



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional

Unidad Zacatenco

Departamento de Biotecnología y Bioingeniería

**Biorremediación del agua contaminada con
fenantreno por un sistema secuencial de biofiltración
y fotocátalisis**

TESIS

Que presenta

Sandra Karina González León

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias
En la Especialidad de Biotecnología

Directora de Tesis:

Dra. Refugio Rodríguez Vázquez

Ciudad de México

Noviembre 2023

Índice general

GLOSARIO	9
AGRADECIMIENTOS	11
RESUMEN	13
ABSTRACT	15
INTRODUCCIÓN	17
1. ANTECEDENTES	19
1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	19
1.2. Surfactantes	21
1.3. Biofiltros	24
1.4. Cáscara de arroz	25
1.4.1. Tratamiento de la cáscara de arroz con NaOH	27
1.5. Fotocatálisis	28
1.6. Velocidad de reacción	32
1.7. Cinéticas de adsorción	35
1.8. Isotermas de adsorción	38
1.9. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación	40
2. HIPÓTESIS	41
3. OBJETIVOS	43
3.1. Objetivo general	43
3.2. Objetivos particulares	43
4. MATERIALES Y MÉTODOS	45
4.1. Solución de fenantreno	45
4.2. Curva de calibración para el fenantreno	46
4.3. Biomasa	47
4.3.1. Tratamiento a la cáscara de arroz con NaOH	47
4.3.2. Caracterización de la cáscara de arroz	48
4.4. Biofiltros y adsorción	49
4.5. Fotocatálisis y fotodegradación	50
4.6. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación	50

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1. Solución de fenantreno	53
5.2. Curva de calibración del fenantreno	56
5.3. Biomasa lignocelulósica	58
5.3.1. Tratamiento de la cáscara de arroz con NaOH	59
5.3.2. Composición química de la cáscara de arroz	63
5.4. Biofiltros	65
5.5. Fotocatálisis	75
5.6. Sistema integrado	84
6. CONCLUSIONES	89
RECOMENDACIONES	93
Appendices	95
A. Cáscara de arroz	97
B. Diseño factorial	99
C. Biofiltros	101
D. Fotocatálisis	105
E. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación	107

Índice de figuras

1.1. Molécula anfífila	21
1.2. Propiedades relevantes de los surfactantes	22
1.3. Proceso de fotocátalisis	30
1.4. Mecanismo de degradación fotocatalítica del fenantreno (1)	32
5.1. Espectro de absorción del fenantreno y el antraceno	53
5.2. Espectroscopía UV-VIS del fenantreno en presencia de Tween 80 y Tergitol NP-10	54
5.3. Comportamiento temporal de la disolución del fenantreno en presencia del surfactante Tween 80	55
5.4. Variación de la absorbancia en función de distintos múltiplos de la concentración micelar crítica del Tween 80	56
5.5. Espectroscopías a varias concentraciones de fenantreno	57
5.6. Análisis de regresión lineal para la curva de calibración del fenantreno con el surfactante Tween 80	58
5.7. Efecto de la interacción entre la concentración de NaOH (A) y el tiempo (B) en la remoción de fenantreno en el proceso de adsorción y fotocátalisis	60
5.8. Microscopía Electrónica de Barrido y Difractograma de Rayos X de la cáscara de arroz en estado crudo y tratada con NaOH	64
5.9. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	66
5.10. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda y tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	67
5.11. Análisis de las cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	68
5.12. Análisis de las cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda y tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	69
5.13. Comparativa de las isotermas de Freundlich y Langmuir en adsorción entre la cáscara cruda y tratada con NaOH	70
5.14. Comparación del porcentaje de remoción por adsorción a diferentes concentraciones de fenantreno entre la cáscara cruda y la cáscara tratada con NaOH en la adsorción	74
5.15. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación sin cáscara de arroz: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	75
5.16. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	76

5.17. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden . .	76
5.18. Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico sin cáscara de arroz: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	78
5.19. Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden	78
5.20. Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden . .	79
5.21. Comparación del porcentaje de remoción por fotodegradación a diferentes concentraciones de fenantreno entre la cáscara cruda , la cáscara tratada con NaOH y sin cáscara de arroz en la actividad fotocatalítica	83
5.22. Análisis de la velocidad de reacción en el proceso integrado con la cáscara cruda	85
5.23. Porcentaje de remoción a diferentes concentraciones de fenantreno y tratamientos en el sistema integrado	88

Índice de tablas

1.1. Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos . . .	20
1.2. Clasificación de los surfactantes de acuerdo a la forma de disociación de su molécula en el agua	23
1.3. Clasificación y propiedades fisicoquímicas de los surfactantes	24
1.4. Tipos de adsorción	24
1.5. Composición de la cáscara de arroz	27
4.1. Diseño factorial para el tratamiento con NaOH	48
5.1. Test de Tukey para el diseño factorial en el proceso de adsorción	61
5.2. Test de Tukey para el diseño factorial en el proceso de fotocátalisis	61
5.3. Resultados de la remoción en el diseño factorial 2^2 en los procesos de adsorción y fotodegradación	62
5.4. Identificación de picos característicos en el Difractograma de Rayos X de la cáscara de arroz	65
5.5. Parámetros de velocidad de reacción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH	67
5.6. Parámetros de las cinéticas de adsorción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH	69
5.7. Parámetros de las isotermas de adsorción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH	71
5.8. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 8	72
5.9. Test de Tukey entre la cáscara cruda y la cáscara tratada con <i>NaOH</i> en el proceso de adsorción a diferentes concentraciones de fenantreno	73
5.10. Parámetros de velocidad de reacción en la fotodegradación para la eliminación de fenantreno sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y tratada con NaOH	77
5.11. Parámetros de cinéticas de fotodegradación para la eliminación de fenantreno sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y tratada con NaOH	80
5.12. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 9	80
5.13. Test de Tukey entre sin cáscara de arroz, cáscara cruda y la cáscara tratada con <i>NaOH</i> en el proceso de fotodegradación a diferentes concentraciones de fenantreno	81
5.14. Actividad fotocatalítica del fenantreno a distintas intensidades de luz	84
5.15. Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 9	86
5.16. Test de Tukey entre el proceso de adsorción, fotodegradación e integrado a diferentes concentraciones de fenantreno	87

A.1. Composición mineral de ceniza en la cascarilla de arroz	97
B.1. Análisis de varianza en el proceso de adsorción con cáscara tratada con NaOH	99
B.2. Análisis de varianza en el proceso de fotodegradación con cáscara tratada con NaOH	100
C.1. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 9	101
C.2. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 7	101
C.3. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 6	102
C.4. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 5	102
C.5. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 4	103
C.6. Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 3	103
D.1. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 8	105
D.2. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 7	105
D.3. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 6	106
D.4. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 5	106
D.5. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 4	106
D.6. Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 3	106
E.1. Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 8	107
E.2. Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 7	107
E.3. Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 6	108

GLOSARIO

ANOVA : Análisis de varianza

BHL : Balance hidrofílico-lipofílico

DRX : Difracción de rayos X

HAP : Hidrocarburos aromáticos policíclicos

IARC : Agencia Internacional de Investigación de Cáncer

MEB : Microscopia electrónica de barrido

NaOH : Hidróxido de sodio

POA : Procesos de oxidación avanzada

SiO₂ : Dióxido de silicio

TiO₂ : Dióxido de titanio

UV : Radiación ultravioleta

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento en primer lugar al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el generoso respaldo financiero proporcionado a través de la beca número 1144471.

Además, deseo extender mi gratitud al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por brindarme la oportunidad de utilizar sus instalaciones para llevar a cabo este proyecto.

También quiero expresar mi aprecio a todas las personas que forman parte del departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Ya sea directa o indirectamente, han contribuido de manera significativa al desarrollo de este proyecto, dedicando su valioso tiempo para compartir sus conocimientos y ofrecer consejos valiosos.

Agradezco especialmente a mis asesores: la Dra. Refugio Rodríguez Vázquez, el Dr. Ricardo Aguilar y la Dra. Blanca Barragán Huerta, por su liderazgo y apoyo a lo largo de este trabajo.

¡Mis más sinceras gracias a todos por hacer posible este proyecto!

RESUMEN

Esta investigación se centra en la contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (*HAP*) como el fenantreno, que son compuestos no polares e hidrofóbicos con tendencia a infiltrarse en el ecosistema a través del suelo, agua y aire. Estos compuestos han atraído atención debido a sus efectos perjudiciales, incluyendo riesgos mutagénicos y carcinogénicos para los seres humanos. Aunque el fenantreno en sí no es catalogado como carcinogénico para los seres humanos, sigue siendo un riesgo para el ecosistema. En este contexto, se propone una estrategia que involucra el empleo de cáscara de arroz como material adsorbente. Para mejorar las capacidades de adsorción y fotodegradación de este material, se ha considerado la adición de hidróxido de sodio (*NaOH*) a diferentes concentraciones y tiempos de contacto. Esta modificación química tiene como objetivo optimizar las propiedades del material adsorbente y para su análisis se lleva a cabo mediante técnicas como la difracción de rayos X (*DRX*) y microscopía electrónica de barrido (*MEB*) estas técnicas permiten examinar la estructura y la morfología inicial del material como los cambios inducidos por el tratamiento químico. Otra forma de abordar la contaminación por fenantreno es recurrir a los procesos de oxidación avanzada (*POA*), que influyen la degradación fotocatalítica. Esta técnica aprovecha la capacidad del dióxido de titanio (*TiO₂*) para catalizar reacciones de degradación. El punto culminante del estudio es la propuesta de un enfoque integrado que combina las técnicas de adsorción y fotodegradación, se busca maximizar la eficiencia de la remoción del fenantreno.

En síntesis, los resultados indican que las condiciones de menor concentración de *NaOH* y tiempos de contacto cortos (0.5 %p/v y 20 minutos) favorecen la remoción de fenantreno a través de adsorción y fotodegradación con 33.11 % y 36.66 % respectivamente. Además, aunque la estructura de la cáscara de arroz no experimentó transformaciones no-

tables con el tratamiento de $NaOH$ se evidencio que la elección de la cáscara cruda es un factor crítico en la actividad adsorbente y fotocatalítica removienddo 49.71 % y 60.86 %. La estrategia que combina los procesos de adsorción y fotocátalisis demuestra un rendimiento sobresaliente en la remoción de fenantreno (80.62 %).

ABSTRACT

This research focuses on the contamination by *HAP* such as phenanthrene, which are non-polar and hydrophobic compounds with a tendency to infiltrate the ecosystem through soil, water and air. These compounds have attracted attention due to their harmful effects, including mutagenic and carcinogenic risks to humans. Although phenanthrene itself is not classified as carcinogenic to humans, it remains a risk to the ecosystem. In this context, a strategy involving the use of rice husks as an adsorbent material is proposed. To enhance the adsorption and photodegradation capabilities of this material, the addition of *NaOH* at different concentrations and contact times has been considered. This chemical modification aims to optimize the properties of the adsorbent material, and its analysis is carried out through techniques such as *DRX* and *MEB* which allow examining the initial structure and morphology of the material as well as the changes induced by chemical treatment. Another approach to addressing phenanthrene contamination is to turn to *POA* which influence photocatalytic photodegradation. This technique leverages the capacity of *TiO₂* to catalyze degradation reactions. The highlight of the study is the proposal of an integrated approach that combines adsorption and photodegradation techniques, seeking to maximize the efficiency of phenanthrene removal.

In summary, the results indicate that conditions with lower concentrations of *NaOH* and shorter contact times (0.5 % w/v and 20 minutes) favor the removal of phenanthrene through adsorption and photodegradation by 33.11 % and 36.66 %, respectively. Furthermore, although the structure of rice husk did not undergo significant transformations with the *NaOH* treatment, it was evident that the choice of raw husks is a critical factor in adsorption and photocatalytic activity, removing 49.71 % and 60.86 %. The strategy that combines adsorption and photocatalysis processes demonstrates outstanding performance

in phenanthrene removal (80.62 %).

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las actividades antropogénicas, como la quema de biomasa al aire libre, la combustión en vehículos y los procesos industriales, han surgido como las principales fuentes de contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (*HAP*) entre los cuales se destaca el fenantreno. Estos compuestos, debido a su naturaleza no polar e hidrofóbica, tienen una tendencia pronunciada a absorberse rápidamente en el entorno, depositándose en suelos, aguas y aire. Estas prácticas de liberación al medio ambiente plantean riesgos tanto para los ecosistemas como para los seres vivos (2), (3). En este contexto, el fenantreno, un miembro significativo de los *HAP* se distribuye ampliamente en el entorno debido a procesos de combustión incompleta. Ante esta problemática, se ha investigado una variedad de enfoques de remediación que abarcan desde soluciones químicas hasta métodos físicos y biológicos (1).

Esta investigación se centra en la eliminación de fenantreno presente en agua contaminada. Dado que el fenantreno es hidrofóbico por naturaleza, se emplean surfactantes con propiedades únicas (Tween 80 y Tergitol np-10) para mejorar su solubilidad en agua. Estos surfactantes permitieron la realización de experimentos de eliminación utilizando enfoques individuales de adsorción y degradación fotocatalítica. Además, se propone una estrategia integrada en la que se combinan ambos métodos.

La adsorción se ha reconocido como una técnica prometedora debido a su simplicidad, eficiencia y bajo costo. Se han explorado diversos materiales naturales y subproductos industriales para eliminar los *HAP* de soluciones acuosas, y entre ellos destaca la cáscara de arroz. Esta cáscara, disponible en grandes cantidades como subproducto del cultivo de arroz, contiene componentes como celulosa, hemicelulosa y lignina, y se ha demostra-

do que posee propiedades adsorbentes potenciales (4). Aunque la cáscara cruda ya es un candidato a adsorbente, el pretratamiento con hidróxido de sodio ($NaOH$) mejora significativamente su capacidad adsorbente al aumentar su estabilidad, porosidad y propiedades mecánicas (5), (6), (7), (8).

En consonancia con la adsorción, se explora la degradación mediante fotocátalisis heterogénea utilizando radiación ultravioleta (UV). El dióxido de titanio (TiO_2) se destaca como un semiconductor de elección en fotocátalisis debido a sus propiedades únicas (9). A pesar de los avances, la mineralización total de contaminantes suele ser desafiante, dando lugar a subproductos en concentraciones reducidas (10). Para el caso del fenantreno, estos subproductos incluyen compuestos como 9 – *fenantrenol* y 9, 10 – *fenantrenodiona* (1), (11). En busca de potenciar la eficacia fotocatalítica, se evalúa sin cáscara de arroz, con cáscara de arroz cruda y tratada, para la fotodegradación del fenantreno.

Además, la combinación de adsorbentes con degradación fotocatalítica podría amplificar la eficiencia de la remoción de fenantreno en medios acuosos. Los materiales adsorbentes actúan como dopantes o soportes, mejorando el contacto con el material fotocatalizador favoreciendo la adsorción de contaminantes en su superficie (12).

En esta investigación, se propone un enfoque integral que comienza con la utilización de la adsorción mediante cáscara de arroz cruda o cáscara de arroz tratada con $NaOH$ para maximizar la captura de fenantreno. Luego, se lleva a cabo un proceso fotocatalítico en un reactor para evaluar la fotodegradación residual del fenantreno presente en el agua, mediante la adición de cáscara de arroz cruda o tratada con $NaOH$.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos orgánicos que contienen de dos a seis anillos de benceno, cuya disposición determina sus características físicas y químicas (ver tabla 1.1), (2), (13). Estos compuestos son no polares e hidrofóbicos, lo que significa que su solubilidad en agua disminuye a medida que aumenta el peso molecular y el tamaño de la molécula, lo que conlleva un incremento en su carácter lipofílico, es decir su capacidad de disolver lípidos o ser disueltos en ellos (14). Debido a estas propiedades, tienden a absorberse rápidamente en materia orgánica y a depositarse en acuíferos, cuerpos de agua dulce, suelos y sedimentos terrestres y marinos (2), (15). Esto provoca un significativo impacto ecológico, ya que estos compuestos son tóxicos, mutagénicos, tienen baja volatilidad, son resistentes a la biodegradación microbiana y, según la Agencia Internacional de Investigación de Cáncer (*IARC*) son cancerígenos para los seres vivos cuando se ingieren, inhalan o absorben a través de la piel (13), (14), (16), (17), (18).

Dentro de estos compuestos se encuentra el fenantreno, el cual está ampliamente distribuido en el entorno natural, surgiendo de diversas fuentes como incendios forestales, procesos de diagénesis y actividad volcánica. Además, son constantemente liberados al ambiente como resultado de actividades antropogénicas, tales como la combustión en automóviles, emisiones agrícolas, calefacciones domésticas, plantas de generación eléctrica, procesos industriales (incluyendo el uso de insecticidas), fuentes móviles como vehículos,

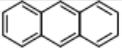
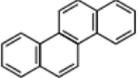
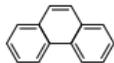
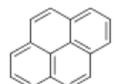
Compuesto	Estructura	IARC	Peso molecular [g/mol]	Punto de Fusión [°C]	Punto de ebullición [°C]	Solubilidad en agua [mg/l]	LogK _{ow}	Referencias
Antraceno (C ₁₄ H ₁₀)		3	178.23	215-218	340	0.07	4.65	(1)
Criseno (C ₁₈ H ₁₂)		2B	228.30	254-256	448	0.002	5.90	
Naftaleno (C ₁₀ H ₈)		2B	128.18	80	218	30	3.35	
Fenantreno (C ₁₄ H ₁₀)		2B	178.29	95-101	336	1.29	4.50	
Benzo(α)pireno (C ₂₀ H ₁₂)		1	252.30	178.1	496	0.0038	6.04	
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)		3	202.26	151	404	0.14	4.88	

Tabla 1.1: Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos

tabaco, así como la cocción y ahumado de alimentos a la parrilla (14), (3).

En particular, la quema a cielo abierto de biomasa, como madera, residuos sólidos, carbón, queroseno y estiércol de ganado, entre otros, representa una de las principales fuentes de contaminación por hidrocarburos policíclicos aromáticos. Sin importar su origen, una vez que estos compuestos ingresan al ecosistema, constituyen un grave problema ambiental. Hasta la fecha, se han investigado numerosos enfoques de remediación para mitigar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en diversos sistemas ambientales. Estos enfoques abarcan métodos químicos, fotoquímicos, biológicos, físicos, fitorremediación y tratamiento térmico, entre otros (1).

Uno de los métodos utilizados para aumentar la solubilidad y biodisponibilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos es la utilización de surfactantes, que reducen

la tensión superficial y la tensión interfacial. Este enfoque se conoce como remediación mejorada con surfactantes (SER) y la efectividad en relación con los *HAP* está influenciada por diversos factores, como el tipo y la concentración de los tensioactivos, la presencia de materia orgánica disuelta y la comunidad microbiana presente en el entorno (14). Para que sea eficiente, es esencial seleccionar un tensioactivo adecuado que pueda solubilizar o movilizar los *HAP* tenga capacidad de desorción, esté comercialmente disponible, sea de bajo costo y no tóxico, sea fácil de aplicar y distribuir, pueda recuperarse y reutilizarse, sea biodegradable y no represente una amenaza para la salud humana o el entorno (19).

1.2. Surfactantes

Los agentes surfactantes son moléculas anfifílicas (ver figura 1.1), lo que significa que están compuestas por una parte hidrofílica que tiende a interactuar fuertemente con entidades polares como el agua y grupos como metales, carboxílicos, sulfatos, fosfatos y amonios, y otra parte hidrofóbica que es apolar y tiene una fuerte afinidad por interactuar con entidades hidrofóbicas, como la fase hidrocarbonada (20).

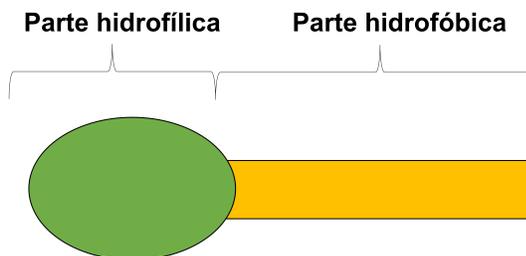


Figura 1.1: Molécula anfifílica

De las dos principales características que determinan la capacidad de solubilización son la concentración micelar crítica (*CMC*) (figura 1.2a) y el número de balance hidrofílico-

lipofílico (*BHL*) (figura 1.2b). Cuando se disuelve un surfactante en agua a bajas concentraciones, las moléculas de surfactante existen como monómeros. Sin embargo, al superar la concentración micelar crítica, los monómeros comienzan a agregarse para formar micelas, lo que aumenta la solubilidad acuosa debido a cambios en las propiedades físico-químicas de la solución como la tensión superficial e interfacial (21) (14), (15). Por otro lado, el valor de *BHL* determina el comportamiento de fase del surfactante. Valores altos de *BHL* (entre 9 y 18) indican que los surfactantes son más solubles en agua, mientras que valores bajos (0 a 9) indican que son más solubles en solventes orgánicos (14), (22).

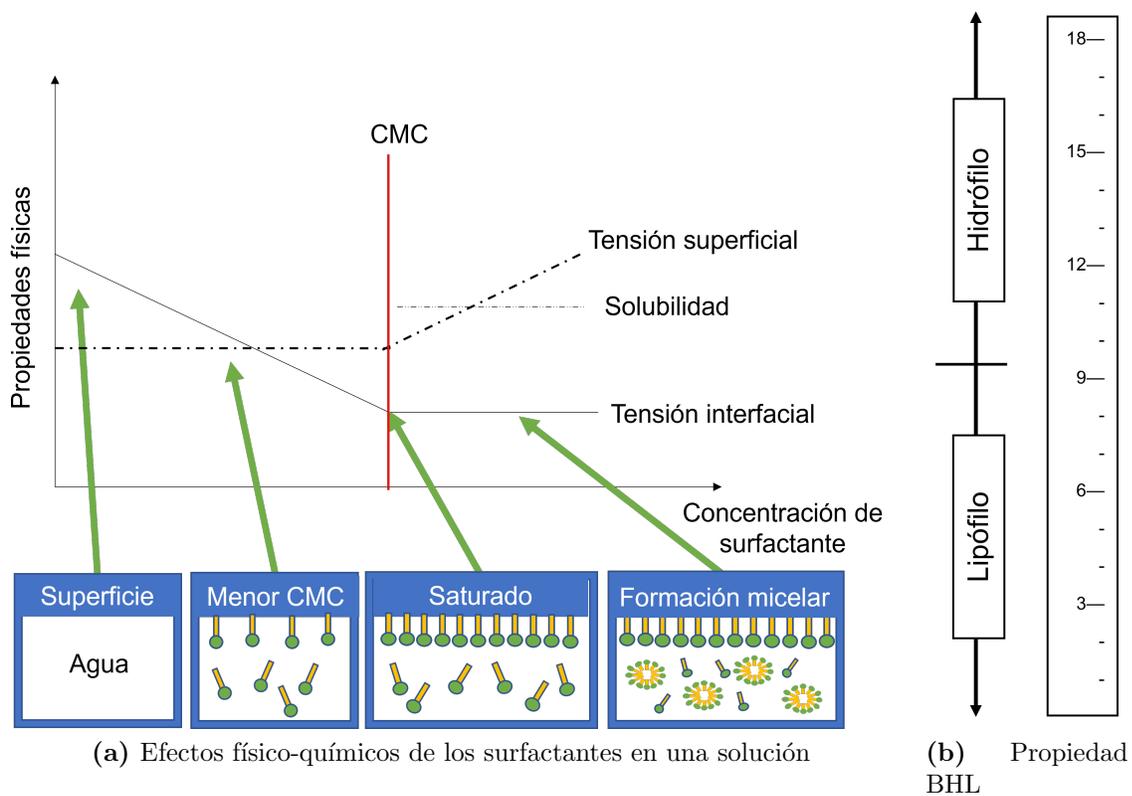


Figura 1.2: Propiedades relevantes de los surfactantes

Según la capacidad de ionización de la parte hidrófila de la molécula, los surfactantes se clasifican en cuatro categorías principales: no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros, como se muestra en la tabla 1.2.

Surfactante	Característica	Ejemplo	Referencias
Aniónicos	Son aquellos compuestos que presentan cargas negativas en un grupo polar	Dodecil sulfato de sodio (SDS), Bis-(2-etilhexil)-sulfosuccinato de sodio (AOT)	(20)
Catiónicos	Son aquellos que presentan carga positiva en el grupo polar	Cloruro de n-benzalconio (C_n), n-alquiltrimetilamonio (C_nTAX)	
Anfóteros	Son aquellos que presentan dentro de una misma molécula poseen grupos aniónicos y catiónicos	Cocamidopropil hidroxisultaina (CAHS), 3-[(3-colamidopropil)dimetilamonio]-1-propanosulfonato (CHAPS)	
No iónicos	Son aquellos que no tienen carga asociada a su grupo principal	Éter alquílico de polioxietileno (C_nE_n), Octilglucosido (OG)	

Tabla 1.2: Clasificación de los surfactantes de acuerdo a la forma de disociación de su molécula en el agua

A pesar del creciente interés en los surfactantes debido a sus diversas propiedades, estas pueden adaptarse según la estructura química de los surfactantes. Las sustancias anfifílicas contribuyen a diferentes interacciones con los disolventes. ya sean polares o no polares, lo que da lugar a diversas morfologías de los agregados, como micelas en forma de varilla, de fase normal, de fase inversa, vesículas, microemulsiones y cristales líquidos, y una variedad de interacciones, incluyendo las hidrofóbicas, dipolares y enlaces de hidrógeno (23). En este trabajo, se abordarán dos surfactantes específicos, que se presentan en la tabla

1.3 junto con sus propiedades físico-químicas. Estos surfactantes son Tween 80 y Tergitol NP-10.

Surfactante	Nombre/componentes	Fórmula química				
Tween 80	Polyoxymethylene sorbitan monooleate	$C_{(17)}H_{(35)}COOS_6(OCH_2CH_2)_{(20)}OH$				
Tergitol NP-10	Polyoxy ethylene nonyl phenyl ether	$C_{15e}H_{24e}O(C_{2e}H_{4e}O)_n$				

Surfactante	Peso molecular	Densidad	CMC	BHL	Tipo	Referencias
Tween 80	1309	1.075	0.027	15	no ionico	(14), (24)
Tergitol NP-10	642	1.06	0.12	13.2	catiónico	(14)

Tabla 1.3: Clasificación y propiedades fisicoquímicas de los surfactantes

1.3. Biofiltros

La adsorción es un proceso de transferencia de masa que involucra un sólido (como biomasa o adsorbente) y una sustancia líquida (el adsorbato) que contiene las sustancias diluidas que se desean eliminar (25). Durante la adsorción, pueden ocurrir dos tipos de procesos: quimisorción y fisisorción, que dependen de las fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente (ver tabla 1.4).

Proceso	Interacciones	Formación
Quimisorción	Electrostáticas débiles	Monocapa de adsorbato sobre el adsorbente
Fisisorción	Enlace covalente	Multicapas de adsorbato sobre el adsorbente

Proceso	Interacciones	Formación
Quimisorción	Baja entalpía y ocurre a baja temperatura por debajo del punto de fusión de ebullición de adsorbato y es reversible	(26)
Fisisorción	Alta entalpía, ocurre a todas las temperaturas y es irreversible	(26)

Tabla 1.4: Tipos de adsorción

Según (25), los factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas sólido-líquido incluyen el pH, el tamaño de partícula, la cantidad de adsorbente, la carga eléctrica, la velocidad y el tiempo de contacto. Además (27) menciona que para la remoción de compuestos derivados del petróleo, los factores relevantes son la hidrofobicidad, la afinidad, la presencia de grupos funcionales (como alifáticos, alcanos, alcoholes y ácidos grasos), la morfología superficial (incluyendo estructuras tubulares huecas), el área específica, la concentración del adsorbente, la concentración del adsorbato, el tamaño de poro y la flotabilidad.

Existen una amplia variedad de materiales adsorbentes utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua debido a sus propiedades físicas. Estos materiales incluyen carbón activado, zeolitas, alúmina activada, resinas poliméricas, así como materiales naturales como la cáscara de coco verde, el bagazo de caña de azúcar, la quitina, el quitosano, la cáscara de arroz, la madera de bambú y el pino. Estos estudios se han centrado en la remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos, como: el naftaleno, el pireno, el fenantreno y el acenafteno (27).

1.4. Cáscara de arroz

La cáscara de arroz es un residuo de origen vegetal, ampliamente disponible a bajo costo y en grandes cantidades debido a que el arroz es uno de los cultivos de cereales más grandes del mundo. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) en 2023, la producción mundial de arroz alcanzó los 523.7 millones de toneladas, lo que representa una quinta parte de la producción bruta anual de cereales en todo el mundo (8) (4). En México, se producen aproximadamente 201 mil toneladas de arroz al año según el Servicio de información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera

(SIAP) en 2022. Sin embargo, las industrias de procesamiento generan grandes cantidades de desechos, representando alrededor del 20 al 25 % de la producción total de arroz, lo que se traduce en aproximadamente 123 millones de toneladas de cáscara de arroz según la FAO en 2023 (28), (29).

La cáscara de arroz es un material duro, insoluble en agua, de naturaleza leñosa, químicamente estable y con alta resistencia mecánica y abrasiva (8), (30). Este residuo ha encontrado diversas aplicaciones, como la quema en plantas de procesamiento de arroz para la generación de electricidad, como lecho para animales de granja, en la producción de carbón activado, como relleno en compuestos de plástico y caucho, en la purificación de gases, en la fabricación de cerámica, en aislamiento térmico y en la producción de concreto, acero y ladrillos (31), (29), (4), (8), (28). Además, se ha utilizado en la remoción de contaminantes del agua, como metales pesados, colorantes orgánicos, fosfatos, nitratos e hidrocarburos aromáticos, debido a su alta polaridad y reactividad, lo que convierte en una opción efectiva para el tratamiento de aguas residuales (4).

La cáscara de arroz, a pesar de ser un tejido vegetal lignocelulósico, está compuesta en un 15 % por compuestos inorgánicos y en un 85 % por materia orgánica. Los principales constituyentes orgánicos son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (consultar tabla 1.5), mientras que el componente inorgánico más abundante es el dióxido de silicio o sílice. Además, contiene pequeñas cantidades de otros óxidos como el sodio, el calcio, el potasio, el hierro y el magnesio (29) (4) (32) (consultar el apéndice A.1 para más información sobre la composición mineral de la ceniza de la cáscara de arroz).

Tanto la celulosa como la sílice son componentes ventajosas de la cáscara de arroz que le hacen un adsorbente potencialmente efectivo. Mientras tanto, la lignina actúa como

una matriz que une las fibrillas de celulosa y las moléculas de hemicelulosa, y la sílice forma una membrana de celulosa de silicio en la superficie de la cáscara de arroz (8). Sin embargo, la cáscara de arroz en su forma natural carece de sitios activos y tiene una eficiencia de absorción limitada. Por lo tanto, la modificación de la cáscara de arroz puede mejorar significativamente su estabilidad, porosidad, propiedades mecánicas y capacidad de adsorción (5), (6).

Materia Orgánica [%]			Materia Inorgánica [%]	Referencias
Lignina	Hemicelulosa	Celulosa	Ceniza	
	70-72		28-30	(7)
	75		15	(4)
	74		16	(8)
	84.95		15.05	(5)

Tabla 1.5: Composición de la cáscara de arroz

1.4.1. Tratamiento de la cáscara de arroz con NaOH

Se han realizado numerosos estudios sobre diversos pretratamientos aplicados a distintas biomazas lignocelulósicas. Estos métodos abarcan enfoques físicos, fisicoquímicos y biológicos. Entre los métodos físicos se incluyen la molienda, la extrusión, el uso de ultrasonidos y la irradiación. En los métodos fisicoquímicos, encontramos la lixiviación con soluciones alcalinas o ácidas, el uso de solventes, líquidos iónicos, agua caliente líquida o la explosión con vapor, dióxido de carbono o amoníaco. Por último, los métodos biológicos involucran el uso de hongos, bacterias y enzimas (31) (29).

Es importante destacar que, si bien se ha observado un efecto general de estos diferentes pretratamientos en los sustratos lignocelulósicos, este efecto puede variar significativamen-

te de una biomasa a otra. Por ejemplo el tratamiento con ácido diluido tiende a hidrolizar las fracciones de hemicelulosa (31). Por otro lado, se ha mencionado que, mediante una combustión controlada después del pretratamiento con ácido, es posible obtener sílice de alta pureza, ya sea en forma amorfa o cristalina, además de eliminar la materia orgánica y las impurezas metálicas (7), (29), (33).

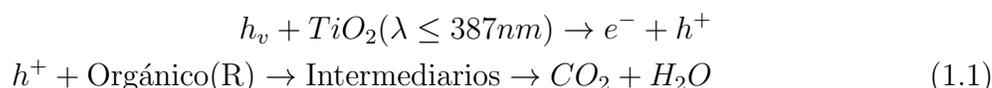
En contraste, el pretratamiento con base diluida, como el $NaOH$ se utiliza para lograr diferentes objetivos. Este proceso puede aumentar el tamaño y la porosidad de los materiales, así como romper las asociaciones covalentes entre los componentes de la lignocelulosa. También se ha observado que el $NaOH$ hidroliza la hemicelulosa, despolimeriza la lignina y elimina el silicio presente en la biomasa y los sedimentos. Además, mejora las propiedades mecánicas y químicas de la celulosa, como su durabilidad estructural, reactividad y capacidad de intercambio iónico natural. En este proceso, se eliminan las grasas y ceras naturales de la superficie de la fibra celulosa, lo que expone grupos funcionales químicamente reactivos, como los grupos $-OH$ (8), (5), (31), (7), (4).

1.5. Fotocatálisis

La oxidación fotocatalítica se define como un proceso en el que una reacción química se acelera debido a la presencia de un catalizador sólido, que se activa mediante la excitación electrónica inducida por la irradiación luminosa con un contenido energético específico (9). En la mayoría de los casos, el fotocatalizador utilizado es un semiconductor, típicamente de tipo calcogenuro, que contiene un anión formado por un elemento anfígeno (grupo 16 de la tabla periódica) y un elemento metálico electropositivo, como óxidos (por ejemplo, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 .) o sulfuros (por ejemplo, CdS , ZnS).

Este proceso se inicia cuando el semiconductor se expone a la luz ultravioleta, solar, fluorescente o LED, lo que provoca la excitación de electrones en la banda de valencia y la formación de pares electrón/hueco. Estos huecos generados son responsables de la oxidación directa de contaminantes o el agua para producir radicales hidroxilo (OH^\bullet) y la formación de fotoelectrones en la banda de conducción, pueden reducir el oxígeno adsorbido en el fotocatalizador a otros agentes oxidantes (9).

Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) se forman cuando el fotocatalizador energizado con luz extrae átomos de hidrógeno del vapor de agua en el aire o la humedad. Estos radicales hidroxilo pueden atacar a los contaminantes, generando diversos intermediarios de reacción. En algunos casos, estos radicales también pueden reaccionar entre sí para producir productos de degradación finales, como agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Este proceso se denomina mineralización (34). Sin embargo, alcanzar la mineralización completa puede ser difícil, y en su lugar, se pueden formar subproductos de reacción en concentraciones más bajas, que a menudo son menos tóxicos y más abundantes que el compuesto principal (10). Esta reacción se puede observar en las ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3 y en la figura 1.3.



La etapa de reacción oxidativa se puede expresar de la siguiente manera ((34)):



Mientras que la etapa de reacción reductiva se expresa de la siguiente forma ((34)):

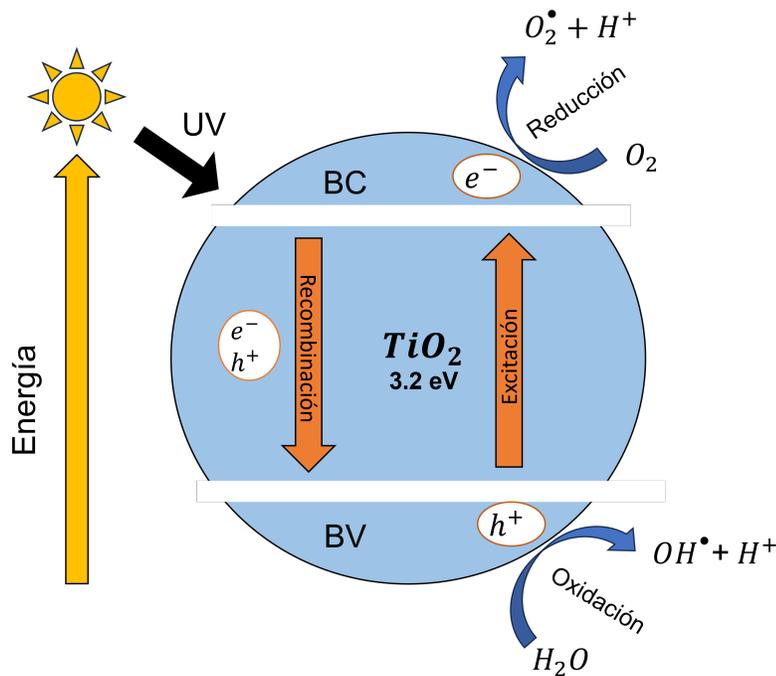
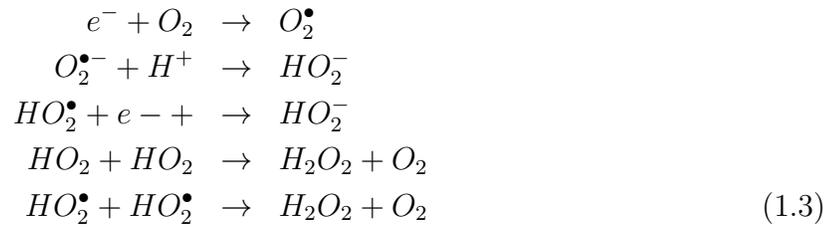


Figura 1.3: Proceso de fotocatalisis

El proceso de oxidación fotocatalítica es altamente eficiente y se ha convertido en una tecnología avanzada para el tratamiento de la purificación de aire y agua (10). Uno de los semiconductores más utilizados en la fotocatalisis es el TiO_2 , que se destaca por su alta eficiencia, baja energía de banda electrónica (3.2 eV), estabilidad, bajo costo y propiedades no tóxicas y biocompatibles (10), (1).

La fotodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, como el fenantreno, es un proceso altamente complejo que se encuentra influenciado tanto por la capacidad oxidativa del fotocatalizador semiconductor como por la presencia de agentes oxidantes reactivos como el oxígeno (O_2), el ozono (O_3), y el radical hidroxilo (OH^\bullet), entre otros. Este proceso puede dar lugar a la formación de una variedad de subproductos, que pueden ser oxigenados, nitrogenados, carbonílicos y ácidos, tales como quinonas, alcoholes y ácidos. La formación específica de estos subproductos depende en gran medida de las condiciones particulares de la reacción (35), (1).

Un ejemplo de esto es la degradación del fenantreno a través de la fotocatálisis, que conlleva la generación de subproductos como el 9-*fenantrenol*, 9,10-*fenantrenodiona*, *fenantro*[9,10-*b*]*oxireno* y (1,1*bi*fenil)-2,2-*dicarboxaldehido*, durante un período de irradiación que abarca desde 0 hasta 5 horas (1), (11), (36). Sin embargo, en interacciones prolongadas, aproximadamente después de 6 horas de irradiación se pueden detectar otros intermediarios, como el 2-*ciclohexen*-1-, 1,2-*ciclohexanodiona* y el 2-*hexanal* (1) (1.4).

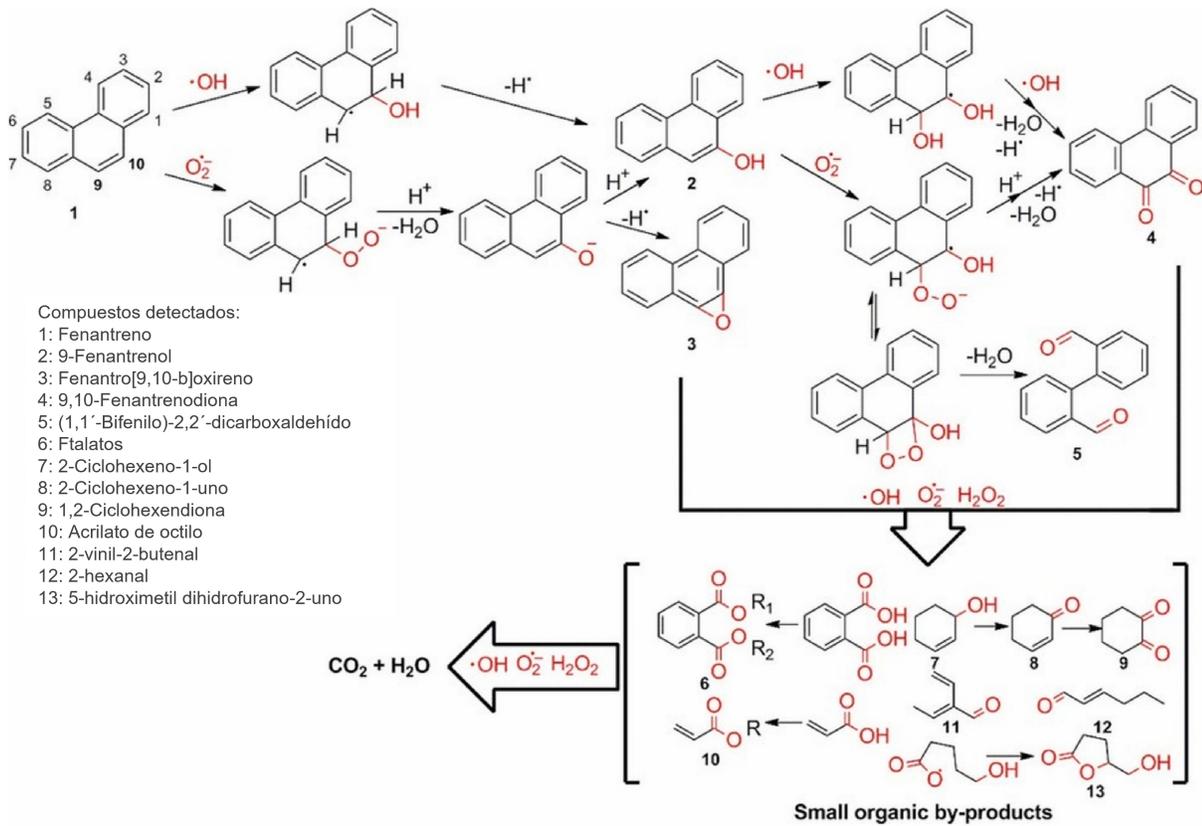


Figura 1.4: Mecanismo de degradación fotocatalítica del fenantreno (1)

1.6. Velocidad de reacción

En un reactor discontinuo ideal, no hay entrada ni salida de reactantes. Además, se supone que el reactor está perfectamente agitado, y como tanto la entrada como la salida de masa se conservan (37), el balance en todo el reactor se expresa de la siguiente manera:

Orden n:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A^n \quad (1.4)$$

Donde $[r_A]$ es la velocidad de reacción de A, $[K_n]$ la constante de equilibrio y $[C_A]$ [mg/l] es la concentración de A en algún tiempo t .

Si $n = 1$ esta ecuación se puede resolver como una ecuación diferencial con las condiciones de frontera $t = 0$ en $C_A = C_0$ y $C_A = C_T$ en $t = T$ la cual se desarrolla de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A$$

Separando variables

$$-\frac{dC_A}{C_A} = K_1 \cdot dt$$

Integrando

$$\begin{aligned} -\int_{t=0}^{t=T} \frac{dC_A}{C_A} &= K_1 \cdot \int_{t=0}^{t=T} dt \\ -\ln(C_A) \Big|_0^T &= K_1 \cdot t \Big|_0^T \end{aligned}$$

Evaluando

$$-\ln(C_T) + \ln(C_0) = K_1 \cdot T$$

Desarrollando

$$\begin{aligned} e^{-\ln(C_T) + \ln(C_0)} &= e^{K_1 T} \\ e^{-\ln(C_T)} e^{\ln(C_0)} &= e^{K_1 T} \\ \frac{1}{C_T} C_0 &= e^{K_1 T} \end{aligned}$$

Y finalmente tenemos:

$$C_T = C_0 e^{-K_1 T}$$

Para los datos de concentración-tiempo a menudo se representa gráficamente utilizando su forma linealizada:

$$\ln(C_T) = -K_1 T + \ln(C_0) \tag{1.5}$$

Ahora para la ecuación de segundo orden, es decir, para $n = 2$ bajo las mismas condiciones de frontera tenemos que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_n C_A^2$$

Separando variables

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = K_2 \cdot dt$$

Integrando

$$\begin{aligned} -\int_{t=0}^{t=T} \frac{dC_A}{C_A^2} &= K_2 \cdot \int_{t=0}^{t=T} dt \\ -\frac{C_A^{-1}}{-1} \Big|_0^T &= K_2 \cdot t \Big|_0^T \\ (C_A)^{-1} \Big|_0^T &= K_2 T \end{aligned}$$

Evaluando

$$\frac{1}{C_T} - \frac{1}{C_0} = K_2 T$$

Agrupando y factorizando

$$\begin{aligned} K_2 T &= \frac{C_0 - C_T}{C_T C_0} \\ C_0 - C_T &= K_2 T C_T C_0 \\ C_0 &= C_T (1 + K_2 T C_0) \end{aligned}$$

Y finalmente tenemos:

$$C_T = \frac{C_0}{1 + K_2 T C_0}$$

Para los datos de concentración-tiempo a menudo se representa gráficamente utilizando

su forma linealizada:

$$\frac{1}{C_T} - \frac{1}{C_0} = K_2 T \quad (1.6)$$

1.7. Cinéticas de adsorción

Los modelos cinéticos en experimentos de adsorción y fotodegradación son de suma importancia pues muestran que la velocidad de reacción adsorbida es directamente proporcional a la concentración de fenantreno disponible en la superficie del adsorbente (38) y para determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio a diferentes concentraciones de fenantreno.

Se probaron los modelos cinéticos de primer y segundo orden. En general, el modelo cinético de orden n lleva por ecuación:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_n (q_e - q(t))^n \quad (1.7)$$

Donde $[q(t)][\text{mg/g}]$ es la cantidad de adsorción para un tiempo t , $[q_e][\text{mg/g}]$ es la capacidad de adsorción en el equilibrio, $[K_1] [\frac{1}{\text{min}}]$ y $[K_2] [\frac{g}{\text{mgmin}}]$, es la constante de primer ($n = 1$) y segundo orden ($n = 2$) respectivamente. Para la ecuación de primer orden, es decir, para $n = 1$, esta ecuación se puede resolver como una ecuación diferencial con las condiciones de frontera $q(t) = 0$ en $t = 0$ y $q(t) = q(T) \equiv q_T$ en $t = T$ la cual queda desarrollada de la siguiente forma:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_1 (q_e - q(t))$$

Separando variables

$$\frac{dq(t)}{q_e - q(t)} = K_1 \cdot dt$$

Integrando

$$\int_{t=0}^{t=T} \frac{dq(t)}{q_e - q(t)} = K_1 \cdot \int_{t=0}^{t=T} dt$$

$$-\ln(q_e - q(t)) \Big|_0^T = K_1 \cdot t \Big|_0^T$$

Evaluando

$$-\ln(q_e - q_T) + \ln(q_e) = K_1 \cdot T$$

Agrupando y factorizando

$$e^{-\ln(q_e - q_T)} \cdot e^{\ln(q_e)} = e^{K_1 T}$$

$$(q_e - q_T)^{-1} \cdot q_e = e^{K_1 T}$$

$$q_e \cdot e^{-K_1 T} = q_e - q_T$$

$$q_T = q_e - q_e \cdot e^{-K_1 T}$$

Y finalmente, factorizando tenemos:

$$q_T = q_e(1 - e^{-K_1 T}) \tag{1.8}$$

La ecuación 1.8 a menudo se utiliza en su forma linealizada:

$$\ln(q_e - q_T) = -K_1 \cdot T + \ln(q_e) \tag{1.9}$$

Ahora para la ecuación de segundo orden, es decir, para $n = 2$ bajo las mismas condiciones de frontera tenemos que:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_1(q_e - q(t))^2$$

Separando variables

$$\frac{dq(t)}{(q_e - q(t))^2} = K_2 \cdot dt$$

Integrando

$$\int_{t=0}^{t=T} \frac{dq(t)}{(q_e - q(t))^2} = K_2 \cdot \int_{t=0}^{t=T} dt$$

$$\frac{1}{q_e - q(t)} \Big|_0^T = K_2 \cdot t \Big|_0^T$$

Evaluyendo

$$\frac{1}{q_e - q_T} - \frac{1}{q_e} = K_2 T$$

Agrupando y factorizando

$$\frac{q_e - q_e + q_T}{q_e(q_e - q_T)} = K_2 T$$

$$q_T = K_2 T(q_e^2 - q_e q_T)$$

$$q_T = K_2 T q_e^2 - K_2 T q_e q_T$$

$$q_T + (K_2 T q_e q_T) = K_2 T q_e^2$$

$$q_T(1 + K_2 T q_e) = K_2 T q_e^2$$

Y finalmente tenemos:

$$q_T = \frac{K_2 T q_e^2}{1 + K_2 T q_e} \tag{1.10}$$

Que en su forma linealizada se ve como:

$$\frac{T}{q_T} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) T \tag{1.11}$$

La cantidad de fenantreno adsorbido por unidad de adsorbente (mg de fenantreno por g de cáscara de arroz) en cierto tiempo se calculó con un balance de masas sobre la concentración de fenantreno utilizando la siguiente ecuación:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (1.12)$$

Donde $[C_i]$ [mg/l] es la concentración inicial, $[C_e]$ [mg/l] es la concentración en equilibrio, $[V]$ [l] es el volumen total de la solución y $[m]$ [g] es la cantidad de adsorbente añadida.

La eficiencia de remoción se calculó como el cambio porcentual en la concentración de contaminantes desde la entrada hasta la salida usando la ecuación:

$$RE[\%] = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (1.13)$$

1.8. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son fundamentales para representar el equilibrio que se alcanza entre la concentración de adsorbato presente en la fase acuosa y la que ha sido adsorbida en la superficie del material adsorbente (8). En general, la predicciones del comportamiento de absorción se puede realizar modelando los datos mediante un análisis matemático, entre los modelos más utilizados y conocidos se encuentran las isotermas de Freundlich y Langmuir en sus formas no lineales (1.14, 1.16) y lineales (1.15, 1.17)

Modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (1.14)$$

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F) \quad (1.15)$$

Modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{(max)} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max} C_e} \quad (1.17)$$

Donde $[q_e]$ [mg/g] es la cantidad adsorbida en el equilibrio, $[K_F]$ [mg/g] es el coeficiente de capacidad-afinidad de Freundlich, $[C_e]$ [mg/l] es la concentración de equilibrio, $[1/n]$ es un número adimensional relacionado con la heterogeneidad de la superficie, $[Q_{max}]$ [mg/g] es la máxima capacidad de adsorción y $[K_L]$ [L/mg] es el parámetro de ajuste de Langmuir.

Usualmente el modelo de Freundlich representa el proceso ideal de adsorción por formación de multicapas en superficies heterogéneas, es decir que se considera que los sitios activos son ocupados primeramente por enlaces fuertes y que esta fuerza irá decreciendo conforme se vayan ocupando los sitios activos para adsorción. Mientras que el modelo de Langmuir es aplicado en los procesos de adsorción de solutos en soluciones acuosas, el proceso supone que el espesor de la capa adsorbida es una molécula (adsorción monocapa) donde el adsorbato interactúa con la superficie del adsorbente, además asume que la adsorción es homogénea (26).

1.9. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación

La combinación de adsorción y fotocatalisis en el tratamiento de agua contaminada es una estrategia prometedora para eliminar una amplia variedad de contaminantes orgánicos (12). Cada una de estas técnicas tiene ventajas y limitaciones únicas que pueden hacer que sean complementarias en ciertas situaciones; mientras que la adsorción es un proceso rentable y rápido que simplemente transfiere el contaminante a otra fase, la fotocatalisis es un procedimiento veloz pero con altos costos de energía y acumulación de intermediarios de reacciones peligrosas que, sin embargo, puede degradar una amplia gama de contaminantes (39), (36).

La literatura ha demostrado que el desarrollo de compuestos híbridos basados en la unión de ambas técnicas aprovecha las fortalezas de cada una para superar sus limitaciones y con ello lograr una eliminación eficiente y sostenible. Existen dos enfoques comunes:

- **Fotocatalisis previa a la adsorción:** En este enfoque, el proceso de fotocatalisis se utiliza primero para descomponer los contaminantes en especies más pequeñas y menos tóxicas. Estos productos degradados son luego absorbidos por un adsorbente, lo que aumenta la eficiencia de adsorción (36).
- **Adsorción previa a la fotocatalisis:** En este caso, un adsorbente se utiliza inicialmente para concentrar los contaminantes en una superficie sólida. Luego, un reactor de fotocatalisis trata los contaminantes adsorbidos, lo que puede mejorar la velocidad de fotodegradación y la eficiencia global de eliminación (40).

Capítulo 2

HIPÓTESIS

La combinación integrada de biofiltración y fotocátalisis, utilizando cáscara de arroz cruda y/o cáscara de arroz tratada con hidróxido de sodio, se espera que mejore significativamente la eficiencia en la eliminación del fenantreno en comparación con el uso de estos sistemas de manera individual.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Evaluar la eficiencia de eliminación del fenantreno en un entorno acuoso a través de la implementación de un sistema integrado que combina la biofiltración empleando cáscara de arroz y la fotocatalisis.

3.2. Objetivos particulares

- Evaluar el efecto de diferentes concentraciones de hidróxido de sodio ($NaOH$) y tiempos de contacto en la cáscara de arroz para determinar su influencia en los procesos de adsorción y fotodegradación del fenantreno.
- Caracterizar la cáscara de arroz mediante técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, tanto antes como después del pretarataamiento con hidróxido de sodio.
- Cuantificar la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz cruda y de la cáscara de arroz tratada con hidróxido de sodio con respecto al fenantreno.
- Evaluar y comparar la eficacia de la actividad fotocatalítica en la fotodegradación del fenantreno en tres escenarios distintos: sin cáscara de arroz, utilizando cáscara de arroz cruda y utilizando cáscara de arroz tratada con hidróxido de sodio.
- Realizar un análisis exhaustivo y buscar la optimización del sistema integrado en términos de su capacidad de adsorción y fotodegradación del fenantreno.

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección, se detallarán las diversas técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo la investigación, así como los procedimientos experimentales llevados a cabo. Cabe destacar que todos los ensayos se llevaron a cabo en un mínimo de tres repeticiones con el fin de asegurar la obtención de datos estadísticamente significativos. Posteriormente, los datos obtenidos fueron analizados utilizando el software Minitab.

4.1. Solución de fenantreno

Se empleó fenantreno suministrado por la marca Sigma Aldrich, con una pureza del 90 %, en el cual la mayoría de las impurezas se concentraban en el antraceno. Para la preparación de la solución, se utilizó una concentración de 5 mg/l de fenantreno, el cual se disolvió en 200 ml de agua destilada. Además, se incorporaron dos tensoactivos diferentes: Tween 80 y Tergitol NP-10 de Sigma Aldrich, en una concentración 10 veces mayor que la concentración micelar crítica (CMC). Esto se traduce en una cantidad de 0.1204 ml/l para el Tween 80 y 0.5820 ml/l para el Tergitol NP-10 (siendo $1 CMC_{Tween}$ equivalente a 0.0120 ml/l y $1 CMC_{Tergitol}$ equivalente a 0.0582 ml/l).

Posteriormente, se procedió a determinar el tiempo de homogeneización. Para ello, se realizaron mediciones de la absorbancia en una solución que contenía una concentración de fenantreno de 15 mg/l, disuelto en 200 ml de agua destilada, junto con una concentración de 0.1204 ml/l de Tween 80. Estas mediciones se llevaron a cabo cada hora durante un

período de 6 horas y luego a las 12, 24, 48, 72, 96 y 120 horas.

Con el objetivo de evaluar cuál concentración micelar crítica era la más adecuada para la solubilización del fenantreno, se preparó una solución con una concentración de fenantreno de 10 mg/l, la cual se disolvió en 200 ml de agua destilada. Luego, se añadió Tween 80 en concentraciones 1, 10, 15, 30, 60, 100, 200 y 400 veces la Concentración Micelar Crítica, lo que equivale a 0.0120, 0.1204, 0.1806, 0.3611, 0.7222, 1.2037, 2.4074 y 4.8148 ml/l, respectivamente.

4.2. Curva de calibración para el fenantreno

Se preparó una solución inicial compuesta por 290 ml de agua destilada y 0.7222 ml/l de Tween 80. Esta solución se mantuvo en agitación durante 15 minutos. Luego, se tomaron 150 ml de esta solución (denominada solución patrón), mientras que el resto de la solución se reservó para su uso posterior. A la solución patrón se le añadieron 20 mg/l de fenantreno, equivalentes a 0.0030 g, y se agitó durante un período de 24 horas, manteniendo una temperatura promedio de 28 ± 1 °C.

Transcurrido el tiempo de agitación, se llevó a cabo una dilución utilizando la solución sobrante mencionada anteriormente. Esta dilución se realizó con el propósito de obtener diferentes concentraciones de fenantreno: 20, 19, 17, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3 y 1 mg/L, partiendo de la solución patrón. Para ello, se dispusieron varios tubos de ensayo con un volumen de 15 ml y se añadieron fracciones de ambas soluciones siguiendo el procedimiento de diluciones estándares. Finalmente, se analizaron estas muestras utilizando el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, en un rango de longitudes de onda de 200 a 320 nm con intervalos de 1 nm. Se empleó una celda de cuarzo de 1 cm de longitud y se utilizó una mezcla de agua

y Tween 80 como blanco de referencia.

4.3. Biomasa

La cáscara de arroz utilizada en este estudio fue proporcionada por el Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Laboratorio 44, del CINVESTAV. Para prepararla adecuadamente, se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- La cáscara de arroz se sometió a un lavado exhaustivo utilizando agua destilada con el propósito de eliminar cualquier contaminante soluble presente en el material.
- Secar la cáscara de arroz. Este proceso de secado se llevó a cabo en un horno modelo HCP 246 Humidity Chamber, manteniendo una temperatura constante de 60°C durante un período de 12 horas.
- La cáscara de arroz se tamizó cuidadosamente utilizando un colador de plástico, con el objetivo de eliminar partículas no deseadas y asegurar su uniformidad.
- Se realizó una limpieza adicional para eliminar cualquier impureza visible que pudiera quedar en la cáscara de arroz.
- La cáscara de arroz se almacenó de manera hermética en frascos adecuados hasta su utilización en los experimentos posteriores.

4.3.1. Tratamiento a la cáscara de arroz con NaOH

La cáscara de arroz se sometió a un proceso de lixiviación en presencia de $NaOH$. Se diseñó un experimento factorial 2^2 que incluyó puntos centrales, tal como se detalla en la tabla 4.1.

Factores	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)	Céntrico (0)
Hidróxido de sodio ($NaOH$) (% p/v)	0.5	4.5	2.5
Tiempo (min)	20	100	60

Tabla 4.1: Diseño factorial para el tratamiento con NaOH

La solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) se preparó con concentraciones de 0.5 %, 2.5 %, y 4.5 % (p/v) de $NaOH$ en 30 ml de agua destilada. Posteriormente, esta solución se asperjó sobre 0.5 g de cáscara de arroz, manteniendo una relación sólido-líquido (S/L) de 1:2 (g/ml), y se realizó durante intervalos de 20, 60 y 100 minutos.

Al finalizar este proceso, los sólidos resultantes se filtraron utilizando un sistema de filtración al vacío y se enjuagaron con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro de 8. Después de completar el lavado, el producto final se secó a temperatura ambiente durante una hora y se almacenó en un recipiente hermético para su uso posterior.

La cáscara de arroz tratada se empleó en experimentos de adsorción y fotodegradación por separado, utilizando 200 ml de una solución patrón. El objetivo de estos experimentos era determinar el mejor comportamiento en términos del porcentaje de remoción, lo que permitiría decidir si se debía continuar trabajando con la cáscara cruda o cáscara tratada con $NaOH$.

4.3.2. Caracterización de la cáscara de arroz

Para analizar las muestras, que incluyeron cáscara de arroz en su forma cruda y tratada con $NaOH$ se llevaron a cabo dos técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X: Se utilizó un difractómetro de rayos X Rigaku Smart Lab, que emplea una fuente de radiación CuKA (longitud de onda de 1.54046 Å), con

una configuración de 40 kV y 100 mA. Se registraron patrones de difracción con un intervalo de 0.02 segundos y una velocidad de rotación de 4 grados por minuto. Esta técnica permitió examinar la estructura macromolecular de las muestras.

- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Se realizó un estudio detallado de la morfología superficial de la cáscara de arroz utilizando un microscopio electrónico de barrido Joel JSM-7401F. Se aplicó un voltaje de aceleración de electrones de 20 kV para obtener imágenes de alta resolución y observar la estructura de la superficie de las muestras.

4.4. Biofiltros y adsorción

Se empleó una columna de PVC con un diámetro de 7.5 cm y una altura de 21.5 cm. La adsorbente empleado fue 2.5 g/l de la cáscara de arroz, tanto en su forma cruda como después de ser tratada con NaOH. Se añadieron 200 ml de una solución patrón con concentraciones iniciales de fenantreno de 9, 8, 7, 6, 5, 4 y 3 mg/L. Durante un período de 6 horas las columnas se mantuvieron a una temperatura constante de 28°C y se agitaron a una velocidad constante de 150 rpm., además se realizaron muestreos a intervalos de una hora extrayendo 5 ml de muestra de las columnas para determinar las velocidades de reacción, las cinéticas de adsorción y las isotermas de adsorción.

La concentración residual de fenantreno en la solución se determinó midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS.

4.5. Fotocatálisis y fotodegradación

Se utilizó un reactor de vidrio borosilicato con una capacidad de 800 ml de la marca SEV-PRENDO Q-200. La superficie de contacto del reactor consta de un tubo de cuarzo transparente. Para activar la reacción, se colocó un revestimiento de teflón de 15 cm en el cual se insertaron 4 portaobjetos de vidrio de dimensiones 7.5 cm x 2.5 cm, previamente recubiertos con dióxido de titanio. Además, se instaló una lámpara UV de 8 W con un rango de longitud de onda de 254-400 nm en el interior del reactor. La agitación fue proporcionada por un agitador que se mantuvo a 150 rpm durante todo el proceso de reacción. La temperatura se mantuvo constante en un rango de 24-25°C.

En cada experimento, se añadieron 200 ml de una solución patrón con concentraciones de fenantreno de 9, 8, 7, 6, 5, 4 y 3 mg/l. Luego, se encendió la lámpara UV durante 6 horas, tomando muestras de 5 ml cada hora para determinar las velocidades de reacción y las cinéticas de adsorción.

Este mismo procedimiento se replicó para la obtención de datos tanto en cáscaras de arroz tratadas como no tratadas. En esta variante del experimento, se agregaron 2.5 g/l de cáscara de arroz al reactor.

4.6. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación

En la implementación del sistema integrado, se agregaron 200 ml de la solución patrón con concentraciones de fenantreno de 9, 8, 7 y 6 mg/l. Para la fase de adsorción, se incorporaron 2.5 g/l de cáscara de arroz cruda en la columna, manteniendo las mismas condi-

ciones operativas previamente descritas en las secciones anteriores. Después de transcurrir 6 horas, se extrajo una muestra de la solución y se analizó utilizando un espectrofotómetro.

A continuación, se procedió a la segunda etapa del proceso. En el reactor fotocatalítico, se combinó el agua residual de la primera etapa con una nueva adición de 2.5 g/l de cáscara de arroz cruda. Se mantuvo esta configuración durante 6 horas adicionales. Al finalizar este período, se tomó una nueva muestra para su análisis.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Solución de fenantreno

De acuerdo con el estudio de (41), el espectro del fenantreno muestra la presencia de cuatro picos característicos en longitudes de onda de 213.8 nm, 252.1 nm, 273.9 nm y 291.9 nm, como se ilustra en la figura 5.1.

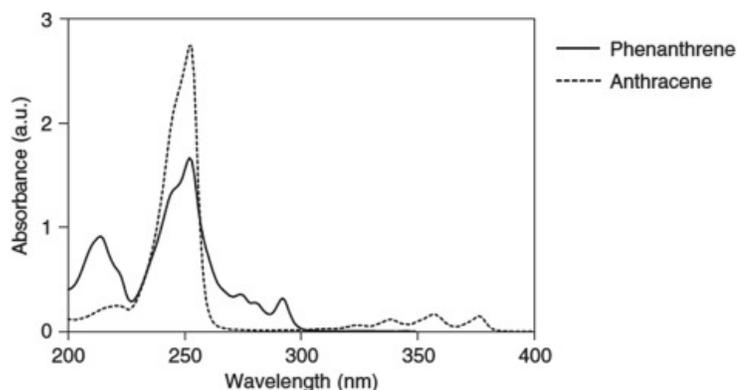


Figura 5.1: Espectro de absorción del fenantreno y el antraceno

Cuando el fenantreno se solubiliza en soluciones que contienen Tween 80 y Tergitol NP-10 a una concentración diez veces mayor que su concentración micelar crítica, se pueden realizar comparaciones con los datos reportados en la literatura.

En la figura 5.2, se observa que el espectro del Tween 80 muestra los cuatro picos característicos en longitudes de onda similares. Sin embargo, en el caso del Tergitol NP-10, se observan variaciones en el espectro y una menor reproducibilidad en los resultados.

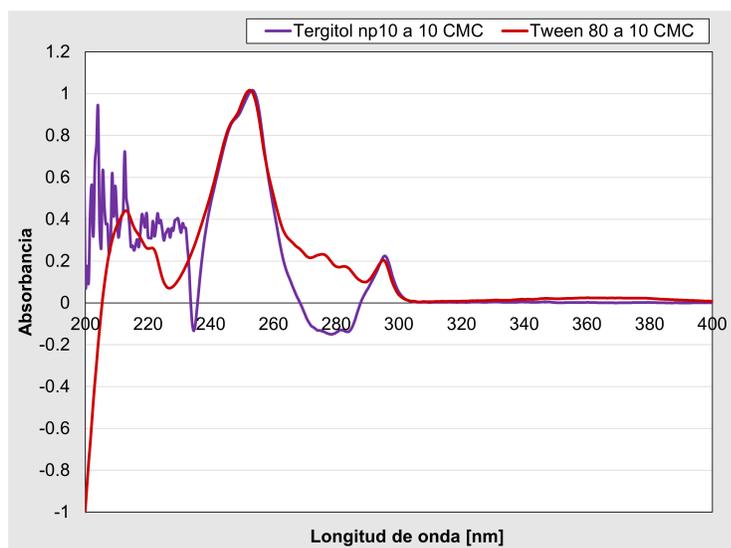


Figura 5.2: Espectroscopía UV-VIS del fenantreno en presencia de Tween 80 y Tergitol NP-10

Según la literatura científica, el orden de eficacia en la solubilización de surfactantes en hidrocarburos aromáticos policíclicos suele ser el siguiente: surfactante no iónicos > surfactante catiónicos > surfactantes aniónicos.

Los tensoactivos no iónicos suelen ser preferidos debido a su menor toxicidad y mayor biodegradabilidad en comparación con otros tipos de tensoactivos. Además, los tensoactivos no iónicos tienen ventajas sobre los tensoactivos aniónicos, como una menor *CMC* una mayor capacidad para reducir la tensión superficial e interfacial, y una mejora en sus propiedades en fases acuosas. Todos estos factores se traducen en un mejor rendimiento en la solubilización de compuestos, como se ha reportado en estudios previos (14), (22), (15).

Conjuntamente, se llevó a cabo un seguimiento del comportamiento de la solución de fenantreno a lo largo del tiempo para determinar el período necesario para que la solu-

ción se homogeneizara por completo. Este análisis se presenta en la figura 5.3. Conforme avanza el tiempo, se observa un aumento gradual en la concentración de fenantreno en la solución. Las mediciones realizadas a intervalos de 24, 48, 72, 96 y 120 horas muestran resultados similares, indicando que la solución alcanza un estado de equilibrio tras 24 horas de agitación.

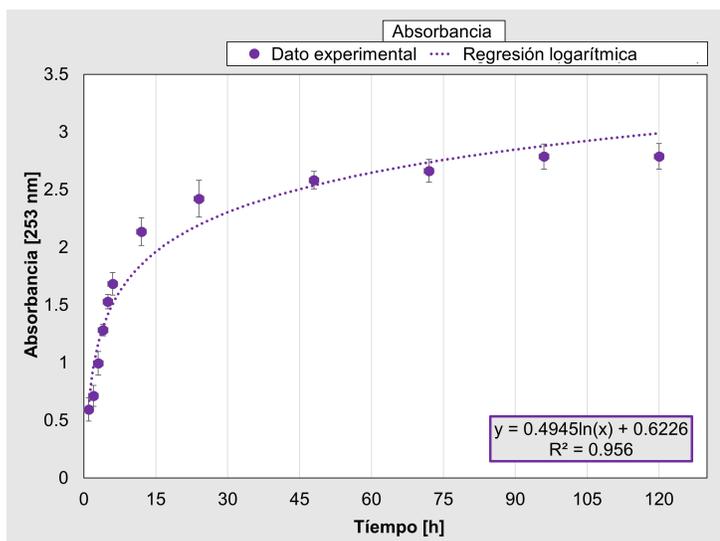


Figura 5.3: Comportamiento temporal de la disolución del fenantreno en presencia del surfactante Tween 80

Además, en la figura 5.4 se ilustra cómo, al aumentar la concentración micelar crítica (*CMC*) se satura gradualmente la capacidad de solubilizar el fenantreno, llegando eventualmente a un punto de homogenización. Este fenómeno concuerda con las observaciones realizadas por (42) y (18) en sus estudios previos, donde se demostró que el efecto solubilizante sobre el fenantreno se intensifica a partir de las 24 horas, especialmente al incrementar la concentración de fenantreno en la solución.

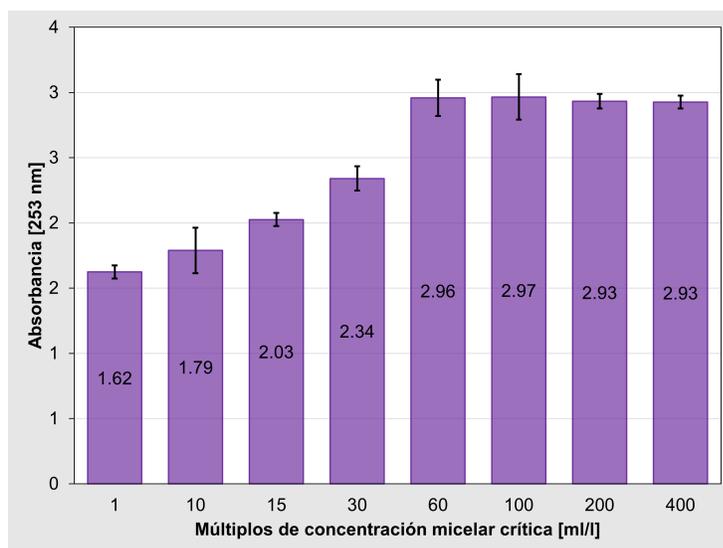
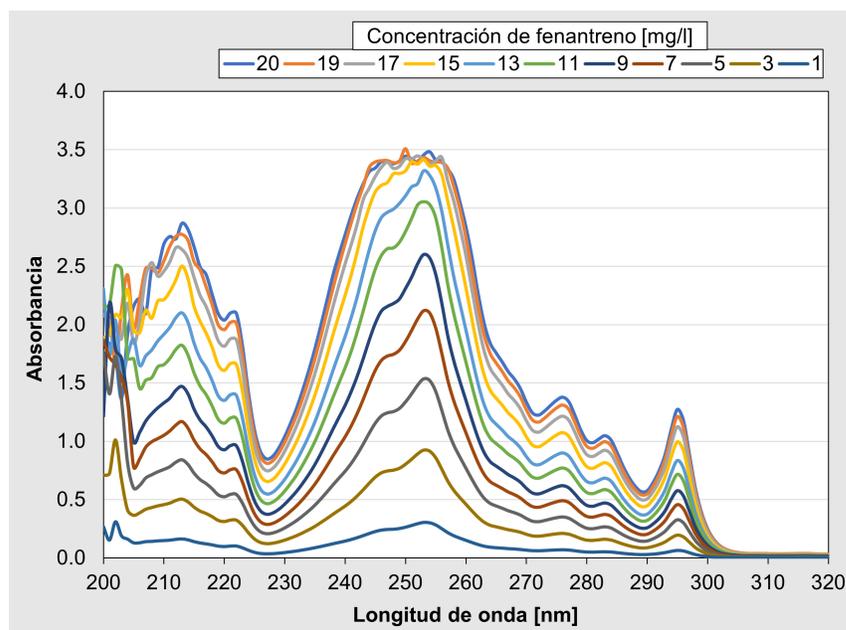


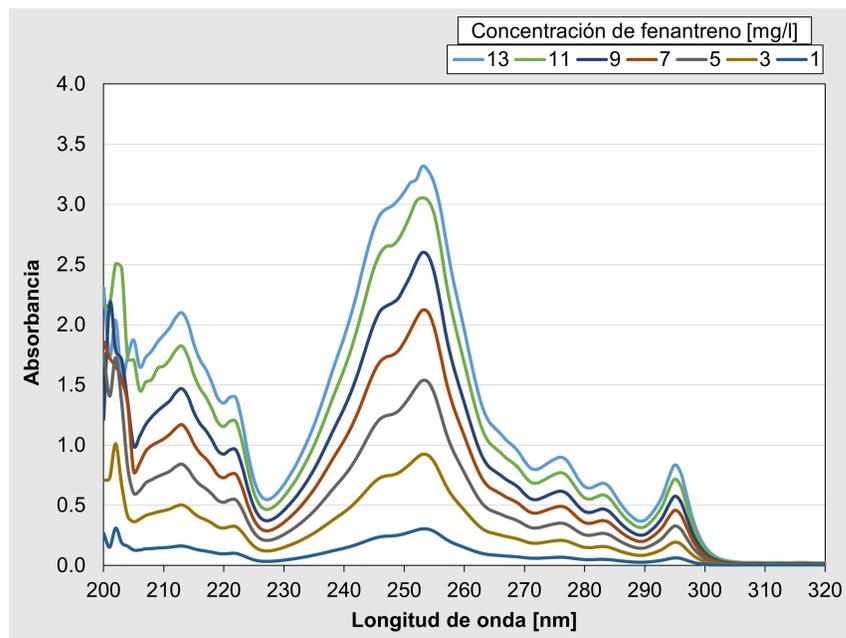
Figura 5.4: Variación de la absorbancia en función de distintos múltiplos de la concentración micelar crítica del Tween 80

5.2. Curva de calibración del fenantreno

Como se evidencia en la figura 5.5a, se observa que las concentraciones de fenantreno por encima de 13 mg/l no son detectables en el espectro, ya que se satura la respuesta. Por este motivo, se decidió trabajar con concentraciones inferiores a 13 mg/l para garantizar mediciones precisas. En contraste, la figura 5.5b exhibe un comportamiento más favorable de los espectros, donde se obtiene la máxima absorbancia a una longitud de onda de 253 nm. Este resultado coincide con los hallazgos previamente reportados por (41), quienes encontraron una absorbancia de 0.1559 a una longitud de onda de 252.1 nm para una concentración de 4 mg/l de fenantreno disuelto en acetonitrilo (CH_3CN).



(a) Espectroscopía UV-VIS del fenantreno en presencia del surfactante Tween 80 a concentraciones saturadas variadas de fenantreno



(b) Espectroscopía UV-VIS del fenantreno con el surfactante Tween 80 a variadas concentraciones no saturadas de fenantreno

Figura 5.5: Espectroscopías a varias concentraciones de fenantreno

Posteriormente, se realizó un análisis de regresión lineal, como se presenta en la figura 5.6. A partir de la ecuación de la pendiente obtenida, es posible determinar la concentración en una solución de concentración desconocida. Es relevante destacar que el coeficiente de determinación (R) proporciona un alto grado de confiabilidad en las estimaciones, con un valor de 0.9989. Esto respalda la precisión y la robustez del método utilizado para cuantificar las concentraciones de fenantreno en las muestras analizadas.

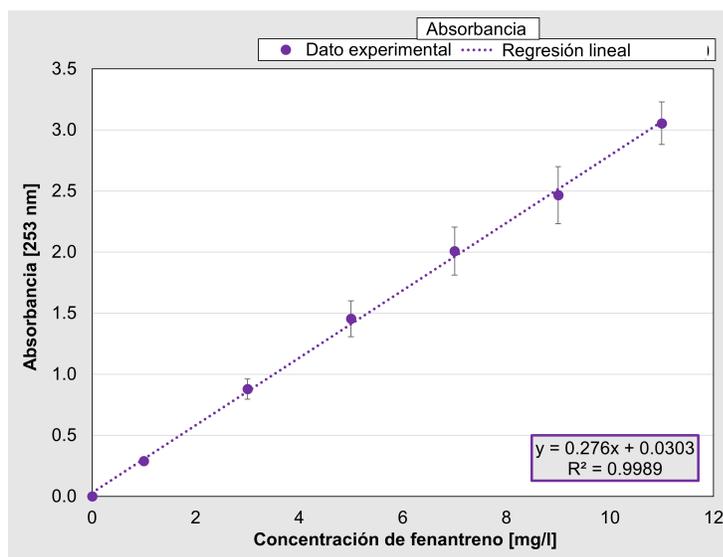


Figura 5.6: Análisis de regresión lineal para la curva de calibración del fenantreno con el surfactante Tween 80

5.3. Biomasa lignocelulósica

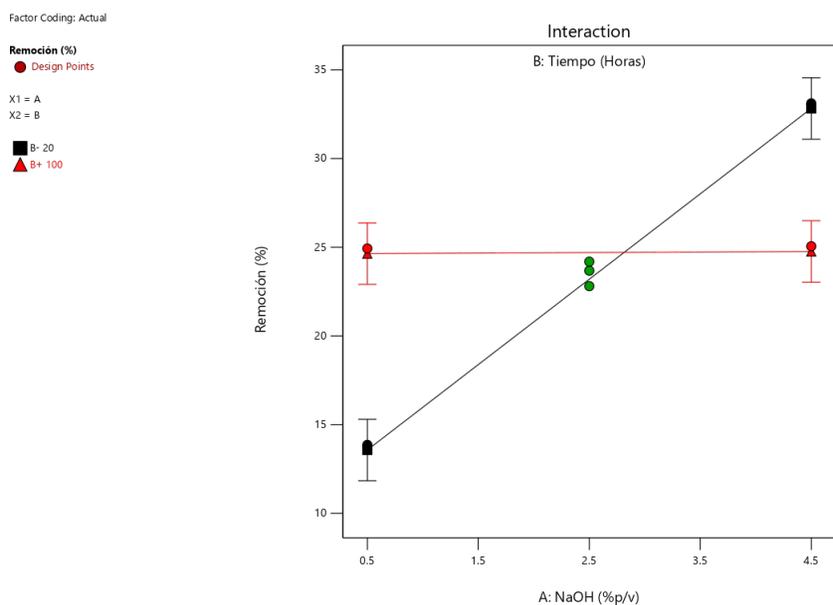
Se aplicó un diseño factorial a la cáscara de arroz, modificando el hidróxido de sodio y el tiempo de contacto para identificar cual tratamiento era significativo en la etapa de adsorción y en la fotocatalisis.

5.3.1. Tratamiento de la cáscara de arroz con NaOH

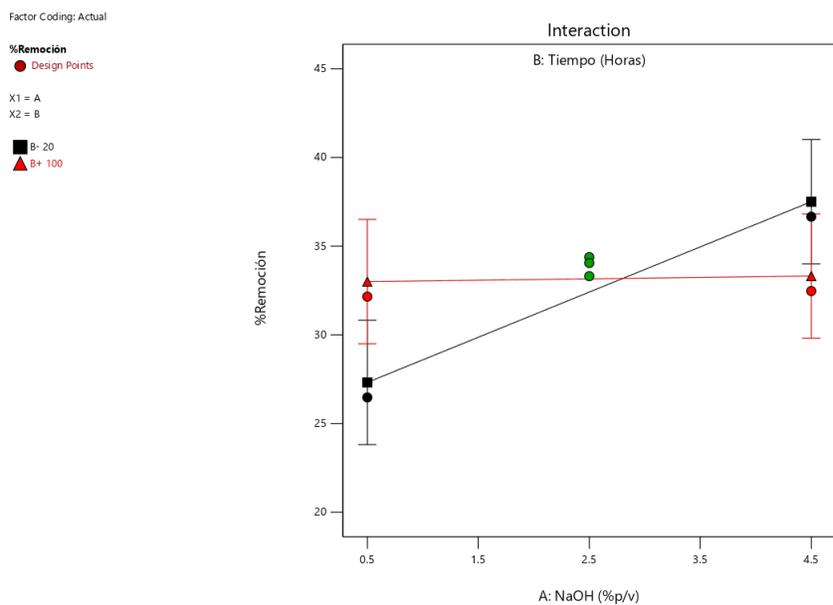
El análisis de interacción se llevó a cabo para anticipar la respuesta de las variables, como se ilustra en las figuras 5.7a y 5.7b. Estos gráficos indican que la eliminación del fenantreno es más efectiva a concentraciones elevadas de *NaOH* y con un tiempo de contacto más breve. Esta mejora en la eficacia puede atribuirse a la mayor probabilidad de interacción entre el *NaOH* y la superficie del adsorbente. Sin embargo, se observó una disminución en la eliminación del fenantreno a medida que se prolongaba el tiempo de contacto. Este fenómeno podría explicarse por la mayor disponibilidad de sitios activos al principio del proceso de adsorción, como se ha documentado en estudios previos (43). No obstante, es importante destacar que estos resultados pueden variar dependiendo de las concentraciones de *NaOH* y la duración del proceso de remojo, como se ha señalado en investigaciones anteriores (6).

Según los resultados del análisis de varianza (*ANOVA*) presentados en la tabla B.1 en el apéndice, se ha identificado que las variables que ejercen efectos significativos en el porcentaje de remoción de fenantreno en el proceso de adsorción son la concentración de hidróxido de sodio (A) y la interacción de las variables (AB). Estas variables presentan valores de significancia menores a $P < 0.05$, lo que indica su impacto significativo en el proceso. Por otro lado, se ha observado que la variable de tiempo (B) no tiene un efecto apreciable en el porcentaje de remoción de fenantreno en la adsorción.

En cuanto al proceso de fotocátalisis, los resultados del *ANOVA* reflejados en la tabla B.2 en el apéndice indican que todas las variables ejercen efectos significativos en el porcentaje de fotodegradación de fenantreno. Esto significa que tanto la concentración de hidróxido de sodio (A), el tiempo (B), como la interacción entre las variables (AB) tienen



(a) Efecto de la interacción entre la concentración de NaOH (A) y el tiempo (B) en la remoción de fenantreno en el proceso de adsorción



(b) Efecto de la interacción entre la concentración de NaOH (A) y el tiempo (B) en la remoción de fenantreno en el proceso de fotocatalisis

Figura 5.7: Efecto de la interacción entre la concentración de NaOH (A) y el tiempo (B) en la remoción de fenantreno en el proceso de adsorción y fotocatalisis

un impacto negativo en la eficacia del proceso de fotocatalisis. Las ecuaciones obtenidas a partir de las regresiones presentan valores de coeficiente de determinación (R^2) de 0.9980 y 0.9132 para adsorción y fotocatalisis, respectivamente.

Para determinar las diferencias estadísticas entre los tratamientos, se aplicó el Test de Tukey. Los resultados de esta prueba se detallan en las tablas 5.1 y 5.2.

Tratamiento	Muestra	Media en adsorción	Agrupación
2	3	33.11	A
5	3	23.56	B
3	3	24.93	B
4	3	25.05	B
1	3	13.86	C

Tabla 5.1: Test de Tukey para el diseño factorial en el proceso de adsorción

Tratamiento	Muestra	Media en fotocatalisis	Agrupación
2	3	36.66	A
5	3	33.91	B
3	3	32.15	C
4	3	32.47	C
1	3	26.46	D

Tabla 5.2: Test de Tukey para el diseño factorial en el proceso de fotocatalisis

Es importante destacar que, según los resultados del test de Tukey, en el proceso de adsorción, los tratamientos 2 y 1 muestran diferencias estadísticamente significativas, mientras que en el proceso de fotocatalisis, todos los tratamientos difieren estadísticamente entre sí.

Luego de realizar un análisis exhaustivo, se concluye que, aunque el tiempo de contacto no resultó ser estadísticamente significativo para la remoción de fenantreno, se observó una tendencia hacia una mayor remoción cuando los tiempos de contacto eran más cortos y las concentraciones de $NaOH$ eran más elevadas. Esto se evidencia en la tabla 5.3.

Tratamiento	Hidróxido de sodio [%p/v]	Tiempo [min]	Remoción por adsorción [%]	Remoción por fotodegradación [%]
1	0.5	20	13.86	26.46
2	4.5	20	33.11	36.66
3	0.5	100	24.93	32.15
4	4.5	100	25.05	32.47
5	2.5	60	23.56	33.91

Tabla 5.3: Resultados de la remoción en el diseño factorial 2^2 en los procesos de adsorción y fotodegradación

En consecuencia, el tratamiento 2, que corresponde a una concentración de 4.5 % p/v de $NaOH$ y un tiempo de 20 minutos, se posiciona como la opción más efectiva tanto en la etapa de adsorción como en la de fotocatalisis para la remoción del fenantreno. Estos resultados coinciden con lo indicado por (44), quienes señalan que concentraciones más elevadas de $NaOH$ y tiempos de contacto reducidos son óptimos para la hidrólisis enzimática. Esto contribuye a la reducción de los contenidos de lignina y hemicelulosa, lo que a su vez aumenta la porosidad y la superficie interna de la biomasa, mejorando así la eficiencia del proceso.

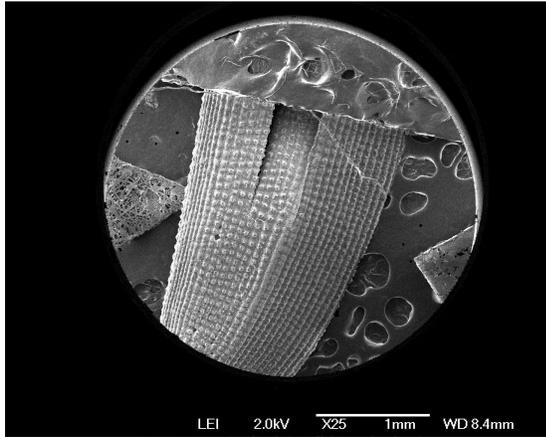
A partir de este punto, cuando se haga referencia al tratamiento de la cáscara de arroz o la cáscara tratada, se estará refiriendo específicamente al tratamiento 2 utilizado en ambas etapas del proceso.

5.3.2. Composición química de la cáscara de arroz

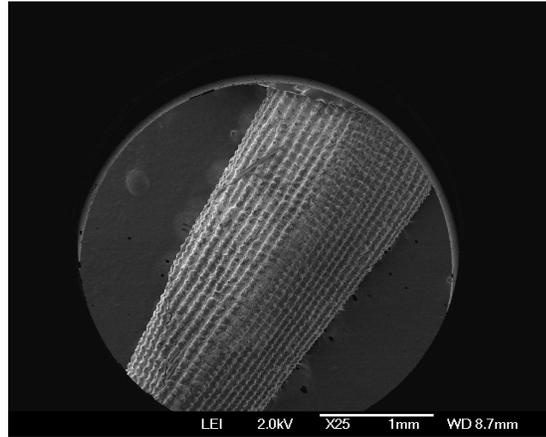
Es importante señalar que en la mayoría de los estudios previos sobre la cáscara de arroz, se ha preparado ceniza de esta cáscara. Aquellos que han llevado a cabo un pretratamiento, generalmente lo han sometido a altas temperaturas, que van desde los 80 hasta los 300 grados Celsius. Esto se hace con el propósito de obtener un mayor rendimiento en la extracción de componentes como lignina, hemicelulosa, grasas naturales, ceras y sílice, como se ha observado en investigaciones anteriores (8), (7). En el caso específico de la obtención de sílice (SiO_2) con alta pureza, alrededor del 94-96 %, se requiere de un proceso particular, como mencionan estudios previos (29). Este proceso conlleva a una modificación de la estructura de la cáscara de arroz, resultando en una estructura abierta, hinchada y desordenada, con una superficie áspera y altamente accesible. Esto se debe a la formación de numerosos poros y mesoporos, como se ha documentado en múltiples investigaciones (5), (44), (45), (6).

El análisis de las micrografías electrónicas de barrido y los difractogramas de rayos X se presentan en la figura 5.8. En las imágenes correspondientes a la cáscara cruda 5.8a y 5.8c, se observa una superficie ondulada con una estructura notablemente intacta, rígida y altamente ordenada, como se ha descrito en estudios previos (45),(8).

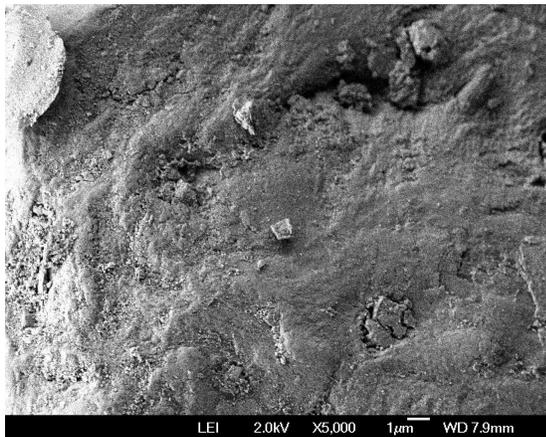
Por otro lado, la cáscara de arroz tratada con hidróxido de sodio 5.8b y 5.8d no muestra cambios drásticos en su apariencia, pero parece tener una estructura hinchada con una capa blanquecina en la superficie y pequeñas espinas. Esto sugiere la presencia de sílice en el material, como también se ha observado en investigaciones previas (45). Además, se aprecia un aumento en la rugosidad de la superficie, lo que podría ser resultado de la eliminación de los materiales lignocelulósicos durante el tratamiento (8).



(a) Microscopía Electrónica de Barrido de la cáscara de arroz en estado crudo a un aumento de x25



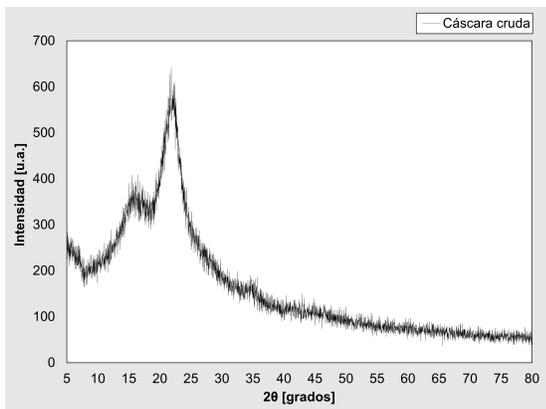
(b) Microscopía Electrónica de Barrido de la cáscara de arroz tratada con NaOH a un aumento de x25



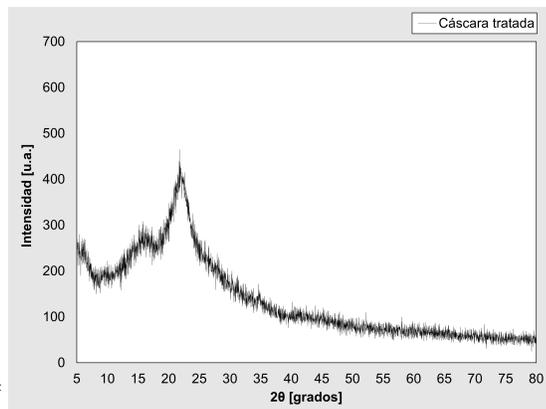
(c) Microscopía Electrónica de Barrido de la cáscara de arroz en estado crudo a un aumento de x5000



(d) Microscopía Electrónica de Barrido de la cáscara de arroz tratada con NaOH a un aumento de x5000



(e) Difracción de Rayos X de la cáscara de arroz en estado crudo



(f) Difracción de Rayos X de la cáscara de arroz tratada con NaOH

Figura 5.8: Microscopía Electrónica de Barrido y Difractograma de Rayos X de la cáscara de arroz en estado crudo y tratada con NaOH

Los difractogramas de rayos X (figuras 5.8e y 5.8f) muestran dos picos principales a aproximadamente 15° y 22° en la cáscara de arroz cruda, indicando la presencia de una parte amorfa (compuestos lignocelulósicos) y una parte cristalina del material (celulosa y sílice), como se ha señalado en estudios anteriores (45), (4). Sin embargo, después del tratamiento, ambos picos presentan una menor intensidad, lo que sugiere que el tratamiento ha modificado los planos cristalinos, como se menciona en un estudio realizado por (29).

Al comparar los difractogramas con la literatura, se puede inferir que los picos alrededor de 22° y 23° indican la naturaleza cristalina de la sílice. Además, según (5), el tratamiento con $NaOH$ aumentó en un 15.52% el contenido de celulosa en la cáscara de arroz, lo que sugiere que el tratamiento podría exponer más grupos hidroxilo en la superficie. Los datos sobre los picos característicos de la cáscara de arroz se obtuvieron de la fuente citada (45) y se resumen en la tabla 5.4.

Biomasa	2θ	Referencia
Celulosa extraída	17° y 22°	(45)
En polvo	18° y 22°	
Cáscara limpia	16° y 22°	
Arroz crudo	16° y 22.5°	
Arroz crudo	15.4° y 22°	(4)

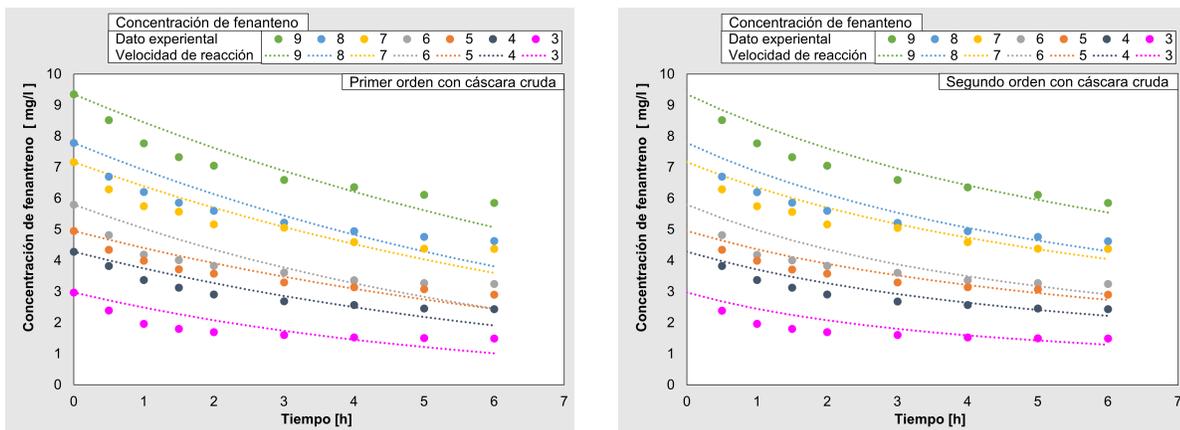
Tabla 5.4: Identificación de picos característicos en el Difractograma de Rayos X de la cáscara de arroz

5.4. Biofiltros de la cáscara de arroz cruda y tratada con NaOH

En el marco de este estudio, se llevaron a cabo análisis detallados para determinar tanto las velocidades de reacción como las cinéticas de adsorción. Con el propósito de

cuantificar la cantidad de fenantreno adsorbido en la cáscara de arroz (q_T) y calcular la velocidad de reacción del fenantreno en el agua (C_T), se emplearon modelos de primer y segundo orden.

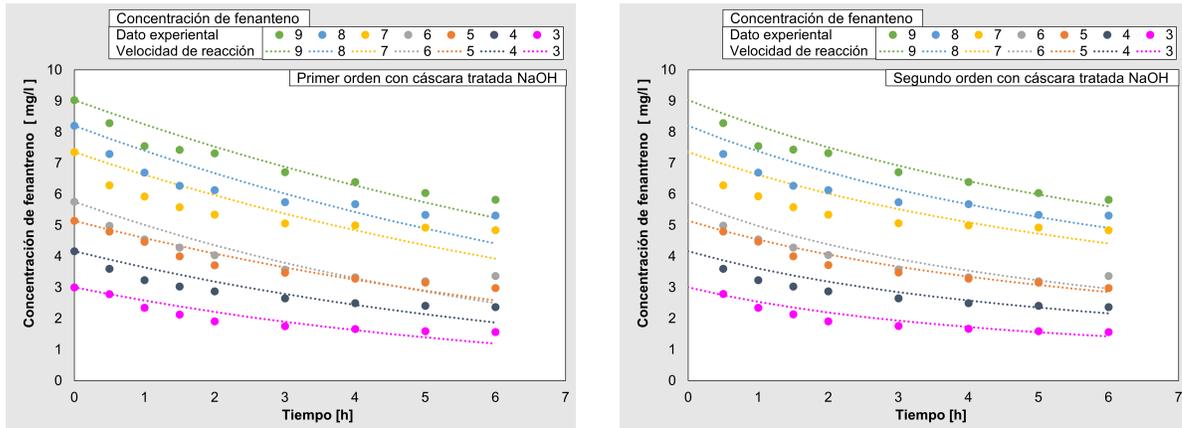
Las velocidades de reacción de la cáscara de arroz, tanto en su forma cruda como tratada con $NaOH$ se presentan en las figuras 5.9 y 5.10, junto con las correspondientes constantes de velocidad de la cinética (K_1 y K_2) y los valores correspondientes de los coeficientes de regresión lineal (R^2) se muestran en la tabla 5.5. Los coeficientes de correlación para las gráficas de las cinéticas de primer y segundo orden, en todas las concentraciones estudiadas, fueron significativamente mayores con ($R^2 > 0.89$). Estos sugiere una mejor correlación con el modelo de segundo orden en ambos casos de la cáscara.



(a) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara de arroz cruda mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara de arroz cruda mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.9: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara de arroz tratada con NaOH mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara de arroz tratada con NaOH mediante una reacción de segundo orden

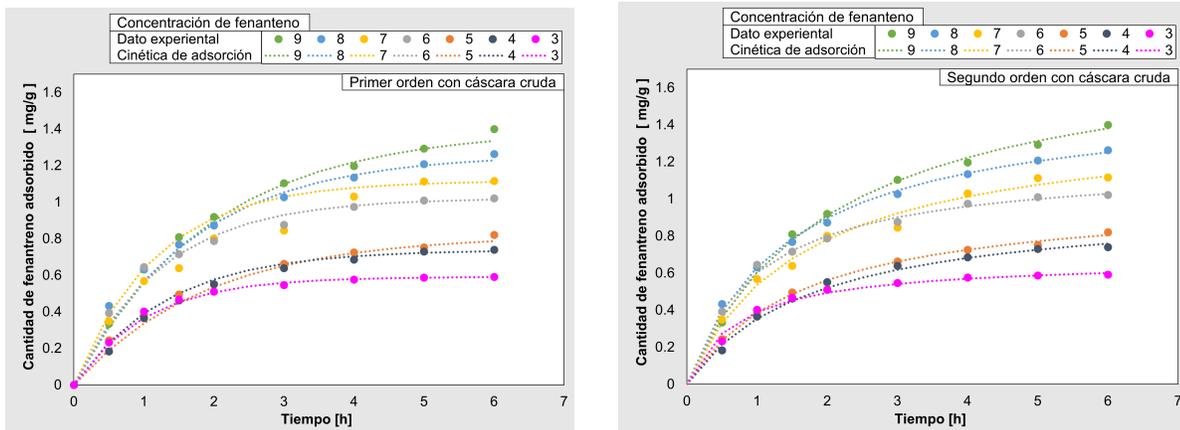
Figura 5.10: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda y tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden

Cáscara	Concentración	Parámetros de primer orden		Parámetros de segundo orden	
		K_1	R^2	K_2	R^2
Cruda	9	0.10	0.9482	0.01	0.9641
	8	0.11	0.9398	0.01	0.9555
	7	0.11	0.9504	0.01	0.9585
	6	0.14	0.9549	0.02	0.9285
	5	0.11	0.9403	0.02	0.9597
	4	0.13	0.9471	0.03	0.9536
	3	0.17	0.8934	0.07	0.9041
Tratada	9	0.09	0.9646	0.01	0.9791
	8	0.10	0.9303	0.01	0.9393
	7	0.10	0.9008	0.01	0.9007
	6	0.13	0.9662	0.02	0.9486
	5	0.11	0.9668	0.02	0.9795
	4	0.13	0.9428	0.03	0.9534
	3	0.15	0.9531	0.06	0.9608

Tabla 5.5: Parámetros de velocidad de reacción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH

Por otro lado, las cinéticas de adsorción de la cáscara de arroz, tanto cruda como tratada con $NaOH$ se muestran en las figuras 5.11 y 5.12. En todos los escenarios, se observó que el fenantreno se adsorbió de manera rápida en las dos primeras horas, seguido de un proceso de estabilización más lento que culminó alrededor de las 4 horas, alcanzando el equilibrio de adsorción. Este comportamiento puede atribuirse a una difusión lenta del fenantreno adsorbido en la superficie del arroz, ya que no existen abundantes sitios activos y acceder a los poros internos de la cáscara es un proceso desafiante (46), (5).

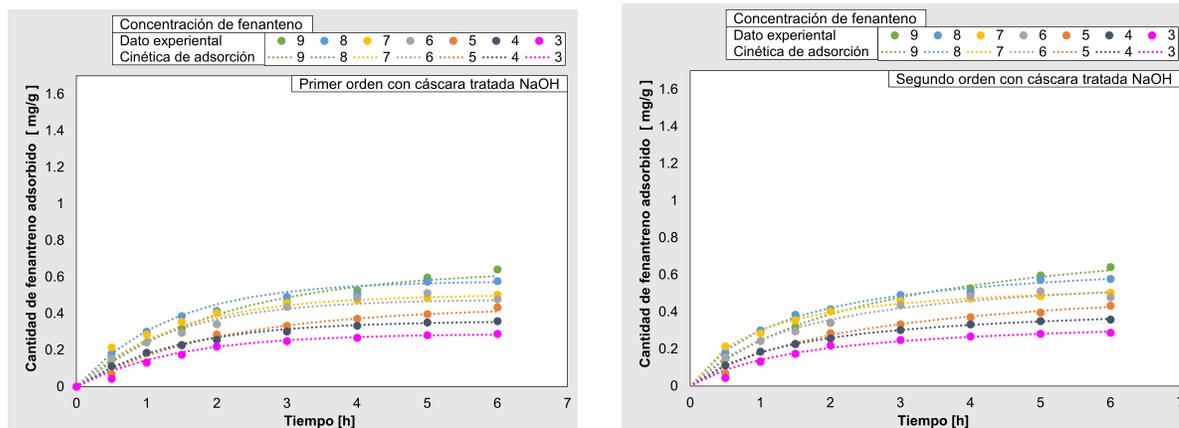
Los valores de las constantes de velocidad de la cinética K_1 y K_2 , así como los valores calculados de q_e , junto con los coeficientes de regresión lineal R^2 , se encuentran detallados en la tabla 5.6.



(a) Estudio de la cinética de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la cinética de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.11: Análisis de las cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la cinética de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la cinética de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de segundo orden

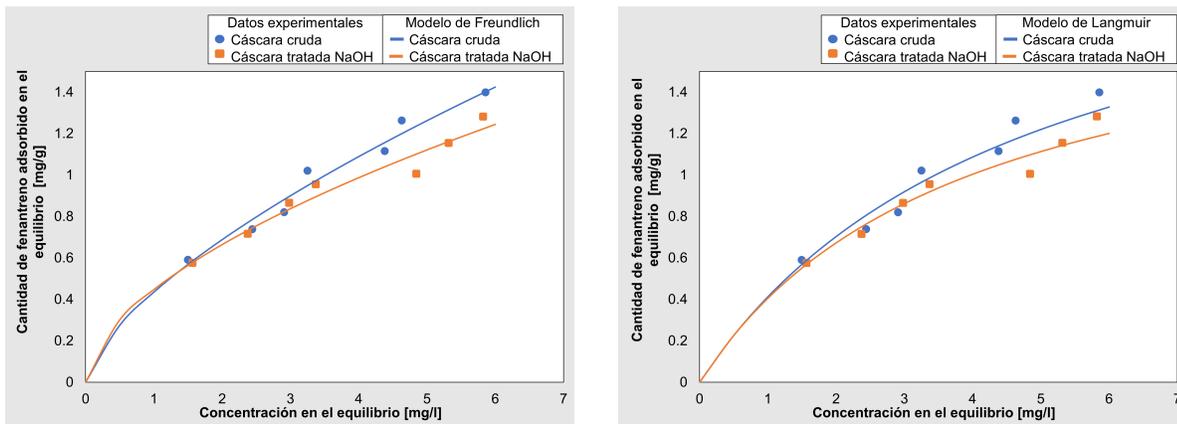
Figura 5.12: Análisis de las cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción de la cáscara cruda y tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden

Cáscara	Concentración	Parámetros de primer orden			Parámetros de segundo orden		
		q_e [mg/g]	K_1 [$\frac{1}{min}$]	R^2	q_e [$\frac{mg}{g}$]	K_2 [$\frac{g}{mgmin}$]	R^2
Cruda	9	1.39	0.51	0.9978	1.85	0.25	0.9956
	8	1.26	0.59	0.9966	1.55	0.43	0.9979
	7	1.11	0.85	0.8879	1.43	0.41	0.9883
	6	1.02	0.80	0.9877	1.19	0.85	0.9984
	5	0.82	0.52	0.9956	1.02	0.58	0.9977
	4	0.73	0.75	0.9800	0.98	0.57	0.9895
	3	0.59	0.96	0.9955	0.67	2.03	0.9971
Tratada	9	0.64	0.47	0.9854	0.89	0.42	0.9680
	8	0.57	0.75	0.9329	0.70	1.03	0.9944
	7	0.50	0.71	0.9919	0.57	1.88	0.9986
	6	0.47	0.73	0.9872	0.64	0.99	0.9687
	5	0.43	0.49	0.9979	0.58	0.74	0.9956
	4	0.35	0.70	0.9926	0.45	1.50	0.9994
	3	0.28	0.70	0.9924	0.37	1.64	0.9934

Tabla 5.6: Parámetros de las cinéticas de adsorción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH

Los coeficientes de correlación para las gráficas de las cinéticas de primer y segundo orden a todas las concentraciones estudiadas fueron notoriamente altos con ($R^2 > 0.96$). Esto sugiere una correlación más fuerte con el modelo de segundo orden en ambos casos de la cáscara. Esta observación implica que el proceso de adsorción es el paso limitante en la velocidad, y puede estar relacionado con interacciones químicas que involucran el intercambio o compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (cáscara de arroz y fenantreno) (8), (5), (47). Por lo tanto, el fenantreno podría haber sido adsorbido en la superficie de la cáscara a través de reacciones químicas, lo que requeriría un tiempo considerable para alcanzar el equilibrio durante el procesos de adsorción.

Se implementaron modelos de isoterma de adsorción con el propósito de anticipar la capacidad de adsorción del adsorbente. Estos modelos se ilustran en las figuras 5.13.



(a) Isotherma de Freundlich en adsorción para la cáscara cruda y para la cáscara tratada con NaOH

(b) Isotherma de Langmuir en adsorción para la cáscara cruda y para la cáscara tratada con NaOH

Figura 5.13: Comparativa de las isothermas de Freundlich y Langmuir en adsorción entre la cáscara cruda y tratada con NaOH

Los parámetros pertinentes derivados de los modelos de Freundlich y Langmuir, aplicados tanto a la cáscara de arroz cruda como a la tratada con $NaOH$, se encuentran detallados en la tabla 5.7.

Adsorbente	Parámetros de las isothermas					
	Freundlich			Langmuir		
	K_F [mg/g]	1/n	R^2	Q_{max} [mg/g]	K_L [L/mg]	R^2
Cáscara cruda	0.43	0.66	0.9656	2.39	0.20	0.9472
Cáscara tratada	0.44	0.57	0.9638	1.97	0.25	0.9734

Tabla 5.7: Parámetros de las isothermas de adsorción en la adsorción para la eliminación de fenantreno con cáscara cruda y tratada con NaOH

Aunque los coeficientes de correlación mostraron un buen ajuste a ambos modelos, se observó que el modelo de Freundlich presentó un ajuste ligeramente superior para la cáscara cruda con $R^2 = 0.9656$ y 0.9472 . Por otro lado, para la cáscara tratada con $NaOH$ el modelo de Langmuir resultó ser más adecuado con $R^2 = 0.9638$ y 0.9734 .

Basándonos en otros dos parámetros, recurrimos al valor de $\frac{1}{n}$ para evaluar la favorabilidad de este proceso de adsorción. Cuando $\frac{1}{n} < 0.5$ indica que el adsorbato se adsorbe con facilidad, mientras que valores $\frac{1}{n} > 2$ sugieren que la adsorción es menos favorable (47). Para la cáscara cruda y tratada con $NaOH$ obtuvimos valores de 0.66 y 0.57 respectivamente, ambos superando 0.5, lo que indica que la adsorción es favorable en ambas condiciones. En lo que respecta a la capacidad de adsorción K_F , se observó que es más alta en la cáscara tratada con $NaOH$ en comparación con la cáscara cruda. En cuanto a las capacidades máximas de adsorción (Q_{max}) calculadas mediante la ecuación de Langmuir, para la cáscara cruda y tratada con $NaOH$ fueron de 2.39 y $1.97 \frac{mg}{g}$ respectivamente. En línea con esto, el orden de K_L (parámetro de Langmuir) siguió la misma tendencia, siendo más alto para la cáscara tratada con $NaOH$ que para la cruda.

Esto sugiere que la cáscara tratada contiene más grupos funcionales en su superficie que interactúan de manera efectiva con el fenantreno (47). Por lo tanto, se propone que el modelo de Freundlich es el mejor ajuste para describir la adsorción en la cáscara cruda, lo que implica que su superficie está compuesta por múltiples capas heterogéneas en superficies no uniformes ((29), (30), (2)). Por otro lado, el modelo de Langmuir se ajusta de manera óptima a la cáscara tratada, lo que sugiere que esta posee superficies adsorbentes homogéneas que involucran procesos de adsorción de una monocapa en una superficie uniforme con sitios finitos de adsorción similares ((29), (30), (2), (47)).

Los resultados del *ANOVA*, representados en la tabla 5.8, han permitido identificar las variables que ejercieron efectos significativos con el porcentaje de remoción de fenantreno en la adsorción a la concentración 8 de fenantreno, con valores inferiores a $P < 0.05$. En contraste, para las concentraciones restantes (9, 7, 6, 5, 4 y 3 mg/l), los valores se sitúan por encima de $P < 0.05$ (ver apéndices C.1, C.2, C.3, C.4, C.5 y C.6).

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 8 mg/l	1	42.95	42.95	7.73	0.050
Error	4	22.23	5.558		
Total	5	65.18			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.35	65.89 %	57.37 %	23.26 %

Tabla 5.8: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 8

Además, se llevó a cabo el test de Tukey para evaluar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre la cáscara cruda y la cáscara tratada con *NaOH* en el proceso de adsorción. En la tabla 5.9, se presentan las combinaciones de índices que indican un cambio estadísticamente significativo, destacando que dicha significancia se observó

específicamente en la concentración inicial de 8 mg/l. Por otro lado, no se identificaron diferencias estadísticamente significativas para las concentraciones de fenantreno a 9, 7, 6, 5, 4 y 3 mg/l.

Tratamiento	Concentración	Número de réplica	Media	Agrupación
Cruda	9	3	37.40 ± 2.12	A
Tratada	9	3	35.53 ± 1.37	A
Cruda	8	3	40.57 ± 2.75	A
Tratada	8	3	35.22 ± 1.89	B
Cruda	7	3	38.91 ± 1.88	A
Tratada	7	3	34.20 ± 2.38	A
Cruda	6	3	44.02 ± 2.25	A
Tratada	6	3	41.52 ± 2.51	A
Cruda	5	3	42.09 ± 2.75	A
Tratada	5	3	41.40 ± 2.01	A
Cruda	4	3	43.12 ± 1.25	A
Tratada	4	3	43.04 ± 2.88	A
Cruda	3	3	49.71 ± 3.00	A
Tratada	3	3	47.97 ± 2.13	A

Tabla 5.9: Test de Tukey entre la cáscara cruda y la cáscara tratada con *NaOH* en el proceso de adsorción a diferentes concentraciones de fenantreno

En cuanto a los estudios de adsorción del fenantreno a diferentes concentraciones, la figura 5.14 muestra los porcentajes de remoción alcanzados con la cáscara de arroz cruda y la tratada con *NaOH*. Se observa que a medida que la concentración de fenantreno disminuye, la remoción también disminuye, alcanzando un 37.39% y un 35.53% con la cáscara cruda y tratada, respectivamente, en la concentración más alta. Sin embargo, a concentraciones más bajas, se logra una mayor remoción, llegando al 49.71% en la cáscara cruda y al 47.96% en la tratada. Estos resultados indican que la cáscara cruda tiene mejor rendimiento en comparación con la cáscara tratada con *NaOH*.

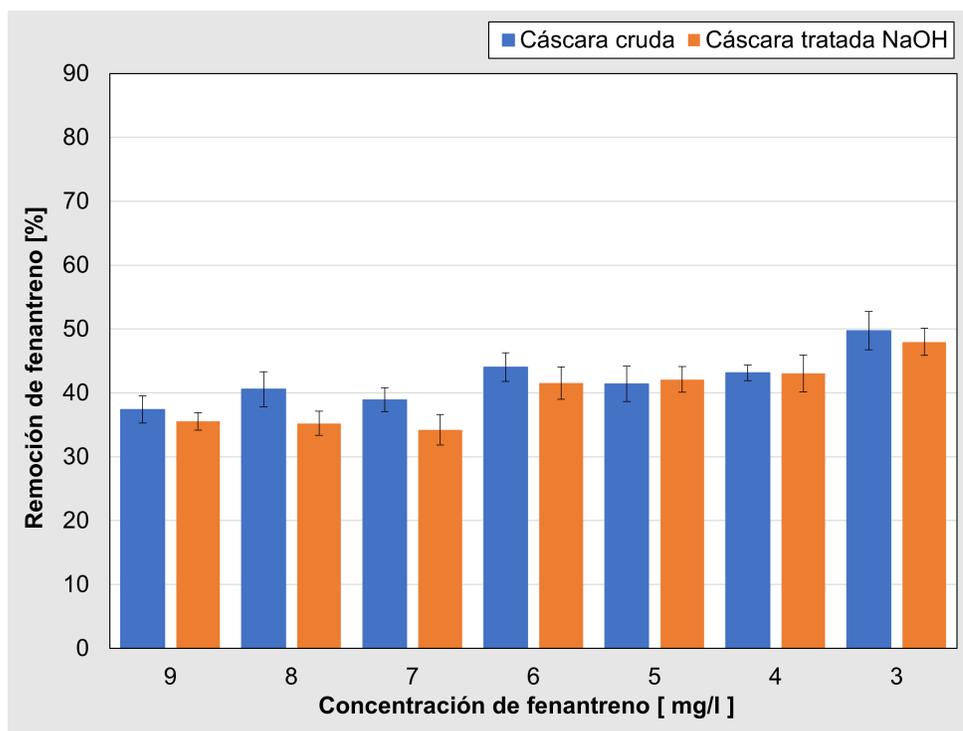


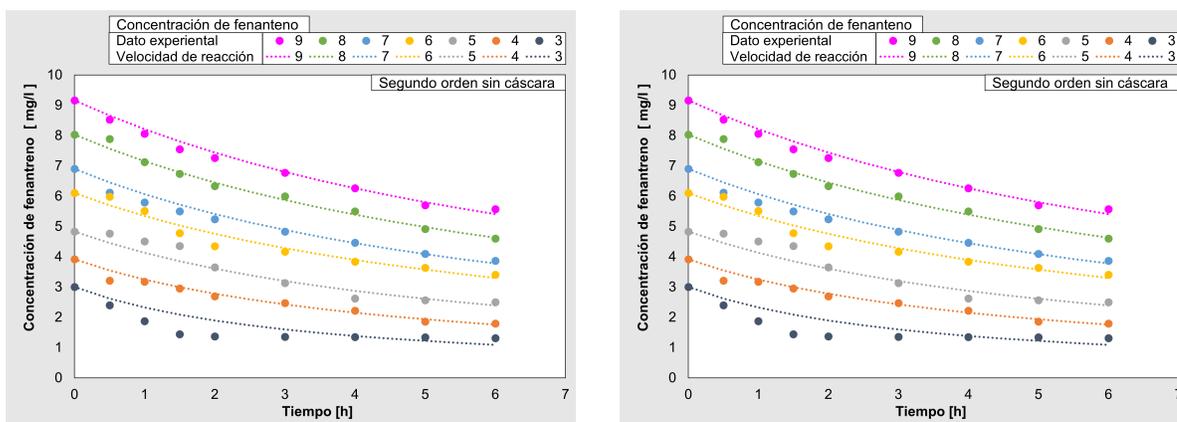
Figura 5.14: Comparación del porcentaje de remoción por adsorción a diferentes concentraciones de fenantreno entre la cáscara cruda y la cáscara tratada con NaOH en la adsorción

Se presume que esto se debe a que el pH puede influir en las interacciones electrostáticas y dispersivas entre el adsorbato y el adsorbente (2). Además, el *NaOH* podría haber bloqueado los poros de la cáscara de arroz y, como resultado, disminuyó el área superficial disponible para la adsorción (2). También se debe tener en cuenta que, a concentraciones más bajas, existen sitios de adsorción relativamente más efectivos, mientras que, a concentraciones iniciales más altas, los sitios de adsorción efectivos se saturan rápidamente, lo que reduce la adsorción de fenantreno (5).

5.5. Fotocatálisis sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y tratada con NaOH

Las velocidades de reacción en la actividad fotocatalítica se muestran de forma gráfica en las figuras 5.15, 5.16 y 5.17. Junto con estas representaciones visuales, se incluyen las constantes de velocidad de la cinética (K_1 y K_2) y coeficientes de regresión lineal (R^2) correspondientes en la tabla 5.10.

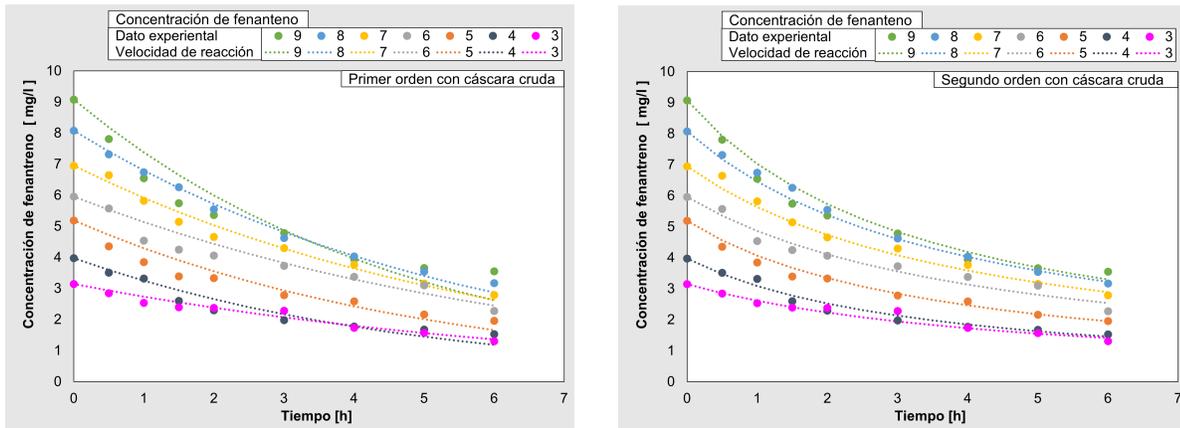
Es importante destacar que los coeficientes de correlación en todas las gráficas de las velocidades de primer y segundo orden, para todas las concentraciones estudiadas, son significativamente elevados, superiores a 0.94. Estos resultados indican una excelente concordancia con el modelo de segundo orden en los tres casos.



(a) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación sin cáscara mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación sin cáscara mediante una reacción de segundo orden

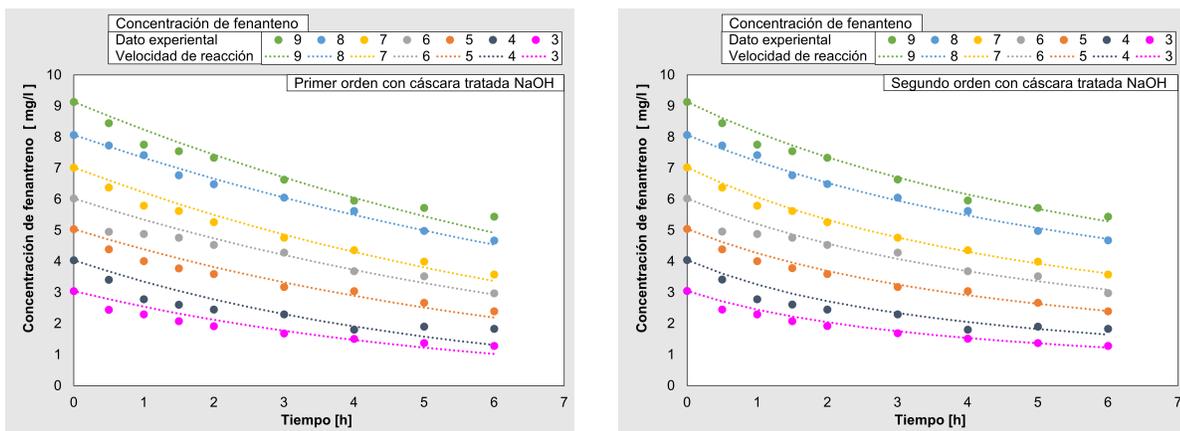
Figura 5.15: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación sin cáscara de arroz: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara cruda mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara cruda mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.16: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de primer orden

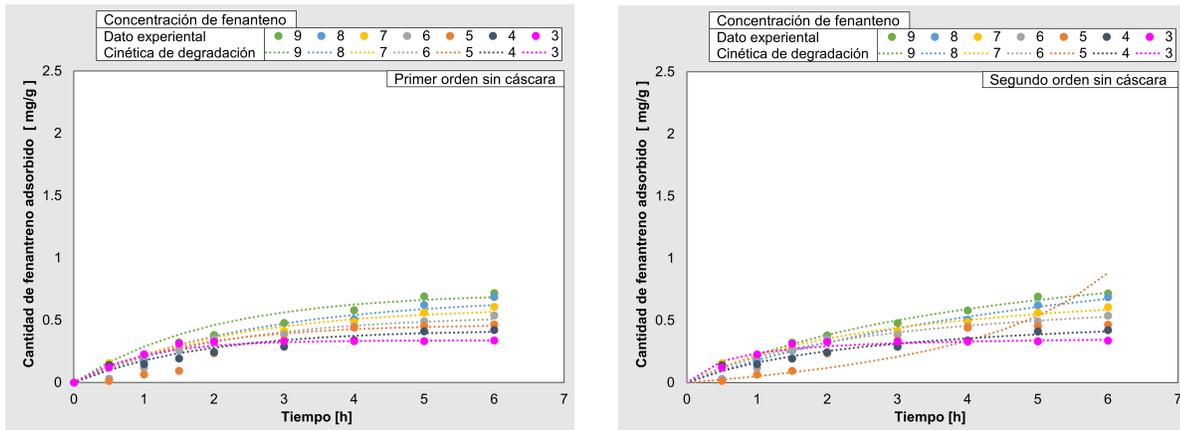
(b) Estudio de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.17: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso de fotodegradación de la cáscara tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden

Cáscara	Concentración	Parámetros de primer orden		Parámetros de segundo orden	
		K_1	R^2	K_2	R^2
S/Cáscara	9	0.09	0.9996	0.01	0.9947
	8	0.09	0.9929	0.01	0.9967
	7	0.11	0.9789	0.02	0.9931
	6	0.11	0.9719	0.02	0.9849
	5	0.13	0.9769	0.03	0.9740
	4	0.15	0.9802	0.05	0.9923
	3	0.22	0.8595	0.09	0.8601
Cruda	9	0.20	0.9735	0.03	0.9878
	8	0.17	0.9974	0.03	0.9975
	7	0.16	0.9918	0.03	0.9939
	6	0.14	0.9655	0.03	0.9688
	5	0.19	0.9744	0.05	0.9954
	4	0.20	0.9725	0.07	0.9885
	3	0.13	0.9809	0.06	0.9759
Tratada	9	0.10	0.9863	0.01	0.9932
	8	0.09	0.9955	0.01	0.9966
	7	0.12	0.9858	0.02	0.9976
	6	0.11	0.9587	0.02	0.9826
	5	0.13	0.9728	0.03	0.9931
	4	0.18	0.9459	0.06	0.9569
	3	0.18	0.9676	0.08	0.9904

Tabla 5.10: Parámetros de velocidad de reacción en la fotodegradación para la eliminación de fenantreno sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y tratada con NaOH

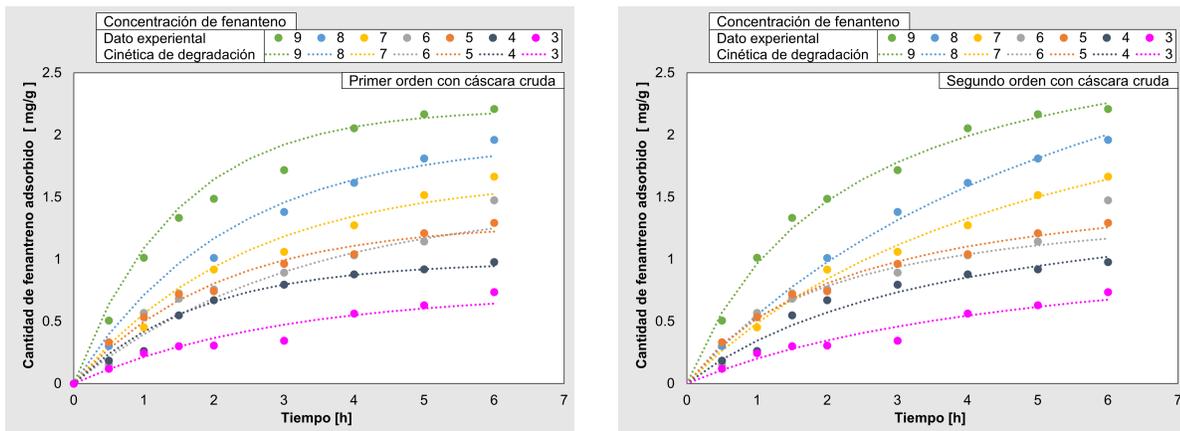
El estudio de la cinética de fotodegradación se realizó mediante la aplicación de modelos de primer y segundo orden para describir el proceso cinético de degradación en los experimentos en la actividad fotocatalítica. Se llevaron a cabo tres tipos de experimentos: sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y con cáscara tratada con $NaOH$. Los resultados de estos experimentos se presentan en las figuras 5.18, 5.19 y 5.20.



(a) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico sin cáscara de arroz mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico sin cáscara de arroz mediante una reacción de segundo orden

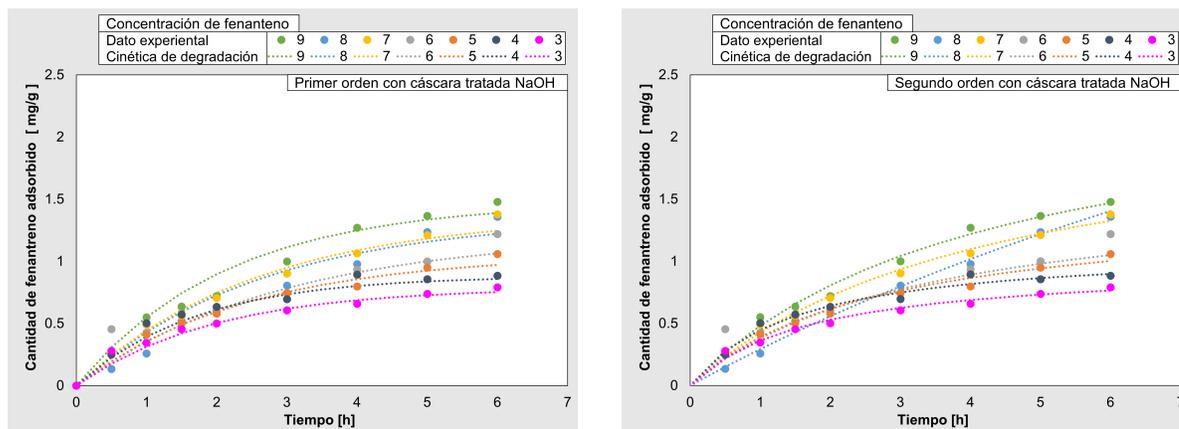
Figura 5.18: Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico sin cáscara de arroz: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara cruda mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara cruda mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.19: Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara cruda: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden



(a) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de primer orden

(b) Estudio de la cinética de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara tratada con NaOH mediante una reacción de segundo orden

Figura 5.20: Análisis de las cinéticas de degradación en el proceso fotocatalítico con cáscara tratada con NaOH: Comparación entre reacciones de primer y segundo orden

En ambos modelos, se observa una rápida degradación durante las primeras 2 horas, seguida de una estabilización gradual que conduce al equilibrio de fotodegradación después de 4 horas. Además, se realizaron cálculos para obtener las constantes de velocidad cinética K_1 y K_2 , los valores de equilibrio q_e , y se calcularon los coeficientes de regresión lineal R^2 correspondientes, los cuales se resumen en la tabla 5.11. Es importante destacar que los coeficientes de correlación en todas las gráficas de las cinéticas de primer y segundo orden para todas las concentraciones estudiadas son notoriamente elevados, superando el valor de 0.90. Esto sugiere una buena correspondencia con el modelo de primer orden en cualquier caso. Con base en los resultados del análisis de varianza (*ANOVA*) presentados en la tabla 5.12, se han identificado las variables que tuvieron un impacto significativo en el porcentaje de remoción de fenantreno durante la fotodegradación, en todas las concentraciones de fenantreno estudiadas.

Cáscara	C_{fen}	Parámetros de primer orden			Parámetros de segundo orden		
		Qe [mg/g]	K1	R^2	Qe [mg/g]	K2	R^2
S/Cáscara	9	0.71	0.51	0.9328	1.29	0.16	0.9846
	8	0.68	0.38	0.9598	1.49	0.09	0.9461
	7	0.60	0.45	0.9831	0.87	0.38	0.9672
	6	0.53	0.46	0.9892	0.77	0.46	0.9850
	5	0.46	0.62	0.9218	0.65	0.21	0.8722
	4	0.42	0.54	0.9211	0.59	0.61	0.9270
	3	0.33	1.03	0.9299	0.37	4.35	0.9846
Cruda	9	2.21	0.68	0.9760	3.08	0.14	0.9890
	8	1.96	0.45	0.9814	4.22	0.03	0.9693
	7	1.66	0.41	0.9753	3.13	0.05	0.9472
	6	1.47	0.31	0.9874	1.53	0.33	0.9861
	5	1.29	0.48	0.9833	1.74	0.24	0.9842
	4	0.97	0.56	0.9961	1.67	0.15	0.8634
	3	0.73	0.34	0.9659	1.28	0.14	0.8042
Tratada	9	1.47	0.46	0.9820	2.49	0.09	0.9565
	8	1.35	0.38	0.9518	3.08	0.04	0.9184
	7	1.37	0.39	0.9937	2.27	0.10	0.9609
	6	1.21	0.34	0.9822	1.56	0.21	0.9165
	5	1.05	0.41	0.9882	1.45	0.25	0.9682
	4	0.88	0.59	0.9757	1.12	0.59	0.9824
	3	0.70	0.54	0.9930	0.91	0.58	0.9875

Tabla 5.11: Parámetros de cinéticas de fotodegradación para la eliminación de fenantreno sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y tratada con NaOH

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 9 mg/l	2	887.89	443.943	91.54	0.000
Error	6	29.10	4.850		
Total	8	916.98			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.20	96.83 %	95.77 %	92.86 %

Tabla 5.12: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 9

Estas variables exhibieron un valor de significancia (P) menor a 0.05, lo que indica una influencia estadísticamente significativa en el proceso de fotodegradación. Para más detalle, consultar apéndices D.1, D.2, D.3, D.4, D.5 y D.6).

Para evaluar la significancia de los experimentos de fotodegradación y determinar la presencia de diferencias significativas entre la actividad fotocatalítica en tres condiciones diferentes: sin cáscara, con cáscara cruda y con cáscara tratada con NaOH, se aplicó el test de Tukey. Los resultados obtenidos a diversas concentraciones de fenantreno se resumen en la tabla 5.13.

Tratamiento	Concentración	Número de réplica	Media	Agrupación
S/Cáscara	9	3	39.19 ± 1.48	B
Cruda	9	3	60.86 ± 1.87	A
Tratada	9	3	40.45 ± 2.97	B
S/Cáscara	8	3	42.77 ± 2.36	B
Cruda	8	3	60.71 ± 3.13	A
Tratada	8	3	42.06 ± 3.00	B
S/Cáscara	7	3	44.05 ± 1.86	B
Cruda	7	3	59.88 ± 2.75	A
Tratada	7	3	49.05 ± 2.77	B
S/Cáscara	6	3	44.18 ± 1.60	B
Cruda	6	3	61.83 ± 2.76	A
Tratada	6	3	50.58 ± 2.18	B
S/Cáscara	5	3	48.25 ± 1.98	B
Cruda	5	3	62.34 ± 1.41	A
Tratada	5	3	52.53 ± 2.06	B
S/Cáscara	4	3	54.09 ± 2.87	B
Cruda	4	3	61.55 ± 2.50	A
Tratada	4	3	54.67 ± 2.62	B
S/Cáscara	3	3	56.35 ± 1.25	B
Cruda	3	3	62.09 ± 3.01	A
Tratada	3	3	58.48 ± 1.76	AB

Tabla 5.13: Test de Tukey entre sin cáscara de arroz, cáscara cruda y la cáscara tratada con NaOH en el proceso de fotodegradación a diferentes concentraciones de fenantreno

Esta tabla muestra las combinaciones de índices que indican un cambio estadísticamente significativo. Se observó que en todas las concentraciones estudiadas, la cáscara cruda demostró ser significativamente diferente en comparación con los experimentos fotocatalíticos que utilizaron cáscara tratada con NaOH y los que no utilizaron cáscara de arroz.

En los estudios de fotodegradación del fenantreno a diferentes concentraciones, como se observa en la figura 5.21, se presentan los porcentajes de remoción alcanzados utilizando la actividad fotocatalítica sin cáscara, con cáscara de arroz cruda y tratada con *NaOH*. Se nota una tendencia en la que, a medida que la concentración de fenantreno disminuye, la remoción aumenta. Específicamente, la remoción fue del 39.19 % en la concentración más alta y aumentó hasta un 56.35 % en el caso de los experimentos de la actividad fotocatalítica sin cáscara de arroz. En cuanto a la cáscara cruda, la remoción osciló entre el 60.89 % y el 62.09 %. Para los experimentos con cáscara tratada con *NaOH* la remoción varió del 40.44 % al 58.47 %.

En varias investigaciones, se ha observado que a medida que aumenta la concentración del contaminante objetivo, se incrementa la cantidad de moléculas del compuesto que se adsorben en la superficie del catalizador. Esto tiene como consecuencia un aumento en la presencia de especies reactivas, como el radical hidroxilo (OH^\bullet) y el superóxido (O_2^\bullet), que son necesarios para llevar a cabo la fotodegradación del contaminante. Sin embargo, paradójicamente, este incremento en la concentración del contaminante puede conducir a una disminución en la tasa de fotodegradación de los contaminantes. Adicionalmente, el aumento en la concentración puede dar lugar a la generación de intermediarios, los cuales también pueden adsorberse en la superficie del catalizador (48).

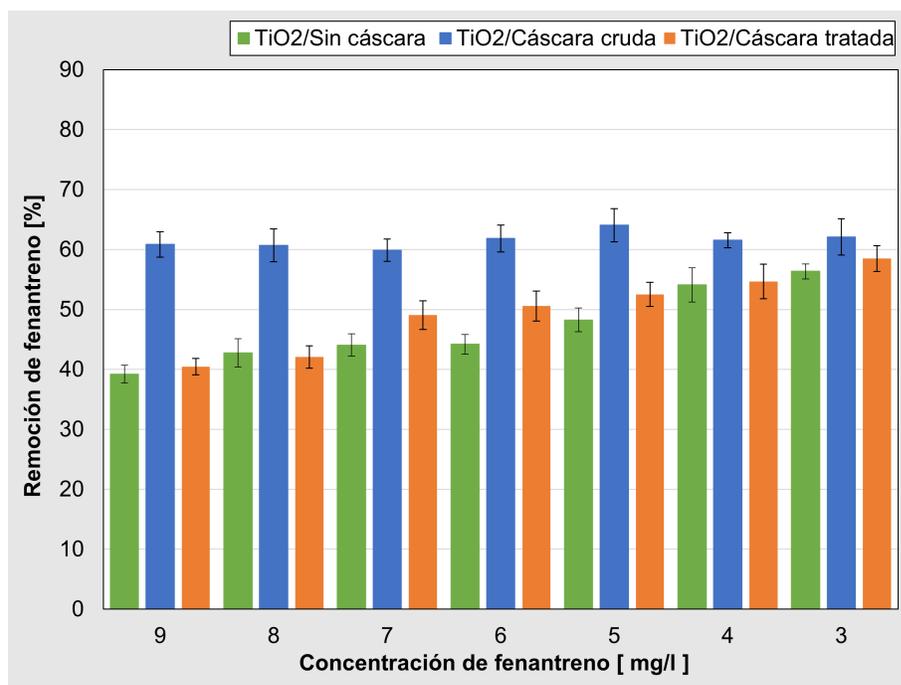


Figura 5.21: Comparación del porcentaje de remoción por fotodegradación a diferentes concentraciones de fenantreno entre la cáscara cruda , la cáscara tratada con NaOH y sin cáscara de arroz en la actividad fotocatalítica

Los resultados muestran que la cáscara cruda tuvo un rendimiento superior en comparación con la actividad fotocatalítica observada en ausencia de cáscara de arroz y con la cáscara de arroz tratada con NaOH. El hecho de que el proceso de fotocatalisis sin cáscara de arroz haya dado como resultado una actividad aún más baja en comparación con los otros dos procesos puede atribuirse a la intensidad de la luz. Aparentemente, esto se debe a la intensidad de la luz. A medida que aumenta la potencia de la lámpara y, por ende, su intensidad luminosa, la tasa de formación de pares electrón-hueco es predominantemente eficaz, lo que minimiza la recombinación de estos pares electrón-hueco, lo que conlleva a una mayor capacidad para oxidar contaminantes orgánicos. Sin embargo, a menor intensidad de luz, la separación de pares de electrones y huecos compite con la recombinación,

lo que reduce la formación de radicales libres y, por lo tanto, disminuye la eficacia de la fotodegradación del fenantreno (48), (49). Se puede encontrar un listado de diferentes intensidades de luz utilizadas en literatura para la fotodegradación de fenantreno en la tabla 5.14

Compuesto	Fotodegradación [%]	Intensidad de luz [W]	Referencia
Fenantreno	63.68	300	(49)
Fenantreno	90.00	100	(50)

Tabla 5.14: Actividad fotocatalítica del fenantreno a distintas intensidades de luz

En cuanto a los resultados de la degradación fotocatalítica utilizando la cáscara de arroz tratada con NaOH, el bajo rendimiento observado podría estar relacionado con el pH. Es importante destacar que el pH puede tener un impacto significativo en la carga superficial de la superficie del catalizador semiconductor y en la formación de especies reactivas. Estas alteraciones pueden influir en la eficacia de la absorción de las moléculas del contaminante y en la velocidad de las reacciones químicas que tienen lugar en la interfaz catalizador-solución. Por lo tanto, es posible que el pH en las condiciones de este experimento haya contribuido al rendimiento más bajo observado en la degradación fotocatalítica utilizando cáscara de arroz tratada con NaOH.

5.6. Sistema integrado de adsorción y fotodegradación

El sistema integrado consiste en la combinación de las dos etapas previamente estudiadas, es decir, someter la solución primero a una etapa de adsorción y luego a una etapa fotocatalítica. Con el objetivo de lograr un efecto completo en el sistema, se ha establecido

que el tiempo de tratamiento en cada etapa sea el máximo estudiado, es decir, 6 horas tanto en la etapa de adsorción como en la etapa de fotocátalisis. Para evitar efectos desadsorbativos entre ambas etapas, se lleva a cabo un cambio de la cáscara de arroz.

De manera ilustrativa, la figura 5.22 muestra los datos experimentales obtenidos, y en el fondo se presenta el modelo de velocidad de reacción de segundo orden que se obtuvo en secciones anteriores para cada etapa por separado.

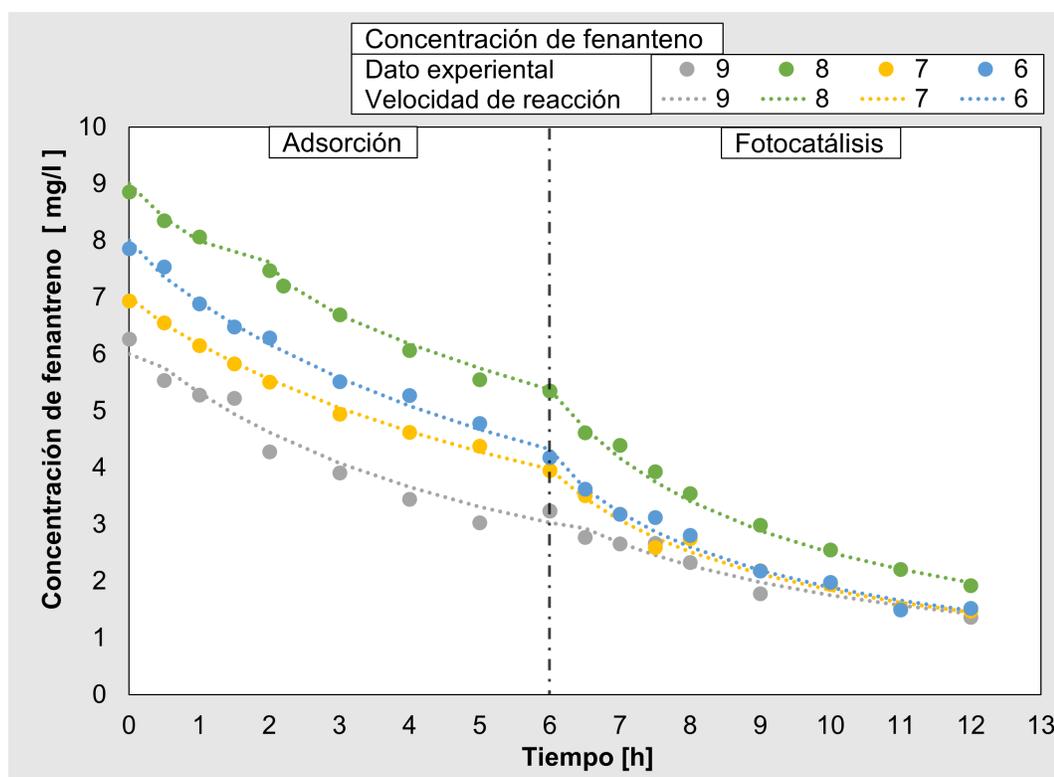


Figura 5.22: Análisis de la velocidad de reacción en el proceso integrado con la cáscara cruda

Es relevante destacar que, al elegir el modelo de velocidad correspondiente a la etapa fotocatalítica, se ha aproximado al modelo que tenga el valor más cercano a la concentración resultante de la etapa de adsorción. Esto se debe a que, al finalizar la etapa de

adsorción, no siempre se obtiene una concentración con valor entero. A pesar de esta consideración, se puede apreciar el buen comportamiento del sistema integrado y la capacidad predictiva proporcionada por los modelos de velocidad.

Se llevó a cabo un *ANOVA* según se muestra en la tabla 5.15 para investigar posibles efectos significativos de las variables en el porcentaje de remoción de fenantreno. El valor obtenido para las concentraciones de fenantreno estudiadas a 9, 8, 7 y 6 mg/l fue menor a $P < 0.05$, lo que indica la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los tres sistemas evaluados: adsorción, fotocátalisis e integrado. Para obtener más detalles, se puede consultar el apéndice E.1, E.2, E.3.

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 9	2	2518.47	1259.23	392.74	0.000
Error	6	19.24	3.21		
Total	8	2337.71			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
1.79	99.24 %	98.99 %	98.29 %

Tabla 5.15: Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 9

Además, se llevó a cabo el test de Tukey para identificar cuál de estos sistemas mostraba diferencias estadísticamente significativas con respecto a los demás. La tabla 5.16 proporciona combinaciones de índices que indican cambios estadísticamente significativos en todos los sistemas evaluados a diferentes concentraciones de fenantreno. Es importante destacar que los resultados muestran que los tres sistemas son significativamente diferentes entre sí.

Sistema	Concentración	Número de réplica	Media	Agrupación
Adsorción	9	3	37.40 ± 2.12	A
Fotodegradación	9	3	60.86 ± 1.87	B
Integrado	9	3	78.22 ± 1.26	C
Adsorción	8	3	40.57 ± 2.75	A
Fotodegradación	8	3	60.71 ± 3.13	B
Integrado	8	3	78.27 ± 0.93	C
Adsorción	7	3	38.91 ± 1.88	A
Fotodegradación	7	3	59.88 ± 2.75	B
Integrado	7	3	78.77 ± 0.23	C
Adsorción	6	3	44.02 ± 2.25	A
Fotodegradación	6	3	61.83 ± 2.76	B
Integrado	6	3	80.62 ± 0.99	C

Tabla 5.16: Test de Tukey entre el proceso de adsorción, fotodegradación e integrado a diferentes concentraciones de fenantreno

En el estudio del sistema integrado para la eliminación de fenantreno a diferentes concentraciones, como se puede apreciar en la figura 5.23, se presentan los porcentajes de remoción obtenidos en distintos procesos (adsorción, fotodegradación e integral) utilizando cáscara de arroz cruda como agente.

A medida que la concentración de fenantreno disminuye, se observa un incremento en la eficiencia de remoción. Específicamente, en el caso de los experimentos de adsorción, la remoción fue del 37.39% en la concentración más alta y aumentó hasta un 49.71%. En cuanto a los experimentos de fotocatalisis, la remoción osciló entre el 60.89% y el 62.09%. Para los experimentos del sistema integrado, la remoción varió del 78.22% al 80.62%. Esto demuestra que el sistema integrado con cáscara cruda es más efectivo en términos de remoción en comparación con los sistemas individuales.

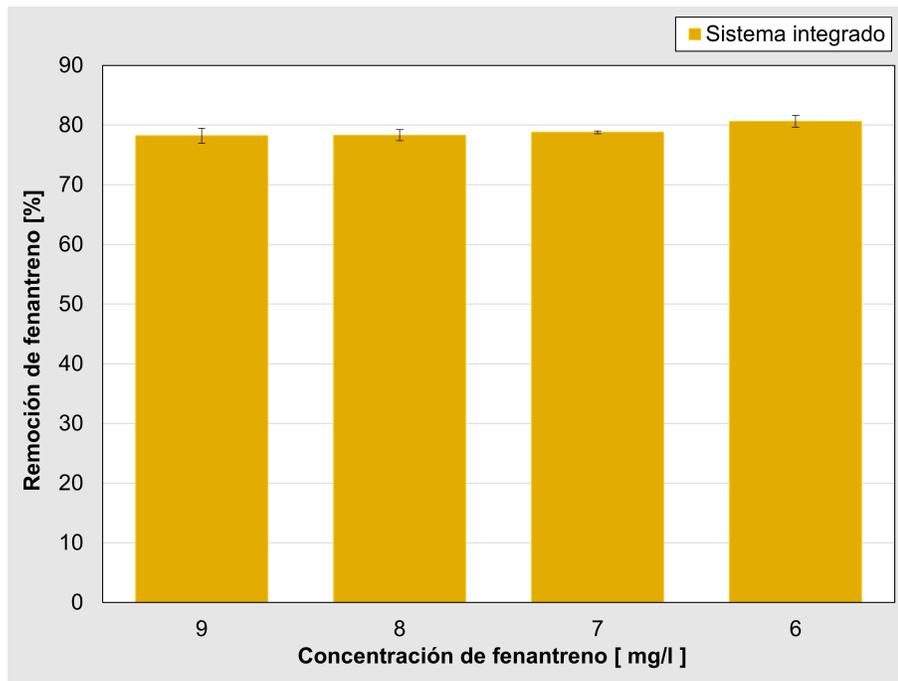


Figura 5.23: Porcentaje de remoción a diferentes concentraciones de fenantreno y tratamientos en el sistema integrado

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En conjunto, este estudio proporciona información valiosa sobre cómo abordar la eliminación de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos y destaca la eficacia de un enfoque integrado de adsorción y fotocatalisis. Además, ofrece pautas importantes para la selección de surfactantes y la optimización de procesos de remoción de contaminantes con materiales de desecho como lo es la cáscara de arroz. Estos hallazgos tienen el potencial de tener un impacto significativo en la gestión ambiental y la tecnología de tratamiento de aguas.

Los surfactantes no iónicos, como el Tween 80, son más eficaces que los compuestos catiónicos, como el Tergitol NP-10, en la solubilización del fenantreno. Esto destaca la importancia de seleccionar el surfactante, la concentración y el tiempo adecuado para aplicaciones de solubilización de compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El método analítico utilizado para cuantificar las concentraciones de fenantreno es altamente confiable, especialmente en el rango de concentraciones inferiores a 13 mg/l, con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9989.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción y fotocatalisis utilizando tanto cáscara de arroz cruda como cáscara de arroz tratada con hidróxido de sodio a diferentes concentraciones y tiempos de contacto. El tratamiento con hidróxido de sodio y tiempos de contacto más cortos resultaron ser más efectivos en la eliminación del fenantreno en cáscara de arroz. El tratamiento 2, que utiliza una concentración del 4.5 %p/v de hidróxido de sodio y un tiempo de 20 minutos, demostró ser la opción más efectiva tanto en la etapa de

adsorción como en la de fotocatalisis. Cabe destacar que el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (*MEB*) y difracción de rayos X (*DRX*) mostró que el tratamiento con *NaOH* tiene un efecto significativo en su estructura y composición química de la cáscara de arroz. Aunque la apariencia general no cambia drásticamente, se observan indicios de una estructura hinchada, una capa blanquecina en la superficie y pequeñas espinas en la cáscara tratada y ha tenido un impacto en la cristalinidad de la cáscara de arroz. Estos cambios sugieren la presencia de sílice en el material y podrían explicar los resultados en los procesos de adsorción y fotocatalisis.

Se llevaron a cabo análisis detallados de adsorción para determinar las velocidades de reacción, las cinéticas de adsorción (primer y segundo orden), así como las isothermas de adsorción (Freundlich y Langmuir) del fenantreno en cáscara de arroz, tanto cruda como tratada con *NaOH*. Los resultados sugieren que la cáscara cruda muestra un mejor desempeño en términos de capacidad de adsorción y favorabilidad del proceso en comparación con la cáscara tratada, lo que se correlaciona de manera efectiva con el modelo de segundo orden. Mientras que el modelo de Freundlich se ajustó de manera óptima a la cáscara cruda, el modelo de Langmuir resultó más adecuado para la cáscara tratada con *NaOH*. Además, se observó que a concentraciones más bajas de fenantreno, se logra una mayor eficacia de eliminación, lo que sugiere la presencia de sitios de adsorción relativamente más efectivos a concentraciones menores. En contraste, a concentraciones iniciales más altas, los sitios de adsorción efectivos se saturan rápidamente, reduciendo la capacidad de adsorción. Para la cáscara cruda, en un intervalo de concentración de 9 a 3 mg/l de fenantreno, el porcentaje de remoción aumenta un 12.31 %. Este patrón es similar en la adsorción con cáscara tratada con *NaOH*, donde aumenta 12.44 %. Sin embargo, solo se observaron diferencias significativas en el porcentaje de eliminación de fenantreno entre la cáscara cruda y la tratada con *NaOH* a una concentración inicial de 8 mg/l, mientras

que en las concentraciones restantes no se apreciaron diferencias notables. Estos hallazgos son de gran importancia en la aplicación de la cáscara de arroz como un adsorbente en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua.

De la misma manera se realizaron exhaustivos análisis de fotocátalisis para evaluar la actividad fotocatalítica bajo diferentes condiciones: sin cáscara de arroz, con cáscara cruda y con cáscara tratada con $NaOH$. Los experimentos revelaron que en todos los casos, la fotodegradación del fenantreno sigue una cinética de segundo orden. Esto implica que la velocidad inicial de fotodegradación es rápida y luego se estabiliza gradualmente hasta alcanzar un estado de equilibrio después de aproximadamente 4 horas. Además, se observó una tendencia en la que a medida que la concentración de fenantreno disminuye, el porcentaje de eliminación aumenta. Esto sugiere que la actividad fotocatalítica es más efectiva a bajas concentraciones de fenantreno. Para la cáscara cruda, independientemente de la concentración inicial de fenantreno, el porcentaje de eliminación se mantuvo alrededor del 62%. En el caso de la cáscara tratada con $NaOH$, en un intervalo de concentración de 9 a 3 mg/l de fenantreno, el porcentaje de remoción aumenta un 18.03%. Este patrón se replicó en la fotodegradación sin cáscara de arroz, donde aumenta 17.16%. Además, se identificaron variables que ejercen un impacto estadísticamente significativo en el proceso de fotodegradación del fenantreno. En particular, la cáscara cruda demostró un mejor rendimiento en la fotodegradación del fenantreno en comparación con las otras dos condiciones. Estos hallazgos son de gran relevancia para comprender y optimizar la eliminación de contaminantes orgánicos a través de procesos de fotocátalisis.

El sistema integrado que combina la adsorción y la fotocátalisis se ha demostrado como más efectivo en la eliminación del fenantreno en comparación con las etapas individuales. Este hallazgo sugiere que existe una sinergia entre ambas etapas que mejora significativa-

mente la eficiencia de remoción de este contaminante. Además, se observó que a medida que la concentración de fenantreno disminuía, la eficiencia de remoción aumentaba en todos los sistemas estudiados. Esto indica que el sistema es particularmente eficaz en condiciones de menor concentración de contaminantes. A concentraciones altas (9 mg/l), el sistema integrado logró una eliminación del 78.22 %, mientras que a concentraciones más bajas (6 mg/l), alcanzó un 80.62 %. Adicionalmente, el análisis de varianza (ANOVA) y el test de Tukey confirmaron que existen diferencias estadísticamente significativas entre los sistemas de adsorción, fotocatalisis e integrado. Estos resultados validan la superioridad del sistema integrado en términos de remoción de fenantreno. Este hallazgo tiene implicaciones prácticas importantes en el tratamiento de aguas y la protección del medio ambiente, ya que sugiere que este enfoque integrado podría ser una solución efectiva para abordar la contaminación por fenantreno en diversas aplicaciones ambientales.

RECOMENDACIONES

- Realizar experimentos en el sistema de fotocátalisis, comparando el uso de cáscara de arroz y la ausencia de cáscara de arroz, con el objetivo de evaluar la generación de radicales hidroxilo. Esto permitirá determinar si la presencia de cáscara de arroz aumenta la producción de radicales libres, lo que es esencial para llevar a cabo la oxidación y reducción del fenantreno.
- Evaluar el efecto de la cáscara de arroz en una reacción fotocatalítica, con el propósito de investigar si esta cáscara de arroz también contribuye a la eliminación del fenantreno que podría estar adsorbido en ella. Este estudio ayudará a comprender si la cáscara de arroz no solo actúa como un catalizador, sino también como un agente que facilita la eliminación de este compuesto contaminante.

Apéndice

Apéndice A

Cáscara de arroz

Ceniza							Referencias
Sílice (SiO_2)	Óxido de Potasio (K_2O)	Óxido de Sodio (Na_2O)	Óxido de Calcio (CaO)	Óxido de hierro (Fe_2O_3)	Oxido de aluminio (Al_2O_3)	Oxido de magnesio (MgO)	
95.51	1.10	0.78	0.25	0.5		0.78	(7)
92.30	3.88	0.04	1.14	0.17	0.25	0.72	(51)
93.44	1.98	0.05	0.76	0.18	0.21	0.43	(52)

Tabla A.1: Composición mineral de ceniza en la cascarilla de arroz

Apéndice B

Diseño factorial

Fuente	Suma de cuadrados (SM)	df	Mean square	F-value	p-value
Model	187.63	3	62.54	105.54	0.0015
A- <i>NaOH</i>	93.87	1	93.87	158.41	0.0011
B-Tiempo	2.26	1	2.26	3.81	0.1459
AB	91.50	1	91.50	154.40	0.0001
Residual	1.78	3	0.59		
Lack of fit	0.79	1	1.63	0.33	
Pure Error	0.98	2	0.49		
Cor total	189.41	6			

Std. Dev	Mean	R^2	R^2 ajustado	C.V. %	adeq precision
0.76	23.95	0.9906	0.9812	3.21	33.0875

Tabla B.1: Análisis de varianza en el proceso de adsorción con cáscara tratada con NaOH

APÉNDICE B. DISEÑO FACTORIAL

Fuente	Suma de cuadrados (SM)	df	Mean square	F-value	p-value
Model	52.51	3	17.50	7.21	0.0694
A- <i>NaOH</i>	27.58	1	27.58	11.36	0.0434
B-Tiempo	0.55	1	0.55	0.22	0.6641
AB	24.37	1	24.37	10.04	0.0505
Residual	7.28	3	2.43		
Lack of fit	6.67	1	6.67	22.06	0.0425
Pure Error	0.60	2	0.42		
Cor total	57.79	6			

Std. Dev	Mean	R^2	R^2 ajustado	C.V. %	adeq precision
1.56	32.78	0.8782	0.7565	4.75	8.6520

Tabla B.2: Análisis de varianza en el proceso de fotodegradación con cáscara tratada con NaOH

Apéndice C

Biofiltros

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 9	1	5.22	5.228	1.63	0.270
Error	4	12.81	3.203		
Total	5	18.04			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
1.79	28.98 %	11.23 %	0.00 %

Tabla C.1: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 9

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 7	1	33.34	33.338	7.24	0.055
Error	4	18.41	4.602		
Total	5	51.75			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.14	64.43 %	55.53 %	19.96 %

Tabla C.2: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 7

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 6	1	9.36	9.363	1.65	0.269
Error	4	22.72	5.681		
Total	5	32.08			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.38	29.18 %	11.48 %	0.00 %

Tabla C.3: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 6

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 5	1	0.70	0.708	0.12	0.744
Error	4	23.20	5.801		
Total	5	23.91			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.40	2.96 %	0.00 %	0.00 %

Tabla C.4: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 5

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 4	1	0.01	0.010	0.00	0.966
Error	4	19.77	4.942		
Total	5	19.78			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.22	0.05 %	0.00 %	0.00 %

Tabla C.5: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 4

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 3	1	4.56	4.565	0.67	0.458
Error	4	27.11	6.779		
Total	5	31.68			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.60	14.41 %	0.00 %	0.00 %

Tabla C.6: Análisis de Varianza en la adsorción a concentración 3

Apéndice D

Fotocatálisis

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 8	2	670.10	335.052	41.34	0.000
Error	6	48.63	8.105		
Total	8	718.74			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.84	93.23 %	90.98 %	84.78 %

Tabla D.1: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 8

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 7	2	393.11	196.555	31.52	0.001
Error	6	37.42	6.236		
Total	8	430.53			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.49	91.31 %	88.41 %	80.45 %

Tabla D.2: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 7

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 6	2	478.93	239.463	48.14	0.000
Error	6	29.85	4.975		
Total	8	508.77			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.23	94.13 %	92.18 %	86.80 %

Tabla D.3: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 6

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 5	2	313.27	156.636	46.29	0.000
Error	6	20.30	3.384		
Total	8	333.58			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
1.83	93.91 %	91.88 %	86.30 %

Tabla D.4: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 5

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 4	2	103.23	51.617	7.23	0.025
Error	6	42.86	7.144		
Total	8	146.10			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.67	70.66 %	60.88 %	33.99 %

Tabla D.5: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 4

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 3	2	50.55	25.275	5.54	0.043
Error	6	27.38	4.563		
Total	8	77.93			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.13	64.87 %	53.15 %	20.95 %

Tabla D.6: Análisis de Varianza en la fotodegradación a concentración 3

Apéndice E

Sistema integrado de adsorción y fotodegradación

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 8	2	2135.81	1067.90	176.10	0.000
Error	6	36.39	6.06		
Total	8	2172.19			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.46	98.32 %	97.77 %	96.23 %

Tabla E.1: Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 8

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 7	2	2384.97	1192.49	321.39	0.000
Error	6	22.26	3.71		
Total	8	2407.23			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
1.92	99.08 %	98.77 %	97.92 %

Tabla E.2: Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 7

APÉNDICE E. SISTEMA INTEGRADO DE ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	F-value	p-value
Concentración 6	2	2010.65	1005.33	221.14	0.000
Error	6	27.28	4.55		
Total	8	2037.93			

S	R^2	R^2 ajustado	R^2 pred
2.13	98.66 %	98.22 %	96.99 %

Tabla E.3: Análisis de Varianza en el sistema integrado a concentración 6

Referencias

- [1] Kukkar D, Kukkar P, Younis SA, and Kim KH. The use of nanophotocatalysts for the effective mitigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous phase. *Journal of Cleaner Production*, 333(130026), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130026>.
- [2] Zheng X, Lin H, Tao YF, and Zhang H. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in Tween 80 solution using activated carbon derived from walnut shells. *Chemosphere*, 208:951–959, 2018. URL <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.025>.
- [3] Al-Rawashdeh NAF, Allabadi O, and Aljarrah MT. Photocatalytic activity of graphene oxide/zinc oxide nanocomposites with embedded metal nanoparticles for the degradation of organic dyes. *ACS omega*, 5:28046–28055, 2020. URL <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03608>.
- [4] Azat S, Korobeinyk AV, Moustakas K, and Inglezakis VJ. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in kazakhstan. *Journal of cleaner production*, 217: 352–359, 2019. URL <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>.
- [5] You X, Wang RH, Zhu YX, Sui WJ, and Cheng D. Comparison of adsorption properties of a cellulose-rich modified rice husk for the removal of methylene blue and aluminum (III) from their aqueous solution. *Industrial Crops and Products*, 170, 2021. URL <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113687>.
- [6] Ramu S, Senthilkumar N, and Deepanraj B. Experimental investigation on alkali treated (NaOH) groundnut shell (*Arachis hypogaea L.*) and rice husk (*Oryza sativa*) particle epoxy hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.171>.

-
- [7] Alam MM, Hossain MA, Hossain MD, Johir MAH, Hossen J, Rahman MS, Zhou JL, Hasan ATMK, Karmakar AK, and Ahmed MB. The potentiality of rice husk-derived activated carbon: From synthesis to application. *Processes*, 8(203), 2020. URL <https://doi.org/10.3390/pr8020203>.
- [8] Chakraborty S, Chowdhury S, and Das-Saha P. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86:1533–1541, 2011. URL <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>.
- [9] Schnabel T, Dutschke M, Schuetz F, Hauser F, and Springer C. Photocatalytic air purification of polycyclic aromatic hydrocarbons: Application of a flow-through reactor, kinetic studies and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 430(113993), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113993>.
- [10] Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1):115–129, 1999. URL [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- [11] Cai ZQ, Hao XD, Du XB, Sun adn PH, Liu W, and Fu J. Highly active $WO_3@anatase - SiO_2$ aerogel for solar-light-driven phenanthrene degradation: Mechanis'm insight and toxicity assessment. *Water research*, 162:369–382, 2019. URL <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.017>.
- [12] Cionti C, Pargoletti E, Falletta E, Bianchi CL, Meroni D, and Cappelletti G. Combining ph-triggered adsorption and photocatalysis for the remediation of complex water matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(108468), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108468>.

REFERENCIAS

- [13] Harayama S. Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design. *Current Opinion in Biotechnology*, 8:268–273, 1997. URL [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(97\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(97)80002-X).
- [14] Lamichhane S, Krishna KCB, and Sarukkalige R. Surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Journal of Environmental Management*, 199:46–61, 2017. URL <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.037>.
- [15] Sales PS, de-Rossi RH, and Fernández MA. Different behaviours in the solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in water induced by mixed surfactant solutions. *Chemosphere*, 84:1700–1707, 2011. URL <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.073>.
- [16] Yuan SY, Chang JS, Yen JH, and Chang BV. Biodegradation of phenanthrene in river sediment. *Chemosphere*, 43:273–278, 2001. URL [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00139-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00139-9).
- [17] Mohamed A and Mahfoodh ASM. Solubilization of naphthalene and pyrene by sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyoxyethylenesorbitan monooleate (Tween 80) mixed micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287: 44–50, 2006. URL <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.036>.
- [18] Chen T, Hu X, Chen Z, and Cui XH. The total solubility of the co-solubilized PAHs with similar structures indicated by NMR chemical shift. *Molecules*, 26(2793), 2021. URL <https://doi.org/10.3390/molecules26092793>.
- [19] Héctor Hugo Riojas González, Pablo Gortáres Moroyoqui, Iram Mondaca Fernández, and José de Jesús Balderas Cortes. Influencia de los surfactantes en la remediación

-
- de suelos contaminados con hidrocarburos. *Revista Facultad de Ciencias Basicas*, 7 (1), 2011.
- [20] Zhu YK and Free ML. *Chapter 1 - Introduction to Surfactants*. Elsevier, 2022. ISBN 978-0-12-822216-4. URL <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822216-4.00003-3>.
- [21] Mousset E, Oturan N, van-Hullebusch ED, Guibaud G, Esposito G, and Oturan MA. A new micelle-based method to quantify the Tween 80 (R) surfactant for soil remediation. *Agronomy for sustainable development*, 33:839–846, 2013. URL <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0140-2>.
- [22] Kopanichuk IV, Vedenchuk EA, Koneva AS, and Vanin AA. Structural properties of span 80/tween 80 reverse micelles by molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122:8047–8055, 2018. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03945>.
- [23] Vakh C and Koronkiewicz S. Surfactants application in sample preparation techniques: Insights, trends, and perspectives. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 165 (117143), 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117143>.
- [24] Jafvert CT, VanHoof PL, and Heath JK. Solubilization of nonpolar compounds by non-ionic surfactant micelles. *Water Research*, 28:1009–1017, 1994. URL [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90185-6).
- [25] María Eugenia Pinargote Arauz and María Valentina Vera Ramos. Adsorción de plomo mediante la utilización del exoesqueleto de camarón y cascarilla de arroz en aguas residuales de la industria fabricante de baterías. 2021.

- [26] Al-Ghouti MA and Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393(122383), 2020. URL <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [27] Víctor Hugo Luis Zarate. Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco. 2015.
- [28] Anando AI, Ehsan MM, Karim MR, Bhuiyan AA, Ahiduzzaman M, and Karim A. Thermochemical pretreatments to improve the fuel properties of rice husk: A review. *Renewable Energy*, 215(118917), 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118917>.
- [29] Bin Haider J, Haque MI, Hoque M, Hossen MM, Mottakin M, Khaleque MA, Johir MAH, Zhou JL, Ahmed MB, and Zargar M. Efficient extraction of silica from openly burned rice husk ash as adsorbent for dye removal. *Journal of Cleaner Production*, 380(135121), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135121>.
- [30] Alver E, Metin AU, and Brouers F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, 154: 104–113, 2020. URL <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.330>.
- [31] Moreira BR, Breitzkreitz MC, Simister R, McQueen-Mason SJ, Gomez LD, and Rezende CA. Improved hydrolysis yields and silica recovery by design of experiments applied to acid-alkali pretreatment in rice husks. *Industrial Crops and Products*, 170(113676), 2021. URL <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113676>.
- [32] Valverde GA, Sarria LB, and Monteagudo JP. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia Et Technica*, 13(37):255–260, 2007. URL <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903743>.

-
- [33] Abu Bakar R, Yahya R, and Gan SN. Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia chemistry*, 19:189–195, 2016. URL <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>.
- [34] Monteiro FC, de Almeida-Rodrigues IDL, Guimaraes snd P, de Pinho JVDA, and Conte-Junior CA. Degradation of pahs using tio2 as a semiconductor in the heterogeneous photocatalysis process: A systematic review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 437(114497), 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114497>.
- [35] Zhao N, Zhang Q, and Wang W. Atmospheric oxidation of phenanthrene initiated by OH radicals in the presence of O₂ and NO_x—A theoretical study. *Science of the Total Environment*, 563:1008–1015, 2016. URL <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.089>.
- [36] Lu ZK, Xu YF, Akbari MZ, Liang CZ, and Peng L. Insight into integration of photocatalytic and microbial wastewater treatment technologies for recalcitrant organic pollutants: From sequential to simultaneous reactions. *Chemosphere*, 295(133952), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133952>.
- [37] Felder RM, Rousseau RW, and Basín MEC. *Principios elementales de los procesos químicos*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991. ISBN 0-201-62952-6.
- [38] Morajkar PP, Naik AP, Bugde ST, and Naik BR. *Photocatalytic and microbial degradation of amaranth dye*. Academic Press, 2019. ISBN 978-0-12-817497-5. URL <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817497-5.00020-3>.
- [39] Wang TQ, Dissanayake PD, Sun MZ, Tao ZY, Han W, An N, Gu QF, Xia DH, Tian BB, Ok YS, and Shang J. Adsorption and visible-light photocatalytic degradation

- of organic pollutants by functionalized biochar: role of iodine doping and reactive species. 2021.
- [40] Serhane Y, Bouzaza A, Wolbert D, Meslem A, and Assadi AA. Smart design for CBRN protection by coupling adsorption and photocatalysis: Regeneration adsorbent efficiency-CWAs' continuous purification. *Chemical Engineering Journal*, 471(144326), 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144326>.
- [41] Thomas O and Causse J. *From spectra to qualitative and quantitative results*. Elsevier, second edition, 2017. ISBN 978-0-444-63897-7. URL <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63897-7.00002-0>.
- [42] Dai CM, Tong WK, Zou JJ, Gao MT, Zhang YL, Liu SG, Li TZ, Li JX, and Hu JJ. Synergistic solubilization of phenanthrene using micronanobubbles and cationic surfactants: Universal verifying, amplifying, and strengthening the synergy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 644(128837), 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128837>.
- [43] Soleimani H, Sharafi K, Parian JA, Jaafari J, and Ebrahimzadeh G. Acidic modification of natural stone for remazol black B dye adsorption from aqueous solution-central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*, 9(e14743), 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14743>.
- [44] González-Rentería SM, Soto-Cruz NO, Rutiaga-Quiñones OM, Medrano-Roldán H, Rutiaga-Quiñones JG, and López-Miranda J. Optimización del proceso de hidrólisis enzimática de una mezcla de pajas de frijol cuatro variedades (pinto villa, pinto saltillo, pinto mestizo y flor de mayo). *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(1): 17–28, 2011.

-
- [45] Coronado-Aldana EK, Ferreira-Salazar CL, Piñeros-Castro NY, Vázquez-Medina R, and Perdomo FA. Thermodynamic analysis, synthesis, characterization, and evaluation of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride: Study of its effect on pretreated rice husk. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 60:143–154, 2023. URL <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.02.023>.
- [46] Feng QG, Lin QY, Gong FZ, Sugita S, and Shoya M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of colloid and interface science*, 278:1–8, 2004. URL <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030>.
- [47] Chen S, Qin CX, Chen T, Wang adn FY, Li XL, Hou HB, and Zhou M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 285:62–74, 2019. URL <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.035>.
- [48] Ahmed S, Rasul MG, Brown R, and Hashib MA. nfluence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92:311–330, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>.
- [49] Dong D, Li P, Li X, Xu C, Gong D, Zhang Y, Zhao Q, and Li P. Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile tio_2 under uv-irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 158(3):378–383, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.046>.
- [50] Wen S, Zhao J, Sheng G, and Fu J. Photocatalytic reactions of phenanthrene at tio_2 /water interfaces. *Chemospher*, 46(6):871–877, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00149-7).

REFERENCIAS

- [51] Su Q and Xu JM. Mechanical properties of concrete containing glass sand and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, 2023.
- [52] Sua-Iam G and Makul N. Utilization of limestone powder to improve the properties of self-compacting concrete incorporating high volumes of untreated rice husk ash as fine aggregate. *Construction and Building Materials*, 38(455-464), 2013. URL <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.016>.