobre el material natural y modificado., en el Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

#### 4.2.2.5 Fisiadsorción de N<sub>2</sub>.

Para conocer el área superficial, diámetro y distribución de porosidad del material natural y modificado, se llevó a cabo un ensayo de fisiadsorción de N<sub>2</sub> a 77 K [9,35,82] en un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 V3.04 H. Las condiciones específicas de desgasificación del material adsorbente natural y modificado incluyeron calentamiento 60 °c por una hora y posterior calentamiento a 120 °C durante un período de 4h. Estos análisis se llevaron a cabo en el Departamento de Química de la de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

### 4.2.3 Ensayos de adsorción del colorante RB46.

#### 4.2.3.1 Determinación de RB46.

La determinación del contenido de RB46 de las muestras se realizó mediante espectrofotometría Uv-Vis, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 35. Se utilizó el método lineal determinando la absorbancia a  $\lambda_{\text{máx}} = 531,9$  nm. El equipo posee un ordenador que mediante el programa computacional **Uv-winlab** determina la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención la curva de calibración. En este caso, se prepararon curvas a pH de 5,0 y 8,0 utilizando patrones con concentraciones de 0,1-24,0 mg/L, cuyo ajuste se realizó mediante regresión lineal.

#### 4.2.3.2 Remoción del colorante.

Los ensayos fueron llevados a cabo bajo sistema discontinuo usando agitadores Heidolph 2010 y 1010 con control de temperatura. Inicialmente se realizaron pruebas siguiendo condiciones sugeridas en la literatura para las variables: Concentración inicial del colorante, dosis de adsorbente, pH, agitación y variación del el tamaño de partícula [95,96,97]. Con resultados previos [112], se llevó a cabo una superficie de respuesta mediante un diseño Box-Behnken con 3 puntos centrales [91] incluyendo los factores que se detallan en la Tabla 3.

Las condiciones óptimas que arrojó el diseño fueron utilizadas en los ensayos posteriores con los materiales modificados, de esta manera se comparó su desempeño frente al material natural.

**Tabla 3:** Factores para el diseño de superficie Box-Behnken

Factor	-1	0	1
Concentración RB46 (mg/L)	6	11	16
Tiempo de contacto (h)	1,5	4,75	8
Dosis adsorbente (g/L)	1,0	2,0	3,0
Variables Fijas			
pH	5,0 ± 0,1		
Agitación	130 rpm		
Temperatura	29 °C ± 2 °C		
Tamaño de partícula	0,25 - 0,75 µm.		

Los valores de las variables definidas como fijas (valor de pH, agitación, temperatura y tamaño de partícula), que se muestran en la tabla 3, se seleccionaron luego de ensayos preliminares en el proceso de adsorción de interés y de acuerdo a un sistema discontinuo y análisis individual de variables. No obstante, cabe resaltar que para el valor de pH se evaluó el intervalo entre 3,0 y 8,0; la agitación entre 110-150 rpm; el tamaño de partícula entre 0,25-0,50 µm, 0,50-0,75 y 0,75-1,0 µm. La temperatura ambiente se seleccionó teniendo en cuenta reducir los costos de operación en el caso de un futuro escalamiento del proceso.

#### 4.2.3.3 Evaluación de los parámetros de equilibrio, cinética y termodinámica.

La determinación de los parámetros de equilibrio se efectuó por ajuste de los datos experimentales a los modelos no lineales de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, SIPS y Redlich-Peterson. El coeficiente de regresión y el análisis de error de éstos se compararon y se tomó como criterio de selección para definir el mejor ajuste [63,113].

Para el estudio cinético, se realizaron ensayos de remoción de RB46 a lo largo de 8,0 h, bajo las condiciones establecidas como óptimas mediante el modelo de la superficie de respuesta. Los modelos lineales de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, así como el

modelo no lineal de Elovich fueron tenidos en cuenta para explicar el fenómeno [9,29,56]. El cálculo de los parámetros termodinámicos se llevó aplicando las ecuaciones 11 y 12. De este modo se determinaron los valores de Energía libre ( $\Delta G^\circ$ ), Entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y Entropía ( $\Delta S^\circ$ ), los cuales aportaron información valiosa acerca de las características del proceso, así como de la naturaleza de la adsorción (química o física).

#### 4.2.4 Análisis Estadístico.

Para las diferentes pruebas, gráficos, diseños estadísticos y regresiones se utilizaron las hojas de cálculo de Open Office 3.2 (bajo linux) y el paquete *Statgraphics Centurion XV.11*

# 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1 MODIFICACIÓN QUÍMICA.

La modificación química se llevó a cabo usando inicialmente el ácido tartárico (AT). la mezcla de la cascarilla con el ácido, se seleccionó 3,0 h y una agitación constante de 130 rpm como condiciones adecuadas para garantizar la mayor interacción del ácido sobre la cascarilla. Es importante aclarar que en trabajos similares no se especifica un valor definido para este parámetro. El calentamiento posterior se fijó a 170°C durante 10 minutos, para evitar la carbonización de material. Estas consideraciones fueron tomadas en cuenta para las posteriores transformaciones.

En total se generaron tres materiales a partir de cascarilla de arroz (CA), codificados como CAT, CAM y CAS, correspondientes a la utilización de ácido tartárico (AT), málico (AM) y succínico (AS). La solubilidad de ácido tartárico dificultó preparar soluciones reproducibles, por tanto no se pudo garantizar igual contenido de **AS** en las alícuotas usadas para sumergir la cascarilla, lo que incidió en la poca cantidad de CAS obtenida. Debido a estos inconvenientes la discusión de resultados estará enfocada en gran parte a los dos materiales modificados CAT y CAM.

### 5.1.1 Seguimiento de la modificación química.

Mediante barrido espectral en el UV-Vis se determinaron de forma separada las bandas de las soluciones metanolicas\* de cascarilla de arroz (CA) y ácido tartárico (AT), posteriormente se procedió a establecer la banda correspondiente a su interacción, que se denominará como CA\_AT. En la figura 11a se observa que el material natural (CA) presenta una  $\lambda_{m\acute{a}x}=203$  nm, el ácido tartárico (AT) una  $\lambda_{m\acute{a}x}= 214$  nm y la cascarilla mezclada con ácido tartárico (CA\_AT) una  $\lambda_{m\acute{a}x,}= 205$  nm. Este mismo procedimiento fue realizado para el ácido málico y la mezcla con CA, obteniéndose una banda (AM) a  $\lambda_{m\acute{a}x} = 209$  nm y para la mezcla de CA con ácido málico (CA\_AM) una banda a  $\lambda_{m\acute{a}x}= 206$  nm, (figura 12b). Como se puede apreciar las bandas aparecen a longitudes de onda diferentes, permitiendo secuenciar la banda del agregado como un indicio preliminar de la ocurrencia de la reacción.

Las mediciones se llevaron a cabo con diluciones adecuadas (200  $\mu$ L en 3500  $\mu$ L) de las muestras tomadas del seno de la reacción (durante multiples ensayos) y a las longitudes de onda de las bandas espectralesde UV-Vis comentadas previamente.

---

\* sobrenadante de 2 g material en 50 mL de metanol, luego de 12 h de contacto.

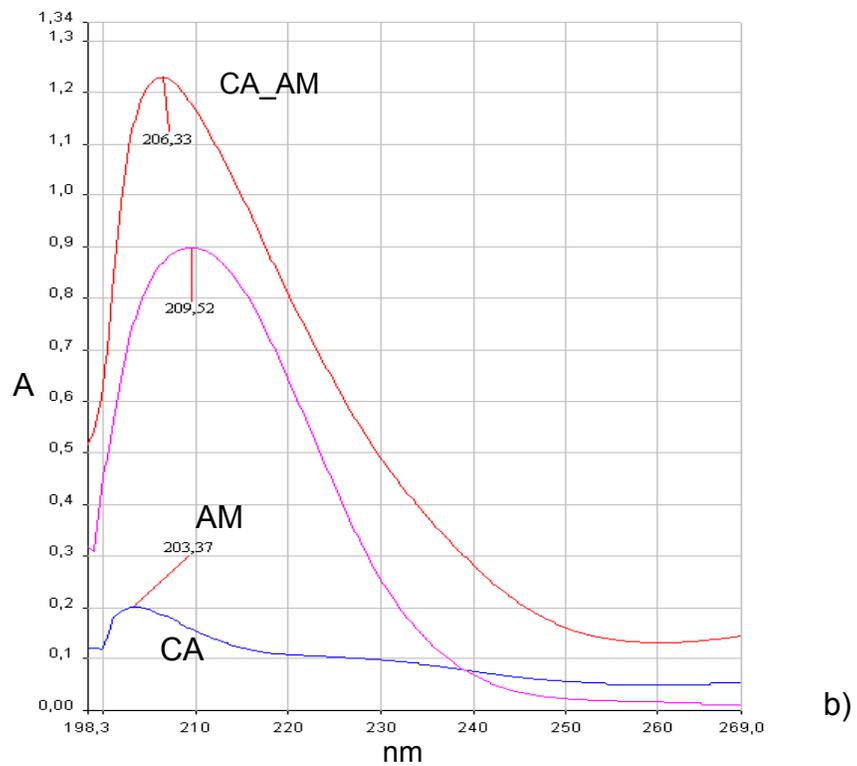
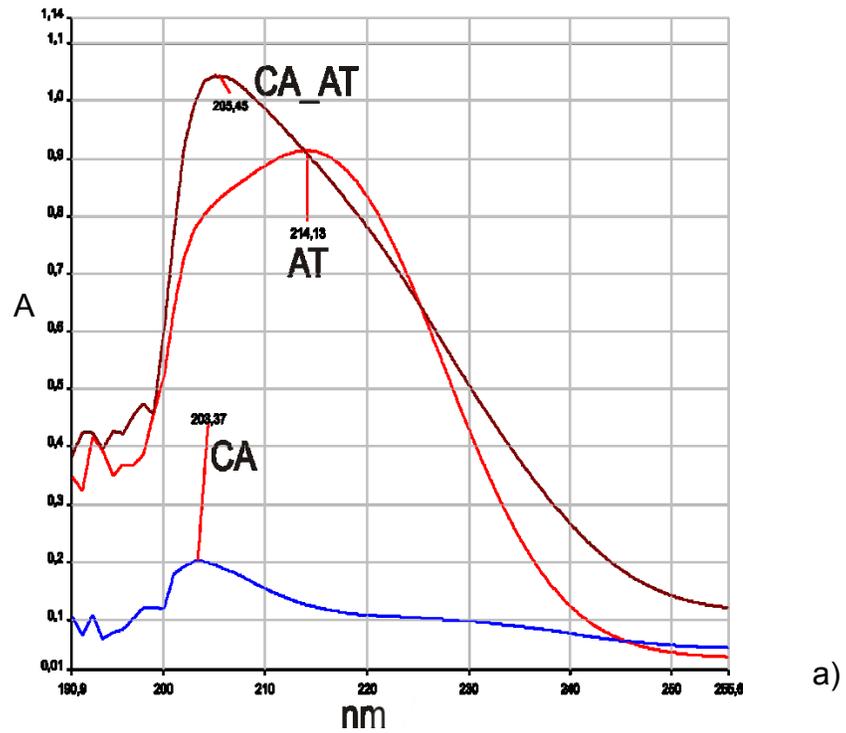


Figura 12: Espectros Uv-Vis para el sistema: a) CA, AT y CA\_AT b) CA, AM y CA\_AM.

En las figuras 13 y 14, se presenta la evolución de la reacción desde 0 a 48 h; en ambos casos se aprecia que las bandas aumentan de manera progresiva en el tiempo, no obstante, a partir de 23 h para CAM y de 45 h para CAT, esta absorción aumenta drásticamente, señalando que en éste periodo de tiempo la reacción tiene su mayor ocurrencia. Asimismo, a partir de este valor de absorbancia no se aprecia un aumento en el mismo con el transcurso del tiempo. Este tiempo, 48 h, concuerda con lo reportado en la literatura [14,28], sin embargo, es de señalar que los reportes previos sugieren este tiempo como adecuado más no justifican la selección de este valor.

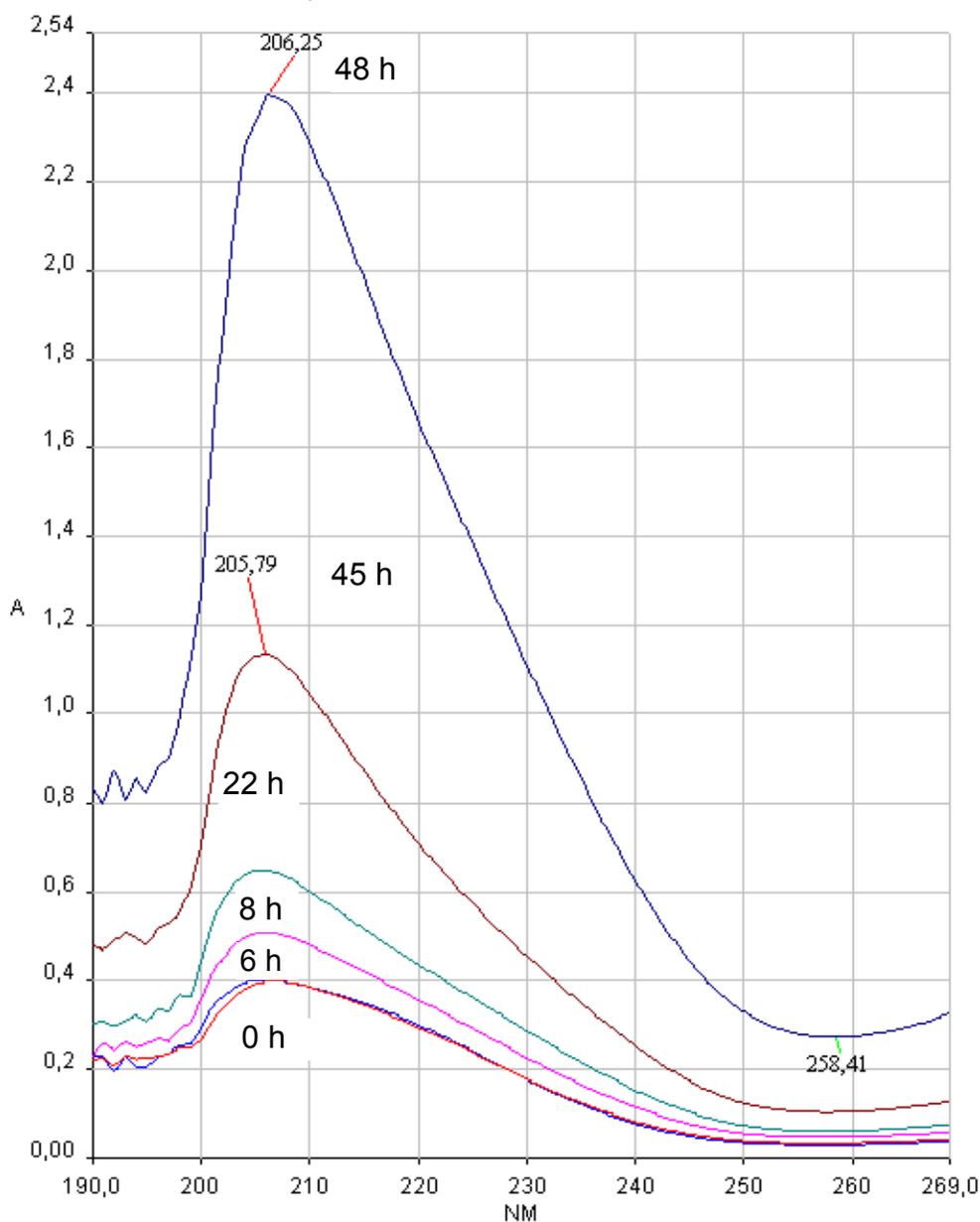


Figura 13: Espectro Uv-Vis de la evolución en el tiempo del seno de solución durante la reacción para generar CAM.

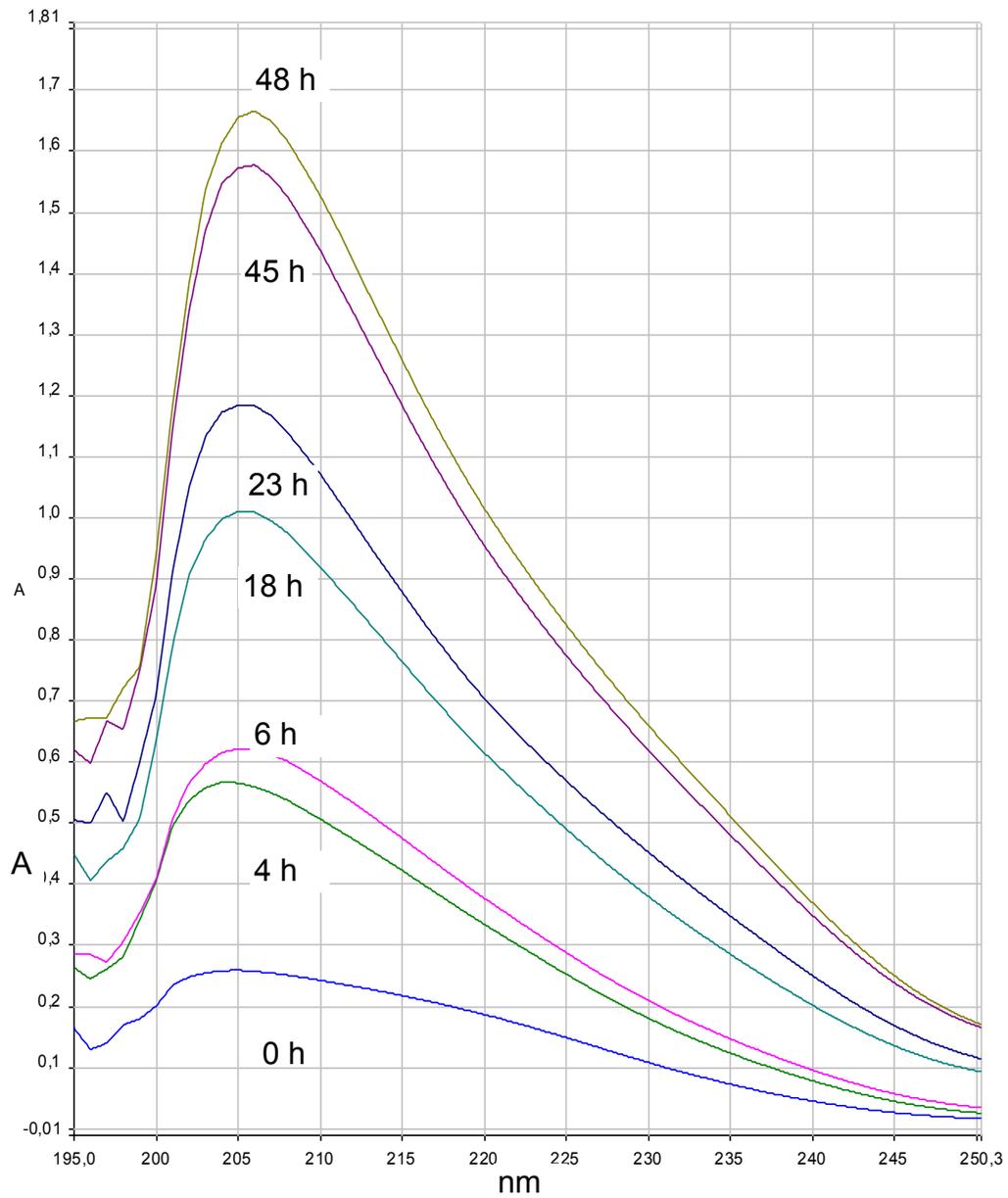


Figura 14: espectro Uv-Vis de la evolución en el tiempo del seno de solución durante la reacción para genera CAT.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA NATURAL Y MODIFICADA.

El resultado de las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de la cascarilla natural y los cambios que sufrió ésta mediante la reacción de esterificación es analizado a continuación.

### 5.2.1 Análisis Bromatológico.

Es valioso resaltar que en muy pocos trabajos se compara la composición del material lignocelulósico antes y después de la modificación [28,114]. Esta información resultó ser una fuente importante para estimar la participación de sus principales componentes en la funcionalización de la superficie de la cascarilla de arroz.

El análisis composicional de los materiales CA, CAT y CAM se presenta en la tabla 4. Para la cascarilla de arroz, a pesar de que el valor de fibra detergente neutra (FDN) se encuentra muy próximo al valor reportado (82 %) [39], los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina presentan diferencias notables (25,9-35,5 %, 18,1–21,3 % y 18,2–24,6% respectivamente). Esto puede atribuirse a las distintas condiciones geográficas y climáticas, la variedad de arroz, la química del suelo y los fertilizantes utilizados en el crecimiento del arrozal [45,46]. Los niveles de cenizas y nitrógeno se encuentran en el intervalo reportado (16,92 - 24,60 % y 0,30 - 1,80 %) [115]. Estos resultados señalaron que la cascarilla natural es un material lignocelulósico susceptible de modificar.

Tabla 4: Análisis composicional de CA, CAM y CAT (% base seca)

MATERIAL	FDA	FDN	LIGNINA	*Celulosa	*Hemicelulosa	Almidón	Cenizas	N
CA	66,80	81,60	6,60	60,17	14,81	1,70	16,29	0,30
CAT	69,10	69,90	9,40	59,70	0,80			
CAM	69,00	71,20	6,80	62,20	2,20			
**%CV	1,90	8,60	20,60	2,20				

\*Calculado \*\* % coeficiente de variación, calculado como (Desviación estándar/media aritmética)\*100

Los resultados del análisis bromatológico sugieren la ocurrencia de la esterificación debido a la variación en la composición de sus principales componentes. Esta diferencia es significativa respecto a los contenidos de lignina como lo indica el porcentaje del coeficiente de variación (%CV) mayor al 5 % [116], lo cual incide sobre la fracción FDN (lignina + celulosa + hemicelulosa). El aumento en la cantidad de lignina que por ende afecta el valor de FDA (lignina + celulosa) es evidente en CAT y CAM con respecto a CA. A pesar de no disponer de una explicación sobre el aumento en los contenidos de lignina en los modificados, esto es reportado como buen indicio de la capacidad de adsorción de cationes por parte de materiales lignocelulósicos [107,117].

La degradación de la celulosa y hemicelulosa es atribuible a la eliminación de moléculas hidrosolubles (tales como xilosa y arabinosa, glucosa, manosa, galactosa y ácidos urónicos) como efecto de las condiciones ácidas en que se desarrolla la reacción de esterificación [118]. Así mismo, es de esperarse que la disminución de hemicelulosa en CAT Y CAM sea mayor, teniendo en cuenta que estas actúan como matriz de soporte para las microfibrillas de celulosa en la pared celular, son de menor masa molecular, más accesibles, fácilmente degradables y solubles que la celulosa [119].

### 5.2.2 Análisis Infrarrojo.

Los espectros IR (DRIFT) de la cascarilla de arroz y materiales modificados se compilan en la figura 14. Estos muestran una serie de picos, que confirman el carácter complejo del material examinado. A pesar de ello, se puede realizar un estudio de ciertas regiones del espectro con el propósito de obtener indicios sobre la participación de los principales grupos funcionales en la reacción de esterificación. Es valioso resaltar que la información proveniente de este análisis es un apoyo inicial en la caracterización del material modificado CAT y CAM.

Para la cascarilla de arroz se aprecian señales reportadas previamente tanto para los grupos orgánicos como inorgánicos; las cuales se incrementan y/o se atenúan después del tratamiento químico.

Alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda amplia que puede ser debida a la asociación macromolecular de compuestos lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa, pectina, entre otros) [120]. Para los materiales CAT y CAM esta señal se hace más intensa, debido probablemente al incremento de fuerzas intermoleculares entre el hidroxilo y moléculas de agua.

La banda en  $1728\text{ cm}^{-1}$  en la cascarilla natural puede ser atribuida al grupo carbonilo presente en hemicelulosa y lignina. De igual forma, ésta señal podría ser atribuida a la acetilación de la celulosa [121,122,123], que es el componente principal de CA (ver tabla 4). El registro de esta señal a  $1724\text{ cm}^{-1}$ (CAM) y  $1730\text{ cm}^{-1}$ (CAT) sugiere la formación del grupo éster sobre su superficie.

La señal en alrededor de  $1600\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$  es propia de los sistemas aromáticos de la lignina [114,10,124] sin embargo, también podría ser atribuida al agua que permanece ligada a la matriz de la celulosa después de los procesos de acetilación, inclusive después de secado [125], como es nuestro caso.

Finalmente, dado que la cascarilla posee cierta cantidad de silicio sobre su superficie externa, es posible ubicar algunas vibraciones del grupo Si-O en la región  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , esta banda se minimiza en los materiales modificados, probablemente como consecuencia del tratamiento ácido a que ha sido expuesta la superficie [48,117,].

### 5.2.3 Porcentaje de Acetilación.

Como se describió en la metodología, el porcentaje de acetilación se determinó mediante titulaciones automáticas. Uno de los componentes más sensibles del titulador es el electrodo, debido a esto fue preciso monitorear su funcionamiento de manera que permitiera asegurar la calidad y veracidad de las determinaciones.

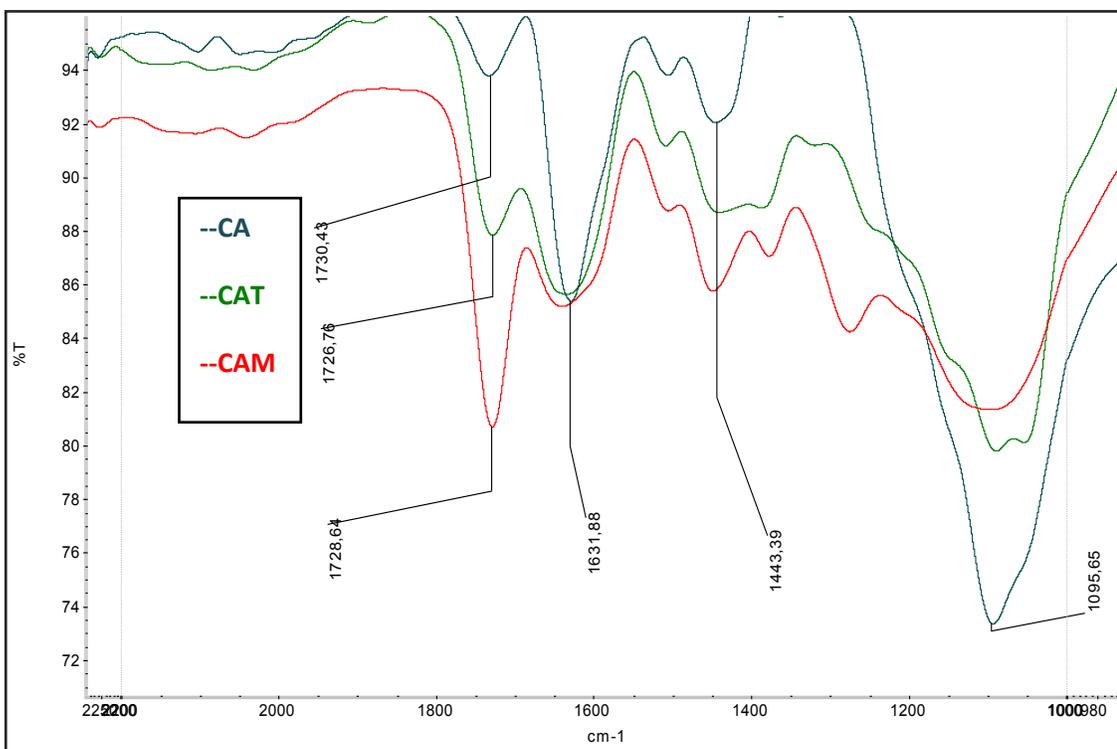
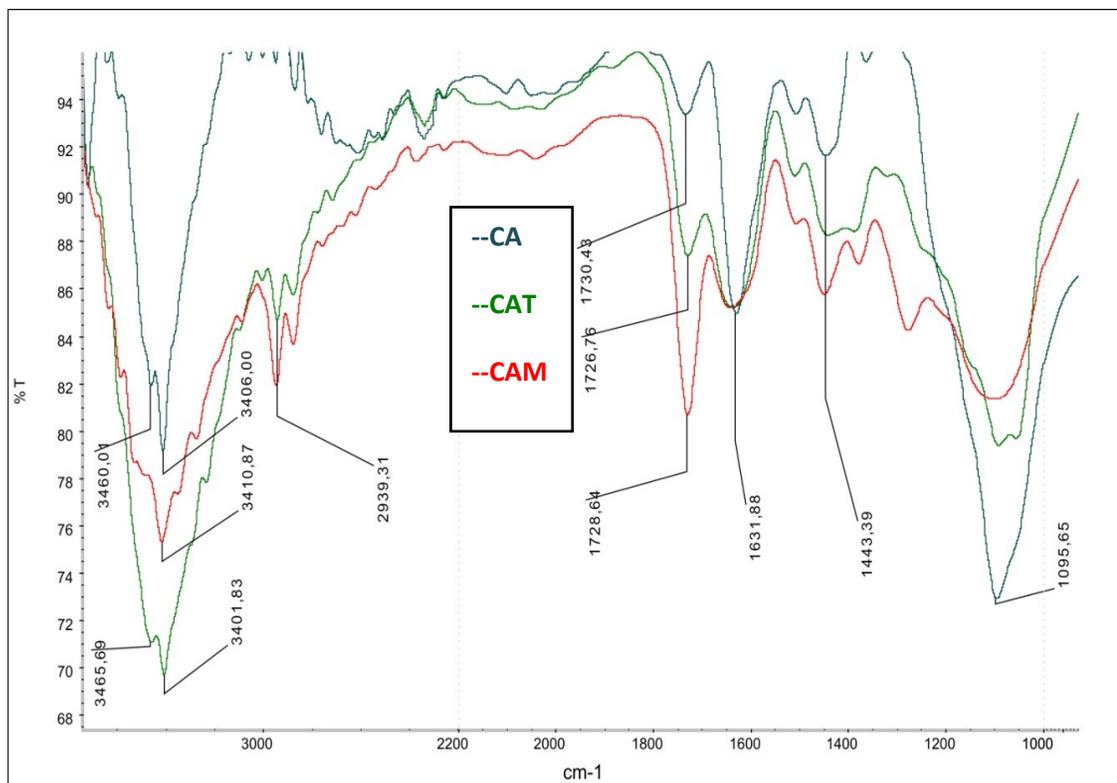


Figura 15: Superposición de espectros IR (DRIFT) de la CA, CAT CAM a) intervalo 3600-900  $\text{cm}^{-1}$   
b) intervalo 2200-900  $\text{cm}^{-1}$

5.2.3.1 Calibración del electrodo: Los valores de las mediciones usando el juego de Buffers Metrohm de pH 4,0, 7,0 y 9,0 permitieron calcular la curva de calibración para el electrodo. La figura 15 ilustra el comportamiento del potencial (mV) en función del pH, curva de la cual se determinó la pendiente medida, la cual al contrastarla con la pendiente teórica (compensación automática) a la temperatura de trabajo, genera el % de pendiente relativa (medida/teórica x100), este valor se mantuvo entre 98-100 %, valor aceptable según las especificaciones del fabricante (95-103%) [126,127].

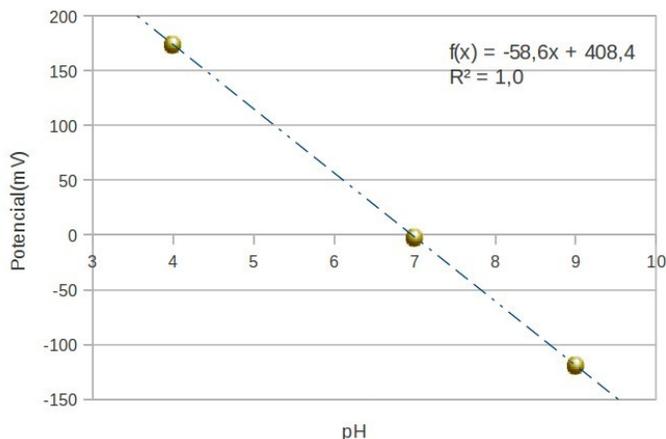


Figura 16: Curva de calibración para el electrodo del titulador.

5.2.3.2 Determinaciones porcentaje de acetilación. Las tablas 5 y 6 muestran los resultados obtenidos tras titulación de las muestras saponificadas a 24, 48 y 72 h.

Tabla 5: Acetilación (%) de la cascarilla de arroz natural.

Material	% Acetilación	Promedio	GS
CA	8,37	8,28	0,34
	8,01		
	8,31		
	8,79		
	8,01		
	8,18		

De la tabla 5 se observa que el material natural posee cierta cantidad de grupos acetilos (alrededor del 8,3 %), los cuales fueron determinados después de 48 horas de saponificación, titulando toda la solución. Este valor permitió establecer el incremento real de grupos ésteres en los modificados.

Tabla 6: Acetilación (%) de los materiales modificados.

Tiempo de muestreo (hidrólisis)	Material	% Acetilación			Desviación estándar	GS	Eficiencia $\%_{(GSR/GST) \times 100}$
		Alícuota (30 mL)	Solución (80mL)	*Real			
24 h	CAT	10,55	28,13	19,85	0,79	0,34	12,80
		10,16	27,08	18,81			
		10,74	28,63	20,35			
	CAM	9,22	24,59	16,31	0,65	0,30	11,30
		8,76	23,35	15,07			
		8,87	23,66	15,38			
48 h	CAT	11,29	30,11	21,83	0,69	0,38	14,16
		10,80	28,81	20,53			
		11,21	29,89	21,61			
	CAM	10,22	27,26	18,98	1,27	0,35	13,12
		9,31	24,84	16,56			
		9,51	25,36	17,09			
72 h	CAT	10,91	29,10	20,82	0,33	0,36	13,54
		10,87	28,99	20,71			
		10,68	28,49	20,21			
	CAM	9,19	24,50	16,22	0,85	0,32	12,21
		9,31	24,84	16,56			
		9,79	26,11	17,83			

\*incremento neto en comparación con CA

\* GSR y GST: grado sustitución Real y Teórico (2,66)

Al comparar las muestras tomadas durante el tiempo de observación, (24 - 72 h) de la reacción de saponificación con NaOH para la determinación indirecta de los grupos acilos (Tabla 6 y Figura 10a), se observa que a 48 h se alcanza el máximo de la hidrólisis básica del éster y que un incremento posterior en el tiempo no favorece este proceso.

Para establecer la incidencia del tiempo de muestreo sobre el % de acetilación, se efectuó un análisis de varianza (anexo1), éste demostró que existe una diferencia estadísticamente significativa entre un nivel de tiempo y otro. Asimismo, mediante comparación múltiple usando diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) se encontró, que sólo entre el lapso de 48-72 h las diferencias no son significativas (tabla 7) por lo que el tiempo de 48 horas es el adecuado para determinar el porcentaje de acetilación al reemplazar la solución de NaOH por KOH. Es importante señalar que en la metodología general [111] se utiliza KOH como el álcali para la hidrólisis del éster y un tiempo de 72h, que es razonable debido a su menor carácter básico con relación al NaOH.

Tabla 7: Prueba de LSD de Fisher para el factor de tiempo en el % Acetilación.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
24 - 48	*	-0,6393	0,3340
24 - 72	*	-0,3923	0,3340
48 - 72		0,247	0,3340

\*indica diferencia significativa. Fuente Statgraphich

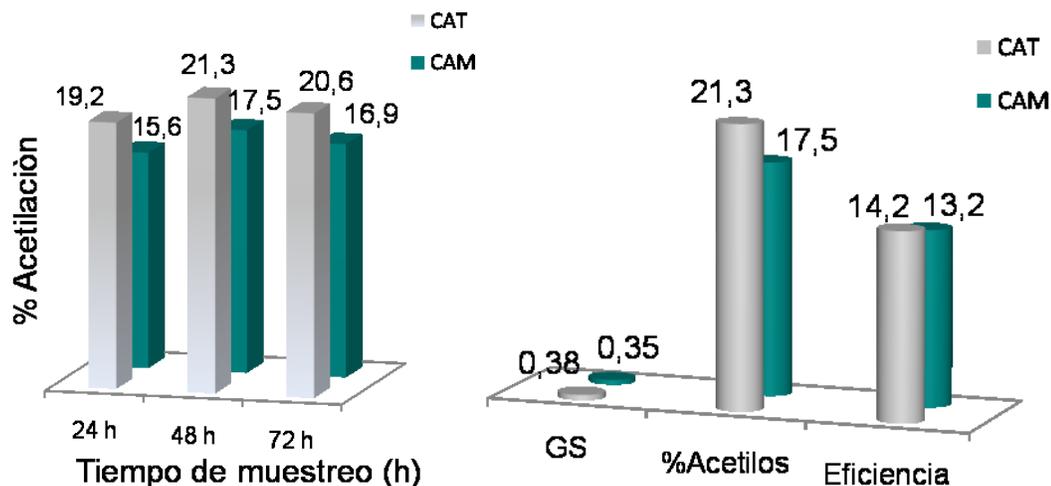


Figura 17: a) Porcentaje de acetilación de CAT y CAM en el tiempo de muestreo. b) Indicadores de la reacción en los dos adsorbentes.

Para establecer cuál de los dos materiales (CAT y CAM) presenta mayor porcentaje de acetilación al tiempo de 48 h (anexo 2) se realizó una prueba-t que compara las medias de las dos muestras, y una prueba-F para comparar las varianzas. Se encontró un valor- $P$  ( $0,74$ )  $> 0,05$  para la prueba-t, señalando que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos porcentajes de acetilación (17,5 y 21,3) en CAM y CAT.

De la tabla 6 y figura 17b, podemos observar el comportamiento de la reacción con base en el GS. Este nos da idea de la proporción en que se han intervenido los grupos hidroxilo de la glucosa en la modificación química (0,38 y 0,35 para CAT y CAM respectivamente). Con base en esto es posible suponer, que para que un hidroxilo sea modificado es necesaria la participación de tres unidades de glucosa.

Finalmente, se calculó la eficiencia de la reacción teniendo en cuenta el GS. Considerando que el GS en la glucosa es del orden de 3,0 y que en la cascarilla natural presenta grupos acetilos (GS = 0,34), se estima que el grado de sustitución teórico máximo para los materiales modificados es del orden de 2,66 ( $3,0 - 0,34 = 2,66$ ). En la tabla 6 se muestra la eficiencia de 14,2 % para CAT y 13,2 % para CAM.

Los resultados de la modificación química son aceptables, teniendo en cuenta que es menor el número de grupos hidroxilos requerido para esta reacción en comparación con almidones de diversas fuentes botánicas, donde los sitios sujetos de modificación están totalmente expuestos, reportando acetilación hasta del 50%, GS de 2,6 y eficiencia de 57% [111].

#### 5.2.4 Análisis Morfológico.

En la figura 17 se observa que el exocarpio de la cascarilla de arroz natural (parte externa) presenta estructuras simétricas constituidas por celdas convexas, distanciadas por surcos, en los cuales se evidencia la presencia de macropelos. El endocarpio (superficie interna) presenta celdas cóncavas con una distancia promedio de  $47 \mu\text{m}$  entre ellas. Ésta última resulta de particular interés dado que es el sitio donde posee los mayores contenidos de lignocelulósicos y por tanto donde existe mayor posibilidad de funcionalizar la CA de la manera deseada [128].

La superficie de los materiales modificados (figura 19) se observa mucho más estresada en comparación con la CA, tanto en la parte externa como interna, probablemente debido a las condiciones ácidas a las que fueron sometidas durante la modificación. Sin embargo, para los dos adsorbentes el grado de desgaste superficial es similar, con desprendimiento de macropelos o deterioro de éstos e incremento de la descamación.

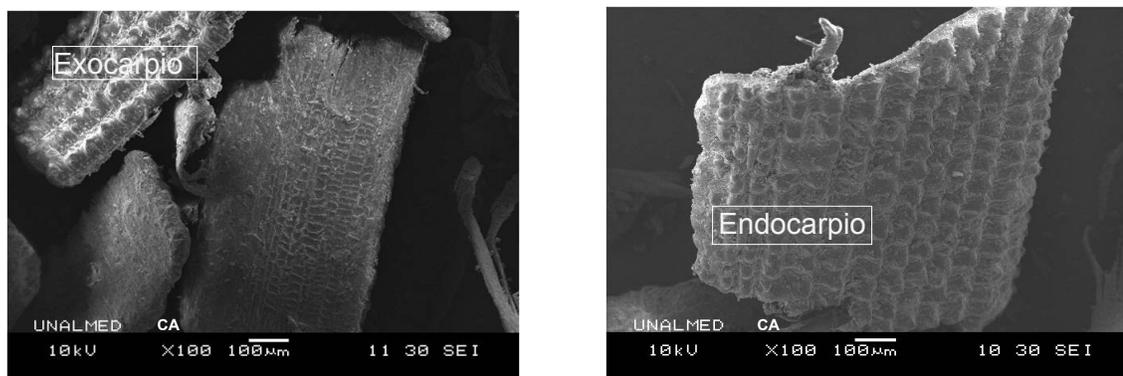


Figura 18: Micrografías electrónicas de barrido (MEB) para el material CA.

Aprovechando la disponibilidad del detector de energía dispersiva "EDS" (por sus siglas en inglés Dispersive X-Ray Spectroscopy) en el microscopio electrónico, se realizó un análisis de microfluorescencia a la superficie de los adsorbentes en estudio (figura 19). Aunque este no se considera una fuente para analizar cuantitativamente los cambios composicionales en el material, estas mediciones permiten de manera cualitativa observar la desaparición en los materiales modificados CAM y CAT de los residuos de metales (Al, Mg y K) encontrados en la cascarilla natural, un fenómeno similar se reporta en otra modificación para este residuo agrícola [107]. Esta desaparición se explica como resultado de las condiciones ácidas utilizadas en la reacción de esterificación que afectan el material mediante la hidrólisis.

La microscopía electrónica de barrido en definitiva, permitió evidenciar cambios morfológicos debido a la ocurrencia de la reacción de esterificación, siendo más evidente en el adsorbente CAM.

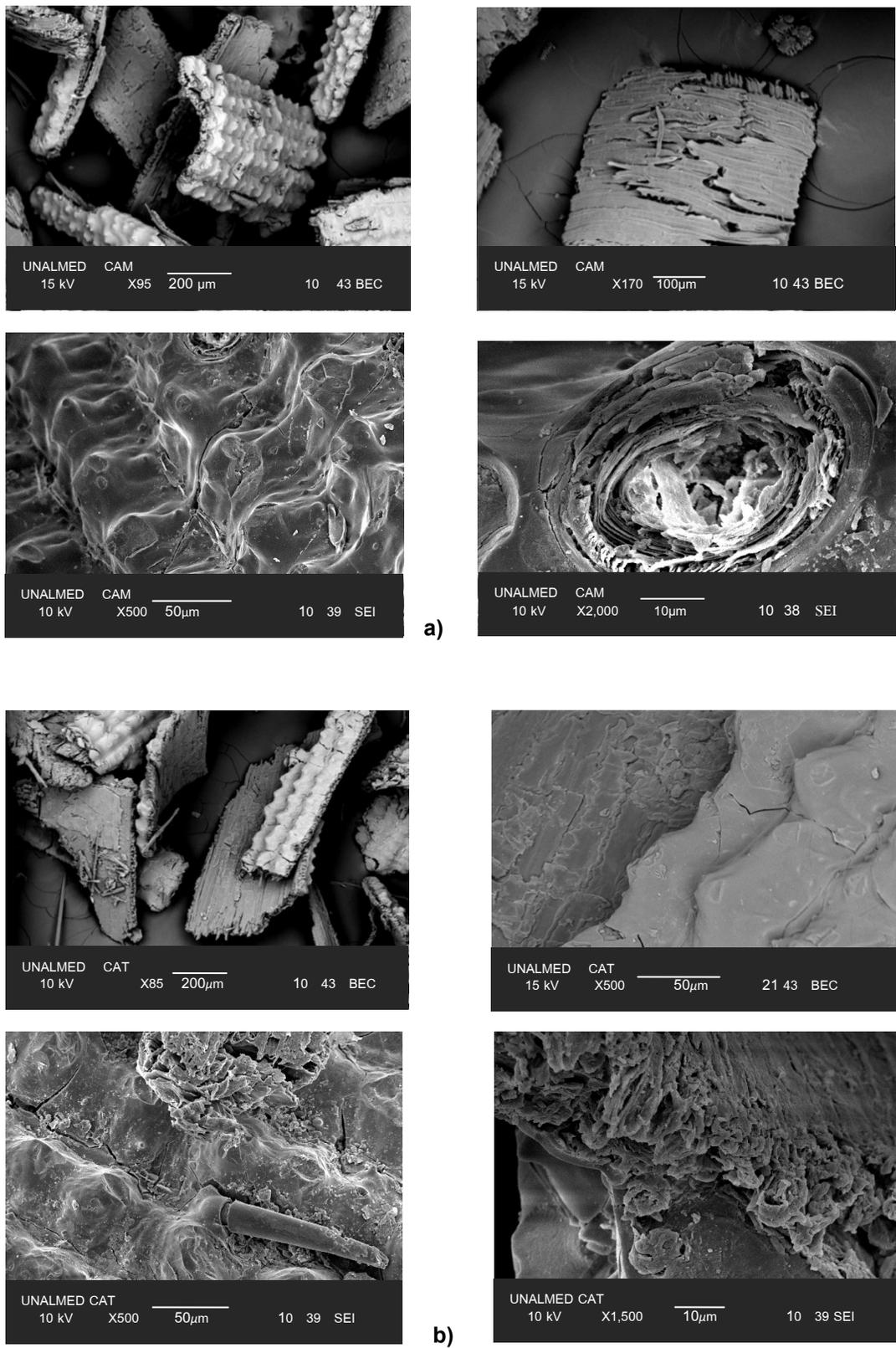
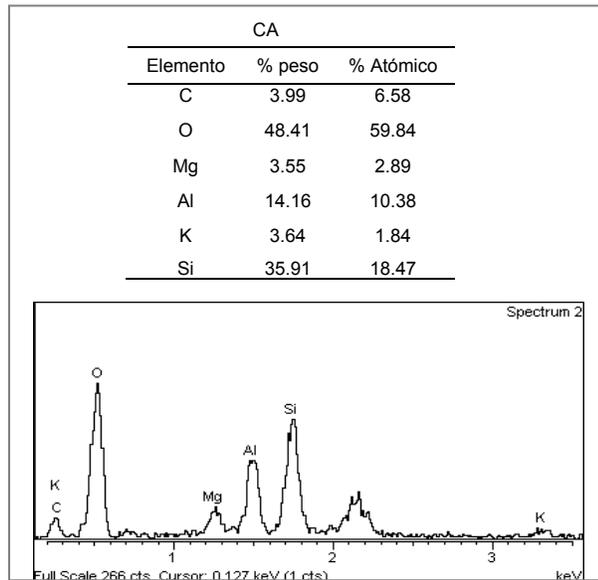
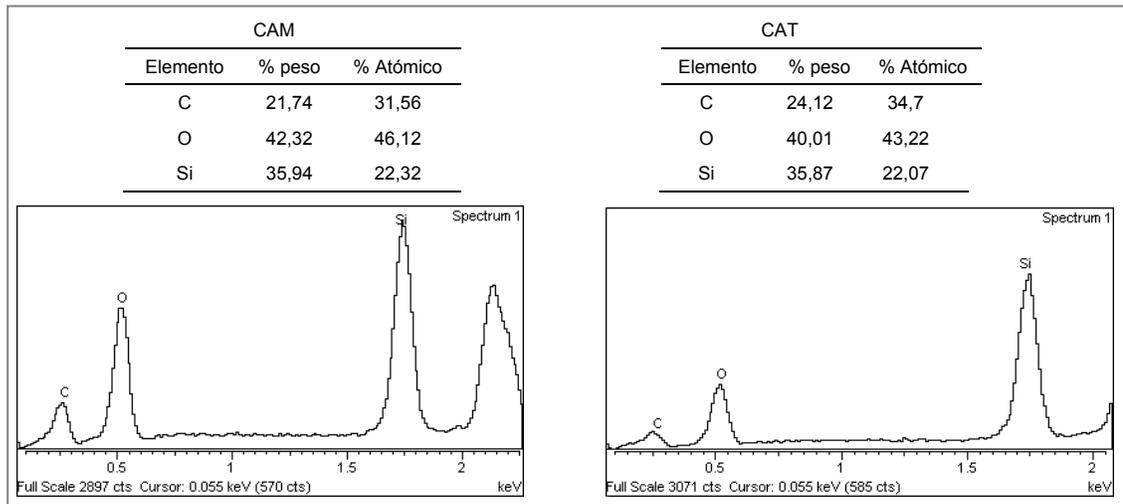


Figura 19: Micrografías electrónicas de barrido a) CAM y b) CAT



a)



b)

Figura 20: Análisis de microfluorescencia mediante EDS a) CA y b) CAM y CAT

### 5.2.5 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

Los datos experimentales del proceso de adsorción desorción de nitrógeno a 77K (ver anexo 3) se utilizaron para construir las isotermas tanto para el material natural como para los modificados.

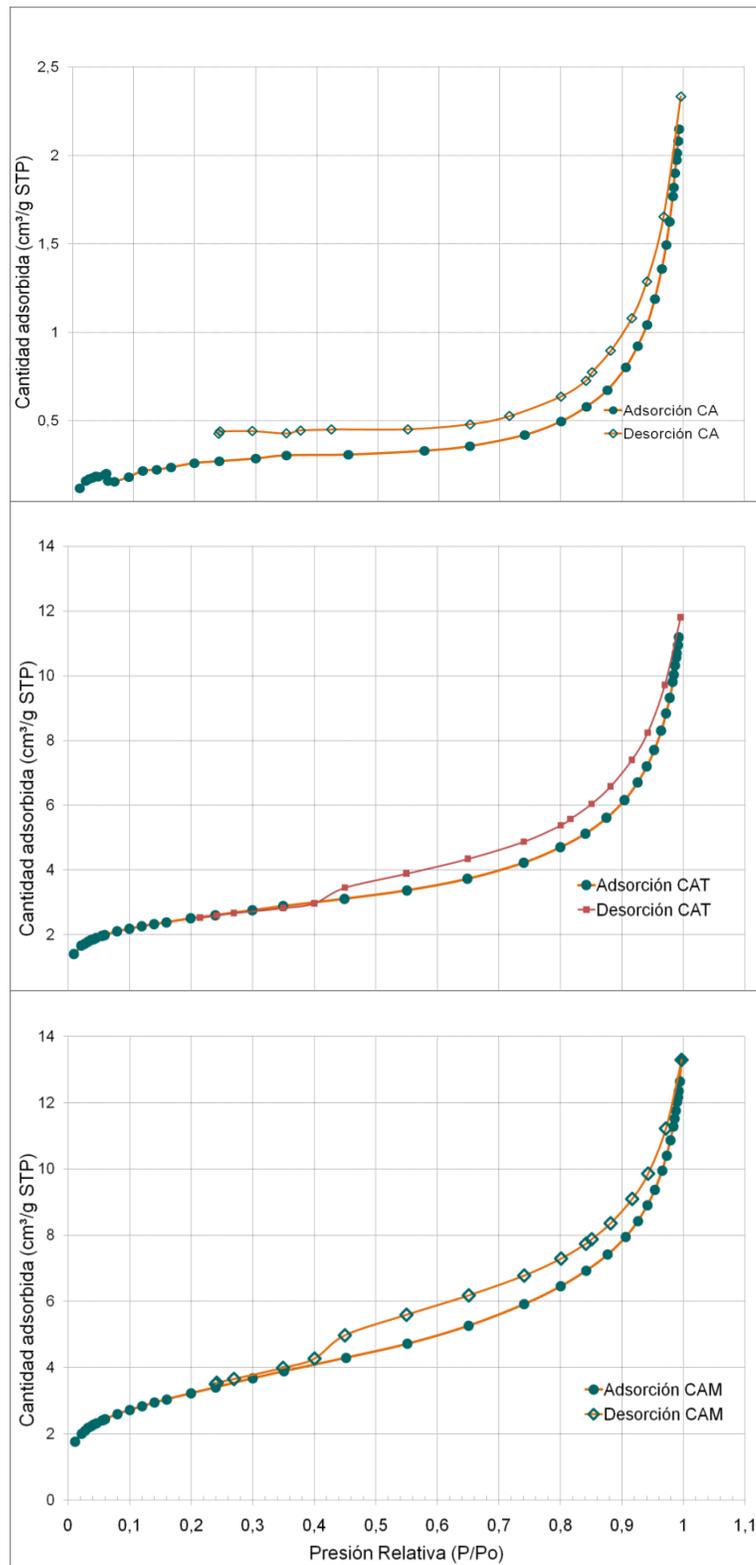


Figura 21: Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para la CA, CAT y CAM.

De la observación de las isotermas que se presentan en la figura 20, a nivel cualitativo, según la forma que adquiere la isoterma dependiendo de la presión relativa, se puede decir que:

- El intervalo de presiones relativas bajas, donde generalmente se ubican las poblaciones de microporos, presenta un trazo prácticamente horizontal, lo que no permite distinguir la presencia de éstos.
- Teniendo en cuenta la clasificación establecida por la IUPAC referente a los tipos de isotermas de adsorción, éstas se asemejan a las del tipo IV. Las cuales se encuentra frecuentemente cuando la adsorción ocurre en materiales no porosos o en materiales denominados mesoporosos con diámetros de poros mayores a 2 nm (20 Armstrong). El punto de inflexión de la isoterma usualmente ocurre cerca de la compleción de la primera monocapa adsorbida y con incremento en las presiones relativas, la segunda y las superiores son completadas bajo una saturación de número de capas adsorbidas hacia el infinito [70].
- A presiones relativas superiores a 0,3-0,4 aparece en los materiales modificados, un ciclo de histéresis muy claro entre la etapa de adsorción y la de desorción de  $N_2$ ; dicha histéresis se debe a la condensación capilar, que es el mecanismo de llenado de mesoporos, y por tanto permite identificar la presencia de mesoporosidad en la CA y lo modificados.
- Los ciclos de histéresis en los materiales CAT y CAM son de tipo B según Boer ó H3 según IUPAC [129]. En estas, una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, produce la desorción a presiones intermedias, propia de macroporos en forma de rendijas: producto de la morfología de las partículas provenientes de la cascarilla [70,80].
- La histéresis que se presenta en el material CA muestra dos diferencias respecto a la que se aprecia materiales CAT y CAM; En esta, el lazo de histéresis es mucho más amplio y la rama de desorción permanece abierta, aunque tiende a cerrar en  $P/P_0 = 0,4$ . Este fenómeno es atribuido a la presencia de agua en los poros que permanece adherida luego de la desgasificación.

El incremento en la amplitud en el lazo de histéresis (similar en CA) puede ser atribuido a la aparición del efecto de red; este supone que durante la etapa de desorción, para que un determinado poro pueda evaporarse a una cierta presión debe, además de tener el radio de Kelvin necesario, contar con un camino libre de fluido condensado, de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos. La probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido [80].

### 5.2.6 Características Superficiales.

De acuerdo al análisis cualitativo, se estableció la presencia poblaciones predominantes de mesoporos. Atendiendo a esto, se utilizaron los métodos de BET y BJH recomendados en la literatura [72,130] para determinar los parámetros superficiales del material natural y sus modificados.

El área superficial para la CA, CAT y CAM se determinó mediante la aplicación de la ecuación de BET ( $S_{BET}$ ) en el intervalo de presiones relativas 0,0550-0,2999 con los datos de adsorción (ver anexo 4). Asimismo, la aplicación del método BJH permitió calcular la distribución de tamaño de poro (Figura 22) en el intervalo de presiones relativas 0,42-0,96 empleando la rama de desorción (anexo 5). Los parámetros texturales calculados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8: Parámetros texturales de la CA, CAT y CAM mediante BET y BJH.

Material	$V_m$ BET (cm <sup>3</sup> /g STP)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g STP)	$Dp$ BJH (Å)
CA	0,2	0,8	68,70
CAT	2,0	7,8	20,44
CAM	2,6	10,5	20.44

El valor de área superficial determinado para la CA ( $S_{BET} = 0,82$ ) es similar al reportado previamente ( $S_{BET} = 0,54$ ) [131], es de anotar que en este no hacen referencia al tamaño y distribución promedio poro.

Al contrastar los valores de la tabla 8 para la CA y los dos modificados, notamos que el  $S_{BET}$  efectivamente se incrementa en los modificados, aunque la diferencia entre éstos no es significativa. El tamaño de poro promedio se reduce de 69,70 a 20,44.

Las características texturales determinadas, ratifican el papel determinante de la modificación química en el aumento de sitios activos sobre la superficie de CA y están en concordancia con el similar porcentaje de grupos esteres generado en los modificados. Sin embargo, un factor no estudiado en esta investigación y que pudo incidir en las características texturales de la cascarilla es el efecto ácido de la reacción de esterificación.

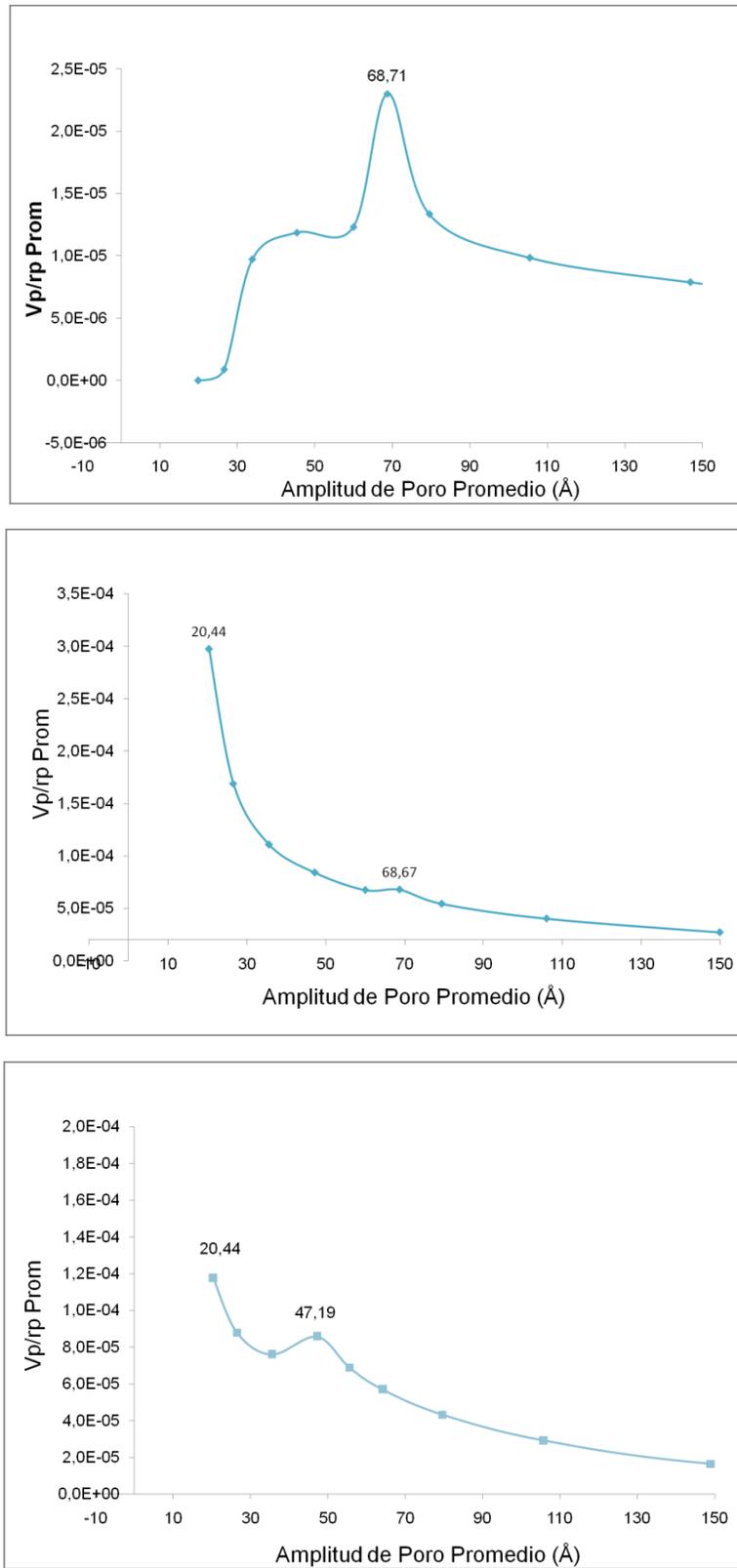


Figura 22: Distribución de tamaño de poro promedio para la CA, CAT y CAM.

### 5.3 ADSORCIÓN DEL COLORANTE RB46

#### 5.3.1 Curvas de Calibración.

Para cuantificar la cantidad de colorante en solución por medio de UV-Vis, se obtuvieron inicialmente dos curvas de calibración a valores de pH 5,0 y 8,0 que en adelante se denominarán RB46pH5\_1h y RB46pH8\_1h, las cuales se leyeron transcurridas una hora de su preparación. Estas permitieron correlacionar la señal de absorbancia con la concentración en términos muy satisfactorios de acuerdo a las pruebas estadísticas de linealidad (figura 23). De la comparación entre estas curvas (ver anexo 6a), se encontró que las pendientes son muy similares, sin embargo, los interseptos para estos modelos presentaron diferencias significativas (valor- $P < 0,05$ ). Al parecer la variación del pH no influye de manera considerable en la señal de absorción en el Uv-Vis, no obstante la curva RB46pH8\_1h presentó valores de residuales por encima de 3 mostrando gran dispersión de los datos.

Por lo anterior, se construyó una tercera curva a pH 5,0 la cual se leyó a las 8 horas de su preparación en el espectrofotómetro, esto para mirar los cambios que podría presentar las soluciones patrón de colorante en el tiempo. Ésta se codificó como RB46pH5\_8h. El análisis estadístico (anexo 6b) permitió establecer que no existen diferencias estadísticas entre RB46pH5\_1h y RB46pH5\_8h, dado que la pendiente y el intersepto son iguales (valor- $P > 0,1$ ). Atendiendo a lo anterior, el modelo RB46pH5\_1h se consideró adecuado, dado que presentó mejor ajuste según los estadísticos.

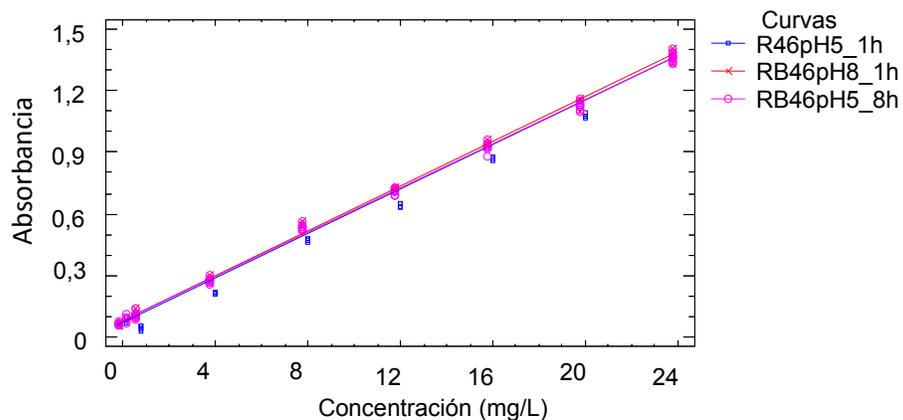


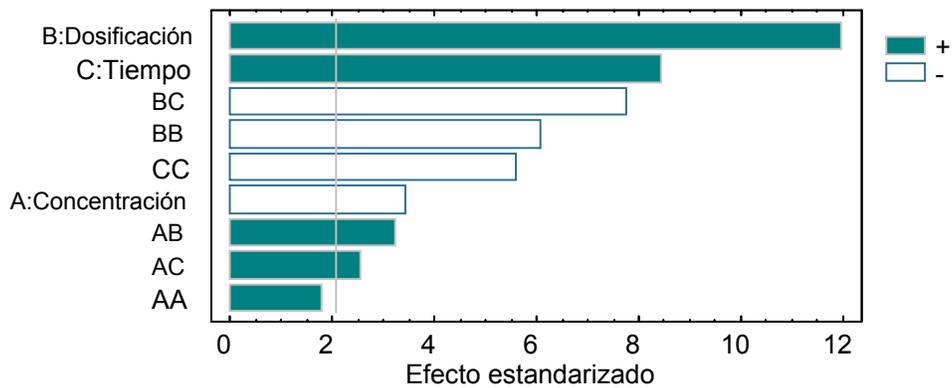
Figura 23: Curvas de calibración para RB 46

#### 5.3.2 Ensayos de remoción del colorante RB46.

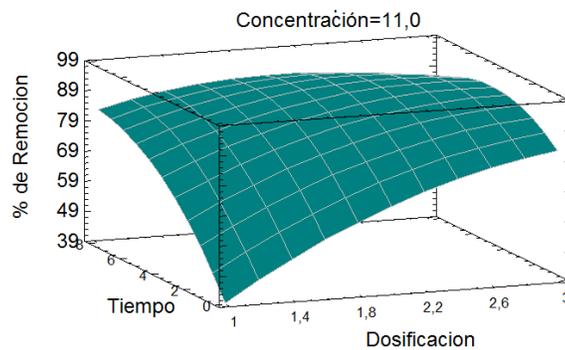
En este apartado se presentan los resultados del modelo generado del diseño Box-Behnken con 3 puntos centrales para la remoción de RB46 con CA (Anexo 7), el cual permitió explicar el comportamiento de las variables en un 95,1% ( $r^2$ ) [91]. Los residuos se

comportan normalmente, dado que se alinean razonablemente en la gráfica correspondiente y a pesar de que algunos se encontraron fuera del intervalo (-2 a 2), estos, no fueron significativamente influyentes. Por lo anterior, el modelo fue considerado adecuado para el fenómeno de adsorción en estudio.

En el diagrama de Pareto (figura 24a) se muestran los ocho factores e interacciones que resultaron ser significativas (valor-P < 0,05 en la anova del anexo 4), de éstas cabe resaltar la dosificación y el tiempo como los más influyentes. La superficie de respuesta que se obtuvo se muestra en la figura 24b.



a)



b)

Parámetros óptimos	Valor
Concentración RB46	16,0 mg/L
Dosis adsorbente	2,75 g/L
Tiempo de contacto	6,5 h

c)

Figura 24: Resultados del Diseño Box-Behnken a) Diagrama de Pareto, b) Superficie de Respuesta y c) Parámetros óptimos.

Con las condiciones óptimas del diseño (figura 24c) se llevaron a cabo los ensayos de remoción del colorante con los adsorbentes CA, CAS, CAT y CAM. Las restantes condiciones experimentales utilizadas fueron las detalladas en la metodología. En la figura 25 se muestra el comportamiento de los distintos adsorbentes frente al colorante en estudio y la capacidad de remoción experimental para cada adsorbente.

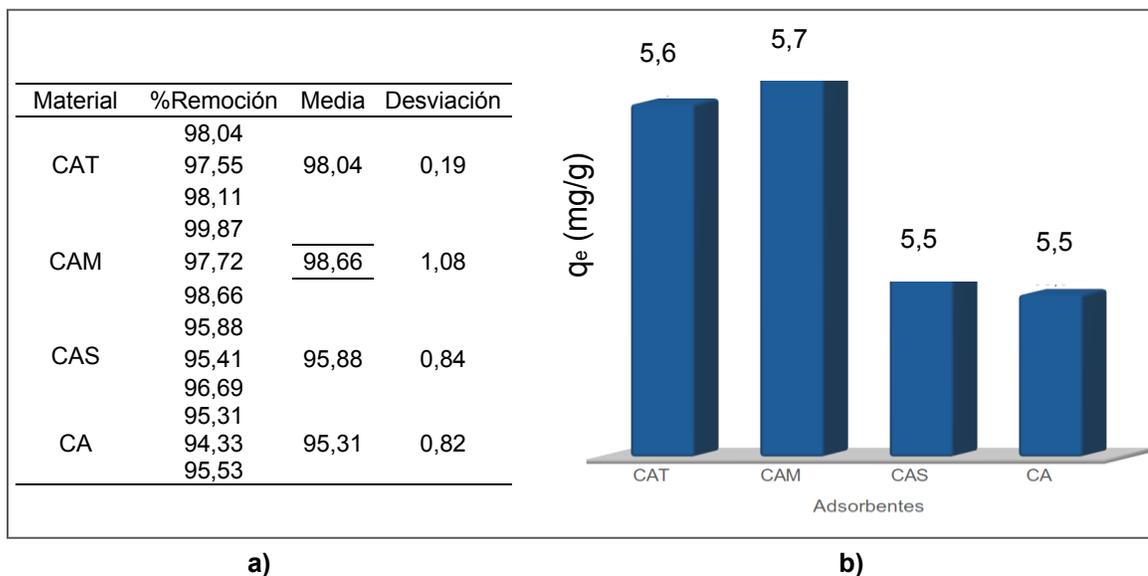


Figura 25: a) Remoción de RB46 por los adsorbentes CA, CAT y CAM b) Capacidad de remoción en mg colorante retenido por gramo de adsorbente.

A pesar de que el análisis bromatológico reveló mayor contenido de lignina en CAT que en CAM, este último presentó mayor porcentaje de remoción (no significativo con respecto a CAT- anexo 8). Es importante señalar que algunos reportes describen la estrecha participación de lignina en el proceso de retención de cationes en residuos agroindustriales [9,111,117]. Esto permite sugerir que la modificación química es la responsable del aumento en la capacidad de remoción de 5,5 mg/g en la CA a 5,6 mg/g y 5,7 mg/g en los adsorbentes CAT y CAM.

### 5.3.3 Modelos de Equilibrio.

En la Tabla 9 se consignan los parámetros de distintas isothermas usadas para el estudio de equilibrio del proceso de adsorción del colorante en estudio. El método no lineal permitió obtener buenos ajustes, lo cual se evidenció con los valores de  $r^2$  y con el análisis de algunos tipos de errores a los residuales, entre éstos, el error porcentual absoluto (MAE) mostró ser menor en todos los casos, e idóneo para comparar los distintos ajustes (anexo 9 y 10). Teniendo en cuenta estos criterios, los datos

experimentales presentaron un mejor ajuste en la mayoría de los casos para el adsorbente CAT que para CAM.

Para el adsorbente CAM, los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir. Este supone que la adsorción se establece formando una monocapa, en la cual las fuerzas de atracción entre el colorante y el adsorbente son bastante fuertes, lo que podría suponer el predominio de procesos de quimiadsorción. Como consecuencia de la adsorción en una monocapa, donde se presupone que todos los sitios son equivalentes, a nivel molecular, el aumento de temperatura, incrementa la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, aumentando la probabilidad de su escape de la superficie [70]. Sin embargo, esto al parecer no se cumple para el adsorbente CAM, dado que al aumentar la temperatura los datos fueron más dispersos y el ajuste disminuyó.

En el proceso de adsorción de RB46 sobre CAT, el ajuste a la isoterma de Freundlich resulta levemente mejor que Langmuir. Se podría pensar que las fuerzas de atracción son tipo Van der Waals, que por tanto se produce la adsorción en multicapa, predominando adsorción física e intercambio iónico. Los valores de  $n^{-1}$  en la isoterma de Freundlich comprendidos entre 0,36 - 0,71 ( $1,0 < n < 10,0$ ) obtenidos en el presente estudio para las tres temperaturas, indican que el proceso de adsorción es favorable y heterogéneo en una buena parte; asimismo, esto señala que los sitios activos tienen distinta naturaleza; inicialmente estarían ocupándose las posiciones de mayor afinidad y posteriormente los sitios con menor preferencia [132].

Por otro lado, las isotermas de SIPS y Redlich-Peterson, las cuales incorporan características de los modelos de Langmuir y Freundlich para describir el equilibrio de adsorción presentan buen ajuste. De la Tabla 9 puede notarse el parámetro  $Brp$  en la isoterma de Redlich-Peterson y  $n_s$  en el modelo combinado de SIPS tienden de forma general a 1. En el caso del CAM la tendencia es más marcada que en CAT. Considerando que estos modelos se pueden reducir a la isoterma de Langmuir cuando este parámetro es igual a la unidad y permite corroborar la tendencia descrita anteriormente. En ambos adsorbentes se presupone una similar complejidad del proceso de adsorción. Similar comportamiento se reporta para la remoción del colorante catiónico azul de metileno por cascaras de Limón [56].

Las isotermas de Temkin mostraron correlaciones muy bajas y valores de error indeseables, por lo que no es adecuado relacionar la disminución en el calor de adsorción con el área cubierta por el adsorbente, como supone este modelo [133]. Otros modelos como Khan y Radke-Prausnitz no produjeron los resultados apropiados al correr la regresión.

Tabla 9: Parámetros de las isotermas de adsorción

Parámetros de Equilibrio						
	CAT			CAM		
	303 K	318 K	333 K	303 K	318 K	333 K
Lagmuir						
$k_L$	22,266	33,982	44,35	1,455	0,514	0,314
$q_m$	5,369	1,075	0,280	22,421	33,83	35,866
$r^2$	0,925	0,989	0,975	0,996	0,982	0,914
Freundluich						
$k_F$	17,211	15,96	9,332	11,589	10,661	8,552
$n$	2,7885	1,782	1,396	2,224	1,688	1,595
$r^2$	0,994	0,988	0,972	0,964	0,982	0,945
Temkin						
$B$	1,7047	2,926	2,956	2,253	2,7641	1,789
$A$	91,408	13,23	4,872	12,775	6,843	11,416
$r^2$	0,966	0,958	0,891	0,984	0,929	0,740
Redlich-Peterson						
$k_{rp}$	951,31	53,08	13,78	28,573	31,35	1,04E7
$Arp$	53,793	2,168	0,429	1,037	1,852	1,22E6
$Brp$	0,673	0,710	0,800	1,009	0,605	0,373
$r^2$	0,995	0,991	0,974	0,998	0,983	0,945
SIPS						
$K_s$	0,4078	0,53	0,287	1,658	0,3158	0,010
$q_m$	60,79	48,72	43,55	22,33	46,533	867,13
$n_s$	0,454	0,795	1,007	1,112	0,830	0,635
$r^2$	0,994	0,991	0,975	0,998	0,984	0,945

Con el fin de comparar gráficamente el ajuste de los resultados a los modelos utilizados, se presentan en la figura 26 y figura 27 los datos experimentales y los resultados obtenidos de las isotermas, a las tres temperaturas de trabajo. Puede observarse que el mejor ajuste se alcanzó con el modelo de Redlich-Peterson y SIPS, de acuerdo con lo comentado anteriormente.

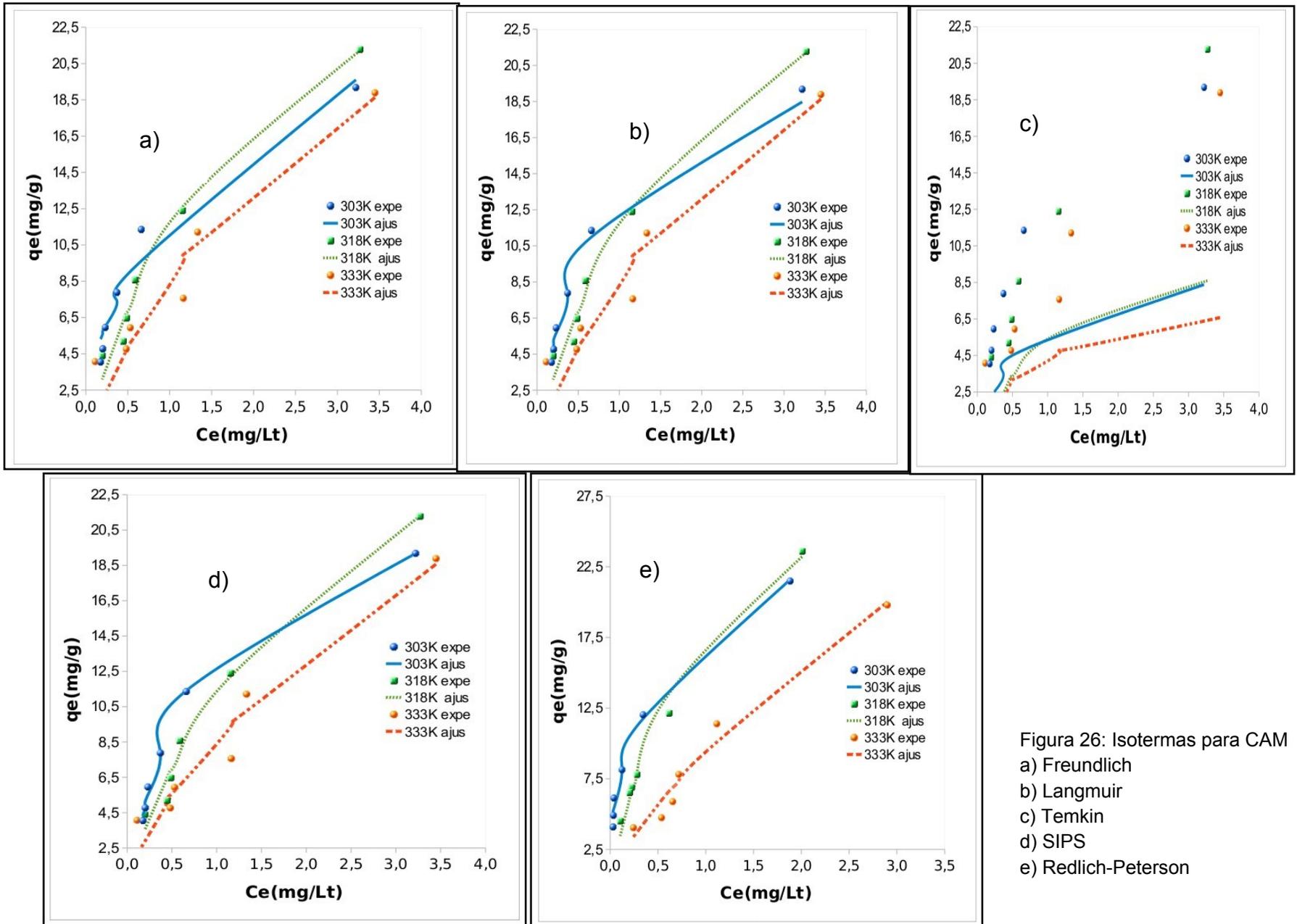


Figura 26: Isothermas para CAM  
a) Freundlich  
b) Langmuir  
c) Temkin  
d) SIPS  
e) Redlich-Peterson

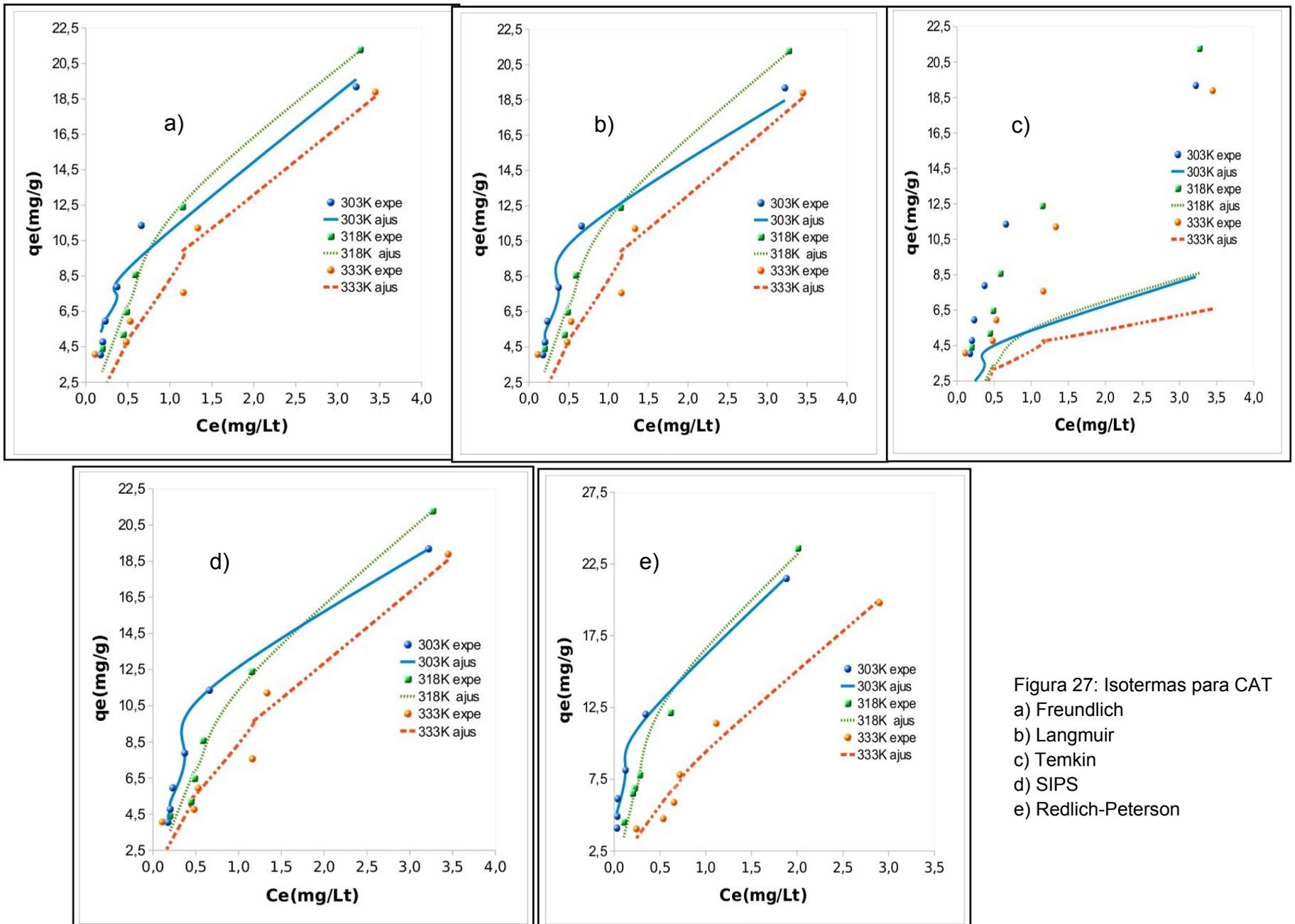


Figura 27: Isothermas para CAT  
 a) Freundlich  
 b) Langmuir  
 c) Temkin  
 d) SIPS  
 e) Redlich-Peterson

### 5.3.4 Estudio Termodinámico.

Mediante la inspección termodinámica se puede establecer la naturaleza física o química del proceso de adsorción. Para efectos de cálculos se utilizaron las constantes de Langmuir (para CAM) y Freundlich (para CAT). La gráfica de Van't Hoff [64], que relaciona la constante de equilibrio y la temperatura mediante la expresión  $\ln K_c = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$  se presenta en la figura 28. Los modelos de ajuste lineal permitieron calcular la pendiente ( $-\Delta H^\circ/R$ ) y el intersepto ( $\Delta S^\circ/R$ ). Estos últimos y los valores de  $\Delta G^\circ$  obtenido mediante la Ecuación 11 se muestran en la Tabla 10.

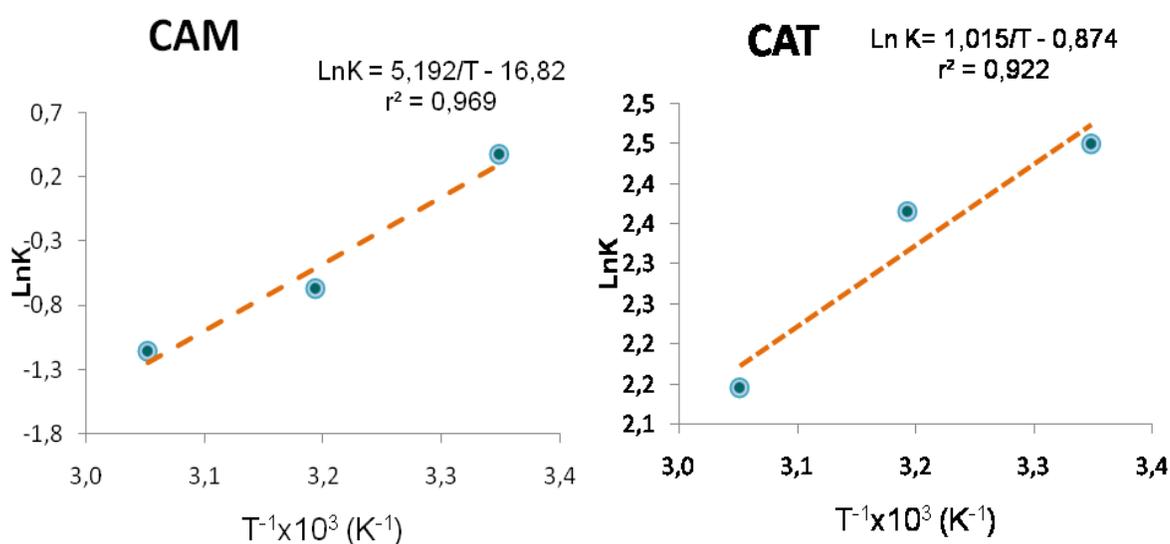


Figura 28: Gráficas de Van't-Hoff para los dos modificados

Tabla 10: Parámetros termodinámicos de la adsorción de RB46 por CAM y CAT

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)
CAT	303,15	-0,79		
	318,15	-0,77	-1,05	-0,874
	333,15	-0,76		
CAM	303,15	-0,09		
	318,15	0,16	-5,19	-16,82
	333,15	0,41		

El cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a las temperaturas de estudio para los dos adsorbentes, sugieren que el proceso es espontáneo y controlado por adsorción física dado que los valores se encuentran en el intervalo de -20 a 0 kJ/mol. El valor negativo de  $\Delta H^\circ$  indica que la adsorción es un proceso exotérmico para los dos adsorbente [67]. Un

valor negativo en la entropía es característico de los fenómenos que van a un mayor grado de grado de ordenamiento, son poco usuales en la naturaleza, no obstante se han registrado para algunos procesos de adsorción con materiales lignocelulósicos [134].

### 5.3.5 Estudio Cinético

El ajuste de los datos experimentales a los tres modelos de estudios se presenta en la tabla 11. De esta se puede extraer que la cinética de pseudo-segundo orden reproduce adecuadamente los resultados experimentales con un valor de  $r^2 = 0,99$  para ambos adsorbentes, a las tres temperaturas de estudio. No obstante, el ajuste al modelo de Elovich es bastante aceptable, por lo que se puede asumir que los distintos sitios funcionales son heterogéneos y exhiben diferentes energías de activación para la adsorción química [135,136].

Tabla 11: Parámetros del ajuste a los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo y Elovich

Parámetros Cinéticos	303,15 K		318,15 K		333,15 K		
	CAT	CAM	CAT	CAM	CAT	CAM	
	Pseudo-primer orden						
kf (h <sup>-1</sup> )	0,010	0,009	0,005	0,007	0,015	-0,466	
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	0,442	1,713	0,469	0,468	0,404	0,404	
r <sup>2</sup>	0,997	0,807	0,923	0,963	0,996	0,597	
Pseudo -segundo orden							
ks (g.m <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,047	0,039	0,0517	0,041	0,0520	0,044	
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	4,636	5,052	4,397	4,943	4,386	4,782	
ho (mg.g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) =ks*qe <sup>2</sup>	0,303	0,754	0,208	0,148	0,209	0,197	
r <sup>2</sup>	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,995</b>	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>	
Elovich*							
α (g.mg <sup>-1</sup> )	1,641	4,884	0,484	0,250	0,595	0,407	
β (mg.g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	4,007	3,807	3,356	2,789	3,602	3,038	
r <sup>2</sup>	0,998	0,841	0,980	0,944	0,965	0,926	
MAE (Error medio absoluto)	0,066	0,276	0,107	0,204	0,147	0,225	*no lineal

La velocidad inicial, ho, es mayor en el adsorbente CAM que en CAT, con un valor máximo de 0,754 mg/g.h a temperatura cercana a la ambiental. La capacidad de adsorción máxima, se mantiene prácticamente constante con la temperatura, lo que está en concordancia con lo obtenido por otros autores [137], observándose mejores valores en el adsorbente CAM.

La cinética de la adsorción del RB46 con cascarilla natural también ha sido reportada como de pseudo-segundo orden [112], por lo que la reacción de esterificación llevada a cabo no afecta de manera evidente la velocidad con que se adsorbe este colorante.

## 6. CONCLUSIONES

1. La modificación estructural de la cascarilla de arroz mediante reacciones de esterificación fue alcanzada de manera satisfactoria al emplear ácido tartárico, y málico, con eficiencia y grado de sustitución similar.
2. Las técnicas de espectroscopía Infrarrojo con reflectancia difusa (DRIFT), microscopía electrónica de barrido (MEB), la fisiadsorción de  $N_2$ , las determinaciones del porcentaje de acetilación y análisis bromatológico antes y después de la modificación de la cascarilla de arroz ofrecieron resultados contundentes que soportan la ocurrencia del cambio en la superficie del material.
3. Los factores de pH, dosis de adsorbente, concentración del colorante y tiempo de contacto resultaron ser altamente significativos al optimizar la adsorción del colorante RB46 mediante la superficie de respuesta en la cascarilla natural, tales condiciones permitieron comprobar la mayor capacidad adsorbente de los materiales generados a través de la esterificación.
4. La capacidad de remoción del colorante por parte de los materiales modificados CAM (98,7%) y CAT (98,0%) es ligeramente mayor que para CA (95,3%), señalando que la reacción de esterificación realmente permitió el aumento de sitios activos.
5. La reacción de esterificación incrementó la capacidad adsorbente para la remoción del colorante RB46, pasando de un valor de 5,54 mg/g en la cascarilla natural a 5,59 mg/g y 5,66 mg/g en CAT y CAM respectivamente. A pesar de que cuantitativamente el incremento es mínimo, se aprecian notables diferencias en la reducción del color al comparar estos materiales modificados con la cascarilla natural al utilizar soluciones de concentraciones específicas del colorante de estudio

6. Respecto al equilibrio del proceso, se estableció para los materiales modificados un mejor ajuste con las isothermas de SIPS y Redlich-Peterson, las cuales son modelos combinados de Freundlich y Lagmuir, aspecto que revela la naturaleza compleja del proceso; sin embargo, el adsorbente CAM mostró preferencia hacia la monocapa, mientras que CAT mejor ajuste con el modelo de Freundlich.
  
7. La cinética de los procesos de adsorción de RB46 no se ve afectada por la reacción de esterificación, dado que en los dos adsorbentes que mostraron mayor capacidad de remoción (CAT y CAM), ésta fue de pseudo-segundo orden, al igual que en la cascarilla natural. Así mismo, el buen ajuste al modelo de Elovich muestra que es probable algunas interacciones de carácter químico como la formación de enlaces.
  
8. Los parámetros termodinámicos en la remoción del RB46, energía libre de Gibbs, entalpía y entropía sugieren que el proceso de adsorción a temperatura ambiente para los adsorbentes CAM y CAT es espontáneo, controlado por adsorción física.
  
9. La disponibilidad de estos adsorbentes (CA, CAT y CAM) abre un amplio espectro de aplicación relacionado con la posibilidad de su implementación para el diseño de estrategias de gran impacto ambiental, tecnológico y social, encaminadas al tratamiento de efluentes contaminados con colorantes o moléculas de carácter similar.

## 7. RECOMENDACIONES

1. Llevar cabo la determinación de los grupos funcionales ácidos y básicos mediante titulaciones potenciométricas, así como la distribución de cargas y el punto isoeléctrico en el material natural como en los modificados para correlacionar las características superficiales con la habilidad de remover el contaminante.
2. Realizar ensayos de desorción para establecer los ciclos reutilizables de los adsorbentes mediante un diseño estadístico que permita probar distintos solventes, tiempos de agitación y asegure la máxima confiabilidad reduciendo los costos experimentales.
3. Desarrollar la etapa complementaria de las metodología combinada adsorción–fermentación en estado sólido (FES) que permita la degradación del colorante retenido en el adsorbente.
4. Se sugiere la evaluación del proceso de remoción del colorante en estudio con los adsorbentes CA, CAT y CAM bajo sistema continuo como una primera aproximación a su implementación como lecho filtrante.



# BIBLIOGRAFIA.

- 
- [1] PÉREZ C, J.D.; Minería y Medio Ambiente en perspectiva histórica, Universidad de Huelva, Servicio de Publicaciones, Pérez Cebada (Ed.), Huelva España ,2001, pàg 98-116.
- [2] CAÑIZARES, R.O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, Revista Latinoamericana de Microbiología, 2000, 42 (3), pàg 131-143.
- [3] PONTING, C.; Historia verde del mundo, Paidós, Barcelona, España ,1992, pàg 60-135
- [4] Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). Informe nacional sobre la gestión del agua en Colombia recursos hídricos, agua potable y saneamiento. [en línea] [www.cepis.org.pe/bvsarg/e/fulltext/infcol/infcol.pdf](http://www.cepis.org.pe/bvsarg/e/fulltext/infcol/infcol.pdf) (consulta: 15febrero, 2012).
- [5] PLÁCIDO E.J. Aislamiento y preselección de hongos con capacidad decolorante de tintes sintéticos textiles. IV Simposio sobre Biofábricas: los grupos de investigación en biotecnología y la formación de investigadores. Medellín, Agosto 4-6 de 2009
- [6] CHOWDHURY S. & Saha P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 2010,164, pàg 168–177.
- [7] SAFA Y. and Bhatti H. Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications. African Journal of Biotechnology, 2011, 10 (16), pàg 3128-3142.
- [8] GUPTA V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management, 2009, 90, pàg 2313–2342.
- [9] HAMEED.B.H., Ahmad. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164, pàg. 870–875.
- [10] FLAVIO A. Pavan E, Lima S., Dias P., Mazzocato A. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. Journal of Hazardous Materials, 2008,150, pàg 703–712.
- [11] ROBINSON.T, Chandran B. Sathya G .Nigam P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. Bioresource Technology, 2002, 85, pàg 43–49.
- [12] WAWRZKIEWICZ M. and Hubick Z. Kinetics of adsorption of sulphonatedazo dyes on strong basic anion exchangers. Environmental Technology, 2009,Vol 30, Issue 10. pàg 1059 – 1071.
- [13] ROBINSON, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 2001, 77, pàg 247-255,
- [14] WONG K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. Chemosphere, 2003, 50, pag 23–28.

- 
- [15] JOHAN N.A., Kutty S.R., Isa M., Muhamad N., Hashim H. Adsorption of Copper by using Microwave Incinerated Rice Husk Ash. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2011, vol 3, pag 3.
- [16] MALIKP.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 2003, 56 (11), pag 239-249.
- [17] CHUAH et al. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 2005, 175, pag 305-316.
- [18] SHARMA J. and Janveja B. A study on removal of congo red dye from the effluents of textile industry using rice husk carbon activated by steam. *J. Chem.*, 2008, Vol.1, No.4, pag 936-942.
- [19] ALEMAN A. Herazo M. Hormaza A. Remoción de rojo básico 46 de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de la cascarilla de arroz. *Producción + Limpia*, 2011, Vol.6, No.1, pag 66-75.
- [20] TURABIK M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158, Issue1, Pag 52–64.
- [21] KANG Q, Zhou W, Gao B, Fan J, Shen D. Adsorption of anionic dyes on poly (epichlorohydrindimethylamine) modified Bentonite in single and mixed dye solutions. *Applied Clay Science*, 2009, 45, pag 280–287.
- [22] ASIM O. and Necip A. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, pag 148–156.
- [23] KARADAG D., Akgul E. Sema T, Ferruh E, Mehmet.K, and Turan M. basic and reactive dye removal using nativo and modified zeolites. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52, pag 2436-2441.
- [24] KARIM A.B., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., YaacoubiA. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 304–309.
- [25] DENIZ F. and Saygideger S. Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 2010, 262, Issues 1–3, Pages 161–165.
- [26] AZIZ A., Said U., Elandloussi E., Charles I., Lindheimer M. Chemically modified olive estone: A low-cost sorbent for heavy metals an basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 163, Issue 1, 15, pag 441-447.
- [27] MARSHALL W., Wartellel H., Boler D., Jhonsm M and Toles C.. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *BiosurceTecnology*, 1999, 69, pag -268.
- [28] MARÍN A.B.P., et al., Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste. *Biochem.Eng.J.* 2010, Vol 53, Issue 1, pag 2–6.
- [29] RENMIN G, Shoujun Ni, Zhao J., Na Li. Epichlorohydrin and aspartic acid incorporated into sawdust and application as sorbent for methylene blue. *Wood Sci Technol*, 2009, 43, pag 183–193.

- [30] CHAKRABORTY S., Chowdhury S, and Saha P. D. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86, pag 1533– 1541.
- [31] LODHA, B., Chaudhari, S. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 148, pag 459–466.
- [32] NISHANT D, N. Nageswara R., Sudhir U. Meshram b, Satish R. Wate. Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium – Biostimulation and halo tolerance. *Bioresource Technology*, 2008, 99, pag 2552–2558.
- [33] SOON-AN Ong, Eiichi Toorisaka, Makoto Hirata, Tadashi Hano. Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 2008, 76, pag 142e146.
- [34] REMENÁROVÁ L, Pipíška M, Miroslav H, Jozef Augustín. Biosorption Of Cationic Dyes By 1, By 2 And Bg 4 By Moss *Rhytidiadelphus squarrosus* from binary solutions. *Nova Biotechnologica*, 2009, vol. 9, pag 3.
- [35] RUPING H, Dandan Ding, Yanfang Xu, Weihua Zou, Yuanfeng Wang, Yufei Li, Lina Zou. Use of rice husk for the adsorption of Congo Red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, 2008, 99, pag 2938–2946.
- [36] ANIRBAN K. Chowdhury, Anupam D. Sarkar, Amitava Bandyopadhyay. Rice Husk Ash as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue and Congo Red in Aqueous Phases. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2009, Vol 37, Issue 7, Pages 581 – 591.
- [37] FEDEARROZ. Índice mensual de producción de Arroz. *Revista Arroz*. 2006, 54 (461), pag 27.
- [38] KADAM, K.L., Forrest H. and Jacobson W.A.. Rice straw as a lignocellulosic resource: Collection, processing, transportation, and environmental aspects. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 18 (5), pag 369-389.
- [39] VILLALBA C.M, Vélez U.T, Arias Z.M y Arrázola P.G. Xylitol production from rice husk using *Candida guilliermondii*. *Revista Facultad Nacional de Agronomía. Universidad Nacional de Colombia*. 2009, Vol. 62, No. 1, pag 62-67.
- [40] ENTREVISTA con Beatriz Muñoz P. Gerente Planta de procesamiento y comercializadora de arroz y subproductos INCOARROZ. Montería, Junio 4 de 2012.
- [41] NANDI B.K., Goswami A., Purkait M.K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 2009, 42, pag 583–590.
- [42] ROBINSON B., Chandran P., Nigam M. Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresource Technology*, 2002, 84, pag 299–300.
- [43] HUNGER, K., *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim; Cambridge. 2003. Disponible en:  
<http://books.google.com.co/books?id=yUf5nsuyaQYC&printsec=frontcover&dq=HUNGER,+K.,+Industrial+Dyes:+Chemistry,+Properties,+Applications,+WileyVCH,+Weinheim,+Cambridge,+2003.&hl=es&sa=X&ei=9lBK17nUAcvUtwfGmqvAg&ved=0CDsQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false>
- [44] EUROPEAN PATENT APPLICATION. EP1 170 001A2. Publication 09 01 2002. *Bolletín* 2002/02.
- [45] CHANDRASEKHAR S., Pramada P., Praveen L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. *Journal of Materials Science*, 2005, 40, pag 6535–6544.

- 
- [46] CHANDRASEKHAR S and Pramada P.N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. *Adsorption*, 2006, 12: pag 27– 43.
- [47] CHANDRASEKHAR P., Pramada P. Raghavan.T., Gupta N., Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk- an overview. *Journal of Materials Science*, 2003, 38, pag 3159 – 3168.
- [48] NDAZI B.S.,. Karlsson S, J.V. Tesha a, Nyahumwa C.W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites: Part A*, 2007,38, pag 925–935.
- [49] VALVERDE G.A, Sarria L.B, Monteagudo Y. Comparative analysis of the Physicochemicals Characteristics of the rice husk. *Scientia et Technica Universidad Tecnológica de Pereira.*, 2007, Año XIII, No 37, ISSN 0122-1701.
- [50] VOLESKY, B. Sorption and Biosorption; Ed. National Lybrary of Canada; Universidad McGill; ISBN 0-97322983-0-8; Canadá, 2003. Capitulo 3 pag 35- 39.
- [51] LEVAN, M.D., Carta, G., Yon, C.M.,In: Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O.(Eds.), *Adsorption and Ion Exchange*, seventh ed. Perry's chemical engineers' handbook McGraw-Hill, (1997) New York.
- [52] AHMAD H, et al, comparative studies for the adsorption of remazol blue on rice husk, saw dust and charcoal. *Journal Chemical Society Pakistan*, 2011,Vol. 33, No. 4,
- [53] TURABIK M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,158, pag 52–60.
- [54] ECHAVARRIA, A. M, Hormaza, A. Thermodynamic and equilibrium study of acid blue 9 removal process over flower wastes. *Dyes and pigments*, En revisión.
- [55] SUÁREZ E., Hormaza A., G. M Doria. Biosorción de colorantes azo utilizando residuos de la industria avícola, estudio cinético y termodinámico. *Noticias Químicas*, 2008,Vol 30, 82, 39, XV Congreso Colombiano de Química.
- [56] LIU, Y.J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 2008, Vol 61, Issue 3, pag 229–242.
- [57] YUH-SHAN HO. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B136, pag 681–689.
- [58] AKAR Tamer, A. Ozcan S, Tunali S, Ozcan A. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thujaorientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology*, 2008, 99, pag 3057–3065.
- [59] RACHNA ,Sumathi S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillusfoetidus*. *Bioresource Technology*, 2008, 99, pag51–58.
- [60] Langmuir I.,The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal American Chemical Socieyti*, 1918, N° 40, p. 1361– 1368.

- 
- [61] KO. D.C.K., Porter J.F, McKay G., Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems. *Chemical. Engineering Scientific*, 2005 60, pag 5472–5479.
- [62] REDLICH, O. and Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63 (6), pag 1024-1024.
- [63] HO.Y.S. Huang, C.T. and Huang, H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 2002, 37 (12), pag 1421-1430.
- [64] GHODAKE, G., et al., Biodegradation of diazo dye direct brown MR by *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, Vol. 63, Issue 4, pag 433-439.
- [65] HO. S.; NG, J. and McKay, G.; Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*, 2001, 36 (2), pag 241-261.
- [66] PINZÓN M. P, Vera I. Kinetic Modeling Biosorption Of Cr(III) Using Orange Shell. *Dyna*, Vol. 76, Núm. 160, diciembre, 2009, pp. 95-106 Universidad Nacional de Colombia.
- [67] ATKINS, P.W., 1990. *Physical Chemistry*. 4th Ed., Oxford University Press, London, p: 884-890.
- [68] MARCH J. and Smith M.B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5th Edition. 2001 wiley and donn Inc.
- [69] CAREY F. and Sundberg R.J. *Advanced Organic Chemistry . Part B: reactions and Synthesis*. Fifth Edition. 2007 Springer Science+Business Media, LLC
- [70] MARTIN, J. M. "Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones". Vol. 2 – 5. Universidad de Alicante. Ed. Elec. Espagráfic. Alicante – España. 1998.
- [71] ROUQUEROL, J; Avnir, D; Fairbridge, C. W; Everett, D. H; Haynes, J. H; Pernicore, N; Ramsay, J. D; Sing, K. S. W. & Unger, K. K. "Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report IUPAC)". *Pure & Appl. Chem.*, 1994, 66(8), pag 1739 – 1758.
- [72] LEOFANTI G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli. B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 1998, 41, pag 207-219.
- [73] VARGAS M., Gómez V. V., Vázquez L. E., García B. A., Aguilar S.G., Murrieta S.H. y Salmón M. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2008, Vol. 25, No. 1, pag 135-144.
- [74] BARRER, R. M. & Sutherland, J. W. "Inclusion Complexes of Faujasite with Paraffins and Permanent Gases" *Proc. Roy. Soc. A237*. 1956, (1211), pag 439 - 463.
- [75] DE BOER, J. H. "Current problems of Heterogeneous Catalysis" *Adv. Catalysis*. 8 (1956).
- [76] "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems" *Pure and Appl. Chemistry*. 57. 603. (1985).

[77] ESQUIVEL Merino María. Tesis doctoral: Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba-Argentina. 2011. ISBN-13: 978-84-694-4767-3

[78] Brunauer. S, P. Emmett H. y Teller. E. "Adsorption of gases in multimolecular layers", J.Chem. Soc. Chem., 1938,60, pag 309-319.

[79] GREGG. S.J, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.

[80] LOWELL.S, Shields. J.,Thomas. M. Tommes M Characterization of porous solid and powder: Surface area, pore size and density. Kluwer academic publisher. Netherlands, 2004.

Disponibile en:

[http://books.google.es/books?id=N0r6oZ1QjMsC&printsec=frontcover&dq=Characterization+of+Porous+Solids+and+Powders:+Surface+Area,+Pore+Size,+and+...&hl=es&ei=AOgT82jLonE6QH7s524Ag&sa=X&oi=book\\_result&ct=book-thumbnail&resnum=1&ved=0CDsQ6wEwAA#v=onepage&q&f=false](http://books.google.es/books?id=N0r6oZ1QjMsC&printsec=frontcover&dq=Characterization+of+Porous+Solids+and+Powders:+Surface+Area,+Pore+Size,+and+...&hl=es&ei=AOgT82jLonE6QH7s524Ag&sa=X&oi=book_result&ct=book-thumbnail&resnum=1&ved=0CDsQ6wEwAA#v=onepage&q&f=false)

[81] SCHNEIDER Petr. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Applied Catalysis A: General,1995,129,pag 157-165.

[82] CORRALES C., Perales N. Estudio comparativo de distribuciones de tamaño de poros en Zeolita-Y dopada con diferentes cargas de platino mediante adsorción física de nitrógeno a 77 K. Tesis para optar el grado de Químico. Biblioteca Universidad de Córdoba-Monteria,2007 pág. 40-43

[83] GELB, L. D. & Gubbins, K. E. "Characterization of Porous Glasses by Adsorption: Models, Simulations and Data Inversion". North Carolina State University. Department of Chemical Engineering Raleigh. USA. (2006).

[84] FIGUEROA, S. "Development and Application of Molecular Modeling Techniques for the Characterization of Porous Materials". Doctorate Thesis. Technique Superior School of the Chemical Engineering. France. 2002, pag14.

[85] BARRETT, E; Joyner, L. & Halenda, P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". J. Am. Chem. Soc. 1951,73, pag 373-380.

[86] KIM, D. Y; Du. H; Johnson, D. W. & Bhandarkar, S. "Sol – Gel Processing of Tetramethyl ammonium Silicate". J. Am. Ceram. Soc. 2004, 87 (9),pag 1789 – 1791.

[87] QIANG Y. Xiaoxia W. Changjin T. Lei Q. Bin L. Fei G. Keqin S. Lin D, Yi Chen. Textural, structural, and morphological characterizations and catalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>) mixed oxides for CO oxidation. Journal of Colloid and Interface Science, 2011,354, 341–352.

[88] FERRE J, F. Xavier R. Introducción al diseño estadístico de experimentos. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica .Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco, 1.43005-Tarragona.

[89] CARLSON R. Design and optimization in organic synthesis. Elsevier: The Netherlands, 1992.

[90] MASSART D.L., Vandeginste B.G.M., buydens,I.m. De jong C. S., Lewi P.J., Smeyers-Verbeke J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, Amsterdam 1997.

[91] MONTGOMERY D. Design and Analysis of Experiment. Fifth Ed.Jhon While & Song Inc. New York, 2000, pag 427.

- 
- [92] ZHOU Y., Liang Z. and Wang Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 2008, 225, pag 301–311.
- [93] AVLONITIS S., Poulis I., Sotiriou D., Pappas M, Moutesidis K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*, 221 (2008) 259–267.
- [94] LODHA B. and Chaudhari S. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148, pag 459–466.
- [95] GARG V.K., Moirangthem A., Kuma R., Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 2004, 63, pag 243-250.
- [96] NAMASIVAYAM C., Radhika R., and S. SUBA. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management*, 2001, 21, pag 381-387.
- [97] ANNADURAI G., Juang R-S and LEE D-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, B92, 2002, pag 263–274.
- [98] HAN R., Han P., CAI Z., Zhao Z and Tang M. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20, pag 1035–1041.
- [99] VASANTH K. and Porkodi K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146, pag 214-226.
- [100] SANTHT. I, Manonmans., Smitha T., Sugirtha D. And Mahalakshmi K. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by Bioadsorption onto granular *Cucumis sativa*. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2009, 4 (1): pag 29-35.
- [101] MCKAY, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, Soil, Pollut.*, 1999, 114, pag 423–438.
- [102] ANIRBAN K. Chowdhury, Anupam D. Sarkar, Amitava Bandyopadhyay. Rice Husk Ash as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue and Congo Red in Aqueous Phases. *Clean - Soil, Air, Water*, 2009, Vol 37, Issue 7 , Pag 581 – 591.
- [103] HORMAZA A., Suárez E. Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2009, Vol. 75 N°. 3, 329-338.
- [104] SUÁREZ E., A. Hormaza, G. M Doria. Biosorción de colorantes azo utilizando residuos de la industria avícola, estudio cinético y termodinámico. *Noticias Químicas*, Vol 30, 82, 39, 2008. XV Congreso Colombiano de Química.
- [105] ECHAVARRÍA, A.M., Montoya, M.I, López, V.A., Hormaza, A. Biodegradación de azul brillante adsorbido sobre residuos de flores. IV Simposio sobre Biofábricas Los grupos de investigación en biotecnología y la formación de investigadores. Medellín, Agosto 4-6 de 2009.
- [106] ZULETA C. A, Salinas C., Flores J. P., Hormaza A. Decoloración en fase sólida de Rojo Ultracryl usando cáscaras de banana y *Pleurotus ostreatus*. IV Simposio sobre Biofábricas. Los Grupos de Investigación en Biotecnología y la Formación de Investigador. Universidad Nacional sede-Medellin Agosto de 2009.

- [107] DORIA G. Hormaza A. Gallego D. Rice husk: an alternate and low cost material for treating chromium (vi) – containig water. *Revista Gestión y Ambiente*. 2010, Vol 14, No.1, Medellín ISSN 0124.177X. pag 73-84.
- [108] OFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNATIONAL (AOAC). *Official Methods of Analysis* 973.18. 5 ed. Washington, D.C: Kenneth Helrich, 1990. p. 37.
- [109] OFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNATIONAL (AOAC). *Official Methods of Analysis* 2002.04. 5 ed. Washington, D.C: Kenneth Helrich, 1990. p. 62
- [110] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC)-NTC4657. Determinación del contenido de nitrógeno y cálculo del contenido de proteína cruda, Método kjeldahl. Bogota 1999.
- [111] GUERRA-DELLA, D.; Bello P, L. A., González S, R. A.; Solorza F., J., Arámbula, G. Efecto del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de Plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2008, Vol. 7, Núm. 3, pp. 283-291. Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa México.
- [112] HERAZO M., Alemán A. Hormaza A. Adsorción de Rojo Básico 46 usando cascarilla de Arroz: Análisis mediante diseño factorial. (AMB54). XXIX Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2010, (AM10).ASQUINCO. Disponible en: [www.socolquim.com/claq2010/memorias/tematicas/ambiental/index.html](http://www.socolquim.com/claq2010/memorias/tematicas/ambiental/index.html) Pág 60.
- [113] Pérez A.B., Meseguer V, Ortuño J.F., Aguilar M., Sáez J., Lloréns M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials B* 139, 2007, pag 122–131.
- [114] MANJEET B., Umesh G, Diwan S, V.K. Garg. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk; *Journal of Hazardous Material*. 2009, 162, p. 312–320.
- [115] BOONPOKE A., Chiarakorn S., Laosiripojana N., Towprayoon S. And Chidthaisong A. Synthesis of activated carbon and mcm-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2011, 2, pag 77-81.
- [116] AEFI (Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria); Cuadrado Pérez (coordinador); *Validación de métodos analíticos*, Barcelona, 2001.
- [117] MEHMET, Argun E.; Dursun S.; A new approach to modification of native adsorbent for heavy metals adsorption; *Bioresource Technology*; 2008, 99, pag. 2516- 2527.
- [118] GABALLAH I, Kilbertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical*, June 1998, Volume 62, Issues 1–3, , Pages 241–286.
- [119] FENGEL Dietrich y Wegener Gerd. *Wood Chemistry - Ultrastructure – Reactions*. Walter de Gruyter. Reprint. Germany 1989.
- [120] KRISHNANI K.K., et al., Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater*, 2008, Volume 153, Issue 3, Pages 1222–1234.
- [121] SUN RC, Sun XF. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *J Agric Food Chem*. 2001, 49(11), pag 5322-5330.

- 
- [122] MORAN J., Alvarez VA, Vazquez A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi/Sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. (2008), 15, 1, pag 149-15
- [123] CYRAS VP, Vallo C, Kenny JM, Vazquez A. Effect of the Chemical Treatment on the Mechanical Properties of the PCL/starch and Sisal Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*. 2004;38:pag1
- [124] DENG, S. and Ting, Y.P. Polyethylenimine-Modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (21), pag 8490-8496.
- [125] LOJEWSKA J, Miskowiec P, Lojewski T, Pronienwicz LM. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88 pag 8.
- [126] Manual 848 Titrino plus. 8.848.8002ES. Metrohm AG CH-9101.Switzerland, 2007. Disponible en:<http://productos.metrohm.com/getAttachment.axd?attaName=15a28c8b-bc61-4b93-a513-eef4f050f820>
- [127] CASTAÑO.J. Pendiente y pH Asimetrico. Sopрте técnico Polco Número 0038. Medellín.2009
- [128] ARCOS C., Macías D. Rodríguez P. E. Husk of rice as source of SiO<sub>2</sub> Rev. Fac. Ing.Univ. Antioquia. 2007, No 41. Pag. 7-20.
- [129] DUBININ, M. M. *Progress in Surfaces and Membrane Sci.* Vol. 9. Ed. E. Matijevich. Academic Press. UK. (1975).
- [130] PANKAJ, S. Jun-Kyong, S. Yun-Ho, J. Su-Hyun, C. Sang-Do, P. Yeo Il, Y. Il-Hyun, B. Amine modified and pelletized mesoporous materials: Synthesis, textural–mechanical characterization and application in adsorptive separation of carbondioxide. *Powder Technology*, 2012,219, pag 86–98
- [131] SINGHA B., Kumar Das S. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 84, pag 221–232.
- [101] BABAKHOUYA N, Aksas H, S. Boughrara and K. Louhab. Adsorption of Cd(II) Ions from Aqueous Solution using Mixed Sorbents Prepared from Olive Stone and Date Pit. *Journal of applied Sciences*, 2010, Vo 10, Issue19, Pag 2316-2321. DOI: 10.3923/jas.2010.2316.2321
- [133] ALLEN S.J., MCKAY G. , Porter b J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280, pag 322–333.
- [134] PÉREZ N., González J., Delgado L. Thermodynamic evaluation of the Ni and V adsorption process by Precipitated lignins from kraft black liquor. *Revista Latinoamericana de Metal. Y Material*. 2011; 31 (2), pag 168-181.
- [135] PINZÓN M. P, Vera I. Kinetic Modeling Biosorption Of Cr(III) Using Orange Shell. *Dyna*, Vol. 76, Núm. 160, diciembre, 2009, pp. 95-106 Universidad Nacional de Colombia.
- [136] HUBBE M, et al. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. *2 Dyes. BioResources*, 2012,2, pag 2592-2687.

---

[137] MACHADO, R. Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77 (12), pag 1340-1348.