

ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LA CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADA QUÍMICAMENTE

ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN THE CHEMICALLY MODIFIED RICE HUSK

Nancy Eggs¹, Susana Salvarezza¹, Ricardo Azario¹, Nicolás Fernández¹, María del C. García¹

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Departamento de Materias Básicas, Ingeniero Pereira 676, (3260) Concepción del Uruguay, Entre Ríos - Argentina
(e-mail: garciam@frcu.utn.edu.ar)

Recibido: 20/01/2011 - Evaluado: 06/04/2011 - Aceptado: 04/08/2011

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue analizar los factores cinéticos que afectan la adsorción de cromo (VI) en solución empleando como bioadsorbente la cáscara de arroz modificada químicamente, con hidróxido de potasio 1% m/m o con ácido fosfórico 1M. Se estudió la adsorción de cromo (VI) considerando los siguientes parámetros pH, tiempo de incubación, masa del bioadsorbente y concentración inicial del tóxico. La determinación de cromo hexavalente y total se realizó por el método de la difenilcarbazida y por espectrofotometría de absorción atómica, respectivamente. El tratamiento químico con hidróxido de potasio o con ácido fosfórico de la cáscara de arroz produjo un aumento en la adsorción del tóxico. El análisis cinético de la adsorción de cromo (VI) sugiere que el proceso es favorable cuando se trabaja a pH ácido (inferior a 2), se incrementa con la masa de bioadsorbente y con el tiempo de contacto.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate kinetic factors that affect the adsorption of chromium (VI) in solution using as bioadsorbent the chemically modified rice husk with either potassium hydroxide 1% m/m or 1M phosphoric acid. It was studied the adsorption of chromium (VI) by considering the following parameters pH, incubation time, bioadsorbent mass and poison initial concentration. The determination of hexavalent and total chromium was performed by the method of diphenylcarbazide and atomic absorption spectrophotometry, respectively. Chemical treatment with potassium hydroxide or phosphoric acid rice husk showed an increase in the adsorption of the poison. Kinetic analysis of the adsorption of chromium (VI) suggests that the process is favorable when working at acidic pH (less than 2), increases with the mass of bioadsorbent and contact time.

Palabras clave: cromo hexavalente; cáscara de arroz; bioadsorbente; adsorción
Keywords: hexavalent chromium; rice husk; bioadsorbent; adsorption

INTRODUCCIÓN

La descarga de metales pesados al ambiente a partir de actividades industriales causa numerosos problemas debido a la toxicidad intrínseca, a su bioacumulación, y a su persistencia en la naturaleza (Sud *et al.*, 2008).

Las técnicas de remoción convencionales de metales en solución, el intercambio iónico o la precipitación química, son a menudo costosas o poco efectivas en presencia de bajas concentraciones del contaminante (Fu & Wang, 2011). La biosorción, captación pasiva de tóxicos por materiales biológicos, es un procedimiento alternativo competitivo, efectivo y de bajo costo.

El mecanismo de la biosorción depende de los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa, de la naturaleza del metal, y de la matriz alrededor de las especies biosorbentes (Wang & Chen, 2009). La temperatura, el pH, la concentración inicial del metal, y la dosis de la biomasa son factores determinantes en la biosorción.

La unión del metal a la biomasa, atribuida a intercambio iónico/adsorción/complejación/microprecipitación/cristalización en la pared celular, ocurre principalmente por unión física (fuerzas de London y/o de Van der Waals) o por unión química (iónica o covalente) entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, el mecanismo exacto de adsorción no ha sido totalmente establecido hasta el momento.

Numerosos materiales naturales de bajo costo poseen características adecuadas para ser usados como bioadsorbentes, entre otros el bagazo de caña de azúcar, la corteza de plátano, la cáscara de arroz, la fibra de coco, la cáscara de citrus, la madera y las algas (Elangovan *et al.*, 2008; Sud *et al.*, 2008; Saha *et al.*, 2009; Schiewer & Iqbal, 2010). Respecto al empleo de cáscara de arroz, numerosos autores han reportado la eficacia de este material como adsorbente en la remoción de soluciones de distintos metales como así también en la de colorantes orgánicos (Srivastava *et al.*, 2006; Srivastava *et al.*, 2007; Bansal *et al.*, 2009; Rafatullah *et al.*, 2010).

Las paredes celulares de todos los materiales bioadsorbentes contienen polisacáridos, proteínas, y lípidos, y por lo tanto, numerosos grupos funcionales capaces de unir metales pesados en la superficie. Entre los grupos funcionales presentes se encuentran los grupos amino, carboxílicos, hidroxilos, fosfatos y tioles, que difieren en su afinidad y especificidad para unirse a los distintos iones metálicos. No obstante su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material bioadsorbente puede ser diferente dependiendo de la especie, la textura (joven o vieja), el período estival, la zona geográfica, etc.

Se ha reportado que los biosorbentes sin modificar poseen menor capacidad de adsorción de iones metálicos debido a la falta de grupos químicos funcionales adecuados sobre la superficie (Sud *et al.*, 2008). Para aumentar la eficiencia de remoción de tóxicos en los biomateriales se emplean tratamientos ácidos (Vaughan *et al.*, 2001; Mohan & Sreelakshmi, 2008) o básicos (Daifullah *et al.*, 2003; Gurisik *et al.*, 2004) que aumentan las cargas superficiales positivas o negativas, respectivamente, o a través del endurecimiento de la pared celular por medio de reacciones de entrecruzamiento (Kim *et al.*, 1999).

La cáscara de arroz es un subproducto agrícola importante de la región de Entre Ríos (Argentina) que, a pesar de sus características adversas, tiene gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado. La presencia de compuestos tales como celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice en este material con sitios de unión capaces de secuestrar metales, permiten sugerir el uso potencial de este residuo en la detoxificación de ambientes contaminados con cromo (VI), de una forma ambientalmente amigable y costo-efectiva.

Este estudio tiene por objeto realizar una evaluación de la capacidad de remoción de cromo (VI) mediante el uso de cáscara de arroz modificada químicamente, considerando los siguientes aspectos: 1- Optimización del proceso de sorción mediante un análisis cinético teniendo en cuenta factores tales como pH, masa del bioadsorbente, tiempo de incubación, y concentración del tóxico; 2- Comparación de la sorción de cromo

obtenida con el biomaterial sin modificar y modificado químicamente; 3- Análisis de la remoción de cromo (VI) en soluciones multimetal cuya concentración sea representativa de la de un efluente industrial.

METODOLOGÍA

La cáscara de arroz fue molida previa a la modificación química con hidróxido de potasio o ácido fosfórico.

Modificación química con hidróxido de potasio: A una determinada cantidad de cáscara de arroz se agrega una cantidad suficiente de hidróxido de potasio 1% m/m y se hierve durante 30 minutos. Se deja en reposo durante una noche, se realiza una filtración y se efectúan dos lavados con agua destilada, y luego se lava con ácido clorhídrico al 10% para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se seca en estufa a 100 °C.

Modificación química con ácido fosfórico: A una determinada cantidad de cáscara de arroz se agrega una cantidad suficiente de una solución de ácido fosfórico 1 M y se agita durante 24 horas. Posteriormente, la cáscara de arroz es lavada con agua destilada y secada en estufa a 70 °C.

Protocolo de adsorción: Se realizó un análisis cinético con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando diferentes parámetros como pH, tiempo de incubación, concentración de cromo en solución y masa de bioadsorbente.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un baño termostático (Vicking, ARGENTINA) a 20 °C con agitación continua. Se usaron erlenmeyers de 100 ml conteniendo una determinada masa del bioadsorbente (100 a 1000 mg) y 50 ml de la solución cromo (10 a 100 ppm). El pH inicial fue ajustado con ácido clorhídrico 0.1 N o hidróxido de sodio 0.1 N. Se realizó una filtración después de un determinado tiempo de incubación, y el filtrado fue usado para el análisis de cromo.

La determinación de cromo hexavalente se realizó a través del método de la difenilcarbazida y la lectura se efectuó a 540 nm en un espectrofotómetro UV/visible (Metrolab 330, ARGENTINA). La determinación de cromo total se realizó por espectrometría de absorción atómica (Buck 210 VCG, USA). Se utilizó para el análisis una llama aire-acetileno y la lectura se realizó a 357.9 nm.

Los reactivos utilizados fueron dicromato de potasio (Merck), hidróxido de potasio (Merck), hidróxido de sodio (Cicarelli), ácido fosfórico (Anedra), ácido clorhídrico (Anedra), nitrato de plomo (Cicarelli) y cloruro de cadmio (Merck).

Los resultados se expresan como la media \pm el error standard de la media (n=3). El análisis estadístico se realizó mediante el test *t* de Student o el análisis de la Varianza de un factor seguido del test de Dunnet. En todos los casos, $p < 0.05$ fue considerado significativo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cáscara de arroz, en un rango de masa comprendido entre 1 y 6 g, produjo una adsorción de cromo hexavalente ($[Cr] = 10$ ppm) máxima del 10%, mientras que el pretratamiento químico de la cáscara de arroz con hidróxido de potasio causó, en el mismo rango de masa, un incremento significativo del porcentaje de adsorción cercano al 30% (Figura 1). La modificación química de la cáscara de arroz con ácido fosfórico produjo un aumento de la adsorción de cromo hexavalente de aproximadamente el 100 % (Figura 1), hecho que podría ser atribuido a un aumento tanto de la densidad de cargas positivas como de la disponibilidad de sitios activos de unión en el biomaterial después del tratamiento ácido (Park *et al.*, 2004; Yang & Volesky, 1999).

La adsorción de cromo es modificada por el pH del medio de incubación. Su acidificación ($pH \leq 2$) produjo un aumento en la remoción del metal tanto en la cáscara de arroz sin modificar como en la modificada químicamente con hidróxido de potasio (Figura 2).

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho que los iones hidrógeno *per se* constituyen un adsorbato fuertemente competitivo, y a la influencia del pH en la especiación química del metal. A pH ácido, las especies predominantes del cromo son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , H_2CrO_4 , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ y $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en solución acuosa. Para la adsorción de cromo en la cáscara sometida a los tratamientos químicos estudiados, los experimentos se realizaron variando el pH entre 1 y 6. Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de remoción de cromo (VI) aumenta al incrementar la concentración de protones, alcanzándose un máximo a pH igual o menor a 2. A este valor inicial de pH, la superficie del bioadsorbente podría estar altamente protonada, lo cual favorecería la captación de cromo (VI) en su forma aniónica predominante (anión HCrO_4^-) (Rao *et al.*, 1992). Al aumentar el pH, el grado de protonación de la superficie disminuye y en consecuencia también se reduce la adsorción del tóxico (Selvi *et al.*, 2001). Además, como consecuencia del aumento de pH tiene lugar una competencia entre los iones OH^- y los iones cromato.

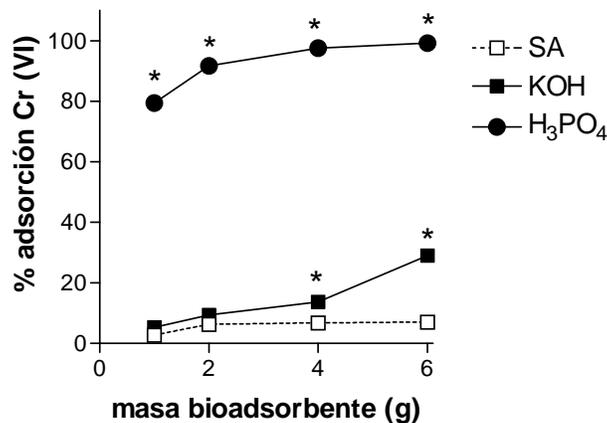


Fig. 1: Efecto del pretratamiento químico de la cáscara de arroz en la adsorción de cromo (VI) en solución. Se representa el porcentaje de cromo adsorbido de una solución de 10 ppm en función de la masa de cáscara de arroz sin tratamiento (cuadrados vacíos), pretratada con hidróxido de potasio (cuadrados llenos) o con ácido fosfórico (círculos llenos). El tiempo de contacto fue de una hora y el pH del medio 6.

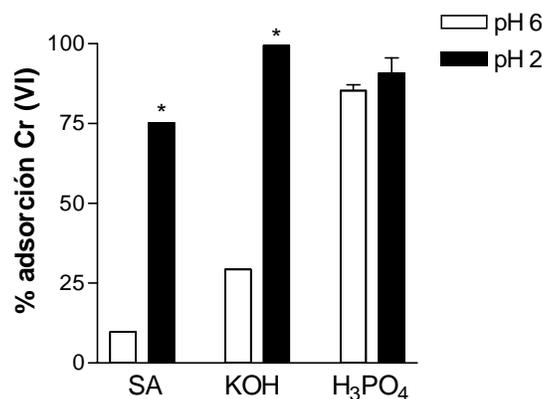


Fig. 2: Efecto del pH del medio en la adsorción de cromo (VI) en solución. Se representa el porcentaje de adsorción de cromo (VI, 10 ppm) a pH 6 (barras vacías) y a pH 2 (barras negras). La masa de cáscara de arroz sin tratar (SA), tratada con hidróxido de potasio (KOH) o con ácido fosfórico (H₃PO₄) fue de 1,0 g.

En la Figura 3 se muestra la variación de la concentración de cromo en el estado de oxidación +6, +3, y el cambio en la concentración de cromo total en función de la masa de bioadsorbente empleado para una solución

de 10 ppm del metal en medio ácido. En el caso de la cáscara de arroz pretratada con hidróxido de potasio se observa que, a medida que aumenta la masa del bioadsorbente disminuye la concentración de Cr^{6+} y paralelamente aumenta la concentración de Cr^{3+} , mientras que la concentración de cromo total no varía en forma significativa (Figura 3A). Por el contrario, en la cáscara de arroz modificada químicamente con ácido fosfórico se observa que, a medida que aumenta la cantidad de cáscara de arroz, disminuye la concentración de Cr^{6+} y Cr total, mientras que la concentración de Cr^{3+} aumenta levemente (inferior a 2 ppm) (Figura. 3B).

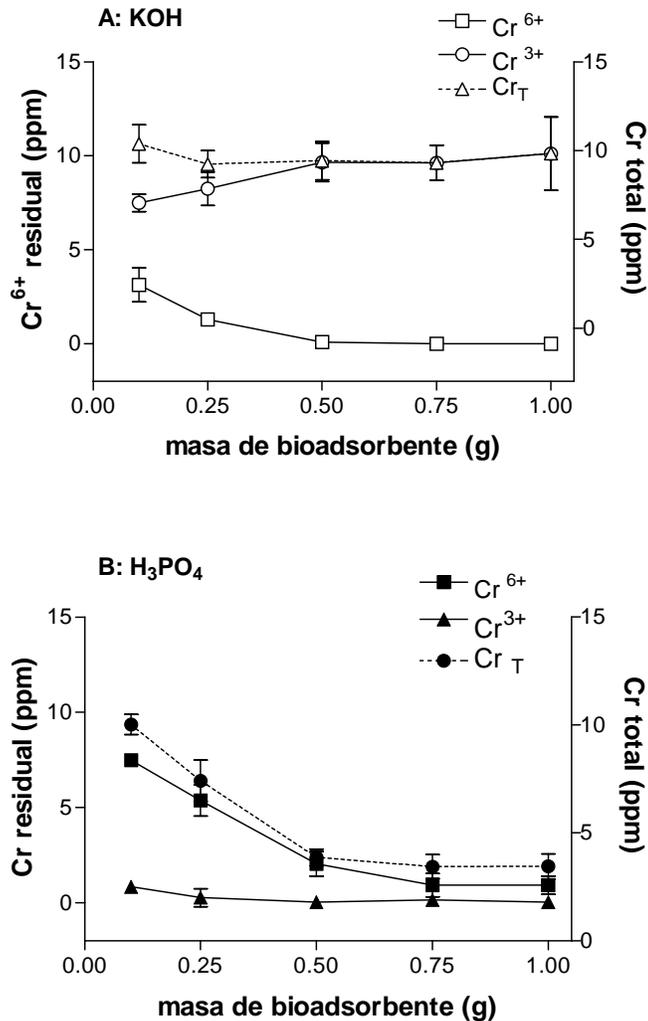


Fig. 3: Variación en la concentración de las formas tri- y hexavalente de cromo, y en la concentración total del metal en función de la masa de bioadsorbente. Se representa la concentración de cromo hexavalente, trivalente y total en función de la masa de cáscara de arroz pretratada con hidróxido de potasio en A (cuadrados, triángulos y círculos vacíos) y pretratada con ácido fosfórico en B (cuadrados, triángulos y círculos llenos), respectivamente. La concentración inicial de cromo (VI) fue de 10 ppm, el tiempo de contacto de una hora y el pH del medio 2.

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en el porcentaje de adsorción de cromo (VI: 10 a 100 ppm) en función de la masa de bioadsorbente, modificado químicamente con hidróxido de potasio (KOH) o con ácido fosfórico (H_3PO_4).

En cuanto al cambio de concentración inicial de cromo (VI) en la adsorción de este metal se observa que al aumentar la concentración inicial de cromo (VI), el porcentaje de adsorción disminuye pero la capacidad adsorptiva aumenta. Teniendo en cuenta que la adsorción de cromo (VI) es dependiente del pH, de la concentración inicial del metal y de la dosis de adsorbente, se puede sugerir que cuando la concentración inicial de cromo (VI) es baja y la dosis de adsorbente y el pH óptimo, se pueden alcanzar los niveles de cromo (VI) permitidos en efluentes dado que la relación entre la superficie de adsorción y la concentración inicial de cromo (VI) es elevada, y en consecuencia, la remoción es alta. Sin embargo, en aquellos casos donde la concentración inicial de cromo (VI) es alta, la relación superficie de adsorción vs. concentración es baja, y el porcentaje de remoción también disminuye. Se mencionó anteriormente que, al incrementar la concentración inicial de cromo (VI) aumenta la capacidad adsorptiva del adsorbente empleado, hecho que puede ser atribuido a un aumento en la velocidad de transferencia de masa debido al incremento de la concentración del adsorbato (Garg *et al.*, 2008).

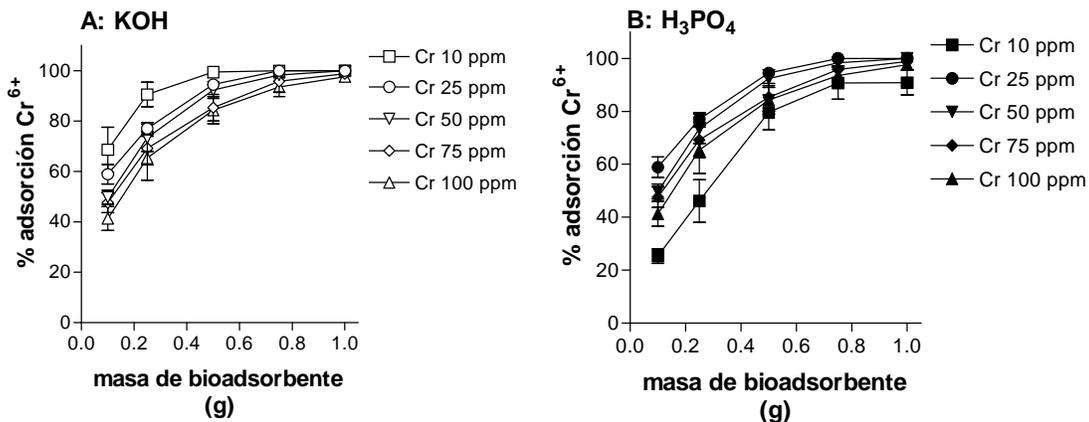


Fig. 4: Adsorción de diferentes concentraciones de Cromo (VI) por la cáscara de arroz modificada químicamente. Se representa el porcentaje de adsorción de cromo hexavalente (10 a 100 ppm) en función de la masa de bioadsorbente modificado con hidróxido de potasio (A) o con ácido fosfórico (B).

Al realizar un análisis de masa, se observa que al aumentar la masa del bioadsorbente aumenta también la cantidad de cromo (VI) adsorbido debido a un incremento tanto en el área superficial como en los sitios activos de unión disponibles (Kadirvelu *et al.*, 2000). Sin embargo, existen diferencias entre los tratamientos empleados. Para la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio, la disminución en la concentración de cromo (VI) en solución se correlaciona con un aumento en la concentración de cromo (III) mientras que la concentración total de cromo disminuye levemente. Por el contrario, en la cáscara de arroz modificada con ácido fosfórico, se observa una disminución en la concentración de cromo (VI) y de cromo total con un leve aumento en la concentración de cromo (III). Las diferencias halladas entre los diferentes tratamientos químicos utilizados sugieren que el mecanismo de adsorción involucrado en la remoción de cromo (VI) es diferente. En el caso de la cáscara de arroz modificada con hidróxido de potasio la eliminación de cromo (VI) podría estar mediada por el mecanismo II (mecanismo de reducción indirecta) propuesto por Park *et al.* (2005), que consiste en tres etapas: a) unión del cromo (VI) en su forma aniónica a grupos cargados positivamente en la superficie del biomaterial, b) reducción de cromo (VI) a cromo (III) por grupos dadores de electrones adyacentes, y c) liberación del cromo (III) a la fase acuosa por repulsión electrónica entre grupos cargados positivamente y el cromo (III), o complejación del cromo (III) con grupos químicos adyacentes del biomaterial. En la cáscara de arroz modificada con ácido fosfórico la remoción de cromo (VI) podría estar asociada a una adsorción del metal en su forma aniónica o a una reducción directa (mecanismo I) y posterior complejación del Cr (III) con grupos funcionales del biomaterial.

Se analizó si el tiempo de incubación de la mezcla (bioadsorbente tratado químicamente – solución de cromo (VI)) modifica el porcentaje de adsorción de cromo (VI; 50 y 100 ppm). Para ello, se ensayaron cuatro tiempos

de incubación: 30, 60, 90 y 480 minutos. La remoción de cromo (VI) por el bioadsorbente aumenta al incrementarse el tiempo de contacto, alcanzándose un valor máximo alrededor de los 480 min (Figura 5).

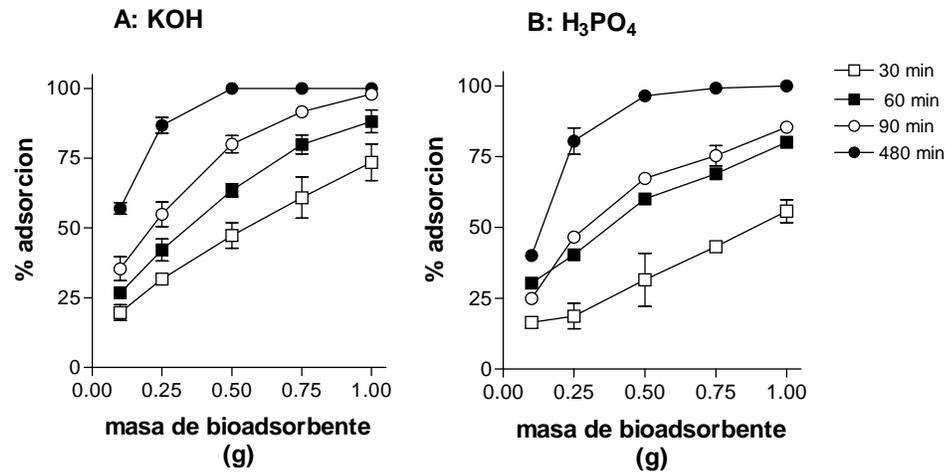


Fig. 5: Efecto del tiempo de incubación en el porcentaje de adsorción de Cromo (VI). Se muestra el porcentaje de adsorción de cromo (VI, A: 50 ppm) en función de la masa de bioadsorbente modificado químicamente con KOH (A) o con ácido fosfórico (B); pH del medio: 2.

Isotermas de adsorción

Con el fin de comprobar qué modelo de adsorción es el que describe mejor la retención del cromo (VI) sobre la cáscara de arroz modificada químicamente, se han tratado los datos para verificar si se ajustan al modelo propuesto por Langmuir o por Freundlich.

La isoterma de Freundlich propone una adsorción en monocapa con una distribución energética heterogénea de los sitios activos, acompañada por interacciones entre las moléculas adsorbidas. La ecuación general de este modelo es:

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

donde K_f representa la capacidad de adsorción (mg/g) y n la intensidad de adsorción.

La expresión lineal de la ecuación de Freundlich es:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

donde q_e es la cantidad de cromo adsorbido en el equilibrio (mg/g) y C_e es la concentración residual de cromo (VI) en solución (mg/l). Los valores de K_f y n fueron obtenidos a partir de la pendiente y la ordenada al origen de un gráfico de $\log q_e$ vs. C_e .

La isoterma de Langmuir es aplicada para estimar la capacidad de adsorción de un determinado adsorbente y sugiere que la captación ocurre sobre una superficie homogénea mediante una adsorción en monocapa sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Además, este modelo asume una distribución uniforme de energía en la superficie del adsorbente. la forma lineal de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q^\circ b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q^\circ} \quad (3)$$

donde C_e es la concentración del adsorbato (mg/l) y q_e es la cantidad de cromo (VI) adsorbido por gramo de adsorbente, en el equilibrio. q° (mg/g) y b son las constantes de Langmuir y representan la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción, respectivamente. Los valores de q° y b fueron calculados a partir de la ordenada al origen y la pendiente de un gráfico de $\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$.

Los resultados obtenidos aplicando los dos modelos de isotermas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Constantes de Freundlich y Langmuir para la adsorción de cromo (VI) en la cáscara de arroz modificada químicamente.

Adsorbente	Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
	Kf(mg/g)	n	r	q° (mg/g)	b (mg/l)	r
CA -KOH	2.3	2.2	0.990	7.5	0.685	0.946
CA-H ₃ PO ₄	0.93	2.71	0.948	2.92	0.639	0.896

Según el coeficiente de correlación obtenido, se deduce que los datos experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich para la cáscara de arroz modificada tanto con hidróxido de potasio como con ácido fosfórico. Considerando, los valores de capacidad de adsorción (K_f , mg/g) y de intensidad de adsorción (n) se infiere que la cáscara tratada con hidróxido de potasio presenta el mejor perfil respecto a la adsorción de cromo hexavalente. Sin embargo, el valor n que representa la afinidad del adsorbato por el adsorbente no difiere significativamente en los tratamientos químicos usados. La capacidad de adsorción obtenida en el presente estudio es similar a la reportada por otros estudios respecto a la remoción de cromo hexavalente por la cáscara de arroz (Mohan & Pittman, 2006; Bansal *et al.*, 2009).

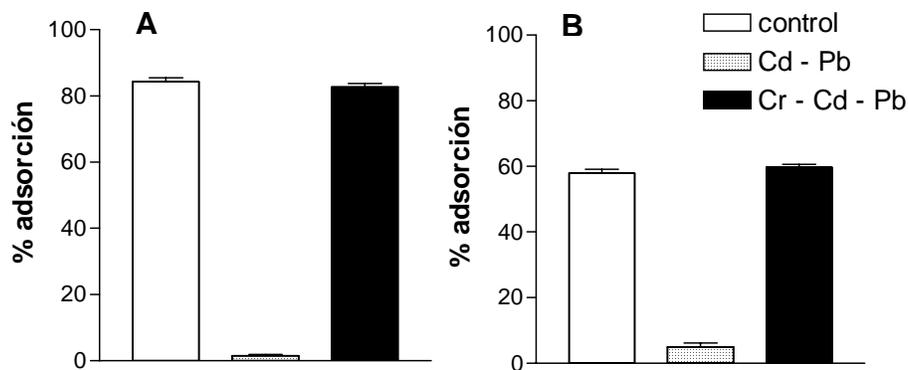


Fig. 6: Adsorción de cromo (VI) en una solución multimetal por la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio. Se representa el porcentaje de adsorción de cromo (VI, A: 50 ppm – B: 100 ppm) en una solución unimetal (barras vacías) y de una solución multimetal (barras negras conteniendo cromo, 50 ppm de cadmio y 50 ppm de plomo). Las barras con puntos muestran el porcentaje de adsorción de cadmio y plomo por el bioadsorbente. La masa de cáscara de arroz tratada con KOH fue de 0.5 g.

Se analizó la adsorción de cromo (VI) en una solución multimetal cuya composición es representativa de la de un efluente industrial. Para ello, se empleó una solución compuesta por cromo (50 o 100 ppm), cadmio (50

ppm) y plomo (50 ppm). Los resultados obtenidos muestran que para la masa estudiada (0.5 g), la presencia de otros metales no interfiere significativamente en la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio (Figura 6) o con ácido fosfórico (Figura 7).

La cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio o con ácido fosfórico muestra una eficiencia de remoción similar cuando se analiza la adsorción de cromo en una solución ternaria conteniendo además cadmio, y plomo respecto de una solución unimetal de cromo (VI). Este resultado sugiere que estos metales pesados, que frecuentemente se encuentran con el cromo, no interfieren en el mecanismo de adsorción de este último, probablemente porque el potencial de reducción redox del cromo es mayor respecto al de plomo y al de cadmio. Por otro lado, en condiciones fuertemente ácidas en las cuales se observa la máxima adsorción de cromo hexavalente, ni el plomo ni el cadmio son retenidos por la cáscara de arroz modificada químicamente.

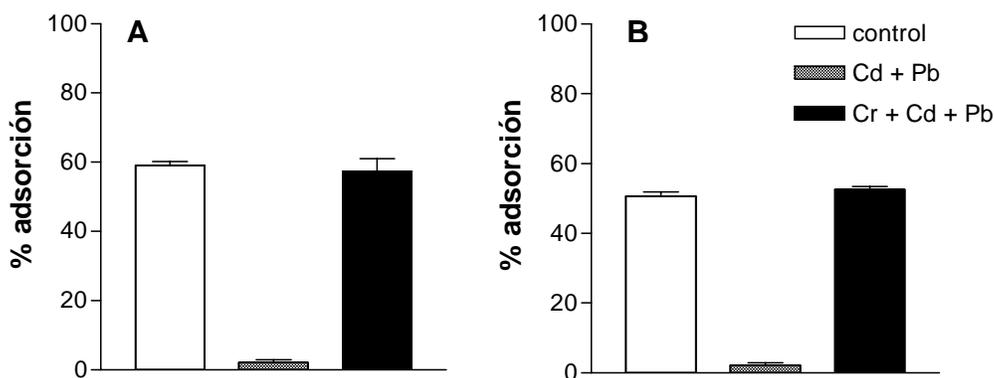


Fig. 7: Adsorción de cromo (VI) en una solución multimetal por la cáscara de arroz modificada químicamente con ácido fosfórico. Se representa el porcentaje de adsorción de cromo (VI, A: 50 ppm – B: 100 ppm) en una solución unimetal (barras vacías) y de una solución multimetal (barras negras conteniendo cromo, 50 ppm de cadmio y 50 ppm de plomo). Las barras cuadriculadas muestran el porcentaje de adsorción de cadmio y plomo por el bioadsorbente. La masa de cáscara de arroz tratada con H_3PO_4 fue de 0.5 g.

CONCLUSIONES

En el presente estudio, se evaluaron diferentes parámetros que influyen en la remoción de cromo (VI) por la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio o ácido fosfórico. El pH óptimo de adsorción fue de aproximadamente 2 y la remoción de cromo (VI) aumenta cuando disminuye la concentración inicial del tóxico o aumenta la masa de bioadsorbente empleado.

La cáscara de arroz modificada químicamente podría ser un biomaterial potencialmente útil en la remoción de ambientes contaminados con cromo. Existen tres ventajas en el uso de este biomaterial: en primer lugar, presenta alta disponibilidad debido a que no tiene un uso importante en Entre Ríos; en segundo lugar, las variedades de arroz cultivadas en la zona generan un tipo de cáscara que dada sus características retiene polvillo generando un problema de contaminación ambiental; y finalmente, la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio muestra una elevada capacidad de remoción de cromo (VI) que puede alcanzar los 3 mg Cr (VI)/g.

REFERENCIAS

1. Bansal, M., Gargb, U., Singha, D. & Gargc, V.K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *J. Hazard. Materials*, 162, 312–320.
2. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. & Gad, H.M.H. (2003). Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plant. *Materials Letters*, 57, 1723-1731.

3. Elangovan, R., Ligy Philip, L. & Chandraraj, K. (2008). Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *J. Hazard. Materials*, 152, 100-112.
5. Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metals ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Management*, 92, 407-418.
6. Garg, U.K., Kaur M.P., Garg, V.K. & Sud, D. (2008). Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresour. Technol.*, 99, 1325-1331.
7. Gurisik, E., Arica, M.Y., Bektas, S. & Genc, O. (2004) Comparison of the heavy metal biosorption capacity of active, heat-inactivated and NaOH-treated *Phanerochaete chrysosporium* biosorbents. *Eng. Life Sci.*, 4, 86-89.
8. Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C. & Le Cloirec, P. (2000). Removal of Pb (II), Cu (II) and Ni (II)-by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 16, 8404-8409.
9. Kim, Y.H., Park, J.Y., Yoo, Y.J. & Kwak, J.W. (1999). Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*. *Process Biochem.*, 34, 647-652.
10. Mohan, D. & Pittman, C.U. Jr (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Materials*, B137, 762-811.
11. Mohan, S. & Sreelakshmi, G. (2008). Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *J. Hazard. Materials*, 153, 75-82.
12. Park, D., Yun, Y-S. & Park, J.M. (2004). Reduction of hexavalent chromium with brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4860-4864.
13. Park, D., Yun, Y-S. & Park, J.M. (2005). Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. *Process Biochem.*, 40, 2559-2565.
14. Rao, S., Shashikant, G.S. & Munjunatha, L. (1992). Kinetic studies on adsorption of chromium by coconut shell carbons from synthetic effluents. *J. Environ. Sci. Health*, A27, 2227-2241.
15. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Materials*: 177, 70-80.
16. Saha, J.N., Acharyab, J. & Meikap, B.C. (2009). Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. *J. Hazard. Materials*, 172, 818-825.
17. Schiewer, S. & Iqbal, M. (2010). The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. *J. Hazard. Materials*, 177, 899-907.
18. Selvi, K., Pattabhi, S. & Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technol.*, 80, 87-89.
19. Srivastava, V.C., Mall, I.D. & Mishra, I.M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Materials*, B134, 257-267.

20. Srivastava, V.C., Mall, I.D. & Mishra, I.M. (2007). Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chem. Eng. J.*, 132 (1-3), 267-278.
21. Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M.P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. *A review. Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
22. Vaughan, T., Seo, C.W. & Marshall, W.E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresources Technology*, 78, 133-139.
23. Wang, J. & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
24. Yang, J. & Volesky, B. (1999). Modeling uranium-proton-exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4079-4085.

