

Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi)

Rice husk: an alternate and low cost material for treating chromium (vi) – containig water

Recibido para evaluación: 21 de junio de 2010
Aceptación: 30 de Marzo de 2011
Recibido versión final: 05 de Abril de 2011

Gloria María Doria Herrera.¹
Angelina Hormaza Anaguano.²
Darío Gallego Suarez.³

RESUMEN

Este trabajo muestra la capacidad de la cascarilla de arroz para remover iones de Cr (VI) en aguas simuladas de curtiembres a condiciones de laboratorio. La influencia de las variables pH, concentración inicial del metal, dosificación de adsorbente y tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción fue determinada. Se encontró remociones superiores al 94% a un valor de pH 1, dosificación de 3 g/L, concentración de 3 mg/L, velocidad de agitación de 127 rpm y a un tiempo de contacto de 720 min. Los resultados se evaluaron con un nivel de significancia del 95% haciendo uso de la herramienta estadística ANOVA. La información referente al equilibrio del proceso fue ajustada a los modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin- Raduskevich y Thempkin, obteniendo buena correlación con la isoterma de Langmuir, con un valor de capacidad de adsorción de 1.25 mg/g a un pH 1. Para comprobar la ocurrencia de cambios estructurales sobre el material adsorbente se realizaron análisis a través de la técnica DRIFT (Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa) antes y después del proceso de remoción, así como un análisis bromatológico para determinar alguna variación en su composición.

Palabras claves: Remoción Cr (VI), cascarilla de arroz, aguas residuales, curtiembres.

ABSTRACT

This paper shows the ability of the native rice husk to remove ions of Cr (VI) in simulated water from tanneries in laboratory conditions. The influences of the variables pH, metal concentration, dosage and contact time on adsorption process was evaluated. It was found a removal more than 94% at pH value of 1, dosage of 3 g/L, concentration of 3 mg/L, at a speed of 127 rpm and at a time of 720 min. The results were evaluated with a 95% level of significance using the statistical tool ANOVA. The information regarding the balance process was fitted to the models of Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich and Thempkin obtaining a better correlation with the Langmuir isotherm with an adsorption capacity of 1.25 mg/g at a pH value of 1. In order to prove the occurrence of structural changes on the adsorbent material, analysis was performed through the DRIFT technique (diffuse reflectance infrared spectroscopy) before and after the removal process and as well a bromatological analyses to determine any variation in its composition.

Keywords: Cr (VI) Removal, rice husk, wastewater, tannery.

1. Químico. Estudiante de Maestría en Ciencias-Química, Facultad de Ciencias; Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

2. Ph.D. Profesora Asociada. Directora del grupo de investigación SIRYTCOR, Facultad de Ciencias; Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

3. M. Eng. Profesor Asociado. Facultad de Minas; Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

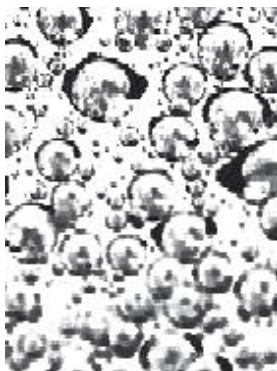
Grupo de síntesis, reactividad y transformación de compuestos orgánicos, SIRYTCOR.

ahormaza@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua y su potencial impacto negativo ha sido objeto de estudio de múltiples investigaciones en las ciencias ambientales desde las últimas décadas (Gabbalah, 1998). Entre los distintos metales pesados que se descargan al medio ambiente a través de diversas aguas residuales, el cromo hexavalente es uno de los más tóxicos y sus considerables niveles lo han convertido en una preocupación real a nivel de salud humana (Barnhart, 1997; Sharma, 2008). Este metal posee gran estabilidad en agua, y muy en particular en su forma hexavalente, siendo ésta la más tóxica. En seres humanos se ha demostrado un incremento en el riesgo de contraer cáncer de pulmón por inhalación y/o consumo de este elemento (ATSDR, 2004). Las industrias químicas de galvanoplastia y de curtiembres han incrementado el volumen de efluentes que contienen metales pesados y específicamente del Cr (VI), sobre todo en regiones donde las actividades de curtido de cuero no son muy tecnificadas (Manahan, 1994).

Para la remoción de estos iones en solución, se ha utilizado metodologías convencionales, tales como la precipitación química, intercambio iónico y técnicas electroquímicas, que a pesar de ofrecer resultados satisfactorios en el tratamiento de este tipo de efluentes, presentan desventajas como remoción incompleta, altos costos energéticos o generación de lodos tóxicos (Tewari, *et al.*, 2005). Actualmente, la adsorción con subproductos agrícolas (Wang, 2008), biomasa de hongos, bacterias y algas (Li, 2009) se ha convertido en una alternativa viable; sin embargo, cuando se quiere trabajar con sistemas vivos, la limitación más significativa ocurre cuando hay elevadas concentraciones del metal, provocando la inhibición del crecimiento microbiano. Por lo tanto, el uso de subproductos agrícolas es preferible debido a su alta disponibilidad, bajo costo y capacidad biodegradable (Singh *et al.*, 2009). Adicionalmente, su implementación posibilita el delineamiento de estrategias ambientalmente favorables, dado que se contribuye a la disminución de su problema actual de acumulación (Kishore, *et al.*, 2008).



La notable capacidad adsorbente de la cascarilla de arroz, nombre científico *Oryza sativa*, es atribuida a la naturaleza de sus componentes, celulosa, hemicelulosa, lignina y algunas proteínas (Chuah, *et al.*, 2005), permitiendo la remoción de metales en solución con porcentajes hasta del 80% (Kishore *et al.*, 2008). El propósito de esta investigación es evaluar la capacidad adsorbente de la cascarilla de arroz nativa en la remoción de Cr (VI) en solución. Para ello, se efectuó inicialmente un análisis bromatológico para conocer en detalle su composición y establecer si se encuentra dentro de los rangos reportados (Valverde, *et al.*, 2007), pues además otros autores sugieren que la capacidad de remoción de este material se debe a la presencia de altos contenidos de lignina (Bansal, *et al.*, 2009). Luego, se llevó a cabo un análisis univariado, bajo sistema discontinuo, considerando las principales variables que afectan el proceso de adsorción, que en su orden son, pH inicial, dosificación de adsorbente, concentración del metal y tiempo de contacto. Para comprobar la retención del contaminante se efectuó un análisis DRIFT del material de estudio, el cual fue realizado antes y después del fenómeno fisicoquímico de adsorción.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Caracterización y preparación del material adsorbente

La cascarilla de arroz natural se adquirió en zonas arroceras de la región de Córdoba. Este subproducto fue fragmentado y lavado repetidamente (un mínimo de cuatro veces) con agua destilada con el propósito de eliminar coloraciones alternas que interfieran en la medición instrumental escogida para el seguimiento de este metal. Posteriormente, el material se sometió a secado durante 48 horas en un horno a 90°C. El sólido seco se llevó a molienda y luego a tamizado para obtener partículas de tamaño homogéneo (> 500 µm). El análisis bromatológico permitió determinar el porcentaje específico de las moléculas componentes de este adsorbente y fue efectuado en el laboratorio de Análisis Químico y Bromatológico de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. También se llevó a cabo el análisis a través de la técnica DRIFT en el espectrómetro Termo- Nicolet Avatar 330 de la Sede de Investigación Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia para corroborar los grupos funcionales presentes en la cascarilla y su desplazamiento tras la remoción del metal (Bansal, *et al.*, 2009).

2.2. Preparación del efluente simulado

La preparación de las soluciones de referencia se realizó según la metodología del *Standard Methods for Wastewater of Cr (VI)*, disolviendo 14,14 mg de $K_2Cr_2O_7$ en 100 mL de agua destilada, lo que es equivalente a decir que 1 mL \cong 50 μ g de Cr (VI). La concentración del metal en solución se determinó espectrofotométricamente al acomplejar el ión metálico con 1,5-difenil- carbazida. El pH de la soluciones requeridas fueron ajustadas con NaOH / HCl 1M usando un pH- metro marca Schott y la absorbancia se registró una λ igual a 540 nm usando un espectrofotómetro Pekin Elmer UV/Vis Lambda 35, calculándose la concentración respectiva para la elaboración de una curva de calibración a partir de la cual se realizó la cuantificación. (APHA, 1999).

2.3. Isotermas de adsorción y de equilibrio

Las variables analizadas en el ensayo de adsorción bajo sistema discontinuo fueron pH (1 - 11), dosificación de adsorbente (0.1 – 8.0 g/L), efecto de la concentración inicial del metal (0.3 – 3.0 mg/L) y tiempo de contacto (hasta 1440 min). Las condiciones óptimas para cada variable fueron determinadas de forma secuencial según el método univariado. Para la evaluación de cada parámetro, las muestras se filtraron por gravedad y el sobrenadante obtenido se cuantificó. Los experimentos se realizaron por triplicado y se reportaron los promedios de los mismos. Los porcentajes de remoción se calcularon de la siguiente manera:

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_e es la concentración final de la solución. La capacidad de adsorción resulta del balance de masas que se da entre el adsorbato y la solución del metal y se calcula a través de la ecuación 2:

$$q_{eq} = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_e es la concentración final de la solución, V es el volumen de la solución y W es la masa del adsorbente de estudio. Para determinar el nivel de significancia de los resultados se realizó un análisis estadístico ANOVA empleando el paquete estadístico *Statgraphics Centurion XV.II* (Montgomery, 2001).

Con respecto al equilibrio del proceso, los resultados obtenidos fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich y Thempkin. La selección del modelo más adecuado se realizó en base a los criterios de linealización, mejor coeficiente de correlación y ajuste con los datos experimentales.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del material

El análisis bromatológico de la cascarilla de arroz nativa, registrado en la tabla 1, señala que los porcentajes encontrados para los tres primeros componentes difieren notablemente con lo reportado (Valverde, *et al.*, 2007; Bansal, *et al.*, 2009), obteniendo un valor mayor para celulosa y valores menores para hemicelulosa y lignina; el valor encontrado para la ceniza se encuentra en el rango esperado. Es importante mencionar que algunos autores atribuyen la elevada capacidad de remoción de este material a la presencia de altos contenidos de lignina (Bansal, *et al.*, 2009). Con base en los resultados de la presente investigación, donde se ha obtenido porcentajes de remoción superiores al 94% y un bajo contenido de lignina en el material adsorbente, es posible sugerir que la celulosa puede intervenir activamente en este proceso.

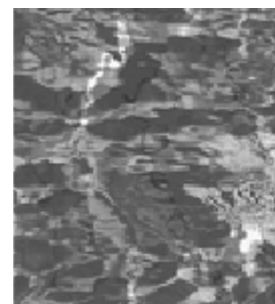


Tabla 1. Porcentaje de los principales componentes de la cascarilla de arroz nativa

Análisis Composicional	% Abundancia	% Promedio reportado
Celulosa	60,12	41,2
Hemicelulosa	11,19	21,0
Lignina	6,66	22,4
Cenizas	15,90	17,4

También se llevó a cabo un análisis por DRIFT del material adsorbente antes y después del proceso de adsorción con el propósito de verificar algún desplazamiento de las bandas de los grupos funcionales implicados en la remoción, tal como se ha reportado para trabajos previos (Bansal, *et al.*, 2009). Este desplazamiento se explica como resultado de la retención del metal sobre la superficie del adsorbente por un grupo funcional específico, conllevando a su modificación y por tanto a un cambio en el registro del espectro. Dicho desplazamiento se convierte en un elemento de apoyo de la ocurrencia del fenómeno fisicoquímico de adsorción.

Como se aprecia de las figuras 1a y 1b, la diferencia radical en el espectro de IR para el adsorbente de estudio tras el proceso de adsorción es el ligero desplazamiento y/ o atenuación de algunas de las bandas que intervienen en la retención del metal. Así, en la figura 1b, se observa un desplazamiento del grupo carbonilo (1728 cm^{-1} a 1730 cm^{-1}) y del enlace OH asociado (3373 cm^{-1} a 3452 cm^{-1}), como una notable disminución de la vibración correspondiente al enlace C-O cerca de 1100 cm^{-1} . (Silverstein, 2008; Hesse *et al.*, 1995).

Figura 1a. Espectro de la cascarilla de arroz. Las bandas principales en la figura 1a corresponden a la vibración del enlace O-H asociado alrededor de 3370 cm^{-1} , para el enlace C-H alifático se registran señales entre 2.923 - 2.850 cm^{-1} , las vibraciones asociadas al enlace C=C del anillo aromático se registran entre 1640 y 1550 cm^{-1} , las bandas del enlace C-O alrededor de 1100 cm^{-1} y una banda en 1728 cm^{-1} debida al grupo C=O.

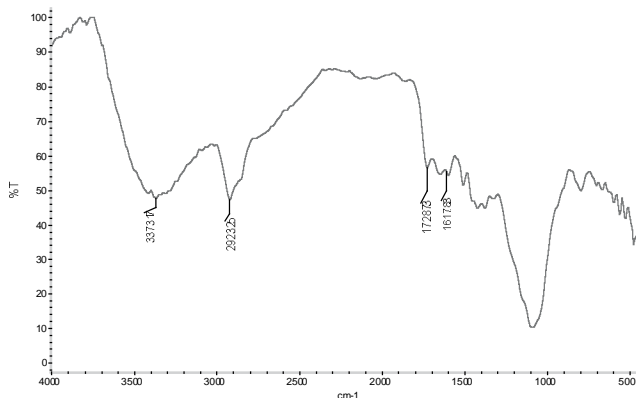
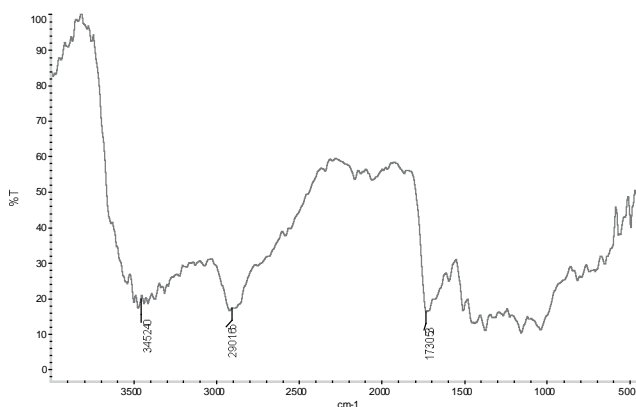


Figura 1b. Espectro de la cascarilla de arroz + Cr (VI). Las bandas principales en la figura 1b corresponden a la vibración del enlace O-H asociado alrededor de 3542 cm^{-1} , para el enlace C-H alifático las señales aparecen entre 2.920 - 2.850 cm^{-1} , las vibraciones asociadas al enlace C=C del anillo aromático se registran entre 1600 y 1450 cm^{-1} , la banda del enlace C-O alrededor de 1100 cm^{-1} (atenuada) y finalmente una banda en 1730 cm^{-1} que señala la presencia del



3.2. Influencia de los parámetros de adsorción

3.2.1 Efecto del pH

El pH tiene un efecto importante en los iones metálicos en solución debido a que su estado de oxidación puede variar según las condiciones del medio, en particular, el Cr (VI) a pH ácido experimenta una reacción de óxido reducción, tal como se ilustra en la figura 2:

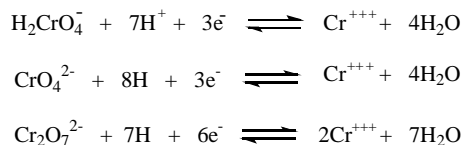


Figura 2. Efecto del medio sobre las especies del Cr (VI)

Se ha establecido que de todas las especies posibles del Cr (VI), la predominante en medio ácido es HCrO_4^- (Barnhart, 1997). Teniendo en cuenta esta información y debido a la protonación de la superficie de la cascarilla provocada por el medio ácido, se espera que el proceso de adsorción se facilite, esta suposición fue evidenciada al obtener un porcentaje de remoción del 72,7 %, que supera los porcentajes descritos por otros autores bajo el mismo el intervalo de pH (Blázquez, *et al.*, 2009). Con el propósito de confirmar el comportamiento previamente descrito para este ión metálico, se monitorearon soluciones a una concentración inicial fija de Cr (VI) (5 mg/L) en un intervalo de pH de 1 a 11, sin la aplicación de adsorbente, obteniendo los resultados mostrados en la figura 3. En ella, se observa que el nivel más adecuado para la cuantificación de este ión metálico oscila entre pH 1 a 3, ya que el medio básico provocaría una competición entre el ión $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ y el ión OH^- de la solución para adherirse a la superficie de la cascarilla, donde se ha demostrando una predominancia del ión OH^- (Bansal, *et al.*, 2009).

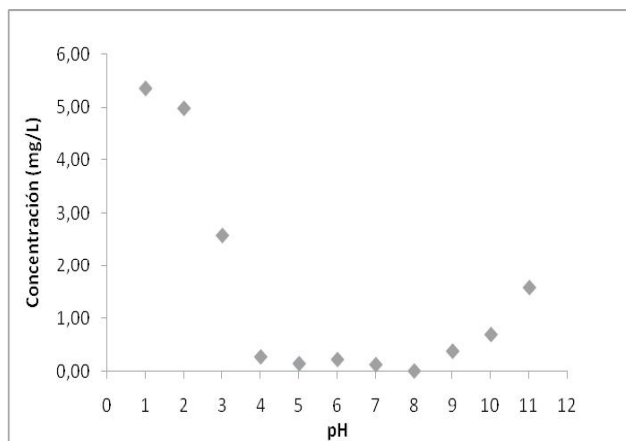


Figura 3. Influencia del pH inicial sobre la adsorción del Cr (VI)
 Concentración inicial de Cr (VI): 5 mg/L; Tiempo de agitación: 24 horas; Velocidad de agitación: 127 rpm; temperatura: 25 ± 2°C

Es de resaltar que el agente acomplejante 1,5- difenilcarbazida es eficiente a pH ácidos y se considera óptimo a pH 1 (Romero, *et al.*, 2006). Teniendo como soporte la información anterior, se realizó un análisis de adsorción, variando el pH de 1 a 3 y manteniendo fija la concentración inicial (3 mg/L); la dosificación (2 g/L); tiempo de agitación (24 horas), velocidad de agitación de (127 rpm) y a una temperatura de 25 ± 2°C, cuyos resultados se presentan en la figura 4.

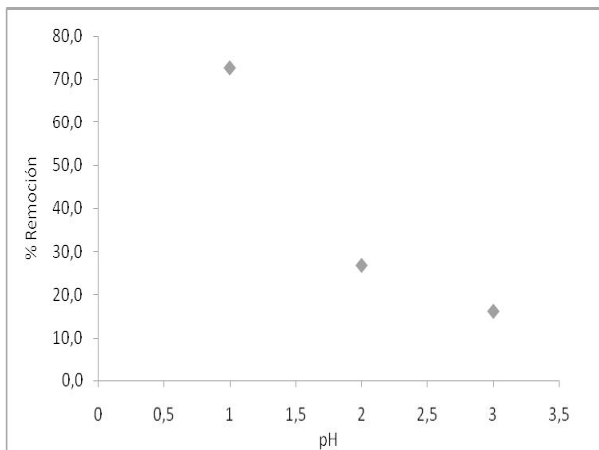


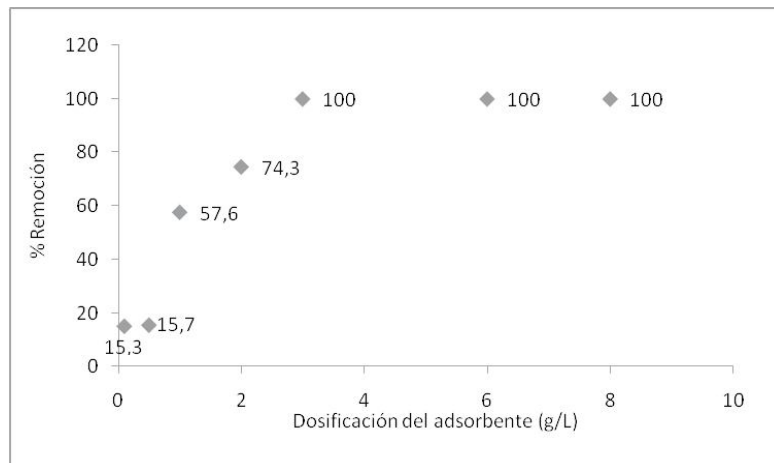
Figura 4. Remoción de Cr (VI) en el rango de pH 1 y 3.
 Concentración inicial de Cr (VI): 3 mg/L; Dosificación de cascarilla: 2 g/L; Tiempo de agitación: 24 horas; Velocidad de agitación: 127 rpm; temperatura: 25 ± 2°C

Un análisis de varianza ANOVA permitió establecer que el P-valor de la prueba F es menor que 0,05, sugiriendo una significativa estadística entre la media de la remoción de un nivel de pH a otro, con un nivel de confianza del 95,0%. La máxima remoción se obtuvo a un valor de pH 1 y por tanto se seleccionó esta condición como óptima para la evaluación de las variables posteriores.

3.2.2 Efecto de la dosificación de adsorbente

Para determinar la eficiencia de la cascarilla de arroz como material adsorbente se utilizó varias dosificaciones. Los análisis se llevaron a cabo a una concentración de Cr (VI) de 3 mg/L, pH 1, velocidad de agitación de 127 rpm a una temperatura de 25 ± 2 °C, con una variación en la dosificación de 0,1 g/L hasta 8,0 g/L. Se encontró que un aumento en la dosificación conduce a un incremento en la remoción del metal, lo cual se explica debido a la mayor área superficie y por tanto, mayor cantidad de sitios de retención disponibles. En la figura 5, se muestran estos resultados, alcanzando porcentajes de remoción de hasta un 100% a una dosificación de 3 g/L.

Figura 5. Efecto de la dosificación de adsorbente Concentración inicial de Cr (VI): 3 mg/L; Tiempo de agitación: 24 Horas; Velocidad de agitación: 127 rpm; temperatura: 25 ± 2 °C



Dosificaciones mayores a 3 g/L conducen a una disminución del valor de la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz (tabla 3), hecho que puede argumentarse como consecuencia de la superposición de los sitios activos y con ello una acumulación de partículas de adsorbente, (Gupta, *et al.*, 2009). Al igual que en el caso anterior, el análisis de varianza ANOVA mostró que esta variable es estadísticamente significativa, (P-valor: 0.000) demostrando alta significancia.

Tabla 2. Valores de la capacidad de adsorción del parámetro dosificación

Muestra (g/L)	%R	qe(mg/g)
0,1	5,25	2,656
1	56,25	1,706
3	100	1,131
6	100	0,565
8	100	0,565

g/L: gramo/Litros; %R: Porcentaje de recuperación; q_e: Capacidad de adsorción

3.2.3 Efecto del tiempo de contacto y de la concentración inicial de Cr (VI)

Con los parámetros fijos de pH (pH 1), dosificación de adsorbente (2 g/L), concentración inicial de Cr (VI) (3 mg/L), a una velocidad de agitación de 127 rpm y a una temperatura de 25 ± 2 °C, se monitoreó la variable tiempo de contacto, encontrando que el tiempo óptimo para obtener la máxima remoción de metal es de 720 minutos, como se muestra la figura 6. De forma similar a lo realizado con los parámetros anteriores, se valoró la significancia del experimento indicando una alta confiabilidad del 95%.

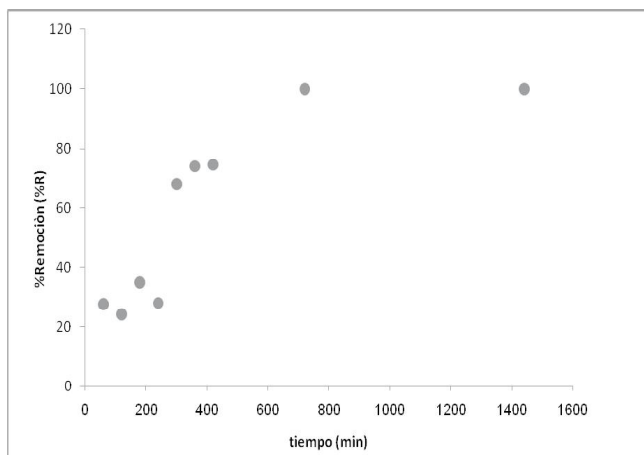


Figura 6. Efecto del tiempo de contacto Concentración inicial de Cr (VI): 3 mg/L; Dosificación de adsorbente: 3 g/L; Velocidad de agitación: 127 rpm; temperatura: 25 ± 2°

Es valioso aclarar que se seleccionó una dosificación de 2 g/L y no de 3 g/L, pese a que se obtuvo con esta última una remoción de 100%, ya que en este experimento se pretende lograr una remoción consecutiva del metal en solución y no un fenómeno que ocurre en un corto período de tiempo, tal como sucede con la dosificación mayor.

Para el análisis del efecto de la concentración inicial del metal se evaluaron dos concentraciones, (0,3 y 3,0 mg/L), y se mantuvieron fijas las otras variables previamente determinadas. Los resultados mostrados en la figura 7 señalan que a una concentración inicial alta, (3 mg/L), la velocidad de adsorción es menor y el porcentaje de remoción bajo (22 %) para un tiempo de 180 min. En contraste, para este mismo tiempo y a una concentración baja del metal (0,3 mg/L), se alcanza remociones cercanas al 98%.

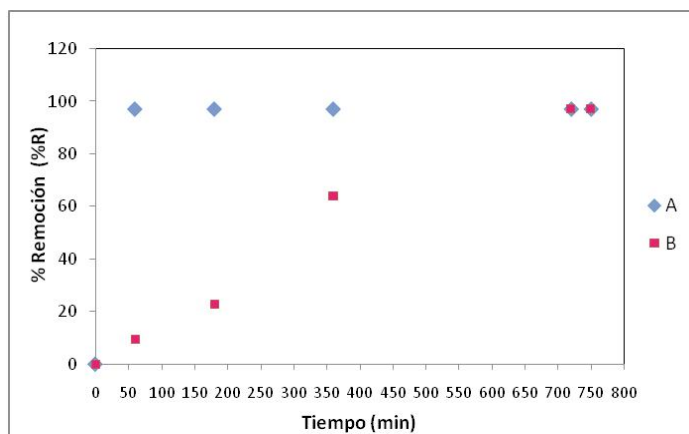


Figura 7. Efecto de la concentración inicial sobre la remoción Concentración inicial de Cr (VI): A: 0,3 ppm, B: 3,0 ppm; Dosificación cascarilla de arroz: 3 g/L; Velocidad de agitación: 127 rpm; temperatura: 25 ± 2°C

Esta variable también se valoró a través del ANOVA y se encontró que posee alta significancia. Por tanto, se concluye que todos los parámetros evaluados afectan considerablemente el proceso.

3.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son consideradas modelos empíricos que expresan en términos del equilibrio la concentración del adsorbato en el líquido y la cantidad del adsorbato adsorbido por unidad de masa añadida a temperatura constante. Dado que no es fácil explicar este proceso, se acude a distintos modelos para tratar de justificar el comportamiento de dicho proceso, (Bhattacharya *et. al.*, 2008).

La información relacionada con el equilibrio del proceso de remoción del Cr (VI) sobre cascarilla de arroz fue ajustada a los modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich y Thempkin, encontrando una buena correlación con la isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9965$). Por esta razón, se describe los resultados para esta isoterma y algún aporte específico de los otros modelos evaluados.

La isoterma de Langmuir considera una monocapa o superficie donde ocurre la adsorción, con un número finito de sitios activos idénticos, distribuidos homogéneamente y se expresa a través de la ecuación 3: (Greeg, 1982; Langmuir, 1919).

$$q_e = \frac{Q^0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \tag{Ecuación 3}$$

Donde los parámetros Q^0 y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima (capacidad de la monocapa) y la energía de enlace en la adsorción, que son las funciones características del sistema, así como el tiempo. Dichas constantes, Q^0 y b , pueden determinarse de la relación lineal de $1/q_{eq}$ vs $1/C_{eq}$. La isoterma obtenida se muestra en la figura 8 y los valores de sus constantes se reportan en la tabla 3.

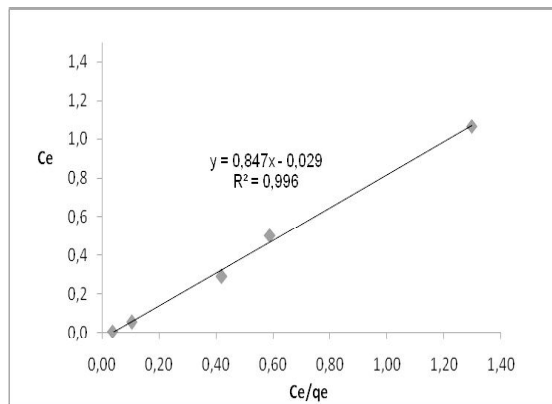


Figura 8. Isooterma de Langmuir para la remoción de Cr (VI) sobre cascarilla de arroz

Adsorbente	q^0 (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Cascarilla de arroz	1,25	28,3	0,9965

Tabla 3. Constantes de la isoterma de Langmuir para la cascarilla de arroz

El buen ajuste con este modelo expresado a través de su coeficiente de correlación permite sugerir que la superficie de la cascarilla de arroz nativa ofrece una monocapa homogénea de adsorción, con una capacidad de adsorción máxima de 1.25 mg/g a un pH 1.

El modelo de isoterma de Dubinin– Radushkevich (D– R) se aplica para estimar el valor de la Energía Libre de la adsorción (E), si el valor de E está entre 1 y 16 KJ/mol prevalece la adsorción física y si es mayor de 16 KJ/mol, predomina la adsorción química. La forma no lineal de la ecuación del modelo D-R está dada por la ecuación 4:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } q_D - K a^2 \tag{Ecuación 4}$$

Donde la constante K (mol^2/KJ^2) está relacionada con la energía de adsorción, Q_m es la máxima capacidad de adsorción y ϵ considerado un parámetro se puede calcular a través de la ecuación 5 y 6: (Dubinin, 1947).

$$a^2 = B_D R^2 T^2 \text{Log} \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \tag{Ecuación 5}$$

$$E_D = \frac{1}{(2B_D)^{0.26}} \tag{Ecuación 6}$$

La capacidad de saturación teórica q_D (mgg^{-1}) es la constante relacionada con la energía de adsorción B_D ($\text{mol}^2\text{KJ}^{-2}$) y la temperatura T (Kelvin). La constante B_D brinda información sobre la energía libre de la adsorción (Liu, 2008).

El valor de E_D calculado (1,18 KJ/mol) sugiere que el proceso ocurre a través de un intercambio iónico con predominio de la adsorción física. No obstante, esta afirmación no es definitiva ya que la

correlación presenta un menor ajuste en comparación con la isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9251$).

El ajuste a la isoterma de Thempkin (Greeg, 1982) es totalmente satisfactorio ($R^2 = 0,9024$); por ello, el valor encontrado para B_T ($B_T = 8,038$ KJ/mol), que señala el calor de adsorción no es contundente.

Finalmente, la comparación de la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz evaluada en la presente investigación con respecto a otros residuos agroindustriales utilizados para dicho fin señala que es menor (tabla 6), resultado que puede atribuirse a las bajas cantidades de lignina encontrada en la muestra. No obstante, se sugiere que los altos valores de SiO_2 aumentan la superficie específica del material, facilitando el proceso de remoción del metal y permitieron alcanzar porcentajes de remoción cercanos al 100% (Arcos *et al.*, 2007).

Adsorbentes	qe	Referencia
Cascarilla de arroz	8,5mg/g	Bansal, 2009
Cascara de coco	6.3mg/g	González, 2008
Aserrín de madera	41.5mg/g	Gupta, 2009
Salvado de trigo	310.58mg/g	Singh,2009
Cascarilla de arroz	1.25mg/g	Presente trabajo

Tabla 6. Comparación de las capacidades de adsorción de diferentes materiales usados para la remoción de Cr (VI)

En procura de mejorar el coeficiente de remoción registrado para la cascarilla, se sugiere como posible alternativa la modificación estructural de este material a través de un determinado procedimiento químico. Un ejemplo particular para alcanzar dicha modificación es la utilización de oxidantes avanzados, como el reactivo de Fenton, el cual provoca la oxidación de ciertos grupos funcionales expuestos en la superficie del material, conduciendo al aumento del número de sitios activos y por tanto, a un incremento de su capacidad adsorbente; dicho trabajo investigativo se está adelantando actualmente en el grupo de investigación SIRYTCOR de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

4. CONCLUSIONES

La adsorción de Cr (VI) utilizando cascarilla de arroz resultó ser altamente dependiente de las variables valor de pH, dosificación de adsorbente, concentración inicial del metal y tiempo de contacto; el establecimiento de las mejores condiciones del proceso permitieron alcanzar una remoción máxima del 100% a pH 1, dosificación de 3 g/L, concentración 3 mg/L, velocidad de agitación 127 rpm y a un tiempo de contacto 720 min. En cuanto al equilibrio, el mejor ajuste se alcanzó con la isoterma de Langmuir, obteniendo una capacidad de adsorción de 1.25 mg/g a un valor de pH 1.

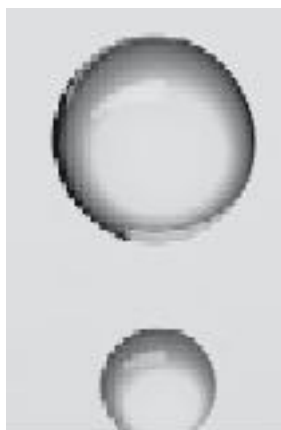
Los resultados encontrados para la remoción de Cr (VI) señalan el gran potencial adsorbente de este residuo agrícola, no obstante se requieren posteriores estudios relacionados con la evaluación del proceso bajo sistema continuo, así como la implementación de un Diseño Estadístico de Experimentos, que permita establecer la interacción entre las variables, de tal forma que se disponga de mayor información para efectos de escalado de estrategias de tratamiento de representen un verdadero impacto a nivel social e industrial dado sus bondades adicionales de gran disponibilidad y bajo costo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín y la Dirección de Investigación de la Sede Medellín, DIME, por el respaldo económico a través de la beca de Jóvenes Investigadores e Innovadores en asocio con COLCIENCIAS, año 2009 y al proyecto Código 1118-489-25228 patrocinado por COLCIENCIAS .

BIBLIOGRAFIA

- Arcos; C., Pinto, D., Rodríguez, J., 2007. La cascarilla de arroz como fuente de SiO_2 ; Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. N° 41, p. 7- 20.
- APHA- AWWA, 1999. Standard Methods: Examination of waste and wastewater; software 20th
- ATSDR s.a., 2004. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Reseña toxicológica del cromo (versión para comentario público) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU., Servicio de salud pública; modificada el 25 de octubre de 2004. Consulta en Internet: <URL:http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín- Lara, M. A., Tenorio, G., 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone; Chem. Eng. J. N° 148, p. 473- 479.
- Barnhart, J., 1997. Occurrences, uses and properties of Chromium; Regulatory toxicology and pharmacology. 26, S3– S7; N° RT971132.
- Bansal, M., Garg, U., Singh, D., Garg, V. K., 2009. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre- consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. J. Hazard. Mat. N° 162, p. 312- 320
- Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., Das, S. K., 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low- cost adsorbents. Chem. Eng. J. N° 137, p. 529– 541.
- Chuah, T. G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong S. Y., 2005. Rice husk as a potentially low- cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview; Desalination N° 175, p. 305- 316.
- Dubunin, M. M., Raduskevich, L. V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Chem. Zentr. 1, 875 P.
- Gabballah, I., Kilbertus, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks; J. of Geochem. Expl. N° 62, p. 241– 286.
- González, M., Georgia, H., Araujo, C. L., Pelizaro, C. B., Menezes, E. A., Lemos, S., Batista de Sousa, G., Nogueira, A. R., 2008. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater; J. Hazard. Mat. N° 159, p. 252– 256.
- Gupta, S., Babu, B. V., 2009. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies; Chem. Eng. J. in press.
- Greig, S. J., Sing, K. S. W., 1982. Adsorption surface area and porosity 2 edition. London, Academic Press.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., 1995. Métodos espectroscópicos en química orgánica (versión en español). 7 Th Edición. Editorial Síntesis. p. 35- 54.
- Singh, K. K., Hasan, S. H., Talat, M., Singh, V. K., Gangwar, S. K., 2009. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran; Chem. Eng. J. No. 151, p. 113- 121.
- Kishore, K., Krishani, X. M., Christodoulatos, C., Bobdu, V., 2008. Bioadsorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk; J. Hazard. Mater. N° 153, p. 1222- 1234.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. J. Am Chem. Soc.; N° 40, p. 1361– 1368.
- Li, J., Lin, Q., Zhang, X., Yan, Y., 2009. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass; J. of Col. and Interf. Sc. 333, p. 71– 77.
- Liu, Yu; Liu, Ya- Juan, 2008. Review: Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics; Separation and Purification Technology 61, p. 229– 242.
- Manahan, S. E., 1994. Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 11, p. 235- 250.



- Montgomery, D., 2001. Design and analysis of experiments. Arizona State University. 5 TH Editions. Jhon Wiley and Sons Inc. Chapter 3.
- Silverstein, R. M., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York. 7 Th Edition. John Wiley. p. 95- 132.
- Sharma, S. k., Branislav, P., Gary, A., 2008. Chromium removal from water: a review; Journal of Water Supply: Research and Technology — AQUA; p. 541- 553.
- Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K., 2005. Study of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*. Biochem. Eng. J.; N° 23, p. 185- 192.
- Valverde, A., Sarria, B., Monteagudo, J. P., 2007. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz; Scientia et Technica, N° 37, p. 255– 260.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C., 2008. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products; J. of Hazard. Mat. N° 153, p. 1176- 1184.



