



Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz*

Anderson Moreno** / Danilo Figueroa*** / Angelina Hormaza****

Adsorption of methylene blue on rice hulls by

Adsorção de azul metileno sobre casca de arroz

RESUMEN

Introducción. La contaminación generada por las descargas de efluentes industriales, en especial de la industria textil, alimentaria y de pinturas, afecta a los ecosistemas, no solo por su degradación estética, sino ante todo, por la disminución de los procesos fotosintéticos. Los colorantes, debido a su estructura aromática, se caracterizan por su difícil y lenta degradación, lo que genera su acumulación y los convierte en fuentes de contaminación, incluso, se ha señalado una naturaleza cancerígena para algunas de estas moléculas. La adsorción sobre residuos agroindustriales se perfila como una alternativa innovadora, ambientalmente favorable y de gran eficiencia para el tratamiento de estos efluentes coloreados. **Objetivo.** Encontrar las condiciones que permitan una remoción eficiente del colorante azul de metileno sobre cascarilla de arroz mediante el diseño estadístico de experimentos, y analizar composicional y estructuralmente el material adsorbente. **Materiales y métodos.** Las mejores condiciones del proceso de adsorción se determinaron bajo sistema discontinuo, evaluando un intervalo de las variables: valor de pH, dosificación de adsorbente, concentración de colorante y tiempo

*Artículo derivado del proyecto de investigación: "Utilización de residuos agroindustriales para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes". Financiado por COLCIENCIAS a través del Proyecto 1118-489-25228. Vigencia: Enero de 2010 - Enero de 2012.

**Estudiante Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín. Investigador, Grupo de Investigación SIRYTCOR.

Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín. Investigador, Grupo de Investigación SIRYTCOR. * Ph.D. en Química, Magíster en Química. Profesor Asociado Escuela de Química – Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín. Directora Grupo de Investigación SIRYTCOR.

Correspondencia: Angelina Hormaza, e-mail: ahormaza@unal.edu.co

Artículo recibido: 01/02/2012; Artículo aprobado: 15/05/2012

de contacto. La temperatura, la agitación y el tamaño de partícula se mantuvieron constantes. El contenido del colorante se cuantificó por medio de espectrofotometría Ultravioleta-Visible. **Resultados.** Se obtuvo una remoción máxima del 99%, a pH= 9.0, dosificación de 3.5 mgL⁻¹, concentración de 10 mgL⁻¹ y tiempo de contacto de 163 min, con buen ajuste a los modelos estadísticos ($R^2 = 0.92$) y con ausencia de sesgo en su medición. **Conclusiones.** El diseño estadístico permitió establecer las condiciones para alcanzar una alta eficiencia en la remoción del colorante azul de metileno sobre la cascarilla de arroz. Asimismo, señaló a este residuo agrícola como un material prominente para posterior escalado del proceso.

Palabras clave: adsorción, azul de metileno, cascarilla de arroz, efluentes coloreados, diseño factorial, análisis de superficie.

ABSTRACT

Introduction. The contamination produced by the download of industrial effluents, especially from textile, food and paint industries, not only affects ecosystems due to its aesthetic degradation, but, above all, to the reduction of photosynthetic processes. Dyes, due to their aromatic structure, are characterized by their difficult and slow degradation, thus generating accumulations and becoming a contamination source that can even be carcinogenic for some molecules. Adsorption on agricultural wastes appears as an innovative alternative, environmentally favorable and very efficient to treat those dyed effluents. **Objective.** To find the conditions which allow an efficient removal of the methylene blue dye on rice hulls by the use of the statistical design of experiments and compositionally and structurally analyze the adsorbent material. **Materials and methods.** The best conditions of the adsorption process were determined under a discontinuous system, evaluating an interval of the variables pH value, dosage of the adsorbent, dye concentration and contact time. The temperature, the agitation and the size of the particles were constant. The dye content was quantified by the use of Ultraviolet-Visible spectrophotometry. **Results.** A maximum removal of 99% was obtained at pH 9.0, 3.5 mgL⁻¹ dosage, 10 mgL⁻¹ of concentration and 163 minutes of contact time, with a good adjustment to the statistical models ($R^2 = 0.92$) and with no bias in the measuring. **Conclusions.** The statistical design was useful to establish the conditions necessary to achieve a high efficiency to remove the methylene blue dye on rice hulls. It also proved that this agricultural waste is a remarkable material to scale the process in a later phase.

Key words: adsorption, methylene blue, rice hulls, dyed effluents, factorial design surface analysis.

RESUMO

Introdução. A contaminação gerada pelas descargas de efluentes industriais, em especial da indústria têxtil, alimentaria e de pinturas, afeta aos ecossistemas, não só por sua degradação estética, senão, antes de mais nada, pela diminuição dos processos fotossintéticos. Os corantes, devido a sua estrutura aromática, caracterizam-se por sua difícil e lenta degradação, o que gera sua acumulação e os converte em fontes de contaminação, inclusive, assinalou-se uma natureza cancerígena para algumas destas moléculas. A adsorção sobre resíduos agroindustriais se perfila como uma alternativa inovadora, ambientalmente favorável e de grande eficiência para o tratamento destes efluentes coloridos. **Objetivo.** Encontrar as condições que permitam uma remoção eficiente do corante azul de metileno sobre cáscara de arroz mediante o desenho estatístico de experimentos, e analisar composicional e estruturalmente o material adsorvente. **Materiais e métodos.** MELHORE-LAS condições do processo de adsorção se determinaram sob sistema descontinuo, avaliando um intervalo das variáveis valor de PH, dosificação de adsorvente, concentração de corante e tempo de contato. A temperatura, a agitação e o tamanho de partícula se mantiveram constantes. O conteúdo do corante se quantificou por meio de espectrofotometria Ultravioleta-Visível. **Resultados.** Obteve-se uma remoção máxima do 99%, a PH= 9.0, dosificação de 3.5 mgL⁻¹, concentração de 10 mgL⁻¹ e tempo de contato de 163 min, com bom ajuste aos modelos estatísticos ($R^2 = 0.92$) e com ausência de enviesamento em sua medição. **Conclusões.** O desenho estatístico permitiu estabelecer as condições para atingir uma alta eficiência na remoção do corante azul de metileno sobre a cáscara de arroz. Assim mesmo, assinalou a este residuo agrícola como um material proeminente para posterior escalado do processo.

Palavras importantes: adsorção, azul de metileno, cáscara de arroz, efluentes coloridos, desenho fatorial, análise de superfície.

INTRODUCCIÓN

La industrialización y el aumento poblacional han conducido a una gran demanda de servicios que incluyen la utilización de un amplio número de productos químicos, cuyos residuos, transformaciones y/o subproductos se encuentran en concentraciones tóxicas en los cuerpos de agua como resultado de los vertimientos industriales. Los colorantes en particular, aún en mínimas concentraciones, representan una contaminación visible y poco deseada^{1,2}. La industria textil es la mayor responsable de la generación de efluentes coloreados, donde 700.000 toneladas y alrededor de 10.000 colorantes diferentes y pigmentos son producidos anualmente en todo el mundo, y cerca del 10% de estos puede encontrarse en aguas residuales³⁻⁷. La presencia de colorantes en los efluentes no solo impacta estéticamente el entorno, sino que causa una alteración de los procesos fotosintéticos debido a la reducción en la penetración de la radiación solar, con la subsecuente imposibilidad de renovación de la calidad de aguas y, por ende, afectación a organismos de diferentes niveles tróficos⁸. Adicionalmente, se han establecido para algunos de ellos características tóxicas, mutagénicas y cancerígenas^{9,10}.

Para el tratamiento de efluentes coloreados se han utilizado diversos métodos físico-químicos, tales como floculación, oxidación química, fotoquímica, ozonización, filtración, intercambio iónico, irradiación y adsorción por carbón activado, entre otros^{5,6,11-13}. Pese a las considerables eficiencias obtenidas, la mayoría de estos métodos se ven limitados debido a su elevado costo, eliminación incompleta del contaminante y generación de lodos y/o de especies carcinogénicas y tóxicas^{1,5,7,10,12,14,15}. Los métodos biológicos también han sido evaluados para la decoloración de este tipo de efluentes, y ofrecen una eficiencia satisfactoria; no obstante, el escalado de este proceso representa aún grandes retos investigativos¹⁶.

La remoción de colorantes con materiales adsorbentes alternativos representa una nueva opción en el tratamiento de efluentes coloreados, dado que disminuye significativamente los costos, retiene de forma completa y eficiente el colorante y, además, impacta favorablemente el ambiente al reducir la acumulación de desechos. En este sentido, un amplio espectro de residuos agroindustriales ha sido explorado, y ha mostrado una alta capacidad de remoción tanto para una serie de colorantes de interés industrial como para metales disueltos^{1,3,10}.

Por otro lado, el Azul de Metileno (AM) es un colorante comúnmente utilizado en la industria para la tinción de algodón, seda y madera^{5,12}, no es considerado tóxico, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano y algunos animales¹². Así, por ejemplo, tras su inhalación, puede causar dificultad y agitación en la respiración, mientras su ingestión causa náuseas, vómitos, confusión mental, entre otras⁵. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3Cl \cdot 3H_2O$ y su clasificación según el Color Index es CI 52030 (figura 1). Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil.

En este marco de referencia, el propósito del presente trabajo fue establecer las mejores condiciones para la remoción del colorante AM sobre el residuo agrícola cascarilla de arroz, mediante la aplicación de un diseño estadístico de experimentos que, además de reducir el número de ensayos permitieron establecer la correlación entre las variables, así como señaló aquellas de mayor primacía en el intervalo evaluado, para determinar los valores que permitieron alcanzar una máxima remoción. Así, se llevó a cabo inicialmente un diseño factorial 2^4 , con las variables valor del pH, dosis de adsorbente, concentración del colorante y tiempo de contacto, y por último, un diseño de superficie 2^3 con punto central^{15,17}. Adicionalmente, se presenta la caracterización composicional y estructural del material adsorbente.

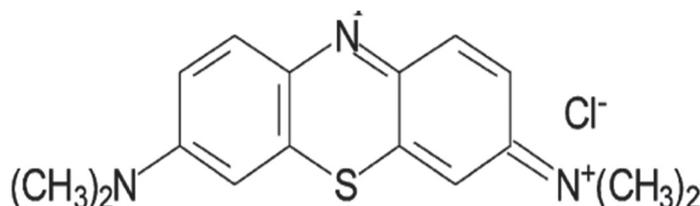


Figura 1. Estructura del colorante Azul de Metileno⁸

Fuente: Elaboración propia

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del material adsorbente

La cascarilla de arroz (CA) fue adquirida en la agroindustria arroceras de la región de Córdoba³⁻¹⁰. Como parte del pre-tratamiento, el residuo agrícola fue lavado repetidas veces con agua desionizada, secado en un horno a 80°C por 24h, luego molido y tamizado hasta obtener partículas con tamaño entre 0.25-0.75 mm.

Caracterización del adsorbente. Análisis bromatológico y morfológico

El material adsorbente fue analizado por el laboratorio de Bromatología de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, permitiendo determinar el porcentaje de sus componentes característicos¹⁸. También se llevó a cabo un análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM 5910 LV en el Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Análisis y preparación del colorante

El AM es un colorante de carácter catiónico con fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$, PM (319.85 $g \cdot mol^{-1}$) y CI 52030. Su nombre comercial es Azul básico 9 trihidrato o Solvente Azul 8⁸. En la figura 1, se presenta la estructura de este colorante. Inicialmente se preparó una solución a una concentración de 500 $mg \cdot L^{-1}$ con agua desionizada a pH del colorante (5.0 a 7.0). A partir de la solución estándar se realizaron diferentes diluciones en las mismas condiciones entre 1.0 y 15 $mg \cdot L^{-1}$; para la determinación del colorante se construyeron curvas de calibración (longitud de onda correspondiente a la absorción máxima del AM $\lambda_{m\acute{a}x.} = 665nm$), mediante espectrofotometría de Ultravioleta-Visible, (UV-Vis), en un espectrofotómetro Uv-Vis Perkin-Elmer-Lambda 35.

Estudio de adsorción

La remoción del AM se llevó a cabo bajo sistema discontinuo, modificando inicialmente el valor de pH en un intervalo de 2.0-12; se encontró que el proceso de adsorción es eficiente a un pH entre 5.0-9.0. Los experimentos fueron llevados a cabo en frascos de 50 mL, con parámetros fijos de agitación constante (125 rpm, en un agitador Heidolph), temperatura ambiente (25°C) y tamaño de partícula entre 0.25-0.75 mm. Las variables estudiadas en los diseños de experimentos fueron pH, dosificación de adsorbente, concentración de AM y tiempo de contacto. El porcentaje de remoción se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Rem(\%) = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} 100 \quad (1)$$

Donde C_i y C_f representan la concentración inicial y concentración final del colorante, respectivamente (ecuación 1).

DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Diseño factorial completo de cribado

Para este diseño se tuvieron en cuenta los resultados de los ensayos preliminares, delineando, en primera instancia, un diseño factorial de cribado, con el fin de determinar las variables o efectos más determinantes del proceso de adsorción del AM sobre cascarilla de arroz.

Los parámetros estudiados en este ensayo estadístico fueron: valor del pH, dosificación de adsorbente (D), concentración de colorante (C) y tiempo de contacto (t). El diseño factorial completo fue 2^4 . Se realizó un total de 54 experimentos, con tres niveles por cada factor, que se describen en la tabla 1¹⁹.

Tabla 1. Detalles de los diseños estadísticos de experimentos con punto central del sistema CA-AM

Cascarilla de Arroz- Azul Metileno						
	Diseño factorial 2^4			Diseño de superficie		
	Bajo	Central	Alto	Bajo	Central	Alto
pH	9	7	5	-	-	-
D (g L ⁻¹)	0.5	1.5	2.00	1.5	2.75	4
C (mg L ⁻¹)	4	9	14	6	10	14
t (min)	40	95	150	60	120	180

Fuente: elaboración propia

La elaboración y análisis de los diseños experimentales fueron realizados con el *software* Statgraphics-Centurion XV.II, versión 15.2.06, apoyados en los diagramas de Pareto, diagramas de superficie de respuesta y diagramas de probabilidad normal de residuales.

Diseño de superficie de respuesta

Con la información obtenida del diseño factorial 2^4 , se seleccionaron tres variables para realizar el estudio del diseño de superficie de respuesta de la adsorción del colorante AM sobre el residuo CA. Los detalles del diseño se muestran en la tabla 1. El propósito de esta técnica fue diseñar un experimento que proporcione valores lógicos de la variable respuesta, con el fin de determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final era establecer los valores de los factores que optimizarán la variable de respuesta¹⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material

La CA está compuesta principalmente de 66.8% fibra en detergente ácido, 81.6% fibra en detergente neutro, 6.6% lignina, 1.70% almidón y 16.28% cenizas. Los contenidos de celulosa y hemicelulosa son 60.14% y 14.8%, respectivamente, y fueron calculados por medio del método Van Soest³. Estos porcentajes señalan que la CA posee los requerimientos necesarios para ser considerada un adecuado material adsorbente^{18,20}.

El análisis morfológico permite observar un carácter ondulado y uniforme de la CA (figuras 2.a y 2.b). En la superficie del material, posterior al proceso de adsorción del colorante, se evidencia la aparición de rupturas y un claro desgaste de su parte externa, confirmando la remoción de AM. Las micrografías fueron tomadas con aumentos de 200 y 500 con una escala de 100 μm y 50 μm , respectivamente.

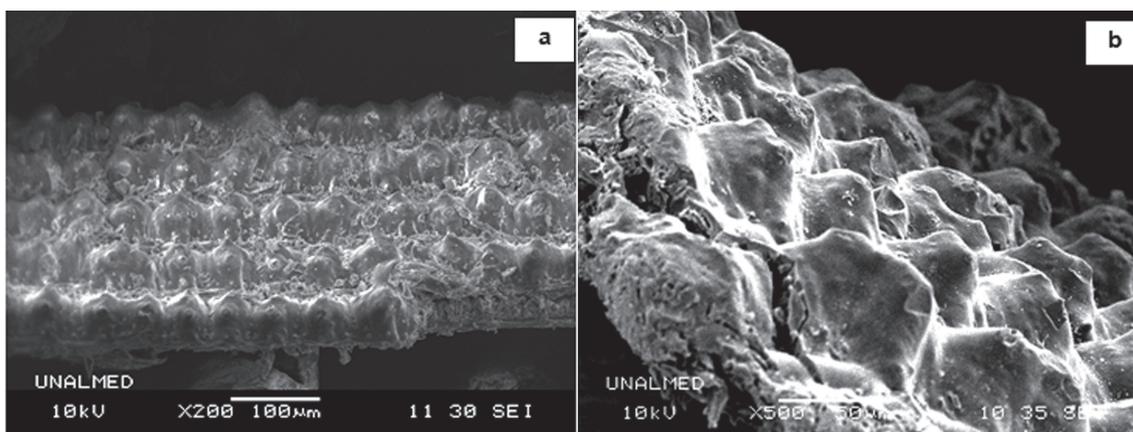


Figura 2. Imágenes en SEM de CA. a. CA (aumento x200 y escala 100 μm . b. CA-AM (aumento x500 y escala 50 μm).

Análisis del diseño factorial 2^4 de cribado

El diseño factorial 2^4 con puntos centrales y la superficie de respuesta, cuyos factores están descritos en la tabla 1, y su análisis de varianza dieron lugar al diagrama de Pareto, (figuras 3a y 3c) y a las superficies de respuesta, (figura 3b). Para poder graficar este último, se fijaron algunos factores para observarlo en una superficie.

El diagrama de Pareto señala que factores e interacciones son estadísticamente significativos en el proceso. Las interacciones D^*C^*t , D^*C , D^*t , pH^*D^*t , pH^*C^*t y pH^*C son significativas con un nivel de confianza del 95%. Todos los efectos e interacciones que presentaron una probabilidad menor que 0.05 fueron significativos. El valor del efecto es positivo para D , t y pH , señalando que un incremento en su nivel implica un aumento en el porcentaje de remoción del colorante AM. Es decir, a mayores dosis del adsorbente y tiempos prolongados de contacto, se alcanzan los más altos porcentajes de remoción. A pesar de que el factor pH mostró un efecto positivo, se decidió aumentar su valor hasta $\text{pH} = 9.0$, dado que experimentalmente se demostró que a valores mayores de 10, el colorante cambia la longitud de onda de máxima absorbancia, dificultando su medición.

En la superficie de respuesta, figura 3b, se aprecian remociones cercanas al 80%, a mayores dosis de adsorbente y para todas las concentraciones del colorante, al valor específico de $\text{pH} = 9.0$ y con un tiempo de contacto 95 min. Análisis adicionales en el intervalo del pH estudiado (5.0-9.0) muestran que este parámetro no es significativo, dado que la remoción del colorante es relativamente constante. El modelo matemático obtenido para el diseño factorial 2^4 es:

$$\% \text{ Remoción} = -12,3551 + 2,42506 * \text{pH} + 25,9846 * D + 2,42835 * C + 0,668461 * t - 0,0385761 * \text{pH} * t - 1,35519 * D * C - 0,0658891 * C * t + 0,111449 * \text{pH} * D * C + 0,0285855 * D * C * t \quad (2)$$

Este modelo tiene un coeficiente de correlación ajustada del 97.7% y aunque representa un buen ajuste es necesario analizar el gráfico de probabilidad normal de residuos, figura 4a, con el fin de

observar el ajuste del modelo por medio del comportamiento lineal en su probabilidad. Si el gráfico de probabilidad normal para residuos tiene un comportamiento lineal, no hay sesgo en la medición, es decir, el método muestra exactitud. En la figura 4a, la recta no presenta una linealidad total a lo largo de las muestras, solo alcanza una linealidad desde -7 hasta 5 en sus residuos; por lo tanto, hay sesgo en la medición.

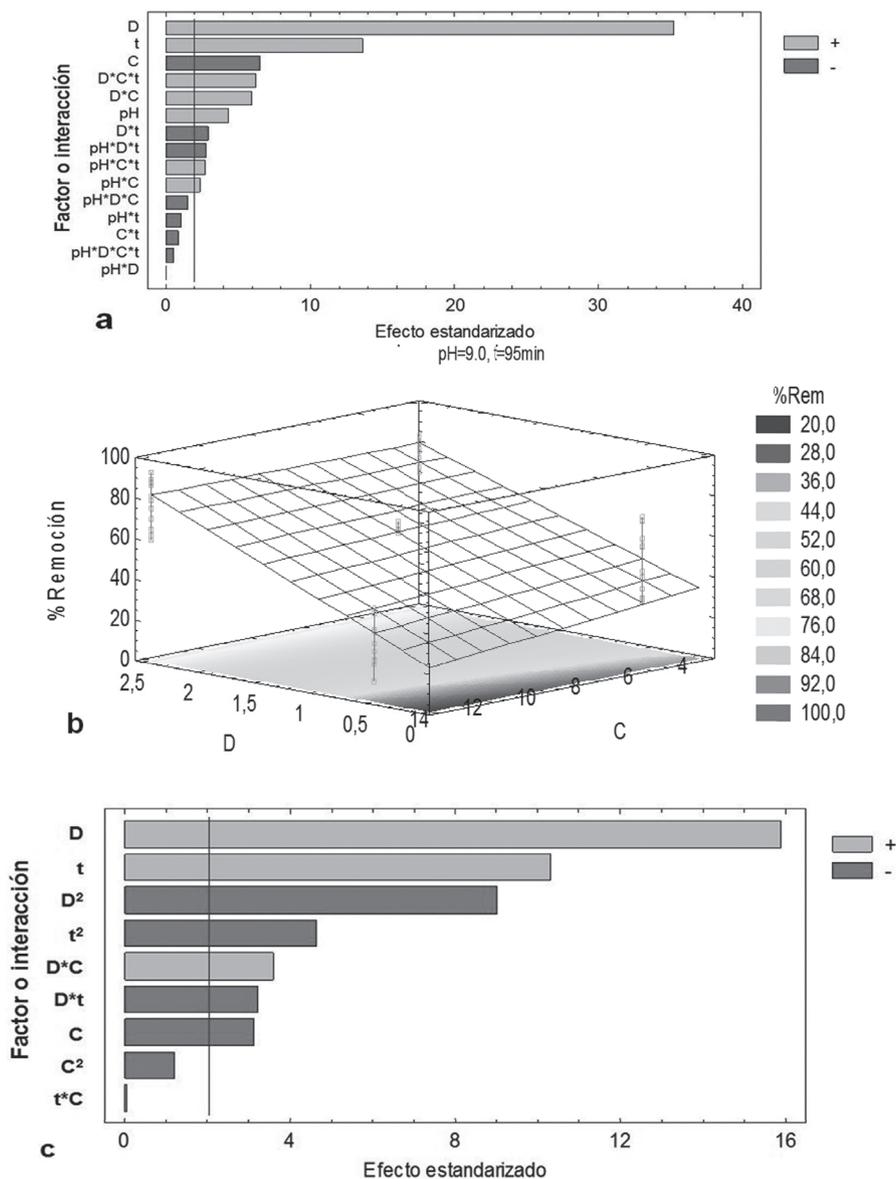


Figura 3. a. Diagrama de Pareto estandarizada para AM - Diseño factorial 2⁴. b. Superficie de respuesta estimada a pH 9.0 y t: 95 min.- Diseño factorial 2⁴. c. Diagrama de Pareto estandarizada para AM- Superficie de respuesta. d. Superficie de respuesta estimada AM, C (mg L⁻¹) y D (g L⁻¹) - Diseño superficie de respuesta a t: 120 min.

Fuente: elaboración propia

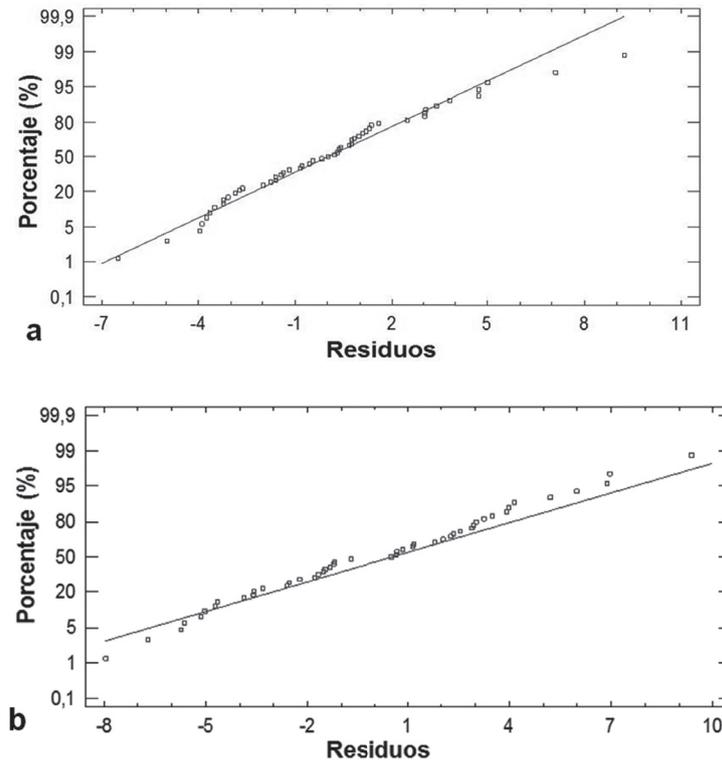


Figura 4.a. Probabilidad normal para residuos diseño factorial 2⁴
b. Probabilidad normal para residuos diseño superficie de respuesta.

Diseño de superficie de respuesta

Como resultado del diseño factorial 2⁴, se estableció que las variables más influyentes del proceso son dosis de adsorbente, concentración del colorante y tiempo de contacto. Por ello, se procedió a realizar un diseño estadístico de superficie de respuesta con estos parámetros.

En la figura 3c, se presenta el diagrama de Pareto, donde los factores que son significativamente diferentes de cero son la D, t y C, con las interacciones D*D, t*t, D*C y D*t con una varianza del 95%. Las variables más influyentes son la dosis del adsorbente y el tiempo de contacto, ya que se encuentran más alejadas de la línea de la varianza. Además, su efecto positivo señala que un aumento de sus valores genera un incremento en la remoción, debido a una mayor disponibilidad de superficie y una duración más prolongada para que se lleve a cabo el proceso. La ecuación final obtenida del modelo para el diseño de superficie se muestra a continuación:

$$\% \text{ Remoción} = 3,58855 + 34,5508*D + 0,506756*t - 1,29531*C - 4,93341*D^2 - 0,0430117*D*t + 0,718324*D*C - 0,00109867*t^2 \quad (3)$$

El coeficiente de correlación ($R^2_{\text{ajust.}}$) es del 92.5%, mostrando un ajuste adecuado del modelo. Asimismo, en la superficie de respuesta se evidencia una curvatura (figura 3d), según la ecuación del modelo (ecuación 3), expresada por los términos de segundo orden.

En la figura 3d, se muestra la superficie de respuesta estimada, donde a mayor dosificación del adsorbente CA, mayores remociones son alcanzadas (superiores al 90%) en el intervalo de concentraciones mostrado. Además, el análisis arrojó un valor de los factores del modelo donde se alcanza una

remoción del 99% con una dosis del adsorbente de 3.5 g L^{-1} , un tiempo de contacto de 163 min y una concentración de AM de 10 mgL^{-1} .

Para este estudio, el modelo no está sesgado en su medición, es decir, tiene un comportamiento lineal en su probabilidad normal de residuos (figura 4b). Este diagrama alcanza una linealidad a lo largo de -8 y 10 en sus residuos, indicando una adecuada correlación de los residuales con un nivel de significancia de 5.0%.

CONCLUSIONES

El diseño estadístico permite reducir de forma considerable el número de experimentos en comparación con los requeridos para un análisis univariado. Asimismo, establece la prioridad de las variables y su intercorrelación en el proceso, permitiendo establecer las condiciones más efectivas en la remoción del colorante. Las mejores condiciones para el diseño factorial completo de cribado 2^4 se alcanzaron a un $\text{pH} = 9.0$, dosis del adsorbente de 2.5 gL^{-1} , concentración del colorante de 14 mgL^{-1} y tiempo de contacto de 150 min. El coeficiente de correlación ajustado $R^2_{\text{ajust}} = 97.49\%$. Aunque el modelo tiene un buen ajuste, la probabilidad normal para sus residuos no tiene una buena linealidad, por lo tanto, se analizó el diseño de superficie de respuesta. Este último diseño tiene un coeficiente de correlación ajustado $R^2_{\text{ajust}} = 92.54\%$, y permite una remoción máxima del 99% del contaminante a $\text{pH} = 9.0$, dosificación del adsorbente de 3.5 g L^{-1} , concentración de colorante de 9.85 mgL^{-1} y un tiempo de contacto de 163 min. Cabe señalar que el mayor efecto sobre el porcentaje de remoción es causado por la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto.

Con estos resultados, la cascarilla de arroz se perfila como un buen adsorbente de colorantes catiónicos debido a las altas remociones obtenidas con el Azul de Metileno. Adicionalmente, su amplia disponibilidad, mínimo valor económico y escaso aprovechamiento contribuyen a señalarla como un material adecuado para efectos de escalado del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, por el apoyo a través de la infraestructura del Laboratorio de Química Experimental, y a COLCIENCIAS por la financiación del Proyecto Código 1118-489-25228.

REFERENCIAS

1. SUÁREZ, E., HORMAZA, A. Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas. *En: Revista de la Sociedad Química del Perú*. Julio 2009. Vol. 75, N°. 3. p. 329-338.
2. ROBINSON, T.; CHANDRAN, B. & NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *En: Water research*. June 2002. Vol. 36, N°. 11. p. 2824-2830.
3. ALEMÁN, A., HORMAZA, A. & ÁLVAREZ, M. Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado : un caso de aplicación de la cascarilla de arroz. *En: Producción + Limpia*. Enero 2011. Vol. 6, N°. 1. p. 66-75.
4. AKSU, Z. & ISOGLU, I. A. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *En: Journal of hazardous materials*. September 2006. Vol. 137, No. 1. p. 418-430.

5. RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R. & AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. En: Journal of hazardous materials. May 2010. Vol. 177, N°. 1-3. p. 70-80.
6. FORGACS, E.; CSERHÁTI, T. & OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. En: Environment international. September 2004. Vol. 30, N°. 7. p. 953-971.
7. GUPTA, V.K. & SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- a review. En: Journal of Environmental Management. June 2009. Vol. 90, N°. 8. p. 2313-2342.
8. PAVAN, F.A.; *et al.* Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. En: Journal of hazardous materials. February 2008. Vol. 150, N°. 3. p. 703-712.
9. SHARMA, P.; *et al.* Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. En: Desalination. September 2010. Vol. 259, N°. 1-3. p. 249-257.
10. DORIA, G.; HORMAZA, A. & GALLEGO, D. Cascarrilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi). En: Gestión y ambiente. Mayo 2011. Vol. 14, N°. 1. p. 73-84.
11. ROBINSON, T.; *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. En: Bioresource technology. May 2001. Vol. 77, N°. 3. p. 247-255.
12. DENG, H.; *et al.* Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. En: Chemical Engineering Journal. August 2011. Vol. 172, N°. 1. p. 326-334.
13. SRINIVASAN, A. & VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. En: Journal of Environmental Management. October 2010. Vol. 91, N°. 10. p. 1915-1929.
14. AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. En: Process Biochemistry. March 2005. Vol. 40, N°. 3-4. p. 997-1026.
15. CARMONA, M.E.R.; *et al.* Biosorption of chromium using factorial experimental design. En: Process Biochemistry. February 2005. Vol. 40, N°. 2. p. 779-788.
16. NIGAM, P.; *et al.* Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. En: Bioresource. May 2000. Vol. 72, N°. 3. p. 219-226.
17. TRIPATHI, P.; SRIVASTAVA, V.C. & KUMAR, A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. En: Desalination. December 2009. Vol. 249, N°. 3. p. 1273-1279.
18. OFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNATIONAL (AOAC). Official Methods of Analysis 2002. 5ª ed. Washington D.C.: Kenneth Helrich, 1990. p 62.
19. MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 5ª ed. Singapore: John Wiley & Sons, 2005. 643 p.
20. SUN, R. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. En: Carbohydrate polymers. September 2002. Vol. 49, N°. 4. p. 415-423.