UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

MAESTRÍA EN QUÍMICA AMBIENTAL

EVALUACIÓN DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE NATURAL PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE RB222 EN SOLUCIÓN ACUOSA

Nelson Federico Colmán Pedrozo

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención del grado de Magister en Química Ambiental. Departamento de Aplicaciones Industriales

SAN LORENZO – PARAGUAY

Mayo – 2021

EVALUACIÓN DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE NATURAL PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE RB222 EN SOLUCIÓN ACUOSA

NELSON FEDERICO COLMÁN PEDROZO

Orientador: Prof. Dr. Juan Daniel Rivaldi Chávez

Co-orientador: Prof. Dr. Michel Osvaldo Galeano

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención del grado de Magister en Química Ambiental. Departamento de Aplicaciones Industriales

SAN LORENZO – PARAGUAY

Mayo – 2021

Colmán Pedrozo, Nelson Federico.

Evaluación de Cáscara de Arroz como Adsorbente Natural para la Remoción del Colorante Rb222 en Solución Acuosa. / Nelson Federico Colmán Pedrozo, - - San Lorenzo : El Autor, 2021.

XVII, 76 p.: tabl. ; 30 cm.

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas - UNA como requisito, para la obtención del grado de Magister en Química Ambiental.

1. CASCARA DE ARROZ. 2. AZUL REACTIVO RB222. 3. COLORANTE AZOICO. 4. HIDROLISIS. 5. ADSORCIÓN. I. Título.

CDD: 577.14

C716e

EVALUACIÓN DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE NATURAL PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE RB222 EN SOLUCIÓN ACUOSA

NELSON FEDERICO COLMÁN PEDROZO

Aprobado en fecha de mayo de 2021

Tribunal Examinador:

Prof. Dr. Nelson Alvarenga	FCQ/UNA
Prof. Dra. Shirley Duarte	FCQ/UNA
Prof. Dr. Ángel Rincón	FIUNA/UNA
Prof. Dra. Magna Monteiro	FP/UNA

Prof. Dr. Juan Daniel Rivaldi Chávez
Orientador

Prof. Dr. Michel Osvaldo Galeano
Co-Orientador

Prof. Lic. Laura Joy, Msc
Directora de Postgrado

Dedicatoria

A mis padres; Digna y Valentín

A mis hermanos; Zady, Javier y Rodrigo

A Anabel y Victoria; Miqui, Sofi y David

A Fío, Pía, Aida, César, Marcos y José

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca (Contract N° 005/2018) para la Maestría en Química Ambiental (CONACYT – POSG-17-105).

Al laboratorio Bio y Materiales, de la FP – UNA, en cuyas instalaciones se realizaron los estudios de espectroscopía de infrarrojo y microscopía de barrido electrónico.

A los profesores Hyun Ho Shin y Nelson Alvarenga, por la asesoría.

A Celeste Aquino, por asesorarme en el uso de softwares para el procesamiento de espectros de infrarrojo.

A Azucena Romero, cuyos conocimientos prácticos de laboratorio me ayudaron a realizar mis experimentos.

A mi tutor y a mi co-tutor, por la paciencia, el apoyo y la confianza.

EVALUACIÓN DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE NATURAL PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE RB222 EN SOLUCIÓN ACUOSA

Autor: NELSON FEDERICO COLMÁN PEDROZO

Orientador: JUAN DANIEL RIVALDI CHÁVEZ

Co-orientador: MICHEL OSVALDO GALEANO

RESUMEN

Los colorantes azoicos son una amenaza para el medio ambiente debido a la naturaleza recalcitrante y carcinogénica de sus subproductos de degradación. Actualmente es de gran interés el tratamiento mediante bioadsorción de efluentes que contienen colorantes. Este trabajo estudió la adsorción del colorante Azul Reactivo (Reactive Blue, RB222) utilizando cáscaras de arroz químicamente tratadas como bioadsorbente. Para ello, cáscaras de granulometría entre 0,841 y 1 mm fueron hidrolizadas con solución de NaOH (5%), y luego tratadas con HNO_3 (2M). Las muestras de material absorbente, obtenidas en diferentes etapas del tratamiento, fueron analizadas en cuanto al contenido de lignina, morfología (MEB) y grupos funcionales (FTIR). Por otro lado, fue evaluada la influencia del pH y la concentración inicial del colorante en la eficiencia de remoción mediante un diseño compuesto centrado en las caras 2^2. Al mismo tiempo, fue analizada la capacidad de adsorción de las cáscaras hidrolizadas y no hidrolizadas, así como la adsorción en el equilibrio y la cinética de adsorción en cáscaras hidrolizadas utilizando soluciones de 100 y 150 $mg \cdot L^{-1}$. Por otra parte, fue determinada la eficiencia neta de remoción del colorante utilizando una columna con cáscaras tratadas y compactadas en un lecho de 15 cm. La hidrólisis permitió la remoción del 43% de la lignina y produjo cambios en la morfología de las cáscaras, así como en los espectros de transmitancia en el infrarrojo, observándose un aumento en la capacidad de adsorción de las cáscaras sometidas a este tratamiento. El análisis de varianza (ANOVA) reveló el aumento de la eficiencia de remoción al disminuir el pH y la concentración inicial del colorante. El modelo cinético de pseudo segundo orden presentó el mejor ajuste (R2>0,99 para ambas condiciones experimentales), así como la isoterma de Freundlich (R2>0,99). La máxima cantidad adsorbida registrada fue 1,75 $mg \cdot g^{-1}$ en el equilibrio. El ensayo en columna de lecho fijo mostró una eficiencia de remoción de 21,63%. Finalmente, se concluyó que las cáscaras tratadas podrían ser de utilidad para las últimas etapas del tratamiento de efluentes contaminados con el colorante RB222.

Palabras-clave: *colorante azóico, azul reactivo RB222, cáscara de arroz, hidrólisis, adsorción*

EVALUATION OF RICE HUSK AS A NATURAL ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF RB222 COLORANT FROM AQUEOUS SOLUTION

Author: NELSON FEDERICO COLMÁN PEDROZO

Advisor: JUAN DANIEL RIVALDI CHÁVEZ

Co-advisor: MICHEL OSVALDO GALEANO

SUMARY

Azo dyes are a threat to the environment due to the recalcitrant and carcinogenic nature of their degradation by-products. The treatment of effluents containing dyes by bioadsorption is a matter of great interest today. This work evaluated the adsorption of Reactive Blue (RB222) dye using chemically treated rice husks. Rice husks with granulometry between 0.841 and 1 mm were hydrolyzed with NaOH solution (5%), and then treated with HNO_3(2M). Samples of adsorbent material at different stages of treatment were analyzed regards morphology (SEM micrographs), functional groups (FTIR) and lignin content. On the other hand, the influence of pH and initial dye concentration on removal efficiency was evaluated by a 2^2 face-centered composite design. Furthermore, the adsorption capacity of the hydrolyzed and non-hydrolyzed husk was analyzed, as well as the adsorption equilibrium and kinetics for the hydrolyzed husks at 100 and 150 $mg \cdot L^{-1}$ of dye. At the same time, the total removal efficiency was calculated in a column with treated and compacted husks in a 15 cm bed. The hydrolysis removed 43% of the lignin and produced changes in the morphology of the husks, as well as in the bands of the infrared transmittance spectrum, and improved de adsorption capacity of the treated materials. ANOVA test revealed that removal efficiency increased with decreasing pH and initial concentration. Experimental data was fitted best by the pseudo second order kinetic (R^2> 0.99 for the two experimental conditions), as well as by the Freundlich isotherm (R^2> 0.99). The maximum amount adsorbed recorded was 1.75 $mg \cdot g^{-1}$ for the equilibrium tests. The fixed bed column test showed a removal efficiency of 21.63%. It was concluded that the treated husk could be useful for the last stages of the treatment of effluents contaminated with the RB222 dye.

Keywords: *azoic dye, reactive blue RB222, rice husk, hydrolysis, adsorption*

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS x

LISTA DE TABLAS xii

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS xiv

1. INTRODUCCIÓN 1

2. JUSTIFICACIÓN 4

3. OBJETIVOS 5

3.1. Objetivo general 5

3.2. Objetivos específicos 5

4. REVISIÓN DE LITERATURA 6

4.1. Colorantes y pigmentos 6

4.1.1. Tinción 8

4.1.2. Impacto ambiental de los colorantes 9

4.2. Materiales lignocelulósicos 11

4.3. Adsorción 14

4.3.1. Cinética de adsorción 14

4.3.2. Isotermas de adsorción 16

4.3.3. Adsorción de colorantes en sistemas continuos de lecho fijo 17

4.4. Marco jurídico 19

5. MATERIAL Y MÉTODO.....21

5.1. Material.....21

5.2. Acondicionamiento previo de las cáscaras de arroz.....22

5.3. Caracterización de los materiales.....22

5.4. Preparación del material adsorbente 22

5.5. Preparación de la solución colorante y curva de calibración.....24

5.6. Estudio de adsorción del colorante RB222 en proceso discontinuo 24

5.7. Efecto de la hidrólisis en el desempeño de las cáscaras de arroz como material adsorbente.....25

5.8. Cinética de adsorción 26

5.9. Equilibrio de adsorción.....26

5.10. Adsorción en columna de lecho fijo 27

5.11. Métodos analíticos.....28

5.11.1. Lignina insoluble 28

5.11.2. Lignina soluble 28

5.11.3. Análisis FTIR 29

5.11.4. Microscopía de barrido electrónico 29

5.11.5. Adsorción 30

5.12. Análisis estadístico 30

5.13. Caracterización de la cinética de adsorción.....30

5.14. Caracterización del equilibrio de adsorción.....32

5.15. Cálculos en columna de lecho fijo 32

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 34

6.1. Caracterización de los materiales 34

6.1.1. Colorante Azul Reactivo 222 34

6.1.2. Cáscaras de arroz 35

6.2. Preparación y caracterización del material adsorbente 37

6.2.1. Espectroscopía FTIR 37

6.2.2. Análisis morfológico 39

6.2.3. Contenido de lignina 41

6.3. Estudio de adsorción del colorante RB222 en proceso discontinuo 41

6.4. Efecto de la hidrólisis en el desempeño de las cáscaras de arroz como material adsorbente. 45

6.5. Cinética de adsorción 47

6.6. Ensayos de equilibrio 52

6.7. Adsorción en columna de lecho fijo 56

7. CONCLUSIÓN 60

ANEXO 1: Curva de calibración para el colorante RB222 62

ANEXO 2: Algoritmos utilizados para la regresión no lineal del modelo de Pseudo Primer Orden 63

ANEXO 3: Algoritmo utilizado en los cálculos correspondientes a la columna de lecho fijo 66

REFERENCIAS BILBIOGRÁFICAS 67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del RB222 8

Figura 2. Estructura del dímero celobiosa 11

Figura 3. Estructura química de la lignina. 12

Figura 4. Esquema de la metodología empleada.. 21

Figura 5. Tratamientos químicos efectuados a las cáscaras de arroz.....23

Figura 6. Sistema empleado para la adsorción en columna de lecho fijo (esquema) .28

Figura 7. Representación gráfica del método empleado para calcular el área bajo la curva.....33

Figura 8. Espectroscopía de infrarrojo del colorante RB222 34

Figura 9. Espectroscopía de infrarrojo del colorante RB222. Ampliación para el rango 1400-400 cm^{-1}.....35

Figura 10 Espectroscopía de infrarrojo de la cáscara de arroz sin tratamiento 36

Figura 11. Superficie interna (a) y externa (b) de las cáscaras de arroz lavadas con agua destilada. Magnificación: 200x.....37

Figura 12. Espectros en el infrarrojo de la cascarilla de arroz antes y después de los distintos tratamientos realizados.....38

Figura 13. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico.....40

Figura 14. Superficie de respuesta representando la influencia de la relación de pH (X_1) y concentración inicial de colorante C_0 (X_2) sobre la remoción (η%) de Azul reactivo 222 por cascarillas de arroz tratadas químicamente. 44

Figura 15. Comparación de los valores predichos por el modelo matemático frente a los experimentales para la eficiencia de remoción del colorante Azul reactivo 222 por cascarillas de arroz tratadas. 44

Figura 16. Isoterma experimental para la adsorción del colorante RB22 utilizando cáscaras de arroz hidrolizado y no hidrolizadas (40 °C, 1 h) 45

Figura 17. Cinética de adsorción de RB222 en cáscaras de arroz tratadas 47

Figura 18. Eficiencia de remoción en función al tiempo para las cáscaras de arroz tratadas 48

Figura 19. Comparación de modelos cinéticos.....50

Figura 20. Comparación del espectro de transmitancia en el IR de las cáscaras antes y luego de la adsorción 51

Figura 21. Isoterma de equilibrio para la adsorción del colorante RB222 utilizando cáscaras de arroz hidrolizadas tratadas con ácido nítrico.....53

Figura 22. Eficiencia de remoción del colorante RB222 por parte de las cáscaras de arroz hidrolizadas tratadas con ácido 54

Figura 23. Comparación de modelos teóricos e isoterma experimental. 55

Figura 24. Adsorción en columna de lecho fijo.....56

Figura 25. Resultados de la adsorción en columna de lecho fijo 57

Figura 26. Curva de ruptura para la adsorción de RB222 en cáscaras de arroz hidrolizadas 58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de colorantes según su estructura. 7

Tabla 2. Composición promedio de las cáscaras de arroz. 13

Tabla 3. Casos de estudio de adsorción de colorante en columnas de lecho fijo utilizando materiales lignocelulósicos o sus derivados como adsorbente 18

Tabla 4. Niveles de las variables estudiadas en la adsorción de colorante en cascarilla de arroz.....24

Tabla 5. Matriz experimental del diseño experimental compuesto central 2^2 centrado en las caras para el proceso de adsorción de colorante azoico 25

Tabla 6. Detalles de la regresión no lineal empleada para el modelo de Pseudo Primer Orden.....31

Tabla 7. Detalles de las regresiones lineales empleadas para el ajuste de datos de la cinética de adsorción.....31

Tabla 8. Detalles de las regresiones lineales empleadas para el ajuste de datos del equilibrio de adsorción.....32

Tabla 9. Contenido de lignina en cáscaras de arroz antes y después del tratamiento con NaOH (5%).....41

Tabla 10. Matriz experimental y resultados de adsorción de colorante Azul reactivo 222 en cascarilla de arroz.....42

Tabla 11. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño central compuesto centrado en las caras para la remoción de colorante. 43

Tabla 12. Capacidades de adsorción de colorantes por parte de cáscaras de arroz modificadas. 46

Tabla 13. Parámetros calculados para los modelos cinéticos de adsorción considerados 48

Tabla 14. Parámetros de las isotermas de Freundlich y de Langmuir. 54

Tabla 15. Eficiencia de remoción del colorante RB222 en columna de lecho fijo utilizando cáscaras de arroz hidrolizadas como adsorbente. 58

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A: absorbancia

a: coeficiente de extinción de la lignina en gL^{-1}

b: capacidad máxima de adsorción para la isoterma de Langmuir ($mg \cdot g^{-1}$)

x: longitud de cubeta utilizada en espectrofotometría (cm)

C: concentración del colorante ($mg \cdot L^{-1}$)

C%: porcentaje de ceniza de la muestra

C_0: concentración inicial del colorante ($mg \cdot L^{-1}$)

Ce: concentración del colorante en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$)

D: factor de dilución

k_1: constante de velocidad para el modelo de Pseudo Primer Orden (min^{-1})

k_2: constante de velocidad para el modelo de Pseudo Segundo Orden ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

k_F; constante de la isoterma de Freundlich ($L^n \cdot g^{-n}$)

k_i: constante de velocidad del modelo de Weber – Morris ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$)

k_L: constante de la isoterma de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)

L%: porcentaje de lignina

LI%: porcentaje de lignina insoluble

LS%: porcentaje de lignina soluble

m: masa de cáscaras de arroz utilizadas en ensayos de adsorción tipo batch (g)

M: masa de cáscaras utilizadas en columna de lecho fijo (g)

M_0: masa inicial de la muestra (g)

m_c: masa de colorante enviado a la columna (g)

M_f: masa final de la muestra (g)

Mo: masa inicial de la muestra seca

n: parámetro adimensional de la isoterma de Freundlich

q_e: adsorción aparente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$)

q_t. adsorción aparente en el tiempo *t* ($mg \cdot g^{-1}$)

q_{total}: adsorción aparente total en columna de lecho fijo ($mg \cdot g^{-1}$)

R_L: parámetro de equilibrio correspondiente a la isoterma de Langmuir

t: tiempo (min)

t_{total}: tiempo total de operación de columna de lecho fijo (min)

V: volumen (mL)

V_0: velocidad inicial de adsorción ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)

η: eficiencia de remoción (%)

η_{lecho}: eficiencia de remoción en columna de lecho fijo (%)

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a los resultados del Censo Económico del 2011(DGEEC, 2015); en el Paraguay existen 4.499 unidades económicas dedicadas a actividades textiles y de la confección (correspondiente al 19,9% de las unidades manufactureras del país). Estas unidades ocupan a 16.184 personas y generaron (en el año de realización del censo) un ingreso bruto de Gs. 426.101 millones. En cuanto a la salida de sus productos del país, para el año 2019 el valor de exportación se estima en 88,9 millones de dólares, siendo aproximadamente el 40% resultado de la fabricación de prendas de vestir (AICP, 2019).

Dada la importancia y el tamaño de este sector industrial, el Gobierno Nacional del Paraguay ha lanzado un decreto, "*Por el cual se establecen mecanismos de apoyo para el fortalecimiento y competitividad de la industria textil nacional*" (Decreto N° 4746, 2016), que tiene por objetivo consolidar y fomentar la competitividad de esta actividad industrial mediante, entre otras acciones, la innovación y la transferencia de conocimientos. Además, existen leyes que establecen incentivos fiscales para la inversión de capital en la producción de bienes y servicios (*Ley N° 60/90*, 1991) y para la industria maquiladora (*Ley Nº 1064/97*, 1996), que busca el crecimiento formal del sector hacia mercados tradicionales como de Brasil, Argentina y Uruguay, así como a nuevos mercados. Estas disposiciones del Estado favorecen el crecimiento de la industria textil en Paraguay.

Sin embargo, el crecimiento de este sector está asociado al aumento de los volúmenes de residuos líquidos constituidos por colorantes de difícil

biodegradación, entre los cuales se encuentran los colorantes azoicos. Estas sustancias, de no ser tratadas adecuadamente, representan un peligro para los ecosistemas acuáticos debido a su carácter carcinogénico y mutagénico (Vacchi et al., 2017).

Respecto a este tipo de residuos, el Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible exige a las industrias que las aguas procedentes de sus procesos, vertidas a los cursos hídricos del Paraguay, cumplan con los requisitos establecidos en el padrón de calidad de aguas en el territorio nacional (Resolución 222/02, 2002; Resolución 770/07, 2014). Este padrón establece que las aguas que estarán en contacto con los seres humanos o alimentos deberán estar libres de colorantes artificiales. En caso de no cumplirse con este y/o demás requerimientos prescritos en ambas resoluciones, se establecen penas de uno a cinco años de prisión y multas de 500 a 2.000 jornales mínimos para la industria responsable (Ley 716, 1996, art 6). Específicamente para el caso de los colorantes reactivos, la Resolución 222/02 no establece límites específicos, pero indica que para los compuestos xenobióticos se deben seguir las normativas internacionales.

Por otro lado, el sector agroindustrial en el Paraguay representa aproximadamente el 8% del PIB , con destaque de la industria de elaboración de alimentos, que ha presentado una constante expansión en la última década (Cresta et al, 2014). Entre las industrias más importantes se encuentra la industria de arroz, que está expandiéndose y en el 2019 registró una producción de 1.069.200 Tm, presentando un crecimiento de 397% respecto a la producción del 2009 (FAO, 2020). Con esta expansión y considerando que el 20% del grano de arroz corresponde a cáscara (Singh, 2018), sólo en el 2019 se generaron 213.840 Tm de cascarillas, por lo que la acumulación de este residuo es un tema que no puede evadirse. Esta biomasa residual presenta cierta aplicación como alimento para animales, preparación de suelos para cultivos, y material de relleno en la industria cerámica. Sin embargo, su creciente volumen de producción, sugiere oportuna su

valorización. Esta situación puede ser abordada para otorgar una alternativa al tratamiento de los efluentes de la industria textil y minimizar su impacto ambiental.

Existen numerosos tratamientos de efluentes textiles que contemplan procesos fisicoquímicos (coagulación-floculación, filtración con membranas, oxidación, etc.) y biológicos (tratamiento con lodos activados, degradación biológica anaeróbica y aeróbica, ozonización, H_2O_2, entre otros) (Judd & Jefferson, 2003). Sin embargo, estos tratamientos presentan desventajas como la generación de lodos, costo elevado, demanda elevada de ozono en el caso de algunos colorantes, etc. (Crini & Lichtfouse, 2018).

La adsorción de colorantes azoicos en material lignocelulósico, incluyendo carbón activado, se presenta como una alternativa válida para reducir el impacto ambiental de los mismos. Con todo, el costo de la obtención de carbón activado limita su uso apenas a grandes industrias. En este sentido, el uso de cáscara de arroz como adsorbente podría constituir una opción de bajo costo para el tratamiento de estos colorantes recalcitrantes (Rangabhashiyam et al, 2013).

La adsorción de estos compuestos se ve favorecida por la modificación de la superficie de la cáscara de arroz, mediante su tratamiento químico (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011) . En la literatura científica se han reportado pocos estudios relacionados con la adsorción de colorantes reactivos azoicos por cáscara de arroz, siendo necesario un estudio detallado de la cinética y equilibrio de adsorción para estimar el comportamiento y aplicación de este residuo agroindustrial como material de relleno en reactores en escala industrial.

.

2. JUSTIFICACIÓN

En Paraguay la producción de arroz, y, por ende, cascarillas, ha presentado un incremento de 397% desde el 2009 al 2019 (FAO, 2020), por lo que encontrar un uso alternativo a las mismas representaría un beneficio adicional para las empresas y el medio ambiente.

Por otra parte, entre el 65 y 70% de los colorantes más producidos a nivel mundial son los denominados azoicos, de los cuales el Azul Reactivo 222 y el Anaranjado Reactivo 122 son algunos de ellos (Gupta & Suhas, 2009). Estos colorantes tienen la característica de ser resistentes a la degradación, y en caso de degradarse pueden generar sustancias tóxicas, carcinogénicas y mutagénicas (Brüschwiler & Merlot, 2017; Vacchi et al., 2017).

Existen estudios que señalan la capacidad de residuos lignocelulósicos, entre ellos las cáscaras de arroz, y las cáscaras tratadas con ácido nítrico, para la adsorción de distintos tipos de colorantes (Adegoke & Solomon, 2015; Ponnusami et al, 2007; Salleh et al, 2011). Sin embargo, en lo que respecta al colorante Azul Reactivo 222, no se han identificado reportes de la adsorción en cáscara de arroz, siendo la mayoría de los estudios orientados a su degradación microbiológica (Cursino et al, 2013; Güneş & Kaygusuz, 2015).

El estudio del sistema conformado por este colorante y las cascarillas de arroz, puede ser de interés para posteriores evaluaciones con miras a la implementación de este material como adsorbente a escala industrial.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Evaluar las cáscaras de arroz tratadas químicamente como material adsorbente alternativo para la depuración de efluentes del colorante “RB 222”.

3.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la hidrólisis de las cáscaras de arroz sobre su contenido de lignina, grupos funcionales, morfología, y capacidad de adsorción del colorante “RB 222”.
- Determinar la influencia del pH y de la concentración inicial en la eficiencia de remoción de colorantes azoicos reactivos usando cascarillas de arroz tratadas químicamente.
- Determinar los parámetros, y el ajuste del sistema estudiado a modelos cinéticos y de equilibrio.
- Determinar el porcentaje de remoción del colorante “RB 222” al pasar a través de una columna de lecho fijo empacada con cáscaras de arroz químicamente tratadas.

4. REVISIÓN DE LITERATURA

4.1. Colorantes y pigmentos

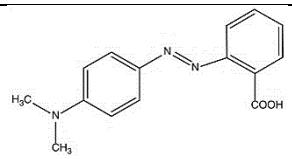
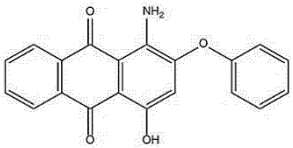
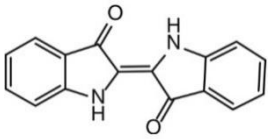
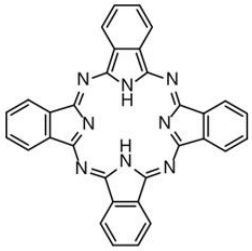
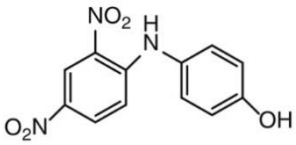
Normalmente existe un uso indistinto entre los términos “colorantes” y “pigmentos” en referencia a aquellas sustancias utilizadas para otorgar colores específicos a los materiales. Sin embargo, estos términos representan a grupos cuya diferencia radica en su solubilidad y modo de aplicación. Los colorantes son sustancias orgánicas solubles que debido a su naturaleza química interactúan con la superficie a colorear, mientras que los pigmentos son sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, insolubles que necesitan formar una suspensión para ser aplicados (Gürses et al, 2016; Zollinger, 2003). La absorción del color ocurre por acción de grupos funcionales conocidos como cromóforos (Chalmers, 2014), debido a la presencia de dobles enlaces conjugados en su estructura (Shamey & Zhao, 2014).

Según su estructura química, los colorantes que poseen al menos un par de átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace son conocidos como azoicos, aquellos que poseen una estructura similar a la antraquinona; antraquinonas. Lo mismo sucede con las ftalocianinas y los índigoides, que son colorantes derivados del índigo y la ftalocianina respectivamente. Por otra parte, los colorantes azufrados, nitro o nitrosos son aquellos que poseen azufre o grupos nitro o nitroso en su estructura (Gürses et al., 2016). En la Tabla 1 se presentan ejemplos.

Según su principio de aplicación, los colorantes pueden ser ácidos, básicos, dispersos, a la tina, directos, o reactivos. Mientras que los colorantes básicos poseen carga positiva proveniente del ión amonio presente en su estructura; los colorantes ácidos poseen carga negativa, por lo que interaccionan con los grupos positivos de las proteínas o poliamidas presentes en sustratos como la lana o la seda; (Chattopadhyay, 2011). Si no poseen átomos con carga iónica en su estructura son clasificados como dispersos y son utilizados en la tinción de fibras hidrofóbicas como nylon y poliéster

(Koh, 2011). Los colorantes a la tina (“Vat dyes” en inglés) no son solubles en agua, sin embargo, para su aplicación son reducidos a fin de ser disueltos y finalmente oxidados para volver a su estado inicial una vez adheridos al tejido a colorear (Neenaz, 2015). Los colorantes directos no requieren el uso de sustancias adicionales para fijarse al sustrato, pues presentan afinidad directa hacia el mismo (Gürses et al., 2016). Los colorantes reactivos poseen un grupo funcional dentro de su estructura química que da lugar a reacciones de sustitución o adición con el sustrato, además de un grupo cromóforo responsable del color y un grupo solubilizante (normalmente un derivado del ácido sulfónico) que posibilita su disolución en medio acuoso (Chattopadhyay, 2011).

Tabla 1. Ejemplos de colorantes según su estructura. (Fuente: Gürses et al., 2016).

Tipo de colorante	Estructura	Nombre
Azoicos		Rojo ácido
Antraquinonas		Rojo disperso 60
Índigos		Índigo
Ftalocianinas		Ftalocianina
Nitrosos		Amarillo disperso

La mayoría de los colorantes reactivos son compuestos azoicos, siendo éstos además los más utilizados a nivel mundial (representan entre el 65 y 70% de la producción mundial) (Gupta & Suhas, 2009). Tal es el caso del colorante reactivo

“Azul Reactivo 222” (Figura 1), el cuál es un compuesto diazoico utilizado para tinte de derivados de celulosa. Es un polvo azul con una solubilidad de 80g/L a 50 °C. El método común de aplicación es por lotes o agotamiento. Comercialmente es conocido como RB222, de fórmula molecular $C_{37}H_{23}ClN_{10}Na_6O_{22}S_7$, tiene un peso molar de 1357.49 g/mol.

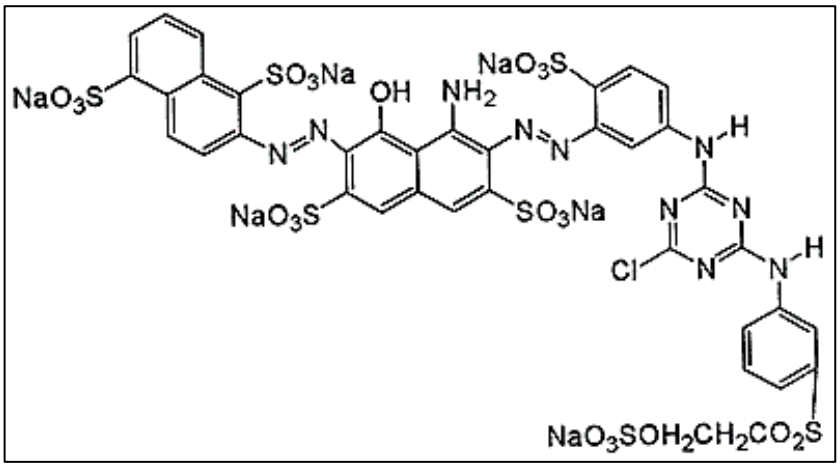


Figura 1. Estructura química del RB222. Fuente: (Güneş & Kaygusuz, 2015)

4.1.1. Tinción

El proceso de aplicación de los colorantes de forma permanente y uniforme sobre un sustrato es conocido como tinción. Durante el mismo tienen lugar una serie de fenómenos; la difusión del colorante de la solución a la superficie de la fibra, la adsorción del colorante en la superficie de la fibra, la difusión del colorante de la superficie al interior de la fibra, y la fijación del colorante mediante interacciones químicas o fuerzas intermoleculares (Gürses et al., 2016; Wang, 2004).

El proceso de tinción consta de tres etapas principales. El pre-tratamiento, la tinción propiamente dicha, y el acabado. En el pre-tratamiento se realiza la limpieza del tejido y en el acabado son otorgadas las propiedades superficiales deseadas (estabilidad dimensional y suavidad original del tejido) (Tobler, 2011).

La tinción puede ser realizada en procesos continuos o por lotes. En el proceso por lotes, o técnica de agotamiento en batch, el material a teñir es dejado en contacto con el colorante en solución de modo a ser adsorbido de forma gradual. Para asegurar un buen nivel de penetración del colorante en las fibras, es necesario controlar el pH

del medio, la temperatura, y la concentración de sustancias auxiliares (Islam & Mahmud, 2016).

En la tinción en continuo, o técnica de impregnación continua, la tinción y fijación se llevan a cabo de forma continua. Puede realizarse de dos maneras; asperjando el colorante sobre el sustrato, o sumergiendo el sustrato en una tina con el colorante de interés. En este último caso, el excedente de colorante debe ser removido usando unos rodillos. Para la fijación de los colores, se aplican elevadas temperaturas a fin de que el colorante se incorpore plenamente al sustrato. Una vez finalizado este proceso, se lleva a cabo un lavado final, a fin de eliminar el excedente de colorante no fijado (Clark, 2011).

Durante la tinción un incremento en la temperatura favorece la apertura de las fibras, facilitando el paso del colorante a través de las mismas (J. Chakraborty, 2014). Por otra parte, se forma una barrera electrostática con carga neta negativa entre la superficie del tejido y el seno de la solución. La misma debe ser desestabilizada para que el colorante entre en contacto con las fibras. Esto se logra usando sal (NaCl) en grandes cantidades (King, 2007).

4.1.2. Impacto ambiental de los colorantes

Industrias como la del cuero, papel, plástico, textil, etc., usan estos compuestos para colorear sus productos; lo cual implica la generación de efluentes contaminados (Sharma et al, 2011), que deben ser tratados antes de liberarlos al ambiente.

En el caso de la industria textil, en el proceso de tinción se genera grandes cantidades de residuos debido a que no es posible aprovechar en su totalidad las soluciones colorantes. Estos son liberados a cursos hídricos de forma directa o una vez tratados de forma correspondiente (Ventura et al, 2015).

Además de tener un alto tiempo de residencia en los cuerpos de agua, los colorantes son precursores de sustancias tóxicas, carcinogénicas y mutagénicas, por lo que pueden tener efectos negativos en la biota (Zaharia & Suteu, 2012).

Como ejemplo del impacto que esto puede tener sobre el medio ambiente, se cita el estudio realizado aguas abajo del Río Piracicaba (Brasil), receptor de efluentes de industrias textiles, donde se detectaron altos niveles de mutagenicidad debidos a la

presencia de Blue 373 y Disperse Violet 93, ambos colorantes azoicos (Vacchi et al., 2017).

En la Unión Europea los colorantes azoicos que son capaces de liberar aminas aromáticas carcinogénicas están prohibidos para la industria textil. Sin embargo, existen colorantes que eventualmente pueden liberar aminas aromáticas que no están estipuladas por dicho organismo y pueden presentar actividad mutagénica (Brüschwiler & Merlot, 2017).

También en el caso de los colorantes azoicos, se ha demostrado que moléculas consideradas como no tóxicas pueden degradarse por acción microbiana en compuestos peligrosos bajo condiciones ambientales adecuadas (Rawat et al, 2018).

Para reducir el impacto de estas sustancias sobre el medio ambiente, el tratamiento adecuado de los efluentes de la industria textil es crucial. Los parámetros físico-químicos de calidad establecidos deben ser continuamente evaluados, puesto que, a pesar de cumplir con los mismos, puede darse el caso de que, por ejemplo, la genotoxicidad de las aguas tratadas no se vea disminuida de forma significativa con un tratamiento convencional (Zhang et al., 2019).

Normalmente, la depuración de los efluentes de la industria textil consta de etapas similares a las que son sometidos los de efluentes de otras industrias. En líneas generales; una etapa primaria en donde se eliminan los sólidos suspendidos, una etapa secundaria en donde se degrada la materia orgánica mediante tratamientos biológicos y una etapa terciaria en donde son eliminados contaminantes específicos mediante procesos de adsorción, degradación foto-catalítica, evaporación, etc (Vineta et al, 2014).

La adsorción es un método de tratamiento de efluentes contaminados con colorantes caracterizado por su sencillez, facilidad de aplicación, insensibilidad a la toxicidad y su eficiencia (Feng et al., 2017). El material más utilizado para este propósito es el carbón activado. Sin embargo, el mismo presenta la desventaja de tener un alto costo inicial y así también un alto costo en su regeneración (Ahmaruzzaman, 2008).

Actualmente se llevan a cabo investigaciones a fin de encontrar alternativas económicas ante el uso de carbón activado como adsorbente. Para que una de ellas sea considerada como económica, debe cumplir con ciertos requisitos; como estar presente de forma abundante en la naturaleza o provenir de los residuos o subproductos de alguna actividad productiva, y requerir poco procesamiento para su uso (Yagub et al, 2014). Los residuos de cultivos agrícolas son una fuente de materiales adsorbentes que pueden ser utilizados en su estado natural, evitándose así el tratamiento con sustancias químicas, y el costo y dificultad que esto añade (Rangabhashiyam et al, 2013).

4.2. Materiales lignocelulósicos

La materia vegetal y, por ende, los residuos de los cultivos agrícolas, está conformada en su mayoría por fibras de lignina, celulosa y hemicelulosa; además de otros componentes que se encuentran en menores proporciones como cenizas, pectina y proteínas. La proporción en la que se encuentran depende de la naturaleza del material. Normalmente los componentes principales se encuentran dentro de los siguientes rangos; 30-60% de celulosa, 20-40% de hemicelulosa y 15-20% de lignina (Anwar et al., 2014; Koupaie et al, 2018).

La celulosa es un material fibroso, insoluble en agua, cuya función es mantener la estructura en las células vegetales. Químicamente, es un homopolímero de moléculas de D-glucosa anhidra, enlazados mediante enlaces β-1-4 glucosídicos (Figura 2). La unidad repetitiva es conocida como celobiosa y está constituida por dos moléculas de glucosa en un ángulo de 180° (Habibi et al, 2010). Sus propiedades químicas pueden ser modificadas mediante la adición de grupos funcionales. Por ejemplo, la adición nucleofila de los grupos hidroxilo propios de la celulosa a compuestos de amonio resulta en generación de cargas positivas en su estructura (Habibi et al., 2010).

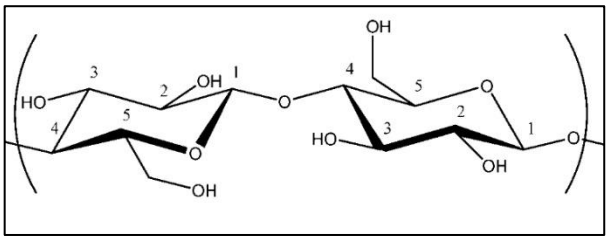


Figura 2. Estructura del dímero celobiosa (Habibi et al., 2010)

La hemicelulosa es un heteropolímero constituido principalmente azúcares de cinco carbonos (xilosa y arabinosa) y seis carbonos (manosa, galactosa, glucosa). De cadena lineal con pocas ramificaciones, es más soluble y susceptible a la degradación (Bajpai, 2018).

Finalmente, la lignina es un heteropolímero aromático (Figura 3) de peso molecular variable debido a sus enlaces entrecruzados de forma aleatoria. Está compuesto por unidades de alcoholes aromáticos conocidos como monolignoles (alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico), los cuales son los responsables de los grupos aromáticos en su estructura (Calvo & Dobado, 2010). Esta variedad de grupos funcionales la hacen atractiva para la síntesis de compuestos orgánicos. Se encuentra en las paredes celulares, y sirven de soporte a la estructura formada por la celulosa y hnucemicelulosa (Anwar et al., 2014).

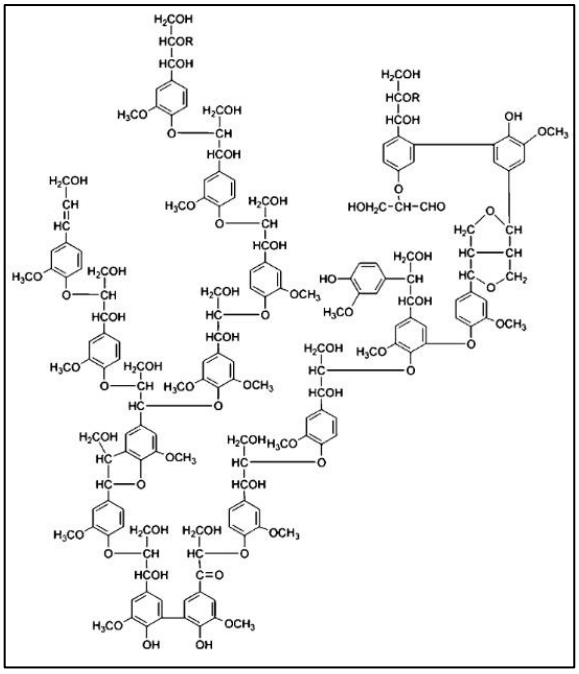


Figura 3. Estructura química de la lignina. Fuente: (Calvo & Dobado, 2010)

Los residuos de cereales son conocidos por su alto contenido de lignocelulósicos (Hassan, 2018). Entre ellos, las cáscaras de arroz presentan un importante contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, junto con otros componentes (ver Tabla 2). Además, su superficie externa está recubierta por una capa con enlaces celulosa-silicio, que protege al grano del ataque de termitas y microorganismos. Mientras que la superficie interna posee ceras y grasas que brindan calor al grano con

el cual están en contacto (Chowdhury et al, 2011). La proporción en la que se encuentran estos componentes está sujeta a factores tales como las condiciones de cultivo, estación de cosecha y edad de la planta (Hassan et al., 2018)

Tabla 2. Composición promedio de las cáscaras de arroz. (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011)

Componente	%
Celulosa	29,20 – 34,4
Hemiceluloa	20,10 – 29,3
Lignina	19,2 – 30,70
Extractivo	1,82
Humedad	8,11
Cenizas	15,05 – 17,1

Las cáscaras de arroz han demostrado poseer la capacidad de remover iones metálicos, pesticidas, y colorantes de soluciones acuosas (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011). Por ejemplo, fueron utilizadas para el estudio del equilibrio de la adsorción de safranina (Basic Red 2), obteniéndose una máxima adsorción igual a 178,08 $mg \cdot g^{-1}$, siendo la isoterma de Langmuir la que presentó el mejor ajuste de curva (Kumar & Sivanesan, 2007). Este material, tratado con una solución de NaOH, también fue utilizado para la remoción del colorante “Verde malaquita” (colorante básico), y se observó una fuerte dependencia de la adsorción respecto al pH; obteniéndose una máxima remoción de 98,9% a pH 7 (Chowdhury et al, 2011). También se trataron las cascarillas de arroz con ácido (HNO_3) para la remoción del colorante “Rojo reactivo”, registrándose la máxima remoción a pH 2 (96,33 y 95,65% para concentraciones iniciales de 50 y 250 $mg \cdot L^{-1}$ de solución colorante respectivamente) (Ponnusami et al, 2007).

Los enlaces con el silicio, junto con el contenido de lignina, reducen la disponibilidad grupos funcionales como el OH, que pueden ser aprovechados en la remoción de diferentes contaminantes. La hidrólisis en autoclave ha demostrado ser un procedimiento efectivo para remover la lignina y la sílice de las cáscaras de arroz (Chowdhury et al, 2011; Ndazi et al, 2007). Así también, la presencia de grupos carbonilo e hidroxilo otorga un carácter negativo a la superficie de los materiales lignocelulósicos, por lo que en ocasiones es necesario el uso de surfactantes de carga

positiva, ya sea orgánico (Rahman & Mujumdar, 2010) o mineral, como el Ácido nítrico (Ponnusami et al, 2007) para favorecer la adsorción de sustancias aniónicas, como es el caso de los colorantes reactivos.

4.3. Adsorción

La adsorción es un fenómeno utilizado en operaciones de separación, en el cual la sustancia de interés contenida en el líquido o el gas a tratar se adhiere a la superficie interna y externa de un sólido (Crini & Lichtfouse, 2018).

La superficie sólida sobre la cual se produce la adsorción es conocida como adsorbente o sustrato, mientras que la sustancia a adsorber es conocida como adsorbato. Dependiendo de la naturaleza de la interacción entre estos dos elementos, la adsorción puede ser física (fisisorción, con calores de adsorción entre 4 y 40 $kJmol^{-1}$) o química (quimisorción, con calores de adsorción entre 40 y 800 $kJmol^{-1}$) (Levine, 2004).

Este fenómeno es dependiente de la temperatura, de la naturaleza y concentración (o presión parcial) del adsorbato, y de la naturaleza y superficie del adsorbente (Castellan, 1987).

4.3.1. Cinética de adsorción

Ahmaruzzam (2008) describe el proceso de adsorción como una serie de etapas. Primero el soluto se transporta desde el seno de la solución a la superficie exterior del adsorbente. Luego el soluto se difunde dentro de los poros y finalmente es adsorbido en el interior de los mismos y los espacios capilares. Existen dos enfoques utilizados para describir la cinética de la adsorción. Según el primero, la adsorción está controlada por la reacción entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que, según el segundo, está controlada por la difusión del adsorbato. (Simonin, 2016).

Siguiendo el primer enfoque, varios autores (Simonin, 2016; Tan & Hameed, 2017; Vithanage et al, 2016) mencionan la ecuación propuesta por Lagengrer en 1898, conocido como el modelo de pseudo primer orden (PPO). El cual indica que la tasa de adsorción es directamente proporcional a los sitios activos disponibles en el sustrato. La forma integrada de la ecuación se presenta a continuación.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (1)$$

En donde q_t representa la cantidad de colorante adsorbido por cantidad de adsorbente (normalmente en mg·g^{-1}) en el tiempo "*t*" (normalmente en min), q_e representa la cantidad adsorbida en la saturación por gramo de adsorbente, k_1 es una constante (cuya dimensión es inversa al tiempo).

Siguiendo con el primer enfoque, Ho y McKay (1999) presentaron un modelo según el cual la tasa de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de la cantidad de sitios activos disponibles en el sustrato. Su forma integrada y su forma linealizada se presentan en las siguientes ecuaciones.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (3)$$

El producto de la constante k_2 por el cuadrado de q_e tiene dimensiones de velocidad, y puede ser interpretada como la tasa inicial de adsorción (Vadivelan & Kumar, 2005) o V_0, quedando reescritas las ecuaciones *(3)* y *(4)* de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{q_e V_0 t}{q_e + V_0 t} \qquad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \qquad (5)$$

Por otra parte, si se considera que el mecanismo preponderante es la difusión del soluto, específicamente la difusión dentro de las partículas del mismo; se habla de un modelo de difusión intra partícula. Sun y colaboradores (Sun et al, 2015) hacen referencia al modelo propuesto por Weber-Morris, presentada en la Ecuación *(6)*. Para

este modelo, k_i es una constante y *C r*epresenta la influencia de la capa límite. En el caso de que el único mecanismo preponderante sea la difusión intra partícula, el valor de C es igual a cero (Ho & McKay, 2003).

$$q_t = k_i(t^{0.5}) + C \qquad (6)$$

Cabe destacar que el mecanismo que gobierna la cinética es dependiente de las condiciones experimentales, por lo tanto, la validez de los modelos empleados para describir el sistema dependerá también de estas condiciones (Tan & Hameed, 2017).

Si bien el ajuste de las curvas por medio de la linealización de la ecuación y una regresión de mínimos cuadrados es el método más popular debido a su simplicidad, los métodos no lineales también están siendo utilizados para el estudio de la adsorción de colorantes, metales pesados, y contaminantes orgánicos en distintos tipos de materiales. Estos métodos se basan en el ajuste mediante la prueba y error de datos experimentales y teóricos hasta la convergencia, y otorgan mayor precisión en la estimación de parámetros (Foo & Hameed, 2010).

4.3.2. Isotermas de adsorción

Se dice que un adsorbato está en equilibrio con un adsorbente cuando, luego de un tiempo de contacto suficiente, y a una temperatura dada, la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción. Al representar la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio por cantidad de adsorbente (q_e), en función a la concentración de adsorbato remanente en el equilibrio en el seno de la solución (C_e), se obtiene lo que se conoce como isoterma de adsorción (Foo & Hameed, 2010). Existen varios modelos matemáticos que describen a estas isotermas. Uno de ellos es el desarrollado por Erwin Finlay Freundlich, (Skopp, 2009), el cual se presenta en la Ecuación *(1)*.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \qquad (7)$$

Este modelo empírico considera que las moléculas de adsorbato interactúan entre sí, y que ocurre una adsorción en multicapa, sobre una superficie con energía de adsorción distribuida de forma heterogénea. La constante k_F es una medida de la capacidad de adsorción que posee el sustrato, mientras que la constante n es un indicativo del grado de heterogeneidad del mismo (Rahman & Mujumdar, 2010). El ajuste de los datos experimentales a este modelo suele realizarse a través de una

regresión de mínimos cuadrados de la forma linealizada de la ecuación, que se presenta a continuación.

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n}\log(C_e) \qquad (8)$$

Otro modelo es el propuesto por Langmuir, el cual considera que la adsorción ocurre en monocapas como consecuencia de una reacción química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Así también, considera que la superficie de adsorción es uniforme, y que las moléculas adsorbidas se encuentran en posiciones específicas sin interactuar entre ellas (Langmuir, 1916; Levine, 2004). Originalmente ha sido planteada para la adsorción de gases en una superficie porosa, pero también se aplica a la adsorción en fase líquida. Está representada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{bk_L C_e}{1 + k_L C_e} \qquad (9)$$

En donde b representa a la máxima cantidad que el sustrato puede adsorber (normalmente en $mg \cdot g^{-1}$) y k_L es una constante con unidades de medida inversas a las empleadas para la concentración. Para determinar el valor de estas constantes, se recurre a la forma lineal de la ecuación.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk_L C_e} \qquad (10)$$

Una característica importante de la ecuación de Langmuir es que mediante sus parámetros es posible clasificar las isotermas utilizando un factor adimensional conocido como “Parámetro de equilibrio” (R_L) (Vermeulen, 1953), el cual se describe a continuación.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \qquad (11)$$

En donde C_0 representa la concentración inicial y k_L es la constante del modelo de Langmuir. Dependiendo del valor de este parámetro, la adsorción pude ser lineal (R_L>1), favorable (0<R_L<1), o reversible (R_L=0)(Foo & Hameed, 2010).

4.3.3. Adsorción de colorantes en sistemas continuos de lecho fijo

La adsorción es utilizada a escala industrial para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos. Puede ser llevada a cabo en sistemas cerrados (discontinuos) o en sistemas abiertos (continuos). Un ejemplo del segundo caso son las columnas de

lecho fijo, en las cuales el efluente a tratar es bombeado continuamente, y atraviesa un lecho de cierta altura formado por el material adsorbente (Xu et al, 2013).

Varios trabajos fueron realizados para evaluar la remoción de colorantes usando este tipo de columnas, además del desempeño de las cáscaras de arroz como material adsorbente (Tabla 3). Cabe destacar que al momento de concluir la revisión bibliográfica no se encontró información sobre el uso de cáscaras de arroz para la remoción del colorante RB222.

Tabla 3. Casos de estudio de adsorción de colorante en columnas de lecho fijo usando materiales lignocelulósicos o sus derivados como adsorbente

Colorante	Adsorbente	Autor(es)
"Congo Red" (colorante azoico)	Cascarillas de arroz	(Han et al., 2008)
Azul de metileno	Nano compósito de cenizas de cascarilla de arroz y cascarilla de arroz/$CoFe_2O_4$	(Yan et al., 2015).
Reactive Black (RB5),	Carbón activado obtenido a partir de bambú	(Ahmad & Hameed, 2010).
"Indosol Yelow BG"	Cáscaras de maní	(Sadaf & Bhatti, 2014)
Efluente sintético (RY 206, RR 228, RB 235, RB 5, RR 198)	Cáscaras de cebada	(Robinson et al, 2002)

La adsorción en columnas de lecho fijo no es un fenómeno de equilibrio. La transferencia de masa ocurre debido al gradiente de concentración entre la superficie del material adsorbente y el seno de la solución. Durante el proceso, en el lecho se diferencia una zona de transferencia de masa y una zona de saturación. A medida que el lecho se satura, la altura de la zona de transferencia de masa disminuye hasta que finalmente la concentración de la solución a la salida de la columna es igual que la concentración de la solución a la entrada (el sistema se satura por completo). Si se grafica la relación entre la concentración de salida y la concentración de entrada de la solución (C/C_0) en función al tiempo (t), se obtiene el gráfico denominado "*Curva de ruptura*". Éste permite identificar el "*punto de ruptura*", que es la concentración de salida que corresponde a un porcentaje arbitrariamente preestablecido respecto a la

concentración inicial. El tiempo en el cual se llega a esta concentración es conocido como "*tiempo de ruptura*" (Castellar et al, 2013).

El valor del punto de ruptura es definido en función a la máxima concentración del adsorbato, en este caso el colorante, o los colorantes, que se puede aceptar a la salida de la columna. Por lo tanto, es fundamental comprender el efecto de las variables de operación de la misma sobre este parámetro. Las variables más estudiadas son el pH, la altura o profundidad del lecho, caudal de alimentación y la concentración de la alimentación (Patel, 2019).

4.4. Marco jurídico

La Ley 294/93 "*De evaluación de impacto ambiental*"(1993), reglamentada por los decretos N°453/13 (2013)y N°954/13 (2013), establece que las industrias que utilicen o tengan en depósito sustancias consideradas como peligrosas según el Convenio de Basilea "*Sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación*", deberán presentar un Estudio de Impacto Ambiental. El mismo debe incluir un Plan de Gestión Ambiental en donde se describan las medidas protectoras, correctoras, o de mitigación, de los impactos negativos del proyecto sobre el entorno.

Los desechos resultantes de la utilización de colorantes forman parte de la lista de residuos que deben ser controlados según el Convenio de Basilea (UNEP, 2014) . Por lo tanto, las industrias textiles que generen desechos con estas sustancias deben contar con un Plan de Gestión Ambiental en donde se especifiquen las medidas adoptadas para evitar o minimizar un impacto negativo sobre el medio ambiente.

En este sentido, la resolución 770/14 "P*or la cual se establecen las normas y procedimientos para los sistemas de gestión y tratamiento de efluentes líquidos industriales, de cumplimiento obligatorio para los complejos industriales*" (2014), prohíbe a las industrias que se ocupan del teñido de textiles disponer de sus efluentes en pozos absorbentes (suelo) como único medio de tratamiento. De aquí la importancia, desde el punto de vista jurídico, de contar con procesos adecuados para la correcta disposición de estos efluentes.

Por otra parte, la Ley 3956/09 de "*Gestión integral de los residuos sólidos en la republica del Paraguay*" (2009) , la cual establece un régimen jurídico a la producción y gestión de residuos sólidos, tiene como uno de sus principios, el Principio de valor de mercado. Éste sostiene que los residuos sólidos tienen un valor de mercado de compra-venta. Además, esta ley establece que se deben adoptar medidas para minimizar la generación de residuos mediante la implementación de procesos productivos tecnológicamente viables.

De esta forma, el aprovechamiento de las cáscaras de arroz como material adsorbente para el tratamiento de efluentes va de la mano con las disposiciones jurídicas del Gobierno Nacional, tanto desde el punto de vista de la disposición de efluentes de la industria textil, así como de la gestión integral de residuos sólidos.

5. MATERIAL Y MÉTODO

Las actividades de investigación fueron realizadas en los Laboratorios del Departamento de Aplicaciones Industriales de la Facultad de Ciencias Químicas, y en el Laboratorio de Bio y Materiales de la Facultad Politécnica, de la Universidad Nacional de Asunción.

El enfoque de la investigación fue de carácter cuantitativo, correlacional y descriptivo; puesto que fue evaluado el grado de asociación existente entre las variables que influyen en la eficiencia de remoción del colorante mediante el proceso de adsorción, y siendo descriptas y evaluadas la cinética y el equilibrio del adsorbente y adsorbato utilizado, así como su comportamiento en una columna de lecho fijo. El resumen esquemático de la metodología empleada se presenta a continuación.

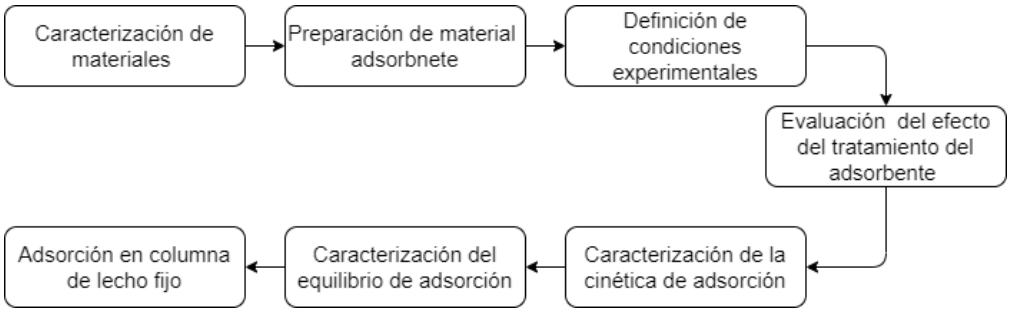


Figura 4. Esquema de la metodología empleada. (Fuente: Elaboración propia).

5.1. Material

Las cascarillas de arroz (*Oryza sativa* var. japónica) utilizadas como material adsorbente fueron proveídas por la Cooperativa La Paz Agrícola Limitada (La Paz, Itapúa). El colorante azoico reactivo “Azul Reactivo 222” (Reactive Blue - RB222, CAS 93051-44-6) fue donado por la empresa Aupicor (Brasil). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

5.2. Acondicionamiento previo de las cáscaras de arroz

Las cáscaras de arroz fueron molidas en molino de martillos (desintegrador, picador y moledor Nogueira DPM 1) y clasificadas en una serie de tamices en un rango comprendido entre 1 y 0,841 mm, a fin de aumentar la superficie de contacto y obtener tamaños uniformes. Esta granulometría fue escogida a fin de evitar dificultades en el manejo y compactación del mismo, observadas con tamaños inferiores durante los ensayos (Zembrano, 2018). Las cáscaras tamizadas fueron lavadas con agua destilada hasta que el agua de lavado presentó un aspecto límpido, e inmediatamente fueron secadas a 105 °C por 16 h. Las cáscaras molidas, limpias y secas, fueron almacenadas en un frasco cerrado de vidrio.

5.3. Caracterización de los materiales

El uso potencial de la cáscara de arroz como material adsorbente hace necesario conocer la estructura química y morfológica de este material, así como las interacciones con el adsorbato de interés. El colorante y las cáscaras de arroz pre acondicionadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Nicolet iS5, Termo Scientific), conforme condiciones descritas por Yuen et al (2005) para colorantes reactivos, y por Chowdhury para las cáscaras de arroz (2017). La estructura de las cáscaras de arroz fue analizada por microscopía de barrido electrónico a fin de visualizar las diferencias morfológicas antes y después de los tratamientos, partiendo de las condiciones empleadas por Park (2003).

5.4. Preparación del material adsorbente

En función a la necesidad de exponer los grupos funcionales presentes en los polímeros que conforman la holocelulosa, como el grupo hidroxilo y carbonilo, y alterar la carga superficial de la cáscara de arroz, fue realizada la hidrólisis alcalina, (Daffalla et al, 2020) seguida de tratamiento ácido, conforme al esquema presentado en la Figura 5. Por un lado, se trataron con ácido nítrico cáscaras de arroz previamente hidrolizadas; y por el otro, se trataron con el mismo ácido cáscaras sin hidrolizar. Esto se realizó con el objetivo de comparar grupos funcionales presentes, morfología, contenido de lignina, y capacidad de adsorción del colorante RB222 para ambos casos. De esta forma se pudo evaluar el efecto de la hidrólisis en dichas características.

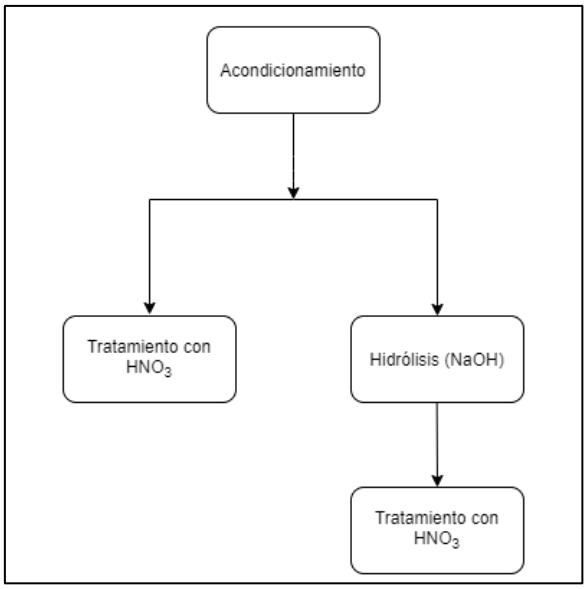


Figura 5. Tratamientos químicos efectuados a las cáscaras de arroz. (Fuente: Elaboración Propia)

Para la hidrólisis alcalina, 5 g de cáscaras de arroz previamente acondicionadas fueron puestas en contacto con 100 mL de NaOH (5%, p/v) contenido en frasco Erlenmeyer de 250 mL. La reacción fue conducida en autoclave 121 °C (1 $kg \cdot cm^{-2}$ de presión manométrica) por 2 horas (Adaptado de Wunna et al (2017)). En seguida, las cáscaras hidrolizadas fueron filtradas en malla metálica y lavadas con agua destilada hasta pH neutro del agua de lavado. Finalmente fueron secadas en estufa a 105 °C por aproximadamente 16 h, y almacenadas.

El tratamiento con ácido nítrico fue realizado mediante la adición de 3 g de cáscaras de arroz en vaso de 1000 mL conteniendo 100 mL de HNO_3 (2M) bajo agitación continua de 125 rpm por 1 h. Las cáscaras fueron filtradas y lavadas con agua destilada hasta pH neutro y eliminación de la coloración del agua de lavado. Las cáscaras tratadas fueron secadas en estufa a 105 °C por aproximadamente 16 h. Por otro lado, cáscaras de arroz pre-acondicionadas no hidrolizadas fueron tratadas con ácido nítrico, conforme descrito anteriormente.

La efectividad de la hidrólisis para la remoción de lignina soluble e insoluble fue evaluada conforme metodología propuesta por Galiwano et al (2018). Las modificaciones químicas y morfológicas de las cáscaras en las diferentes etapas presentadas en la Figura 5 fueron evaluadas mediante análisis de FTIR y microscopía de barrido electrónico, respectivamente.

5.5. Preparación de la solución colorante y curva de calibración

Una solución conteniendo 100 mg·L^{-1} del colorante RB222 fue preparada y utilizada como solución madre. La curva de calibración que relaciona la absorbancia con la concentración fue realizada a la longitud de onda de máxima absorción, 620 nm (Cursino et al, 2013); para concentraciones de colorante de 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 50 mg·L^{-1}.

5.6. Estudio de adsorción del colorante RB222 en proceso discontinuo

La influencia del pH y la concentración inicial de colorante reactivo (C_0) en la concentración final, y, por ende, en la eficiencia de remoción (η) de la cáscara de arroz tratada, fue estudiada mediante un diseño central compuesto centrado en las caras 2^2 con 3 puntos centrales. Los ensayos de adsorción en proceso discontinuo fueron realizados mediante la adición de 50 gL^{-1} de cascarilla, en frascos Erlenmeyer de 200 mL conteniendo 50 mL de solución de colorante de concentraciones iniciales variables (20-100 mg·L^{-1}). La adsorción fue conducida a 40 °C bajo agitación constante de 120 rpm en agitador orbital (Compact SteadyShake 757, Amerex Instruments) por 1 h (Ponnusami et al., 2007). Los niveles de las variables pH y concentración, así como la matriz experimental son presentadas en las Tablas Tabla *4* y Tabla *5*, respectivamente.

Tabla 4. Niveles de las variables estudiadas en la adsorción de colorante en cascarilla de arroz. Fuente: Elaboración propia.

Factores	Niveles Codificados		
	-1	0	1
pH	2	4,5	7
C_0 (mg·L^{-1})	20	60	100

Una vez concluido el tiempo de agitación, las suspensiones fueron filtradas en malla metálica (0,5 mm) y centrifugadas a 1500 rpm por 35 minutos (centrífuga Rolco®). El sobrenadante fue utilizado para determinar el porcentaje de remoción de colorante por espectrofotometría. Todos los ensayos fueron realizados, al menos, en triplicado.

Tabla 5. Matriz experimental del diseño experimental compuesto central 2^2 centrado en las caras para el proceso de adsorción de colorante azoico. Fuente: Elaboración propia.

	Valores de variables			
	Codificadas		Reales	
Experimentos	pH	C_0 (mg·L^{-1})	pH	C_0 (mg·L^{-1})
1	-1	-1	2	20
2	-1	1	2	100
3	1	-1	7	20
4	1	1	7	100
5	-1	0	2	60
6	1	0	7	60
7	0	-1	4,5	20
8	0	1	4,5	100
9	0	0	4,5	60
10	0	0	4,5	60
11	0	0	4,5	60

En esta etapa se utilizaron cáscaras de arroz tratadas únicamente con ácido, y fue seleccionado el pH a utilizar en los demás ensayos. No se realizó un diseño factorial con las cáscaras sometidas a hidrólisis, ya que el objetivo fue obtener un único valor de pH para realizar comparaciones entre ambos materiales (cáscara no hidrolizada e hidrolizada).

5.7. Efecto de la hidrólisis en el desempeño de las cáscaras de arroz como material adsorbente.

Con el objetivo de corroborar el efecto de la hidrólisis de las cáscaras de arroz sobre su capacidad para adsorber el colorante RB222, se elaboraron dos isotermas de adsorción; una para las cáscaras no hidrolizadas, y otra para las cáscaras hidrolizadas (tratadas con HNO_3 en ambos casos).

Se prepararon 10 soluciones de colorante con concentraciones comprendidas entre 10 y 100 mg·L^{-1}, a pH 2,0 en función a los mejores resultados alcanzados en el diseño experimental (ítem 5.6). Un total de 2,5 g de cáscaras de arroz fueron

transferidas a frascos Erlenmeyer, conteniendo 50 mL de solución de colorante (50 g cáscara/L solución), siendo el proceso de adsorción promovido bajo las mismas condiciones que en el diseño experimental (ítem 5.6). Finalmente se determinó la concentración de la solución remanente y la adsorción aparente en cada frasco, mediante espectrofotometría.

5.8. Cinética de adsorción

Para la caracterización de la cinética de adsorción del colorante RB222 en cáscaras de arroz se llevaron a cabo ensayos empleando la metodología descrita por Vadivelan y Kumar (2005), con modificaciones. En un frasco Erlenmeyer de 250 mL, fueron colocados 5 g de cáscaras hidrolizadas y tratadas con ácido, y se añadieron 100 mL de solución colorante de concentración conocida a pH 2,0 (en función a las mejores condiciones observadas en el diseño experimental). La adsorción fue conducida a 40 °C en agitador orbital por 3 horas bajo agitación constante de 120 rpm. Alícuotas de 1,0 mL fueron extraídas en periodos consecutivos hasta completar el tiempo total de adsorción. El ensayo se realizó por duplicado para concentraciones iniciales de 100 y 150 $mg \cdot L^{-1}$. Las muestras obtenidas fueron centrifugadas a 10.000 rpm (9,6 x *g*) por 20 minutos (MicroCL 17, Termo Scientific) y diluidas con agua destilada en una relación 0,9 mL de muestra/10 mL solución, a fin de determinar la concentración de colorante en cada tiempo de muestreo. Al finalizar los ensayos, las cáscaras filtradas y secadas correspondientes a la solución de 150 $mg \cdot L^{-1}$ fueron almacenadas para análisis de FTIR, ya que corresponden a la mayor cantidad de colorante adsorbido por gramo de cáscaras.

Con las concentraciones determinadas en los diferentes intervalos de tiempo, fue calculada la adsorción aparente en el tiempo (q_t) y la eficiencia de remoción.

5.9. Equilibrio de adsorción

Para los ensayos de equilibrio se prepararon un blanco y 10 soluciones de colorante RB222 con concentraciones comprendidas entre 10 y 300 $mg \cdot L^{-1}$, con pH 2,0 (mejor resultado obtenido con el diseño experimental). Los ensayos de equilibrio fueron realizados por triplicado en frascos Erlenmeyer de 100 mL conteniendo 20 mL de dichas soluciones y 1,0 g de cáscaras de arroz hidrolizadas y tratadas con ácido. La adsorción fue promovida a 40 °C en agitador orbital por 8 h (calculado según el modelo cinético empleado), bajo agitación continua de 120 rpm. Finalmente, las soluciones

remanentes fueron filtradas en malla metálica y centrifugadas a 1500 rpm por 35 minutos, y sus concentraciones en el equilibrio fueron determinadas mediante espectrofotometría en el UV-Visible. Finalmente se calculó la adsorción aparente correspondiente a cada concentración en el equilibrio.

5.10. Adsorción en columna de lecho fijo

La adsorción de colorante RB222 en proceso continuo fue evaluada en reactor de lecho fijo conteniendo cascarillas de arroz hidrolizadas y tratadas con ácido. El reactor de lecho fijo consistió en un tubo de polipropileno transparente de 3 cm de diámetro interno y 18,5 cm de altura total, conteniendo 20,67 g de cáscaras en un lecho de 15 cm de altura. El sistema utilizado es representado de forma esquemática en la Figura 6.

Una solución del colorante RB222 de 50 $mg \cdot L^{-1}$ a pH 2,0 (en función a las mejores condiciones observadas en el diseño experimental), fue bombeado a través de la columna con un caudal promedio de 12,12 $mL \cdot min^{-1}$ mediante una bomba peristáltica (Masterflex, Fischer Scientific) a temperatura ambiente.

Fueron obtenidas muestras de la solución a la salida de la columna en intervalos de tiempo de 1, 5 y 10 minutos, por un total de 165 minutos. Las concentraciones fueron determinadas mediante espectrofotometría UV-Visible, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 620 nm. Los resultados fueron analizados a fin de determinar la variación de la concentración con el tiempo, la eficiencia de remoción y la relación entre la concentración de salida y de entrada (C/C_0).

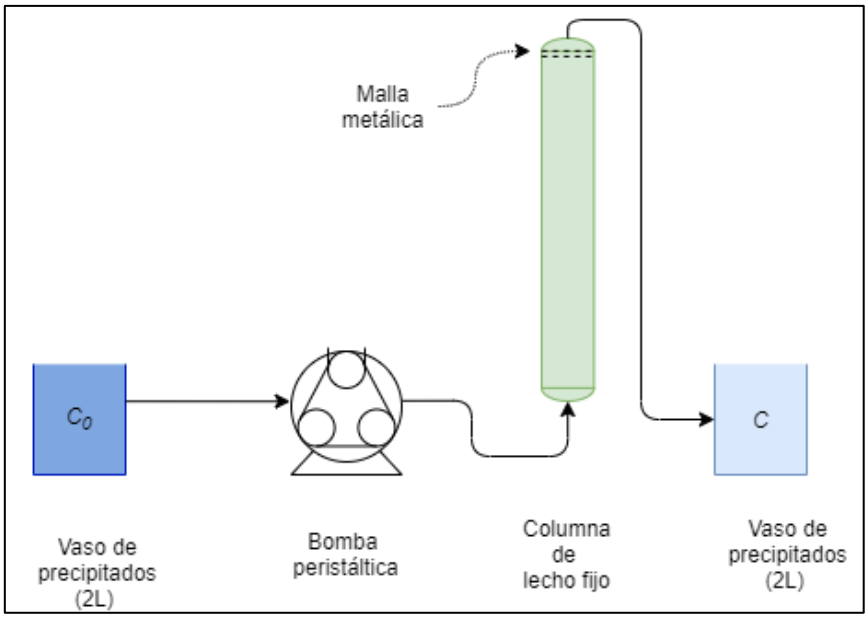


Figura 6. Sistema empleado para la adsorción en columna de lecho fijo (esquema)

5.11. Métodos analíticos

5.11.1. Lignina insoluble

La lignina insoluble fue determinada mediante hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 72% por 2 horas con agitación constante y 37 °C, seguida de una dilución al 3% con H_2SO_4 y reflujo a 80 °C por 4 h, y posterior filtrado y secado a 105 °C 1 h (Galiwango, et al, 2018). El porcentaje de lignina insoluble viene dado por la siguiente expresión:

$$LI_{\%} = \frac{M_f}{M_o} . 100 - C_{\%} \qquad (12)$$

En donde:

$LI_{\%}$: porcentaje de lignina insoluble

$C_{\%}$: porcentaje de ceniza de la muestra

M_f: masa final de la muestra (g)

M_o: masa inicial de la muestra seca (g)

5.11.2. Lignina soluble

Fue utilizado el filtrado obtenido en la determinación de lignina insoluble y se analizó mediante espectrofotometría UV-Vis, midiendo la absorbancia, del filtrado de la etapa anterior, a 205 nm. La ecuación *(14)* es válida para el rango de absorbancia comprendido entre 0,2 y 0,7, por lo que la muestra debió ser diluida para su análisis (Innventia, 2016).

$$LS_{\%} = \frac{A\,.\,D.V}{a\,.\,x\,.\,M_0} \qquad (13)$$

En donde:

$LS_{\%}$: porcentaje de lignina soluble

A: absorbancia a 205 nm

D: factor de dilución

V: volumen del filtrado en L

a: coeficiente de extinción de la lignina en gL^{-1} (110 g. L^{-1} cm según la norma TAPPI UM 250)

x: corresponde a la longitud de la cubeta cm

M_0: masa inicial de la muestra (g)

Una vez obtenido el porcentaje de lignina soluble e insoluble, es posible calcular la cantidad de lignina presente en la muestra:

$$L_{\%} = LI_{\%} + LS_{\%} \qquad (14)$$

$L_{\%}$: porcentaje de lignina

$LS_{\%}$: porcentaje de lignina soluble

$LI_{\%}$: porcentaje de lignina insoluble

5.11.3. Análisis FTIR

Las muestras fueron secadas en estufa a 65 °C por 48 h, previo a la preparación de pastillas con KBr. Se utilizaron dos proporciones diferentes de muestra:KBr, para el análisis del colorante se utilizó la proporción 1:100 (Yuen et al., 2005), ya que con mayores proporciones se obtuvieron espectros con bandas muy difíciles de identificar. Para la cáscara de arroz se utilizó la proporción 1:9, obtenida de forma empírica y que permitió la identificación de las bandas. Esto se realizó debido a que en la literatura científica no se identificó una relación muestra:KBr recomendada para las cáscaras. Para ambos materiales, se realizó el barrido en el rango de 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1}, con pasos de 4 cm^{-1} (Nicolet iS5, Termo Scientific). Los resultados fueron procesados utilizando el software de libre licencia SpectraGryph v1.2.15.

5.11.4. Microscopía de barrido electrónico

La morfología de las cáscaras de arroz fue observada por microscopía de barrido electrónico a fin de visualizar las diferencias en su superficie, antes y después de los tratamientos, así como antes y después de los ensayos de adsorción. Las

cascarillas lavadas con agua destilada y secadas fueron metalizadas con oro (8 nm de espesor) para su observación utilizando un voltaje de 15 kV (Park et al, 2003).

5.11.5. Adsorción

La adsorción de colorante fue evaluada por espectrofotometría UV-Vis (Orion AquaMate 8000, Termo Fisher Scientific). La absorbancia de cada solución fue correlacionada con la curva de calibración previamente elaborada.

La eficiencia de remoción del colorante RB222 fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100\% \qquad (15)$$

En donde η representa la eficiencia de remoción (%), C_f ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración del colorante al final del ensayo y C_0 ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración inicial del mismo.

La determinación de la adsorción aparente del colorante en la superficie de las cáscaras de arroz tratadas fue realizada utilizando la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \qquad (16)$$

En donde q ($mg \cdot g^{-1}$) es la cantidad de colorante adsorbido por gramo de cáscara, V (mL) es el volumen de la solución, y m (g) es la masa de cáscara en el frasco.

5.12. Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados de la evaluación de las mejores condiciones de adsorción realizado mediante el programa Design Expert® Software Version 11, utilizando conceptos de estadística descriptiva y multivariada. Para analizar los datos obtenidos y sus correlaciones fue empleado el método estadístico de varianza ANOVA y el método de superficie de respuesta cuadrático, con un intervalo de confianza del 95%.

5.13. Caracterización de la cinética de adsorción

Fue evaluado el efecto de la concentración inicial en la cinética de adsorción y en la eficiencia de remoción de colorante por la cáscara de arroz. Con las concentraciones obtenidas y la Ecuación *(16)* se calculó q_t (adsorción aparente en el

tiempo *t*), además la eficiencia de remoción η para cada instante utilizando la Ecuación *(15)*. Se graficó q_t en función al tiempo y η en función al tiempo. Los valores de q_t hallados se ajustaron al modelo de Pseudo Primer Orden mediante una regresión no lineal de mínimos cuadrados utilizando el método de Gauss-Newton, y el software SciLab. También se realizó el ajuste para los modelos de Pseudo Segundo Orden y de Weber-Morris, mediante una regresión lineal de mínimos cuadrados, con la ayuda de una planilla de Excel. La bondad del ajuste de los tres modelos fue cuantificada con el coeficiente de correlación R^2. En las tablas *Tabla 6* y *Tabla 7* se presentan más detalles sobre el ajuste de datos.

Tabla 6. Detalles de la regresión no lineal empleada para el modelo de Pseudo Primer Orden. Fuente: Elaboración propia.

Ecuación	Parámetros a iterar	Valores iniciales	Criterio de parada
$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ *(1)*	q_e (mg·g^{-1}) k_1 (min^{-1})	1,1 0,1	$q_{e_i} - q_{e_{i-1}} < 0{,}001$ $k_{1_i} - k_{1_{i-1}} < 0{,}001$

qt: cantidad adsorbida en el tiempo t; qe: cantidad adsorbida en el equilibrio k_1: constante de velocidad

Tabla 7. Detalles de las regresiones lineales empleadas para el ajuste de datos de la cinética de adsorción. Fuente: Elaboración propia.

Modelo	Forma lineal	Variables	Incógnitas
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t$ *(5)*	$\frac{t}{q_t}$, t	V_0 (mg·g^{-1}·min^{-1}) q_e (mg·g^{-1})
Difusión intra partícula	$q_t = k_i t^{1/2} + C$ *(6)*	q_t , $t^{1/2}$	k_i (mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$) C (mg·g^{-1})

qt: cantidad adsorbida en el tiempo t; qe: cantidad adsorbida en el equilibrio; V_0: velocidad inicial de adsorción, ki: constante del modelo de Weber-Morris; C: constante del modelo de Weber-Morris (mg·g-1)

Los modelos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden representan a sistemas que se llegan al equilibrio en un tiempo infinito, sin embargo, pueden utilizarse para estimar el tiempo necesario para llegar a un porcentaje elevado de la saturación. Por lo tanto, en este trabajo se optó, de entre estos dos modelos, por aquel con mejor coeficiente de correlación obtenido, de modo a estimar el tiempo necesario

para llegar al 96% de q_e teórico. Este resultado fue empleado en la elaboración de las isotermas de equilibrio.

5.14. Caracterización del equilibrio de adsorción

Utilizando la Ecuación *(16)* se calculó la adsorción aparente en el equilibrio (q_e) y se graficó en función a la concentración en el equilibrio (C_e). Con la Ecuación *(15)* se calculó la eficiencia de remoción (η) para cada caso y se graficó en función a la concentración inicial (C_0). Los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir mediante regresión lineal de mínimos cuadrados empleando una planilla de Excel. Con los datos de la isoterma de Langmuir también se calcularon los valores de R_L correspondientes. En la Tabla 8 se presentan más detalles del ajuste de datos.

Tabla 8. Detalles de las regresiones lineales empleadas para el ajuste de datos del equilibrio de adsorción. Fuente: Elaboración propia.

Isoterma	Forma lineal	Variables	Incógnitas
Freundlich	$log(q_e) = log(k_F) + \frac{1}{n} log(c_e)$ *(8)*	$\log(q_e), \log(c_e)$	k_F n
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk_L c_e}$ *(10)*	$\frac{1}{q_e}, \frac{1}{c_e}$	k_L (L·mg^{-1}) b (mg·g^{-1})

q_e: cantidad adsorbida en el equilibrio; C_e: concentración en el equilibrio; K_F: constante de Freundlich, n: constante; b: máxima capacidad de adsorción, k_L: constante de Langmuir, R_L: parámetro de equilibrio.

5.15. Cálculos en columna de lecho fijo

Con los resultados de la adsorción en columna de lecho fijo se elaboraron gráficos a fin de observar la variación de la concentración de salida (C) con el tiempo, la eficiencia de remoción (η), y la relación C/C_0.

Realizando el balance de masa se determinó que la cantidad de colorante adsorbido por la columna está dada por la Ecuación (17):

$$\int_0^m dm = QC_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (17)$$

En donde m representa la masa (en mg) de colorante adsorbida por la columna en el tiempo t, y Q el caudal de la solución en L·min^{-1}. La integral del lado derecho de la ecuación se puede estimar de forma numérica a partir de los datos experimentales,

si se considera que por definición es igual al área bajo la curva de *1-C/C₀* en función a *t*. Con este objetivo, se calculó el valor de dicha expresión para cada tiempo de muestreo, y se halló el área utilizando la Ecuación (18).

$$A = \sum_{i=1}^{n} \frac{f(t_{i+1}) + f(t_i)}{2} \times (t_{i+1} - t_i) \qquad (18)$$

En donde *A* es el área bajo la curva, *n* es el número de puntos experimentales, *f(t)* el valor de $(1-C/C_0)$ en el tiempo *t*. Este método divide el área bajo la curva en pequeños trapecios, de modo que el área total, es igual a la sumatoria de las áreas de dichos trapecios (Figura 7).

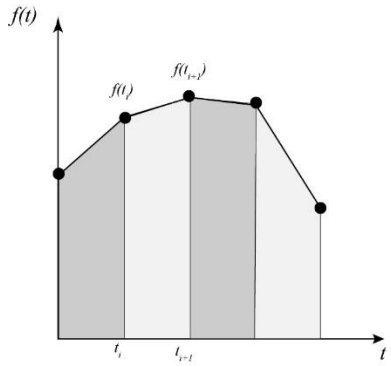


Figura 7. Representación gráfica del método empleado para calcular el área bajo la curva

Resuelta la integral, utilizando el valor de *m* obtenido, y la masa de cáscaras utilizadas (*M*), se estimó q_{total}, que corresponde a la cantidad total de colorante adsorbido en mg por cada g de cáscaras de arroz (Ecuación (19)). La masa de colorante enviado a la columna (m_c) al final del tiempo total (t_{total}), y la eficiencia de remoción de la columna se calcularon mediante las ecuaciones (20) y (21). Para efectuar los cálculos se elaboró un algoritmo utilizando el software libre SciLab.

$$q_{total} = \frac{m}{M} \qquad (19)$$

$$m_c = QC_0 t_{total} \qquad (20)$$

$$\eta_{lecho} = \frac{m}{m_c} \times 100\% \qquad (21)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de los materiales

6.1.1. Colorante Azul Reactivo 222

Las bandas características del espectro IR del colorante "Azul reactivo 222" son presentados en la

Figura *8*. Los rangos del espectro obtenidos por FTIR han sido utilizados para identificar los grupos funcionales característicos del colorante. La banda en 3452 está comprendida entre los 3700-3100 cm^{-1}, zona en común para los grupos funcionales OH y NH. La banda en 1618 cm^{-1} está ubicada en el rango corresponde a 1650-1550, correspondiente a enlaces C=C, C=N, grupos aromáticos, heterociclos insaturados, y sistemas conjugados de C=N. La banda en 1044 cm^{-1} corresponde al rango del estiramiento del enlace C-N de grupos azo (N=N; 1060 – 1030 cm-^{1}), el cual es característico de este tipo de colorantes (Lambert et al, 2013; Yuen et al, 2005).

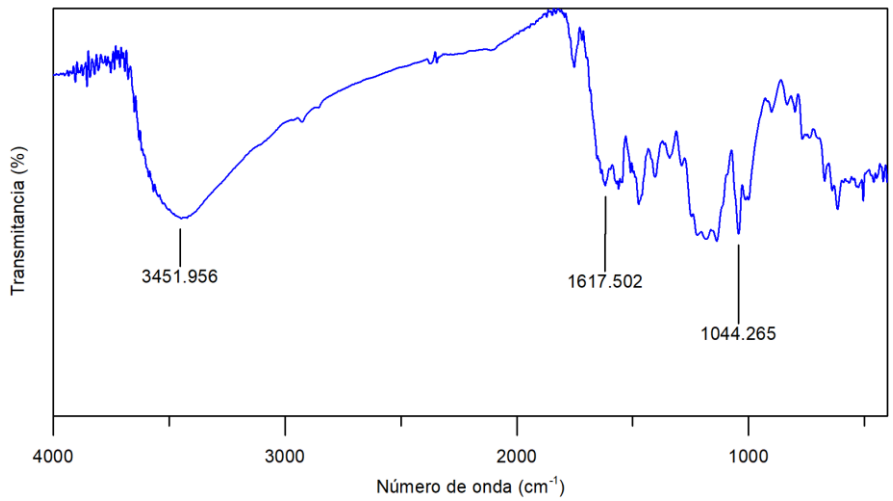


Figura 8. Espectroscopía de infrarrojo del colorante RB222

Por otra parte, en la región comprendida entre 1400 y 600 cm^{-1}, conocida como "zona de huella dactilar" (Figura 9) se encuentran bandas correspondientes al grupo

sulfonato -SO_3^-; 1182 cm^{-1} (entre 1210 cm^{-1} -1150 cm^{-1}) y 1043 cm^{-1} (entre 1060 cm^{-1} – 1030 cm^{-1}), además de picos en el rango correspondiente al enlace C-Cl (800-600 cm^{-1}), característicos de colorantes del tipo aniónico (Wade, 2004).

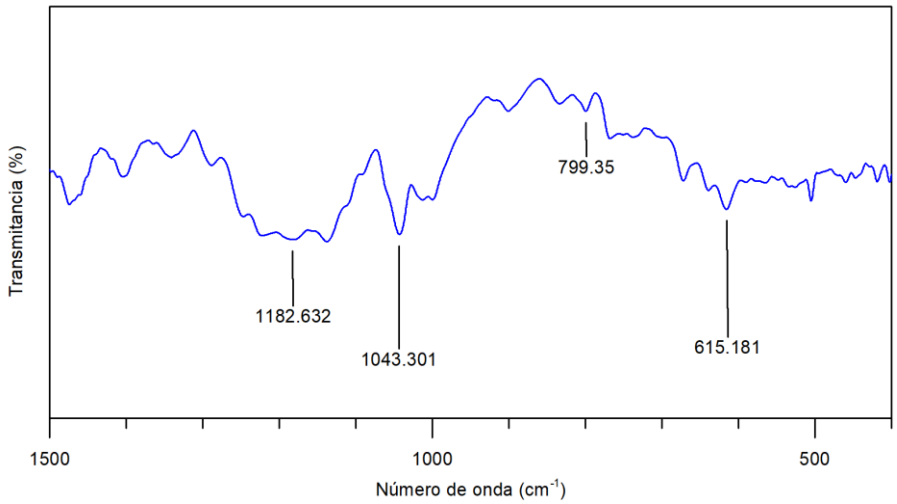


Figura 9. Espectroscopía de infrarrojo del colorante RB222. Ampliación para el rango 1400-400 cm^{-1}.

Los datos obtenidos en el análisis son coherentes con la estructura del colorante, el cual presenta una gran cantidad de anillos aromáticos, sistemas conjugados C=N, dos grupos azo responsables del color característico, seis grupos sulfonato que le aportan solubilidad, y un átomo de cloro responsable de la reactividad, conforme a lo que se observa en la Figura 1 (Güneş & Kaygusuz, 2015).

6.1.2. Cáscaras de arroz

El espectro de transmitancia en el infrarrojo de las cáscaras de arroz lavadas y secadas antes de su tratamiento químico es presentado en la Figura 10. El material presenta tres bandas principales (3400 cm^{-1}, 1090 cm^{-1}, y 460 cm^{-1}). La primera corresponde a grupos OH y a trazas de humedad que pudieran estar presentes, la segunda está asociada al grupo silanol; mientras que la última corresponde al enlace del carbono con un halógeno o un metal (Daifullah et al, 2003). Además, se observa la banda correspondiente a grupos aromáticos (1639 cm^{-1}), y la banda correspondiente al carbono del grupo carbonilo (1734 cm^{-1}) (Lambert et al., 2013).

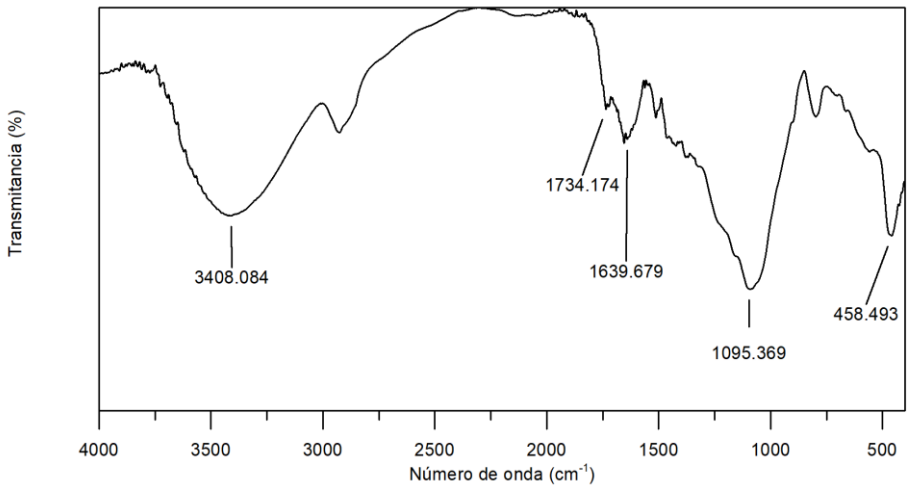
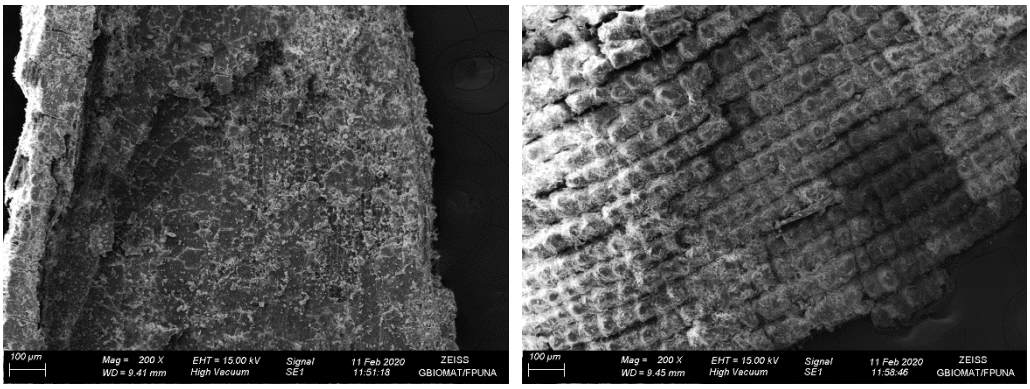


Figura 10 Espectroscopía de infrarrojo de la cáscara de arroz sin tratamiento

La presencia de señales correspondientes a grupos aromáticos, carbonílicos y alcohólicos es de esperarse debido a que en la estructura de la celulosa, hemicelulosa y lignina (componentes importantes de la biomasa) contiene dichos grupos funcionales (Calvo-Flores & Dobado, 2010; Habibi et al, 2010). El pico correspondiente a la interacción con un halógeno o un metal podría indicar la presencia de un metal o pesticidas, dada la afinidad de las cáscaras de arroz hacia los mismos (M. Ahmaruzzaman & Gupta, 2011). Los grupos funcionales −OH, C−H, C=C y C-O son de interés ya que están generalmente asociados a procesos de adsorción en la superficie de biomateriales (Azeez et al, 2020).

Micrografías de la cara interna de la cáscara de arroz *in natura* (Figura 11a) revelaron una superficie plana irregular y sin forma definida. Por otro lado, la cara externa de la cáscara (Figura 11b) presenta una superficie rugosa que repite un perfil lineal en forma de barras con una protuberancia esférica en el centro de las mismas, otorgando un aspecto de superficie rígida y homogénea. También, es posible observar que, tanto la superficie interna como la superficie externa de las cascarillas lavadas con agua destilada presentan una superficie aparentemente cubierta por impurezas. De acuerdo con Park et al. (2003), la superficie externa y particularmente, la protuberancia en forma de domo en la cascara de arroz, se caracteriza por una elevada concentración de sílice.

Las características de la superficie de la cáscara de arroz descritas en este trabajo son similares a las reportadas previamente en la literatura científica para este material (Chen et al, 2018; Lee et al, 2018; Park et al., 2003). Son necesarios estudios más detallados de la porosidad, área superficial y la topografía para comprender de forma profunda el efecto de estos parámetros sobre la adsorción de colorantes.



a) *b)*

Figura 11. Superficie interna (a) y externa (b) de las cáscaras de arroz lavadas con agua destilada. Magnificación: 200x.

6.2. Preparación y caracterización del material adsorbente

De modo a comparar el efecto de la hidrólisis sobre la capacidad de remoción del colorante por parte de las cáscaras de arroz, se prepararon dos lotes de material adsorbente conforme a la Figura *5*. El primer lote fue sometido únicamente a un tratamiento con solución de HNO_3 (2M), y el segundo fue tratado con este ácido luego de llevarse a cabo una hidrólisis en autoclave utilizando una solución de NaOH (5%).

6.2.1. Espectroscopía FTIR

Obtenido el primer lote, se tomó una muestra para la lectura del espectro IR. Al comparar el espectro obtenido con el de las cascarillas sin tratamiento (Figura 12), no se observó alteración apreciable en la posición e intensidad de los picos, lo cual sugiere que no se ha producido ningún cambio químico en la estructura. Esto puede deberse a que se trabajó a temperatura ambiente con un ácido poco concentrado, y con tiempo de contacto reducido, a diferencia de otros tratamientos, por ejemplo, en donde se utiliza ácido fosfórico concentrado a 100°C para la activación (Azeez et al., 2020).

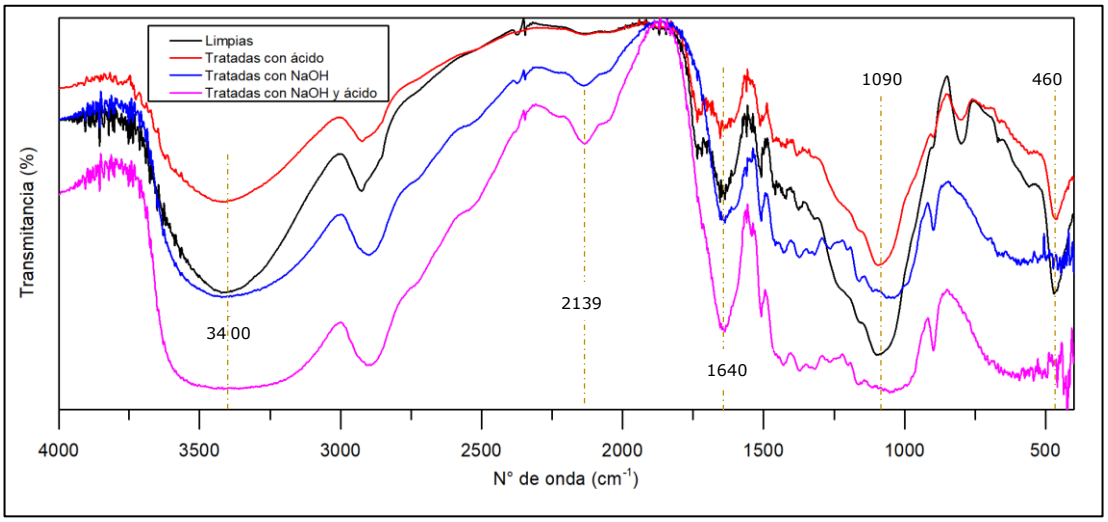


Figura 12. Espectros en el infrarrojo de la cascarilla de arroz antes y después de los distintos tratamientos realizados.

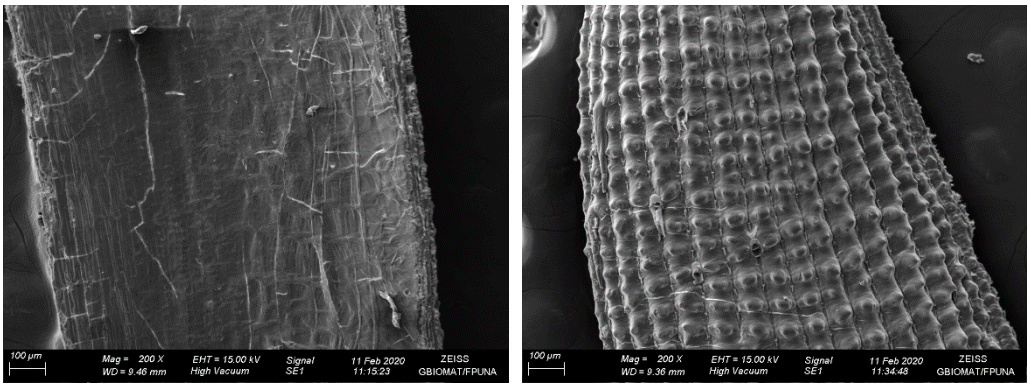
Al comparar los espectros de absorción de las cáscaras hidrolizadas con el de las cáscaras *in natura*, se observa principalmente un ensanchamiento de la banda correspondiente al grupo OH (3400 cm^{-1}), así como la desaparición de las bandas correspondientes a los halógenos y metales (460 cm^{-1}). Esto sugiere una mayor exposición de los componentes que poseen el grupo OH en su estructura, como la celulosa y hemicelulosa. A su vez, el espectro obtenido con las cáscaras hidrolizadas y tratadas con ácido, presentó un ensanchamiento en la banda de absorción correspondiente al OH, lo cual sugiere un aumento de los grupos OH presentes.

También se observa, luego de la hidrólisis, la aparición de una banda aproximadamente a 2139 cm^{-1}. La misma correspondería a la tensión del enlace Si-H de los silanos (2160 cm^{-1} – 2110 cm^{-1}). (Lambert et al., 2013). En la literatura no se han encontrado estudios que sugieran la formación de enlaces Si-H luego de la hidrólisis de cáscaras de arroz con NaOH, por lo que se requieren nuevos estudios para explicar la aparición de esta banda de absorción. Otro cambio observado en el espectro infrarrojo es la intensificación de la banda correspondiente a los grupos aromáticos (1639 cm^{-1}) y la desaparición de la banda correspondiente al carbono del grupo carbonilo (1734 cm^{-1}). Esto último podría ser una consecuencia de la remoción de lignina tras la hidrólisis, la cual posee aldehídos en su estructura (Calvo & Dobado, 2010). La banda en 1639 cm^{-1} se encuentra dentro del rango correspondiente a las amidas primarias (1650 cm^{-1} – 1610 cm^{-1}), asociadas a las proteínas en la biomasa

(Stehfest et al, 2005). Es probable que, tras la remoción de la lignina rica en grupos aromáticos (ver secciones 4.2 y 6.2.3), el incremento en la intensidad de absorción en esta banda se deba a las proteínas remanentes en el material luego de la hidrólisis.

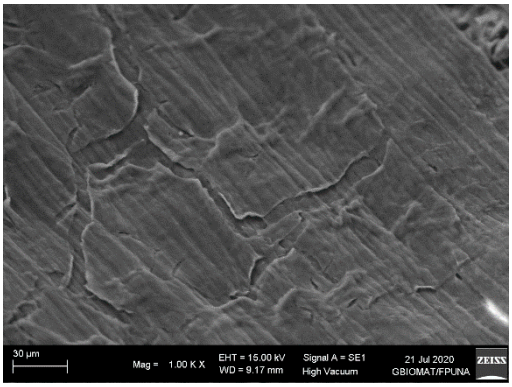
6.2.2. Análisis morfológico

Al mismo tiempo fueron obtenidas muestras de material para análisis morfológico por microscopía electrónica, constatándose la remoción de impurezas presentes en la superficie de las cáscaras luego del tratamiento con ácido nítrico (Figura 13), por lo que se asume son de carácter mineral soluble en ácido. No se observa un cambio profundo en la morfología del material. Esto es razonable debido a las condiciones en las que se realiza el tratamiento (temperatura ambiente y ácido diluido).

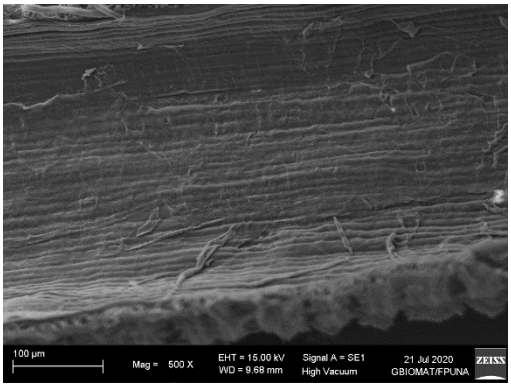


(a)

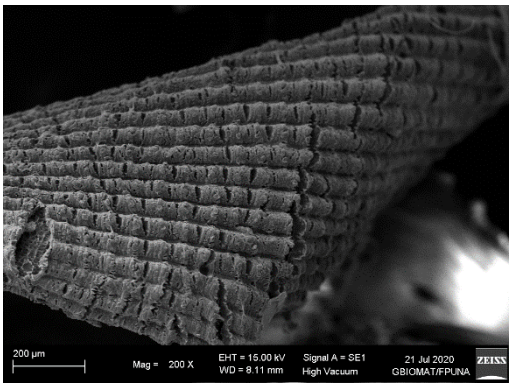
(b)



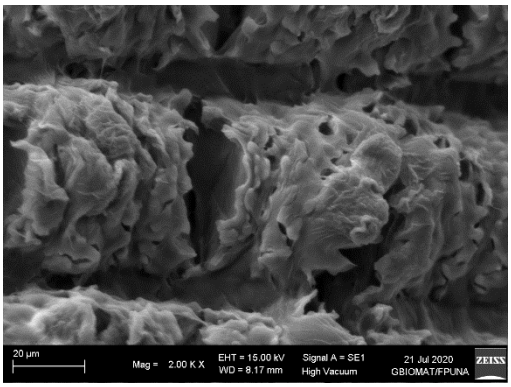
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 13. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico. Cáscaras no hidrolizadas, tratadas con ácido (a), (b). Cáscaras hidrolizadas (c)-(f).

Las micrografías de las cáscaras hidrolizadas son presentadas en la Figura 13 (*c, d, e, f*). En ellas se puede observar el desprendimiento parcial de las capas que conforman la superficie interna de las cáscaras, dejando expuestas las fibras que las

componen; así como la rotura de las protuberancias presentes en la superficie externa, y la exposición parcial del interior de dichas protuberancias.

6.2.3. Contenido de lignina

Además del cambio en los grupos funcionales y en la morfología, el análisis del contenido de lignina, antes y después de la hidrólisis, indica una remoción del 43% de la lignina presente en las cáscaras (Tabla 9). Esta eficiencia fue similar a la obtenida por Wunna et al (2017) (42,7%), para la hidrólisis de bagazo de caña de azúcar con 25,4% de lignina en su composición. Dichos autores utilizaron una solución de NaOH (0,5%) y 2 h de tratamiento térmico en autoclave, y 10 g de sólido por 100 mL de solución alcalina.

Tabla 9. Contenido de lignina en cáscaras de arroz antes y después del tratamiento con NaOH (5%). Fuente: Elaboración propia.

	Contenido de Lignina total
Pre-hidrólisis	26,81% ± 4,27%
Post-hidrólisis	15,17% ± 1,24 %
Remoción	42,90% ± 2,93%

Los estudios realizados en las etapas del tratamiento del material adsorbente, especialmente la microscopía de barrido electrónico, han demostrado que la hidrólisis en autoclave de las cáscaras ha sido de utilidad para alterar la morfología, y para remover componentes como la lignina, que podría interferir en los procesos de adsorción. Estos resultados son los esperados según Chowdhury et al (2011). Sin embargo, aparentemente, el tratamiento con ácido nítrico solo logró remover impurezas presentes en la superficie del material, al contrario del efecto que logra el tratamiento con otros ácidos, como el ácido fosfórico, el cual logra introducir grupos funcionales en su estructura (Azeez et al., 2020).

6.3. Estudio de adsorción del colorante RB222 en proceso discontinuo

Se realizaron ensayos de adsorción dentro de un diseño 2^2 central compuesto centrado en las caras para evaluar la influencia del pH y la concentración inicial sobre la eficiencia de remoción de las cáscaras de arroz. Para este estudio se utilizaron

cáscaras no hidrolizadas tratadas con HNO_3 (2M). La influencia de las variables pH y concentración inicial de la solución de colorante sobre la eficiencia de la remoción de colorante fue estudiada en cáscaras de arroz no hidrolizadas tratadas con HNO_3. En la Tabla *10* presenta la matriz experimental y los resultados de adsorción del colorante Azul reactivo 222. El mayor porcentaje de remoción (77%) fue observado bajo las condiciones experimentales del ensayo 1, que corresponde a los niveles inferiores de las variables estudiadas. En la literatura consultada, no se han identificado estudios de adsorción para este colorante utilizando cascarillas de arroz. En estudios de colorantes de similar naturaleza, como el "Rojo reactivo RGB", fue reportada una remoción máxima de 96,33% bajo las mismas condiciones de tiempo, temperatura y cantidad de cascaras de arroz que el presente trabajo, en condiciones de pH 2 y C_0 igual a 50 $mg \cdot L^{-1}$ (Ponnusami et al, 2007). Bajos valores de pH están asociados con cargas positivas en la superficie de los materiales adsorbentes, lo cual favorece la interacción con solutos aniónicos, tales como los colorantes reactivos (Rahman & Mujumdar, 2010).

Tabla 10. Matriz experimental y resultados de adsorción de colorante Azul reactivo 222 en cascarilla de arroz. Fuente: Elaboración propia.

	Factores				Respuesta
	pH, X_1		C_0, X_2		η
Ensayo	nivel	valor	nivel	($mg \cdot L^{-1}$)	(%)
1	-1	2	-1	20	77
2	-1	2	1	100	29
3	1	7	1	100	9
4	1	7	-1	20	20
5	-1	2	0	60	44
6	1	7	0	60	16
7	0	4,5	1	100	8
8	0	4,5	-1	20	37
9	0	4,5	0	60	16
10	0	4,5	0	60	17
11	0	4,5	0	60	19

El análisis de varianza para un modelo cuadrático (Tabla 11) presentó un valor del parámetro F igual a 93,25 lo cual corresponde a un modelo significativo. Los valores *p* de los factores X_1, X_2, X_1X_2 y X_1^2 menor a 0,05 indican que la influencia de esos factores sobre la remoción de colorante es significativa.

Tabla 11. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño central compuesto centrado en las caras para la remoción de colorante. Fuente: Elaboración propia.

Fuente	SC	GL	CM	F	*p*
Modelo	3987,96	5	797,59	93,25	< 0,0001
X_1	1837,50	1	1837,50	214,82	< 0,0001
X_2	1290,67	1	1290,67	150,89	< 0,0001
X_1X_2	342,25	1	342,25	40,01	0,0015
X_1^2	360,02	1	360,02	42,09	0,0013
X_2^2	49,52	1	49,52	5,79	0,0612
Residual	42,77	5	8,55		
Falta de ajuste	38,10	3	12,70	5,44	0,1591
Error puro	4,67	2	2,33		
Total	4030.73	10			

SC: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; CM: Cuadrado Medio, F: Valor Fisher; p: probabilidad de significancia. R^2: 0,9894; R^2ajustado: 0,9788

En base a los resultados del análisis de varianza, se obtuvo la Ecuación *(7)*, la cual predice la eficiencia de remoción en función a los factores X_1 y X_2.

$$Y = 17{,}63 - 17{,}50X1 - 14{,}67X2 + 9{,}25X1X2 + 11{,}92X12 \qquad (7)$$

Para esta ecuación, se tiene que R^2=0,9894. El coeficiente para X_1 en la ecuación presenta un valor negativo mayor que el correspondiente para X_2. Esto indica un mayor efecto del pH sobre la eficiencia de remoción en comparación a la concentración inicial. A mayores niveles de pH, menor será la eficiencia de remoción, así también, a mayores niveles de C_0, menor será la eficiencia de remoción (Figura 14). Esto último se debe a que a mayor concentración inicial, mayor saturación de los sitios de adsorción, y, por ende, menor capacidad de remoción (Eren & Acar, 2006).

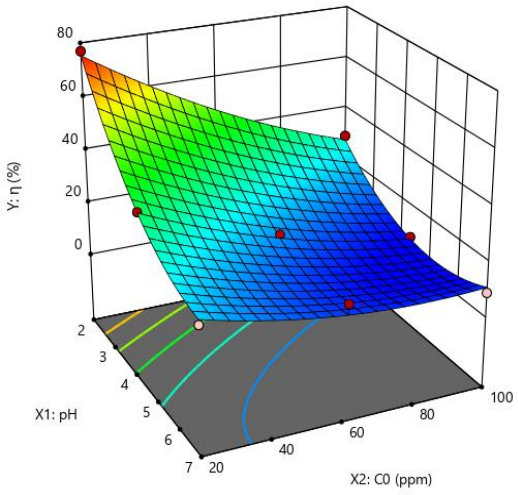


Figura 14. Superficie de respuesta representando la influencia de la relación de pH (X_1) y concentración inicial de colorante C_0 (X_2) sobre la remoción (η%) de Azul reactivo 222 por cascarillas de arroz tratadas químicamente.

La comparación de los valores experimentales y los predichos permite visualizar la desviación de los datos experimentales respecto al modelo. En la Figura 15 se observa que los datos experimentales se encuentran próximos a la línea diagonal, lo cual condice con el valor del coeficiente de correlación elevado (R^2=0,9894), indicando que el 98% de las respuestas causadas por las variables pueden ser explicadas por la regresión y que el modelo puede ser utilizado para propósitos predictivos.

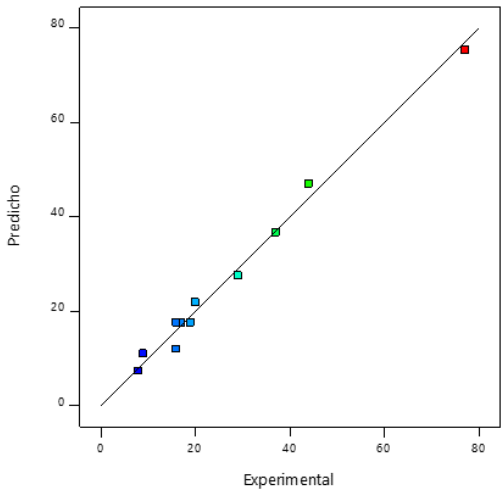


Figura 15. Comparación de los valores predichos por el modelo matemático frente a los experimentales para la eficiencia de remoción del colorante Azul reactivo 222 por cascarillas de arroz tratadas.

El pH y la concentración inicial son factores que influyen de manera significativa sobre la eficiencia de remoción del colorante Azul reactivo 222 utilizando cáscara de arroz como adsorbente. Las condiciones que más favorecen la adsorción son bajos valores de pH y de concentración inicial.

Como un pH ácido está asociado con cargas positivas en la superficie de las cáscaras de arroz; se optó por el valor más bajo utilizado en este experimento (pH =2), de modo a emplearlo en las demás etapas de este trabajo, incluyendo a las que contemplan el uso de las cáscaras sometidas a hidrólisis alcalina para remoción de lignina. Cabe resaltar que las cáscaras de arroz hidrolizadas poseen una mayor proporción de grupos -OH que podrían repeler a las cargas negativas del colorante empleado.

6.4. Efecto de la hidrólisis en el desempeño de las cáscaras de arroz como material adsorbente.

A fin de comparar las isotermas de adsorción obtenidas al utilizar cáscaras de arroz no hidrolizadas e hidrolizadas, fueron realizados ensayos de adsorción utilizando la mejor condición de pH hallada en el experimento anterior, con 1 h como tiempo de contacto. Los ensayos fueron llevados a cabo por duplicado. La Figura 16 presenta las isotermas de adsorción en cáscara de arroz hidrolizada y no hidrolizada.

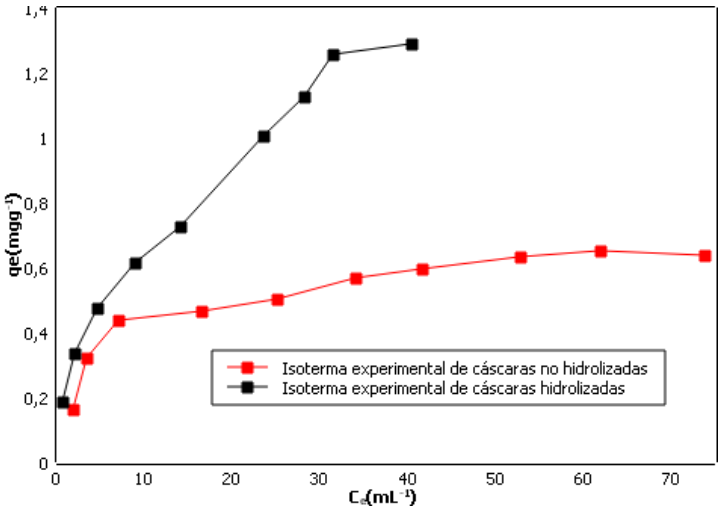


Figura 16. Isoterma experimental para la adsorción del colorante RB222 utilizando cáscaras de arroz hidrolizado y no hidrolizadas (40 °C, 1 h)

Se observa que, en el caso de las cáscaras no hidrolizadas, el material adsorbente se aproxima a la saturación a partir de concentraciones de equilibrio cercanas a 50 $mg \cdot L^{-1}$, la cual corresponde a una concentración inicial de 80 $mg \cdot L^{-1}$, manteniéndose una capacidad de adsorción aproximada de 0,6 $mg \cdot g^{-1}$. En la Tabla 12 se presentan distintas capacidades de adsorción para diferentes colorantes utilizando cáscaras de arroz modificadas.

Tabla 12. Capacidades de adsorción de colorantes por parte de cáscaras de arroz modificadas.

Colorante	Tipo	Tratamiento	Capacidad	Referencia
Verde Malaquita	Catiónico	Hidrólisis (NaOH)	17,98 $mg \cdot g^{-1}$	(Chowdhury et al, 2011)
Cristal violeta	Catiónico	Hidrólisis (NaOH)	39,96 $mg \cdot g^{-1}$	(Chakraborty, et al, 2011)
Índigo carmín	Aniónico	Calcinación	65,90 $mg \cdot g^{-1}$	(Lakshmi, et al, 2009)
Reactivo Amarillo 16	Aniónico	Tratamiento con EDTA	7,68 $mg \cdot g^{-1}$	(Ong et al., 2010)

Según esta tabla, la máxima cantidad adsorbida utilizando cáscaras de arroz tratadas únicamente con ácido nítrico (aproximadamente 0,6 $mg \cdot L^{-1}$), es pequeña comparando con la adsorción de otros colorantes. Esto puede ser debido a una menor exposición de los tejidos internos de las cáscaras, según se muestra en la Figura 13.

Cabe destacar que las células presentes en los tejidos internos son pobres en lignina (Park et al., 2003), y por lo tanto podrían favorecer el fenómeno de adsorción. Tal es así, que para el caso de las cáscaras hidrolizadas se observa una mayor cantidad de colorante adsorbido, siendo el último valor registrado igual a 1,29 $mg \cdot L^{-1}$; más que el doble obtenido con las cáscaras no hidrolizadas. A diferencia de estas últimas, no se observa una tendencia clara a la saturación, lo cual sugiere que es posible trabajar con soluciones de mayor concentración inicial.

Las isotermas presentadas en este apartado no corresponden al equilibrio, ya que para ello se requiere conocer el tiempo necesario para llegar a dicho estado. Sin

embargo, sirven para demostrar que el tratamiento con hidróxido de sodio es efectivo, pues logra aumentar la cantidad de colorante adsorbido por cantidad de material adsorbente.

Es importante resaltar que los grupos -OH presentes en la celulosa participan activamente en los procesos de adsorción formando puentes de hidrógeno con las aminas presentes en el colorante (Shamik Chowdhury et al., 2011). De la Tabla *12* también se infiere que la naturaleza catiónica o aniónica del colorante influye en la capacidad de adsorción.

La capacidad de adsorción alcanzada en el presente trabajo es inferior a lo reportado en la literatura para cáscaras de arroz hidrolizadas con NaOH y colorantes catiónicos.

6.5. Cinética de adsorción

Para una mejor evaluación del comportamiento de las cáscaras de arroz químicamente tratadas como material adsorbente, fueron realizados ensayos de cinética de adsorción del colorante RB222. Los resultados son presentados en la Figura *17*.

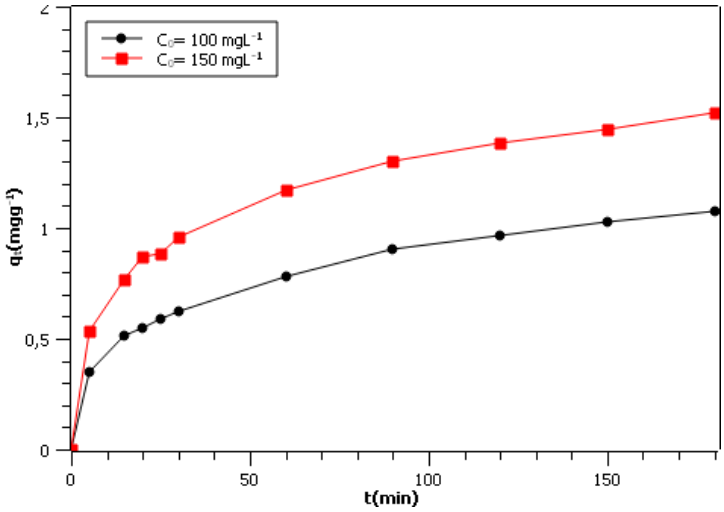


Figura 17. Cinética de adsorción de RB222 en cáscaras de arroz tratadas

Se observa un rápido incremento en la taza de adsorción en los primeros 25 minutos para ambas concentraciones iniciales de colorante RB222. Posteriormente la velocidad con la que el colorante es adsorbido fue variando cada vez de forma menos pronunciada hasta mantenerse casi constante con el tiempo. No se constató un estado

de saturación; sin embargo, al final de los experimentos, la eficiencia de remoción fue de 54 y 55% para las dos concentraciones iniciales empleadas (Figura 18).

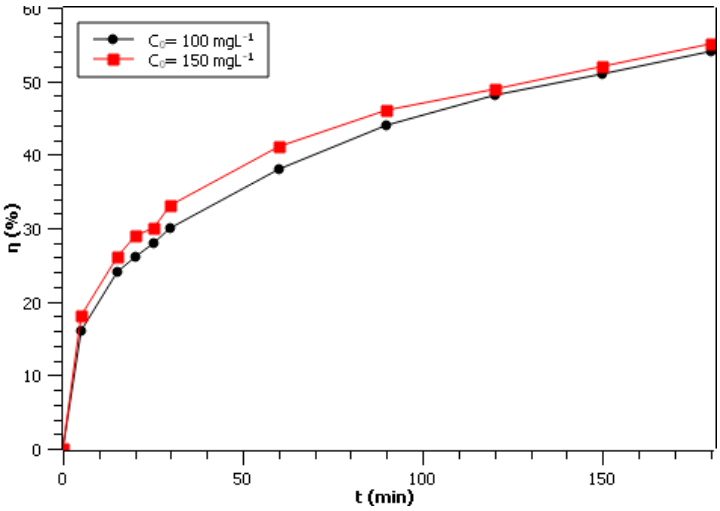


Figura 18. Eficiencia de remoción en función al tiempo para las cáscaras de arroz tratadas

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos teóricos de pseudo primer orden (PPO), pseudo segundo orden (PSO) y al modelo de difusión intra partícula de Weber-Morris. Los parámetros correspondientes para cada caso se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros calculados para los modelos cinéticos de adsorción considerados. Fuente: Elaboración propia.

C_0	Pseudo Primero Orden			Pseudo Segundo Orden			Weber-Morris		
($mg \cdot L^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	V_0 ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	k_i ($mg \cdot g^{-1} min^{-0.5}$)	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
100	0,039	0,98	0,940	0,053	1,17	0,993	0,073	0,17	0,949
150	0,047	1,389	0,942	0,095	1,57	0,996	0,10	0,10	0,919

k_1: constante de velocidad (min^{-1}); qe: cantidad adsorbida en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), R^2: coeficiente de correlación; V_0: velocidad inicial de adsorción ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$), ki: constante del modelo de Weber-Morris ($mg \cdot g^{-1}$); C: constante del modelo de Weber-Morris (mg·g-1), medida la influencia de la capa límite sobre la cinética de adsorción.

La inversa del valor de k_1 para el modelo de pseudo primer orden indica el tiempo necesario para que el material adsorba el 63,2% de su capacidad. Según los valores correspondientes a este estudio; las cáscaras tratadas necesitarían 25,4 minutos y 21,5 minutos para adsorber esta cantidad en soluciones cuya concentración inicial sea de 100 y 150 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. Si bien no se observa una saturación con

los datos experimentales, es posible constatar un rápido aumento inicial en la cantidad adsorbida para ambos casos (Figura 17).

El valor de q_e indicado por el modelo difiere en un 8,3% del último valor de qt (1,072 $mg \cdot g^{-1}$) registrado para una concentración inicial de 100 $mg \cdot L^{-1}$ y 8,6% del último valor (1,51 $mg \cdot g^{-1}$) correspondiente a la solución de 150 $mg \cdot L^{-1}$.

Con el modelo de Pseudo Segundo Orden se obtuvieron velocidades iniciales de adsorción de 0,0525 y 0,0947 $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ para las soluciones de 100 y 150 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. Esto se corresponde con lo obtenido de forma experimental, puesto que se observa una mayor pendiente inicial para la solución más concentrada (Figura 17). De esa forma, a mayor diferencia de concentración entre el seno del líquido y la superficie del adsorbente, mayor será el gradiente; por lo tanto, habrá mayor difusión del soluto desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (M. Ahmaruzzaman & Gupta, 2011). El valor de q_e estimado según este modelo es 9,15% mayor al último valor de qt (1,072 $mg \cdot g^{-1}$) registrado para la solución de 100 $mg \cdot L^{-1}$ y 3,63% mayor al último valor correspondiente a la solución de 150 $mg \cdot L^{-1}$ (1,51 $mg \cdot g^{-1}$).

La constante k_i correspondiente al modelo de Weber-Morrison es una medida de la tasa de adsorción. Al igual que en el modelo de PSO, se estima una mayor velocidad para la solución más concentrada. El valor de C distinto de cero indica que la difusión intra partícula no es el único mecanismo implicado en la cinética de adsorción, además brinda una idea de la influencia de la capa límite en la adsorción (Ho & McKay, 2003) la cual aumenta con la concentración inicial de la solución.

Respecto a los coeficientes de correlación lineal, para ambas concentraciones iniciales el valor más elevado corresponde al modelo de PSO (R^2>0,99). Los modelos de Pseudo Primer orden y de Weber-Morrison poseen coeficientes similares para la concentración inicial de 100 $mg \cdot L^{-1}$. En la Figura 19 se constata que el modelo PSO es el que mejor representa al sistema en estudio.

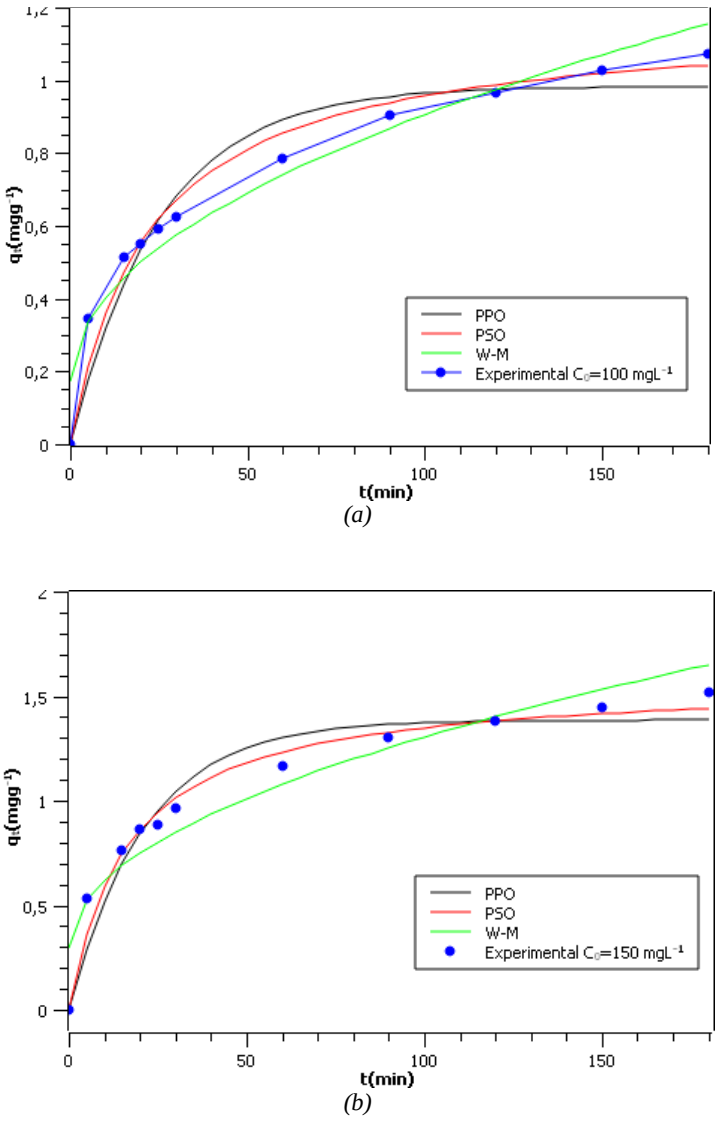


Figura 19. Comparación de modelos cinéticos. C_0=100 mg·L^{-1} (a). C_0=150 mg·L^{-1} (b).

Otros trabajos reportan el uso de cáscaras de arroz para adsorber una gran variedad de colorantes, la mayoría de ellos, no reactivos. Para la adsorción del azul de metileno, Vadivelan y Kumar (2005) registraron un valor de saturación aproximado a 16 mg·g^{-1} en ensayo cinético de 3,5 h para concentraciones iniciales de 50, 70 y 100 mg·L^{-1}. Cabe destacar que dicho colorante posee carga positiva, a diferencia del RB222, de naturaleza aniónica. Los autores indicaron que, para el sistema estudiado, el modelo de PPO presentó valores de R^2 superiores a 0,989 para todas las concentraciones iniciales con las que se trabajó, y el modelo de PSO presentó valores de R^2 superiores a 0,995 para todas las concentraciones iniciales.

Safa y Bhatti (2011) realizaron estudios para la adsorción de colorantes directos (Direct-Red 31 y Direct-Orange 26) en cáscaras de arroz, sin tratamiento químico, para una concentración inicial de 50 $mg \cdot L^{-1}$, obteniendo valores de saturación iguales a 25,603 y 19,96 $mg \cdot g^{-1}$, respectivamente. El modelo de PSO resultó ser el que mejor representó a los sistemas estudiados con valores de R^2 de 0,998 y 0,999, respectivamente. En este caso, el modelo de Weber-Morris tampoco presento un valor de C igual a cero.

Modelos cinéticos también han sido estudiados para colorantes reactivos. Oliveira (2016) reportó valores de saturación de 2,123 y 1,883 $mg \cdot g^{-1}$ para los colorantes Reactive Blue 5 (RB5) y Reactive Red (RR2) respectivamente, utilizando carbón activado de algarrobo como material adsorbente. El tiempo utilizado para estos ensayos fue de 2 h y las concentraciones iniciales de las soluciones fueron de 20 $mg \cdot L^{-1}$, siendo el modelo PSO de mejor ajuste para ambos adsorbatos (R^2=0,994 y R^2=0,985).

Con el objetivo de colectar evidencia sobre posibles interacciones químicas entre las cáscaras que siguieron el tratamiento completo, y el colorante RB222; en la Figura 20 se presenta el espectro de transmisión en el infrarrojo de las cáscaras antes y después del ensayo de cinética de adsorción. El material que estuvo en contacto con la solución más concentrada (150 $mg \cdot L^{-1}$) fue seleccionado para tal efecto, ya que fue el que mayor cantidad de colorante adsorbió.

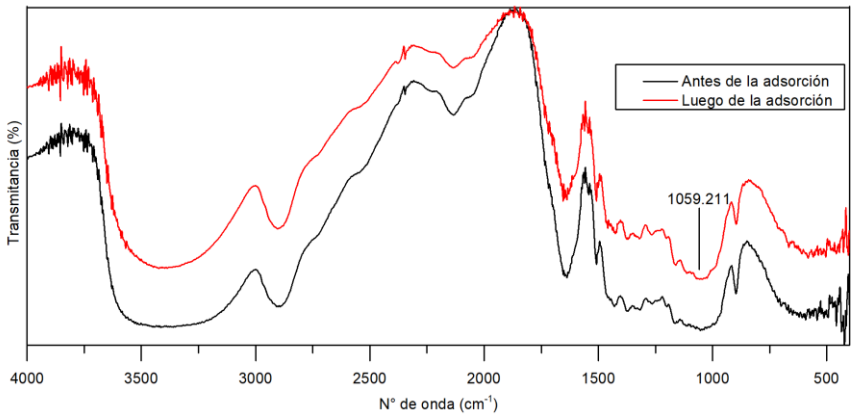


Figura 20. Comparación del espectro de transmitancia en el IR de las cáscaras antes y luego de la adsorción

En la Figura 20, observase que el espectro perteneciente a las cáscaras, que fueron sometidas al ensayo de cinética, difiere de forma poco pronunciada del espectro de las cáscaras antes de la adsorción. Las únicas diferencias apreciables se presentan en las bandas correspondientes al OH (3400 cm^{-1}) y al SO_3^- (1059 cm^{-1}). En el primer caso, el ancho de la banda disminuye, en cuanto que, en el segundo caso, aparece una pequeña banda que podría indicar la presencia de grupos sulfonatos correspondientes al colorante adsorbido. Chowdhury et al (2011) indican que el grupo -OH presente en las cáscaras de arroz tratadas con NaOH pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos nitrogenados del colorante "Verde Malaquita". En la Figura 1 se observa que el colorante RB222 posee aminas primarias y secundarias que podrían ser aceptoras de enlaces de hidrógeno, además de un grupo -OH. Esta podría ser una explicación para la variación en la banda del -OH luego de la adsorción, además de reacciones con el ácido sulfónico del colorante.

Sin embargo, los bajos valores de adsorción aparente registrados sugieren que la adsorción del colorante RB222 no se debe principalmente a este tipo de interacción, ya que los puentes de hidrógeno son conocidos por su fuerza. Esto podría ser una consecuencia del tamaño de la molécula del colorante, que podría dejar impedidos a los grupos funcionales de interactuar con el -OH de la celulosa presente en las cáscaras de arroz; así como a las cargas negativas debido a los grupos sulfonato del colorante.

En base a esto, y a la influencia observada del pH en la eficiencia de remoción; se sugiere que la adsorción del colorante RB222, por parte de las cáscaras de arroz tratadas en este trabajo, se debe a interacciones de carga superficiales propiciadas por un medio de pH ácido. Los bajos valores de adsorción aparente obtenidos en el apartado anterior (0,6 $mg \cdot g^{-1}$ y 1,29 $mg \cdot g^{-1}$; comparados con los valores de la Tabla 12) respaldan esta hipótesis, sin embargo, se requieren más estudios para poder confirmarla.

6.6. Ensayos de equilibrio

La naturaleza asintótica del modelo PSO indica que el equilibrio es alcanzado en un tiempo infinito. Por lo tanto, para estimar el tiempo necesario para realizar los ensayos de equilibrio; se calculó el tiempo requerido para llegar al 96% de la saturación de las cáscaras. Para ambas concentraciones iniciales, se obtuvo un tiempo

de aproximadamente 8 h; siendo seleccionado el mismo como tiempo de contacto para la confección de la isoterma de equilibrio.

Para los ensayos se utilizaron 10 soluciones con concentraciones iniciales comprendidas entre 10 y 300 mg·L^{-1} a pH 2. Con los resultados obtenidos se graficó la isoterma de equilibrio, así como la eficiencia de remoción en función a la concentración inicial, conforme presentado en las figuras *Figura 21* y *Figura 22*.

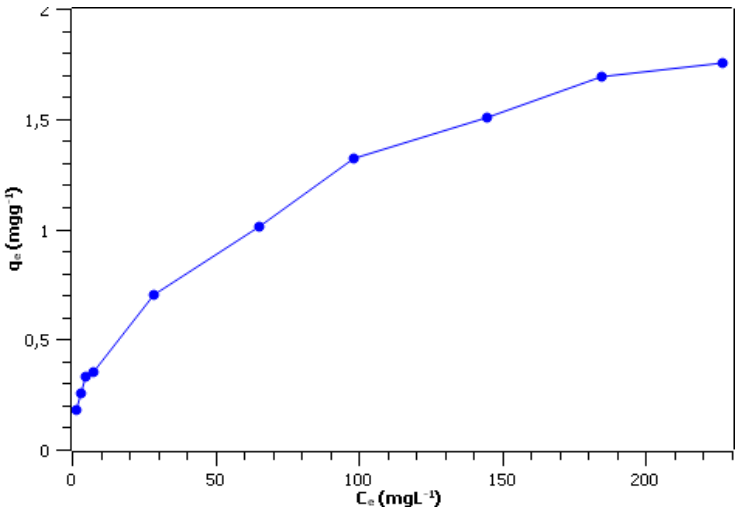


Figura 21. Isoterma de equilibrio para la adsorción del colorante RB222 utilizando cáscaras de arroz hidrolizadas tratadas con ácido nítrico.

En la Figura 21 se observa que la cantidad de colorante adsorbida por gramo cáscara de arroz aumenta a medida que aumenta la concentración de la solución remanente en el equilibrio, hasta alcanzar el valor de 1,75 mg·g^{-1}. Para el rango de concentraciones empleado, aparentemente no se observa una saturación del material adsorbente.

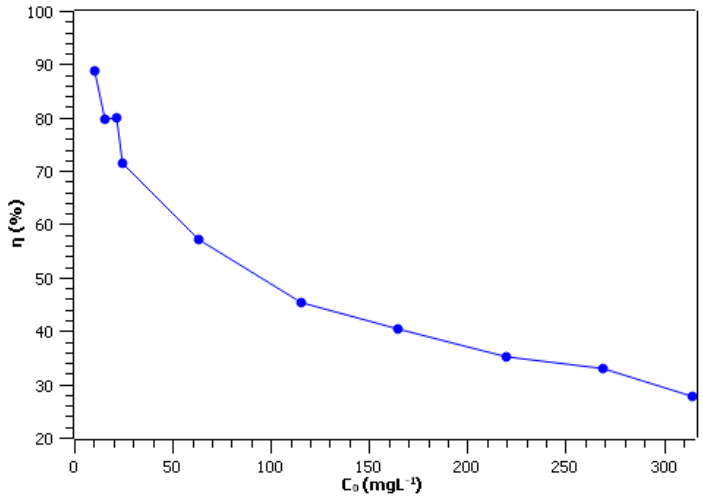


Figura 22. Eficiencia de remoción del colorante RB222 por parte de las cáscaras de arroz hidrolizadas tratadas con ácido

Sin embargo, la eficiencia de remoción disminuye a medida que aumenta la concentración inicial, variando desde 86% hasta 28%. Esto es debido a que, si bien el adsorbente presenta mayor capacidad al aumentar la concentración inicial, la cantidad de colorante removido es cada vez menor en comparación a la cantidad remanente en la solución en el equilibrio. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir, siendo los parámetros calculados presentados en la Tabla 14.

Tabla 14. Parámetros de las isotermas de Freundlich y de Langmuir. Fuente: Elaboración propia.

Isoterma		Parámetros	
Freundlich	k_F	0,15	$(L^n \cdot g^{-n})$
	n	2,15	-
	R^2	0,997	-
Langmuir	b	1,026	$mg \cdot g^{-1}$
	k_L	0,13	$L \cdot mg^{-1}$
	R_L	0,034-0,84	-
	R^2	0,906	-

KF: constante de Freundlich, n: constante; R2: coeficiente de correlación; b: máxima capacidad de adsorción, k: constante de Langmuir, RL: parámetro de equilibrio.

Para la isoterma de Freundlich se obtuvo un valor de n mayor a 1, lo cual indica que la adsorción es termodinámicamente favorable. El valor de R^2 igual a 0,997 indica que la isoterma de Freundlich es la que mejor se ajusta a los datos experimentales. Por lo tanto, se sugiere que las cáscaras de arroz tratadas en este trabajo presentan una

superficie heterogénea, con sitios activos distribuidos de forma no uniforme (Arfi et al, 2017).

El valor de b (adsorción en la saturación, o máxima capacidad de adsorción) obtenido para la isoterma de Langmuir difiere en un 41,5% del último valor registrado para la isoterma de equilibrio experimental. (1,75 $mg \cdot g^{-1}$). La diferencia entre el valor de b y el último valor registrado para la adsorción, así como la bondad del ajuste de las curvas, puede observarse en la Figura 23. Los valores de R_L<1 sugieren que la adsorción es favorable, siendo el coeficiente R^2 calculado para la isoterma de Langmuir de 0,906.

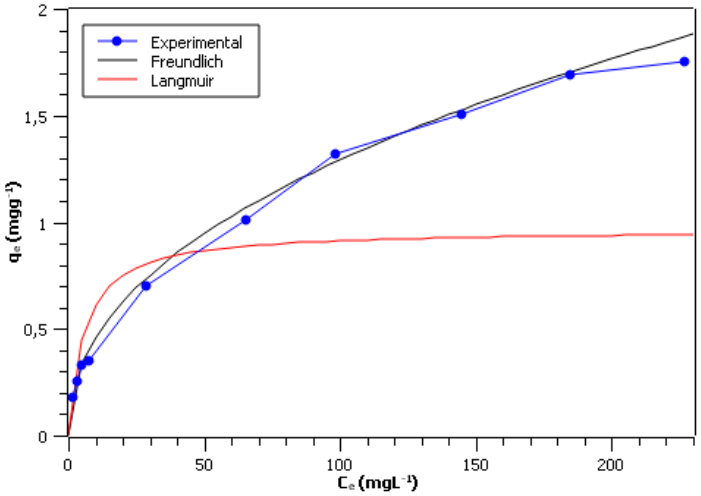


Figura 23. Comparación de modelos teóricos e isoterma experimental.

Vadivelan y Kumar (2005) reportaron valores de k_F y n iguales a 8,63 y 2,76, respectivamente, así como un valor de b igual a 40,59 $mg \cdot g^{-1}$ para la adsorción de azul de metileno en cáscaras de arroz. Los autores indicaron coeficientes de correlación de 0,985 y 0,9850 para las isotermas de Freundlich, y Langmuir, respectivamente.

Para la adsorción de colorantes directos Direct Red 31 (DR31) y Direct Orange 26 (DO26) utilizando cáscaras de arroz, Safa y Bhatti (2011) reportaron valores de n>1, k_F iguales a 12,34 y 4,58, y coeficientes de correlación iguales a 0,950 y 0,980, respectivamente. La capacidad teórica máxima de adsorción reportada fue de 129,87 y 66,67 $mg \cdot g^{-1}$, para coeficientes de correlación correspondientes a la isoterma de Langmuir de 903 y 0,935 para DR31 y DO26, respectivamente.

En lo que respecta a colorantes reactivos, para la adsorción de RB5 y RR2 en carbón activado de algarrobo, Oliveira (2016) reportó constantes k_F de 2,604 y 2,397 para cada uno de los colorantes, así como valores de n iguales a 1,741 y 3,253 para cada caso. Los coeficientes de correlación R^2 reportados fueron 0,923 y 0,804 para el colorante RB5 y RR2, respectivamente. La misma autora informó máximas capacidades de adsorción según la isoterma de Langmuir equivalentes a 14,473 $mg \cdot g^{-1}$ para el colorante RB, y 6,358 $mg \cdot g^{-1}$ para el colorante RR2 (en comparación a 1,06 $mg \cdot g^{-1}$, calculado para el colorante RB222), y coeficientes k_L de 0,195 y 0,536 $L \cdot mg^{-1}$, respectivamente. Los coeficientes de correlación para estas isotermas fueron iguales a 0,959 y 0,877 para cada caso.

Cabe destacar que todos los valores de k_F expuestos en los párrafos anteriores son mayores que la unidad. El valor de $k_F<1$ obtenido en este trabajo sugiere que las cáscaras de arroz no poseen una elevada capacidad para la adsorción del colorante RB222. Es importante resaltar que en la literatura científica no se reportan trabajos de adsorción de este colorante con cáscaras de arroz tratadas químicamente.

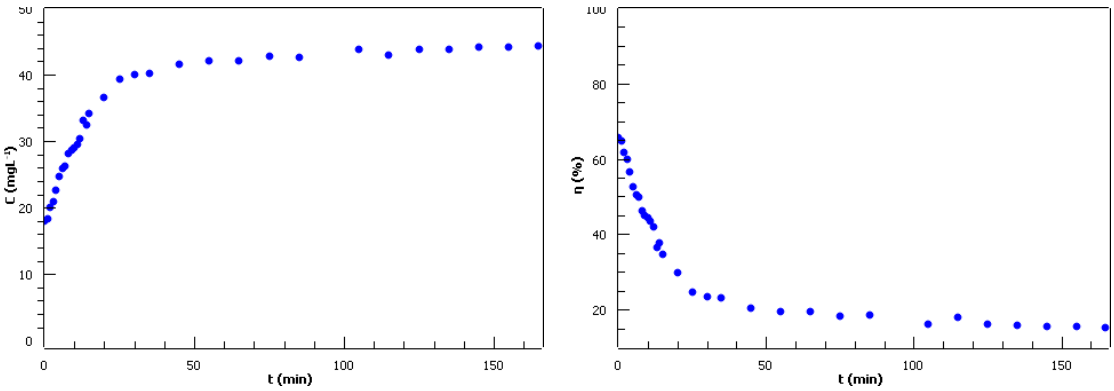
6.7. Adsorción en columna de lecho fijo

Finalmente, se realizó un ensayo de adsorción en columna de lecho fijo para describir el comportamiento del sistema bajo las condiciones de trabajo seleccionadas. El sistema empleado se muestra en la Figura 24.

a) b)

Figura 24. Adsorción en columna de lecho fijo. a) Disposición general de los instrumentos y equipos. b) Columna con lecho de 15 cm de altura.

Con las concentraciones registradas a la salida de la columna para diferentes tiempos, se confeccionó un gráfico de concentración en función al tiempo, así como fue determinada la eficiencia de remoción en función al tiempo (Figura 25).



a) b)

Figura 25. Resultados de la adsorción en columna de lecho fijo. a) Concentración de salida en función al tiempo. b) Eficiencia de remoción en función al tiempo.

Inicialmente el colorante abandona la columna con una concentración de 17,9 $mg \cdot L^{-1}$, aumentando ésta en los primeros 12 minutos hasta 30 $mg \cdot L^{-1}$. Posteriormente, el aumento de concentración se hace de forma constante y mucho más lenta llegando a un estado casi estacionario. La concentración a la salida de la columna en el tiempo cero corresponde a 65,7% de eficiencia de remoción; la cual va disminuyendo hasta al 15% para el tiempo correspondiente al final del experimento. La curva de ruptura del proceso de adsorción del colorante RB222 en columna rellena con cáscara de arroz es presentada en la Figura 26.

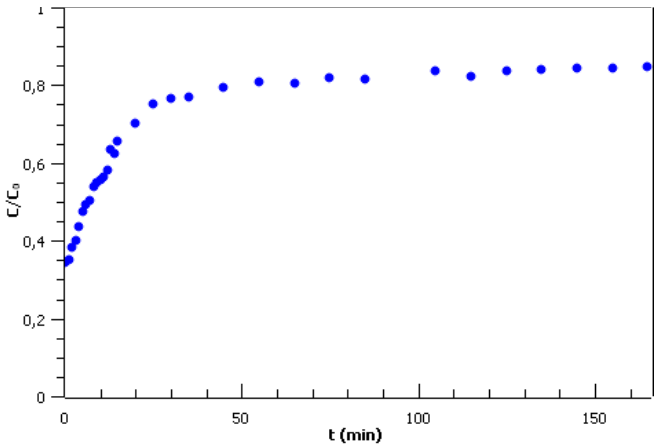


Figura 26. Curva de ruptura para la adsorción de RB222 en cáscaras de arroz hidrolizadas

En dicha curva, se observa que la solución abandona inicialmente la columna con el 34% de la concentración de entrada, llegando al 50% a los 7 minutos de operación. Los datos obtenidos permiten estimar la cantidad de colorante adsorbido, y la eficiencia total de remoción. La Tabla 15 presenta la eficiencia de remoción de colorante en columna de lecho fijo.

Tabla 15. Eficiencia de remoción del colorante RB222 en columna de lecho fijo utilizando cáscaras de arroz hidrolizadas como adsorbente. Fuente: Elaboración propia.

$m_{adsorbato}$ (mg)	$m_{adsorbido}$ (mg)	q_{total} ($mg \cdot g^{-1}$)	η_{total} (%)
104,38	22,57	1,092	21,63

Las cáscaras de arroz tratadas con NaOH también han sido utilizadas para la adsorción del colorante Verde Malaquita en columna de lecho fijo (Shamik Chowdhury & Saha, 2012). Para ese caso, fue reportado una q_{total} de 46,63 $mg \cdot g^{-1}$ utilizando una solución de concentración inicial de 50 $mg \cdot L^{-1}$ y 10 $mL \cdot min^{-1}$ de caudal. Al variar la concentración hasta 500 $mg \cdot L^{-1}$, y alimentando la columna con un caudal de 5 $mL \cdot min^{-1}$ se obtuvo una q_{total} de 102,71 $mg \cdot L^{-1}$. A diferencia del colorante RB222, el colorante Verde Malaquita posee carga positiva, lo cual sugiere una mayor afinidad por los grupos OH de la celulosa.

Para colorantes reactivos, tales como el RB5 y RR2, se han reportado cantidades adsorbidas iguales a 2,16 y 2,03 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente, utilizando una

columna rellena con carbón activado de algarrobo, alimentando la misma a razón de 2,5 $mL \cdot min^{-1}$ con soluciones de 20 $mg \cdot L^{-1}$ de concentración inicial (Oliveira, 2016).

También se obtuvieron resultados para la adsorción del colorante RB5 en columna de lecho fijo rellena con carbón activado, producido a partir de residuos de bambú (Ahmad & Hameed, 2010). Para ese sistema, se logró adsorber 39,02 mg de colorante por cada gramo de carbón activado, alimentando la columna de 8 cm de altura de lecho con una solución de 100 $mg \cdot L^{-1}$ a una taza de 10 $mL \cdot min^{-1}$.

Una vez contrastados los resultados obtenidos con los datos disponibles en la literatura, puede notarse que las cáscaras de arroz en columna de lecho fijo tienen una menor capacidad para adsorber el colorante RB222, en comparación a otros colorantes y otros materiales adsorbentes. Sin embargo, esto no limita por completo su posible utilidad, ya que podría aprovecharse para purificar efluentes contaminados en las últimas etapas del tratamiento, utilizando columnas en serie para aumentar la eficiencia del proceso.

7. CONCLUSIÓN

Fue posible determinar el desempeño de cáscaras de arroz como adsorbente del colorante RB222, al mismo tiempo, se logró caracterizar la cinética, el equilibrio y la eficiencia de remoción en columna de lecho fijo.

El tratamiento de hidrólisis alcalina de las cáscaras de arroz promovió la remoción de la lignina, alteración de la morfología superficial, y favoreció al aumento de las señales del grupo OH en el espectro de infrarrojo. El tratamiento con ácido nítrico (exclusivamente) no produjo en las cáscaras ningún cambió observable por espectroscopía de infrarrojo.

El análisis de varianza (ANOVA) indicó la significancia de la variable pH y concentración inicial de colorante sobre la eficiencia de remoción del colorante por las cáscaras de arroz. A menor pH (2,0) y menor concentración inicial (20 $mg \cdot L^{-1}$) se alcanzó la mayor eficiencia de remoción (77%).

Como resultado de la hidrólisis y remoción de la lignina, la capacidad de adsorción de las cáscaras hidrolizadas aumento en comparación a las tratadas únicamente con ácido nítrico.

El modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor describe al sistema de adsorción colorante-cáscara de arroz para un periodo de 180 minutos, y concentraciones iniciales de 100 y 150 $mg \cdot L^{-1}$. En base a dichas concentraciones, el modelo de Weber-Morris sugiere que la difusión intra-partícula no es el único mecanismo implicado en la adsorción.

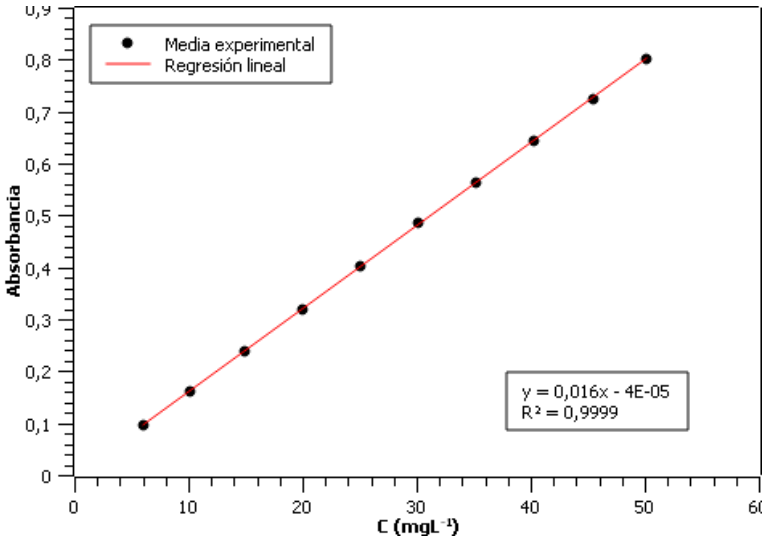
Para el equilibrio, la máxima adsorción registrada fue de 1,75 $mg \cdot g^{-1}$, correspondiente a la solución más concentrada. El modelo de Freundlich se ajustó mejor a los datos experimentales (R2=0,997), con un valor de n igual a 2,151, el cual

es termodinámicamente favorable (n>1). Sin embargo, el coeficiente k_F menor a 1 sugiere una baja capacidad de adsorción para el colorante RB222.

En el ensayo en columna de lecho fijo se registró una adsorción aparente igual a 1,092 $mg \cdot g^{-1}$, y una eficiencia global de 21,63%. Nuevos estudios deberán ser realizados para optimizar el proceso de remoción de colorante en columna de lecho fijo.

En líneas generales, las cáscaras de arroz tratadas químicamente, demostraron ser capaces de adsorber el colorante RB222 de una solución acuosa. En comparación con otros materiales adsorbentes y otros colorantes, su capacidad no es muy elevada. Sin embargo, se sugiere su posible utilidad en las últimas etapas del tratamiento de efluentes contaminados con este colorante, trabajando con bajas concentraciones y utilizando columnas de lecho fijo en serie.

ANEXO 1: Curva de calibración para el colorante RB222



ANEXO 2: Algoritmos utilizados para la regresión no lineal del modelo de Pseudo Primer Orden

1. Concentración inicial 100 mg·L^{-1}

```
//Declaración de variables
X=[0;5;15;20;25;30;60;90;120;150;180] // Dato
Y=[0;0.346;0.515;0.550;0.592;0.625;0.783;0.905;0.967;1.027;1.072] //Dato
Z=[] //Matriz vacía a llenar
Z1=[] // Matriz vacía a llenar
Z2=[] // Matriz vacía a llenar
M=[] // Matriz vacía a llenar
tamano=size(X)
n=tamano(1) // Número de datos
a=[1.1;0.1] //a0_inicial,a1_inicial
a0=1 // Valor inicial para iterar
a1=1 // Valor inicial para iterar

//Funciones
    function [da0, da1]=deriv(x, a0, a1)
      da0=1-exp(-a1*x)
      da1=a0*x*exp(-a1*x)
    endfunction

    function [m]=modelo(x, a0, a1)
      m=a0*(1-exp(-a1*x))
    endfunction
//Iteración
    for j=1:50
      //Matrices Z e Y
      for i=1:n
        [da0,da1]=deriv(X(i),a(1),a(2))
        Z1(i)=da0
        Z2(i)=da1
        Z=[Z1,Z2]
       [m]=modelo(X(i),a(1),a(2))
        M(i)=m
      end

//Martriz D
      D=Y-M

//Resolución
      A=((Z'*Z)^-1)*(Z'*D)

//Criterio de parada
      e0=abs(((a(1)+A(1))-a(1))/(a(1)+A(1)))*100
      e1=abs(((a(2)+A(2))-a(2))/(a(2)+A(2)))*100
      if e0<0.001 then
        if e1<0.001 then
        break
      end
```

```
        end
        a=a+A
      end
//Sr
for k=1:n
  S(k)=(Y(k)-M(k))^2
end
  Sr=sum(S)
//St
y_media=sum(Y)/n
for k=1:n
  T(k)=(Y(k)-y_media)^2
end
  St=sum(T)
//R2
r2=(St-Sr)/St
```

2. Concentración inicial 150 mg·L^{-1}

```
//Declaración de variables
X=[0;5;15;20;25;30;60;90;120;150;180] // Dato
Y=[0;0.531;0.766;0.867;0.885;0.962;1.169;1.3;1.383;1.445;1.517] //Dato
Z=[] //Matriz vacía a llenar
Z1=[] // Matriz vacía a llenar
Z2=[] // Matriz vacía a llenar
M=[] // Matriz vacía a llenar
tamano=size(X)
n=tamano(1) // Número de datos
a=[1.5;0.01] //a0_inicial,a1_inicial
a0=1 // Valor inicial para iterar
a1=1 // Valor inicial para iterar

//Funciones
    function [da0, da1]=deriv(x, a0, a1)
      da0=1-exp(-a1*x)
      da1=a0*x*exp(-a1*x)
    endfunction

    function [m]=modelo(x, a0, a1)
      m=a0*(1-exp(-a1*x))
    endfunction
//Iteración
    for j=1:50
      //Matrices Z e Y
      for i=1:n
        [da0,da1]=deriv(X(i),a(1),a(2))
        Z1(i)=da0
        Z2(i)=da1
        Z=[Z1,Z2]
        [m]=modelo(X(i),a(1),a(2))
        M(i)=m
      end

//Martriz D
      D=Y-M

//Resolución
      A=((Z'*Z)^-1)*(Z'*D)

//Criterio de parada
      e0=abs(((a(1)+A(1))-a(1))/(a(1)+A(1)))*100
```

```
        e1=abs(((a(2)+A(2))-a(2))/(a(2)+A(2)))*100
        if e0<0.001 then
          break
        end
        a=a+A
      end
//Sr
for k=1:n
  S(k)=(Y(k)-M(k))^2
end
  Sr=sum(S)
//St
y_media=sum(Y)/n
for k=1:n
  T(k)=(Y(k)-y_media)^2
end
  St=sum(T)
//R2
r2=(St-Sr)/St
```

ANEXO 3: Algoritmo utilizado en los cálculos correspondientes a la columna de lecho fijo

```
F_Ct=[0.657453535;0.647873156;0.615539375;0.599971259;0.565242384;0.525723319;0.505365012;0.
49698218;0.461055758;0.450277831;0.444290094;0.435907262;0.419141598;0.364054417;0.3772274
38;0.344893658;0.298189308;0.246694769;0.234719295;0.229929105;0.204780609;0.192805135;0.19
520023;0.180829661;0.184422303;0.161668902;0.178434566;0.161668902;0.159273807;0.155681165;
0.155681165;0.150890975;]
t=[0;1;2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;20;25;30;35;45;55;65;75;85;105;115;125;135;145;155;165;]
Tamaño=size(F_Ct)
n=Tamaño(1)
for i=1:n-1
   A(i)=(F_Ct(i)+F_Ct(i+1))*(t(i+1)-t(i))/2 //Vector con el área de cada trapecio
end
a=sum(A) //Área bajo la curva (suma del área de los trapecios)
V= 2 // Volumen de solución que pasó por el lecho (L)
Q=V/t(n) // Caudal aproximado (L/min)
C0=52.19 // mg/L
m=C0*Q*a //masa de colorante adsorbido (mg)
M=20.67 // masa de cáscaras de arroz (g)
q=m/M // cantidad adsorbida por gramo de cáscaras (mg/g)
mC=Q*C0*t(n) //cantidad de colorante que ingresa a la columna
eta=m*100/mC    //eficiencia de remoción
```

REFERENCIAS BILBIOGRÁFICAS

Adegoke, K. A., & Solomon, O. (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, *12*, 8–24. https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002

Ahmad, A., & Hameed, B. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, *175*, 298–303.

Ahmaruzzaman, M., & Gupta, V. K. (2011). Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *50*(24), 13589–13613. https://doi.org/10.1021/ie201477c

Ahmaruzzaman, Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *143*(1–2), 48–67. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002

AICP. (2019). No Title. Retrieved November 8, 2019, from Datos estadísticos proveídos por la Asociación Industrial de Confeccionistas del Paraguay website: http://www.aicp.org.py/datos-estadisticos.php

Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *7*(2), 163–173. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003

Arfi, R., Karoui, S., Mougin, K., & Ghorbal, A. (2017). Adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by utilizing almond shell as bioadsorbent. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, *2*(1), 1–13. https://doi.org/10.1007/s41207-017-0032-y

Azeez, L., Adejumo, A. L., Asaolu, S. S., Adeoye, M. D., & Adetoro, R. O. (2020). Functionalization of Rice Husks with Ortho-Phosphoric Acid Enhanced Adsorptive Capacity for Anionic Dye Removal. *Chemistry Africa*, *3*(2), 457–467. https://doi.org/10.1007/s42250-020-00142-7

Bajpai, P. (2018). Wood and Fiber Fundamentals. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Raw Material and Pulp Making* (Third Edit, pp. 19–74). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00002-1

Brüschwiler, B., & Merlot, C. (2017). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory*

Toxicology and Pharmacology, *88*, 214–226. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012

Calvo-Flores, F. G., & Dobado, J. A. (2010). Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem*, *3*(11), 1227–1235. https://doi.org/10.1002/cssc.201000157

Castellan, G. W. (1987). Fenómenos Superficiales. In M. E. Costas Basín, C. A. Bedeolla, & M. Rodríguez Flores (Eds.), *Fisicoquímca* (2th ed., pp. 432–470). Naucalpan de Juárez: Pearson Education.

Castellar, G., Cardozo, B., Suarez, J., & Vega, J. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospectiva*, *11*(1), 66–75.

Chakraborty, J. (2014). Dye–Fibre interaction. In *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (Second edi, pp. 22–28). New Delhi: Woodhead Pub Ltd.

Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P. Das, & Violet, C. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto. *Carbohydrate Polymers*, *86*(4), 1533–1541. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058

Chalmers, J. H. (2014). Chromophore. In R. Amils, M. Gargaud, J. Cernicharo Quintanilla, H. J. Cleaves, W. M. Irvine, D. Pinti, & M. Viso (Eds.), *Encyclopedia of Astrobiology* (p. 1). https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4_292-4

Chattopadhyay, D. P. (2011). Chemistry of dyeing. In M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes* (1ra ed., Vol. 1). https://doi.org/10.1533/9780857093974.1.150

Chen, Z., Xu, Y., & Shivkumar, S. (2018). Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *98*(3), 1061–1070. https://doi.org/10.1002/jsfa.8556

Chowdhury, Shamik, Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, *265*(1–3), 159–168. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.047

Chowdhury, Shamik, & Saha, P. Das. (2012). Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution by NaOH-Modified Rice Husk: Fixed-Bed. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *00*(00), 1–7. https://doi.org/10.1002/ep

Chowdhury, Subir. (2017). Rice Husk is a Natural Low-cost Adsorbent for Reactive Dyes. *International Research Journal of Advanced Engineering and Science*, *2*(1), 70–74.

Clark, M. (2011). General aspects of dyeing. In *Handbook of textile and industrial dyeing. Volume 1: Principles, processes and type of dyes* (First, pp. 1–28). Pastdow: Woodhead Pub Ltd.

Cresta, J. B., Velaztiquí, J., Garay, P. V, & Garcia, A. (2014). *Sector Agroindustrial de Paraguay*. Retrieved from http://www.iadb.org

Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). *Adsorbents for Pollutant Removal. Fundamentals*

and Design (First). Cham: Springer International Publishing.

Cursino, R., Mancilha, I. M., & Rivaldi, J. D. (2013). Avaliação de leveduras como biocatalisadores da descoloração aeróbia de corantes orgânicos sintéticos. *XXI Congreso Brasileiro de Engenharia Química*, 1–7.

Daffalla, S. B., Mukhtar, H., & Shaharun, M. S. (2020). Preparation and characterization of rice husk adsorbents for phenol removal from aqueous systems. *PLoS ONE*, *15*(12 December). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243540

Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S., & Gad, H. M. H. (2003). Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters*, *57*(11), 1723–1731. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01058-3

Decreto 453/13 Por el cual se reglamenta la Ley N° 294/1993 "De evaluación de impacto ambiental" y su modificatoria, la Ley N° 345/1994, y se Deroga el decreto N° 14.281/1996. (2013). Gaceta Oficial de la República del Paraguay.

Decreto 4746/16 Por el cual se establecen mecanismos de apoyo para el fortalecimiento y competitividad de la industria textil nacional. (2016). Gaceta Oficial de la República del Paraguay.

Decreto N° 954/13 Por el cual se modifican y amplían los artículos 2°, 3°, 5°, 6° inciso e), 9°, 1 o, 14 y el anexo del Decreto N° 453 del 8 de octubre de 2013, por el cual se reglamenta la Ley N° 294/1993 "de evaluación de impacto ambiental" y su modific. (2013). Gaceta Oficial de la República del Paraguay.

DGEEC. (2015). *Caracterización de la industria textil y de la confección*. Retrieved from www.dgeec.gov.py/Publicaciones/Biblioteca/CEN2011/Caracterizacion de la industria textil y confeccion.pdf

Eren, Z., & Acar, F. N. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, *194*(1–3), 1–10. https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022

FAO. (2020). FAOSTAT. Retrieved May 14, 2020, from http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC

Feng, Y., Liu, Y., Xue, L., Sun, H., Guo, Z., Zhang, Y., & Yang, L. (2017). Carboxylic acid functionalized sesame straw: A sustainable cost-effective bioadsorbent with superior dye adsorption capacity. *Bioresource Technology*, *238*(50), 675–683. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.066

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, *156*(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Galiwango, E., Rahman, N. S. A., Al-Marzouqi, A. H., Abu-Omar, M. M., & Khaleel, A. A. (2018). Klason Method: An Effective Method for Isolation of Lignin Fractions from Date Palm Biomass Waste. *Chemical and Process Engineering Research*, *57*(0), 46–58. Retrieved from https://www.iiste.org/Journals/index.php/CPER/article/view/41830

Güneş, E., & Kaygusuz, T. (2015). Adsorption of Reactive Blue 222 onto an industrial solid waste included Al(III) hydroxide: pH, ionic strength, isotherms, and kinetics studies. *Desalination and Water Treatment*, *53*(9), 2510–2517. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.867414

Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, *90*(8), 2313–2342. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017

Gürses, A., Açikyildiz, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Classification of Dye and Pigments. In *Dyes and Pigments. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability* (pp. 31–45). https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals : Chemistry , Self-Assembly , and Applications. *Chemical Reviews*, *110*(6), 3479–3500. https://doi.org/10.1021/cr900339w

Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., & Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, *99*, 2938–2946. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.027

Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *262*(March), 310–318. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099

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

Ho, Y. S., & McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, *38*(7), 1047–1061. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00239-X

Innventia. (2016). Kraft lignins – Lignin and carbohydrate content – Acid hydrolysis method. *Biorefinery Test Methods L 2:2016*. Retrieved from http://www.innventia.com/Documents/Biorefining/Biorefinery Test Methods L2_2016 - Kraft lignins -- Lignin and carbohydrate content -- Acid hydrolysis method.pdf

Islam, M. M., & Mahmud, S. (2016). Study on Different Types of Knitting Faults , Causes and Remedies of Knit Fabrics. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS*, *15*(2), 6–15. https://doi.org/10.5923/j.textile.20160506.01

Judd, S., & Jefferson, B. B. T. (2003). The textile industry. In *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use* (pp. 132–158). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-185617389-6/50006-0

King, D. (2007). Dyeing of cotton and cotton products. In S. Gordon & Y.-L. Hsieh (Eds.), *Cotton: Science and technology* (First, pp. 353–377). Cambridge: Woodhead Pub Ltd.

Koh, J. (2011). *Dyeing with Disperse Dyes*. https://doi.org/10.5772/20458

Koupaie, E. H., Dahadha, S., Lakeh, A. A. B., Azizi, A., & Elbeshbishy, E. (2018). Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. *Journal of Environmental Management*, (September), 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.106

Kumar, K., & Sivanesan, S. (2007). Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, *72*(1), 130–133. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.020

Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, *90*(2), 710–720.

Lambert, J. B., Gronert, S., Shurvell, H. F., Cooks, R. G., & Lightner, D. (2013). *Organic Structural Spectroscopy*. Retrieved from https://books.google.com.py/books?id=HmBNnwEACAAJ

Langmuir, I. (1916). The Constitution adn fundamental properties of solids and liquids. *American Chemical Society*, *38*(11), 2221–2295.

Lee, W. J., Bernasek, S. L., & Han, C. S. (2018). Interpretation on Nanoporous Network Structure in Rice Husk Silica Layer: A Graph Model [Research-article]. *ACS Omega*, *3*(9), 11544–11549. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01453

Levine, I. N. (2004). Química de superficies. In *Fisicoquímcai* (5ta ed., pp. 467–496). Madrid: Mc Graw Hill.

Ley N° 294 Evaluación de Impacto ambiental. (1993). Paraguay: Biblioteca y Archivo Central del Congreso de la Nación.

Ley N° 3956 / Gestión integral de los residuos sólidos en la republica del Paraguay. (2009). Biblioteca y Archivo Central del Congreso de la Nación.

Ley N° 60/90 Que aprueba, con modificaciones, el decreto-ley Nº 27, de fecha 31 de marzo de 1990, "Por el cual se modifica y amplia el decreto-ley Nº 19, de fecha 28 de abril de 1989" que establece el regimen de incentivos fiscales para la inversión de ca. (1991). Biblioteca y Archivo Central del Congreso de la Nación.

Ley N° 716 Que sanciona delitos contra el medio ambiente. (1996). Biblioteca y Archivo Central del Congreso de la Nación.

Ley Nº 1064/97 De la industria maquiladora de exportación. (1996). Biblioteca y Archivo Central del Congreso de la Nación.

Ndazi, B. S., Karlsson, S., Tesha, J. V., & Nyahumwa, C. W. (2007). Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38*, 925–935. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.07.004

Neenaz, S. (2015). *Comparison of different cationizing agents on cotton*. North Carolina State University.

Oliveira Cavalcante, C. de Q. (2016). *ESTUDO COMPETITIVO DA ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS EM COLUNA DE LEITO FIXO*. Universidade de

Brasíia.

Ong, S. T., Lee, W. N., Keng, P. S., Lee, S. L., Hung, Y. T., & Ha, S. T. (2010). Equilibrium studies and kinetics mechanism for the removal of basic and reactive dyes in both single and binary systems using EDTA modified rice husk. *International Journal of Physical Sciences*, *5*(5), 582–595.

Park, B.-D., Gon Wi, S., Ho Lee, K., Singh, A. P., Yoon, T. H., & Soo Kim, Y. (2003). Characterization of anatomical features and silica distribution in rice huskusing microscopic and micro-analytical techniques. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, (25), 319–327. https://doi.org/10.15623/ijret.2015.0425048

Park, B. D., Gon Wi, S., Ho Lee, K., Singh, A. P., Yoon, T. H., & Soo Kim, Y. (2003). Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy*, *25*(3), 319–327. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00014-X

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, *9*(3), 45. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7

Ponnusami, V., Krithika, V., Madhuram, R., & Srivastava, S. N. (2007). Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk : Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materilas*, *142*, 397–403. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.040

Rahman, S. M. A., & Mujumdar, A. S. (2010). Preparation of bioadsorbents for effectie adsorption of a reactive dye in aqueous solution. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *5*(May), 258–261. https://doi.org/10.1002/apj

Rangabhashiyam, S., Anu, N., & Selvaraju, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*(4), 629–641. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014

Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., & Arora, L. S. (2018). Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*, 528–537. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.049

Resolución 222/02 Por el cual se establece el padrón de calidad de las aguas en el territorio nacional. (2002). Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

Resolución Nº 770/14 - Por la cual se establecen las normas y procedimientos para los sistemas de gestión y tratamiento de efluentes líquidos industriales. (2014). Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

Robinson, T., Chandran, B., Naidu, G. S., & Nigam, P. (2002). 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*, *85*, 43–49.

Sadaf, S., & Bhatti, H. N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal

of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *45*(2), 541–553. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004

Safa, Y., & Bhatti, H. N. (2011). Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*, *272*(1–3), 313–322. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.040

Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, *280*(1–3), 1–13. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019

Shamey, R., & Zhao, X. (2014). *Modelling, simulation and control of the dyeing process*. https://doi.org/10.1016/C2013-0-16170-3

Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, *183*(1–4), 151–195. https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0

Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, *300*, 254–263. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079

Singh, B. (2018). Rice husk ash. In R. Siddique & P. B. T.-W. and S. C. M. in C. Cachim (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering* (pp. 417–460). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00013-4

Skopp, J. (2009). Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics. *Journal of Chemical Education*, *86*(11), 1341. https://doi.org/10.1021/ed086p1341

Stehfest, K., Toepel, J., & Wilhelm, C. (2005). The application of micro-FTIR spectroscopy to analyze nutrient stress-related changes in biomass composition of phytoplankton algae. *Plant Physiology and Biochemistry*, *43*(7), 717–726. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2005.07.001

Sun, L., Chen, D., Wan, S., & Yu, Z. (2015). Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresource Technology*, *198*, 300–308. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.026

Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *74*, 25–48. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024

Tobler, M. (2011). The supply chain of textiles. In *Handbook of sustainable textile production* (First, pp. 45–149). https://doi.org/10.1533/9780857092861.45

UNEP. (2014). *Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal ; Protocol on Liability and Compensation for Damage resulting from Transboundary Movements of Hazardous Wastes and*

Their Disposal :texts and annexes. Retrieved from http://digitallibrary.un.org/record/788324/files/BaselConventionText-e.pdf

Vacchi, F., Aparecida, J., De Souza, J., Ferreira, B., Valnice, M., Zanoni, B., & Aragão, G. De. (2017). Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. *Science of the Total Environment*, *601–602*, 230–236. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.103

Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium , kinetics , mechanism , and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, *286*, 90–100. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007

Ventura-Camargo, B. D. C., & Marin-Morales, M. A. (2015). Azo Dyes : Characterization and Toxicity – A Review. *Textiles and Light Indsutrial Science and Technology (TLIST)*, *2*(2), 85–103.

Vermeulen, T. (1953). Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion. *Industrial & Engineering Chemistry*, *45*(8), 1664–1670. https://doi.org/10.1021/ie50524a025

Vineta, S., Silvana, Z., Sanja, R., & Glomeova, S. (2014). *Methods for waste waters treatment in textile industry* (p. 5). p. 5. Gabrovo.

Vithanage, M., Mayakaduwa, S. S., Herath, I., Ok, Y. S., & Mohan, D. (2016). Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. *Chemosphere*, *150*, 781–789. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.002

Wade, L. G. J. (2004). *Química Orgánica* (5ta ed.). Madrid: Pearson Education.

Wang, J. (2004). *Phenylene homologs of benzidine: Mutagenicity and use in the synthesis of organic dyes and pigments* (North Carolina State University). https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a

Wunna, K., Nakasaki, K., Auresenia, J. L., Abella, L. C., & Gaspillo, P. A. D. (2017). Effect of alkali pretreatment on removal of lignin from sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Transactions*, *56*, 1831–1836. https://doi.org/10.3303/CET1756306

Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Aplied Physics & Engineering)*, *14*(3), 155–176. https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *209*, 172–184. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002

Yan, K., Huang, J., Chen, X.-G., Liu, S.-T., Zhang, A., Ye, Y., … Ji, X. (2015). Fixed-bed adsorption of methylene blue by rice husk ash and rice husk/CoFe 2 O 4 nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, *57*, 1–11. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1052988

Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W., & Tsang, S. Y. (2005). Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy. *Research Journal of Textile and Apparel*, *9*(2), 26–38. https://doi.org/10.1108/RJTA-09-02-2005-B004

Zaharia, C., & Suteu, D. (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In S. D. E.-T. P. E.-A. Mostrag-Szlichtyng (Ed.), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention* (pp. 55–82). https://doi.org/10.5772/32373

Zembrano Mendoza, L. A. (2018). *Remoción de colorantes sintéticos de las aguas residuales de la industria alimentaria usando como material adsorbente biomasa de arroz*. Instituro Politécnico de Leiria.

Zhang, W., Liu, W., Zhang, J., Zhao, H., Zhang, Y., Quan, X., & Jin, Y. (2019). Characterisation of acute toxicity , genotoxicity and oxidative stress posed by textile e ffl uent on zebrafish. *Journal of Environmental Sciences*, *24*(11), 2019–2027. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61030-9

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.