



DESARROLLO DE UN MATERIAL BIONANOCOMPUESTO A BASE DE SÍLICE Y
ACETATO DE CELULOSA, OBTENIDO DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES
PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES EN AGUA

EFRAÍN MAURICIO SANTOS REBOLLEDO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
MANIZALES

2024

DESARROLLO DE UN MATERIAL BIONANOCOMPUESTO A BASE DE SÍLICE
Y ACETATO DE CELULOSA, OBTENIDO DE DESECHOS
AGROINDUSTRIALES PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES EN
AGUA

Autor

EFRAÍN MAURICIO SANTOS REBOLLEDO

Proyecto de trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería

Director:

Dr. César Leandro Londoño Calderón

Codirector:

Dr. Oscar Moscoso Londoño

Asesor:

Ms.C Juan Camilo Carvajal Ocampo

Línea de Investigación: Ingeniería y Tecnología de Materiales

Grupo de Investigación:

Física y Matemáticas con Énfasis en la Formación de Ingenieros

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MANIZALES

2024

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas y organizaciones que desempeñaron un papel fundamental en el éxito de este proyecto de investigación. En primer lugar, un reconocimiento al programa Biofábricas, cuya financiación, apoyo continuo y provisión de equipos esenciales permitieron la realización de este trabajo. Además, el compromiso y la dedicación del equipo del proyecto fueron invaluableles en cada etapa de nuestra investigación. También quiero expresar mi gratitud hacia la Alcaldía de Manizales y su programa "Manizales Más" por su inversión económica y el valioso apoyo en la formación en diversas áreas, lo cual contribuyó significativamente a nuestros logros en este proyecto.

Un reconocimiento especial se dedica al grupo de investigadores en Cinvestav, ubicado en Querétaro, México. Es importante resaltar la destacada contribución de la Dra. Astrid Giraldo, quien, con su colaboración, paciencia, experiencia, conocimiento y orientación, desempeñó un papel crucial en la exitosa caracterización de los biocompuestos. La valiosa contribución de este equipo de trabajo enriqueció significativamente la investigación y fue fundamental para su desarrollo exitoso.

No puedo pasar por alto agradecer a las personas clave que brindaron orientación, apoyo, conocimiento y motivación en diferentes momentos de esta investigación. Lic. Dariana Geraldine Erazo Rondón, Magister Juan Esteban y Magister Daniel Hincapié merecen un reconocimiento especial por su conocimiento, compromiso y dedicación, que aportaron un enfoque excepcional al proyecto y contribuyeron en gran medida a su éxito.

Adicionalmente, mi más sincero agradecimiento se extiende a todas las personas del laboratorio de materiales de la Universidad Autónoma de Manizales, en particular a Juan Manuel Galindo, Carla, Jerson y Cesar Alejandro, por su apoyo constante y disposición para compartir su tiempo y experiencia. Sin su colaboración, este proyecto no habría sido posible.

Es fundamental mencionar a mi director de tesis, el Dr. César Leandro Londoño Calderón, quien ha sido una guía constante, líder y un valioso compañero en este viaje de investigación. Su orientación, su visión y el respaldo de todas las personas involucradas

fueron fundamentales para el éxito de este trabajo. También, mi reconocimiento se extiende al Dr. Oscar Moscoso Londoño y al Magister Juan Camilo Carvajal Ocampo por su apoyo constante, mensajes alentadores y valiosos aportes al proyecto.

Por último, no puedo dejar de expresar mi profunda gratitud a mis padres, quienes han sido una fuente inagotable de apoyo, amor, comprensión y paciencia a lo largo de mi vida. Su presencia constante ha sido mi mayor fortaleza.

En resumen, todas y cada una de las contribuciones mencionadas fueron cruciales para el desarrollo y la consecución de los objetivos de esta investigación. Mi gratitud hacia todos ustedes es profunda y sincera.

RESUMEN

La contaminación del agua representa un desafío ambiental que impacta diversas áreas de Colombia y del mundo en general. Específicamente, los elementos contaminantes de origen orgánico representan un obstáculo considerable cuando sus niveles se elevan, dado que pueden perjudicar la salud humana. Dentro de esta categoría, los colorantes son un tipo especial de contaminantes orgánicos cuya presencia en el ambiente proviene mayoritariamente de la liberación descontrolada por parte de sectores como la industria textil, farmacéutica y alimentaria, entre otros.

Otro problema recae es el desaprovechamiento de residuos agroindustriales, la producción y procesamiento de alimentos y productos agrícolas generan estos residuos. Resultan preocupantes debido a su considerable volumen. Un ejemplo de esto es la cascarilla de arroz, que constituye alrededor del 20% del peso total del arroz producido y se considera un subproducto desaprovechado de la industria arrocera. Igualmente, el pergamino del café, un subproducto generado en la transformación del café, que se caracteriza por su alto valor calórico y suele utilizarse como combustible para secar el café. Sin embargo, este subproducto contiene también una cantidad significativa de celulosa, una propiedad desaprovechada por la industria cafetera.

Se llevaron a cabo experimentos para eliminar contaminantes orgánicos utilizando el colorante azul de metileno en concentraciones bajas, moderadas y altas (2 ppm, 30 ppm y 50 ppm). Para concentraciones bajas y moderadas, se observó que las nanopartículas tienen la capacidad de reducir la contaminación orgánica en al menos un 85%, logrando una capacidad de adsorción de 28.5 mg/g. En el caso de concentraciones altas, la temperatura desempeña un papel crucial ya que, al aumentarla a 70°C, se logra una reducción del 65% en los contaminantes orgánicos y una capacidad de adsorción de 23.7 mg/g.

Adicionalmente, se desarrollaron biocompuestos utilizando acetato de celulosa y nanopartículas de sílice, obtenidos de los residuos agroindustriales. Se crearon cuatro biocompuestos diferentes con concentraciones variables de nanopartículas de sílice (0%, 5%, 10% y 20%). Después de 3 horas, lograron eliminar el 64% de la contaminación orgánica y exhibieron una capacidad de adsorción de 1.4 mg/g. Finalmente, se llevaron a

cabo pruebas de desorción en los biocompuestos, obteniendo una desorción del 67% de los contaminantes orgánicos eliminados en un día.

Finalmente, se logró la generación de un biocompuesto que combina acetato de celulosa y nanopartículas de sílice, obtenido de residuos agroindustriales de los procesos del arroz y el café, con el objetivo de reducir la contaminación orgánica del agua, procurando así el salvaguardar y mejorar la calidad del recurso hídrico.

Palabras clave: Contaminación orgánica, nanopartículas, sílice, cascarilla de arroz, acetato de celulosa, pergamino de café, biopolímeros, modelos lineales generalizados.

ABSTRACT

Water pollution poses an environmental challenge that impacts various regions of Colombia and the world at large. Specifically, contaminants of organic origin present a significant obstacle when their levels rise, as they can harm human health. Within this category, dyes are a particular type of organic contaminant whose presence in the environment largely stems from uncontrolled release by sectors such as the textile, pharmaceutical, and food industries.

Another area for improvement lies in the underutilization of agro-industrial waste. The production and processing of food and agricultural products generate these residues, which are concerning due to their substantial volume. An example is rice husk, which constitutes around 20% of the total weight of produced rice and is considered an underutilized byproduct of the rice industry. Similarly, coffee parchment, a byproduct generated in coffee processing, is characterized by its high calorific value and is often used as fuel to dry coffee. However, this byproduct also contains a significant amount of lignocellulose, an untapped property of the coffee industry.

The goal is to develop a biocomposite material based on nanosilica and cellulose acetate, obtained from rice husk and coffee parchment, to remove methylene blue from water. It conducted different experiments to remove organic contaminants using methylene blue at low, moderate, and high concentrations (2 ppm, 30 ppm, and 50 ppm). For low and moderate concentrations, nanoparticles can reduce organic pollution by at least 85%, achieving an adsorption capacity of 28.5 mg/g. In the case of high concentrations, temperature plays a crucial role, and increasing it to 70°C produces a reduction in organic contaminants by up to 65% and an adsorption capacity of 23.7 mg/g.

Additionally, it fabricated biocomposites based on cellulose acetate and silica nanoparticles with varying concentrations of silica nanoparticles (0%, 5%, 10%, and 20%). After 3 hours, the bionanocomposites removed 64% of organic pollution and exhibited an adsorption capacity of 1.4 mg/g. Finally, desorption tests were conducted on the biocomposites, obtaining desorption of 67% of the organic contaminants removed in one day.

Keywords: Organic contamination, nanoparticles, silica, rice husk, cellulose acetate, coffee parchment, biopolymers, generalized linear models.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	16
2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
3	PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN	23
4	OBJETIVOS.....	24
4.1	OBJETIVO GENERAL.....	24
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
5	JUSTIFICACIÓN.....	25
6	ANTECEDENTES.....	26
7	MARCO TEÓRICO	29
7.1	CASCARILLA DE ARROZ	29
7.2	PERGAMINO DE CAFÉ	30
7.3	CELULOSA.....	31
7.4	ACETATO DE CELULOSA.....	31
7.5	BIOPOLÍMEROS	32
7.6	CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	33
7.6.1	Osmosis Inversa.....	33
7.6.2	Absorción	33
7.6.3	Adsorción	34
7.7	NANOPARTÍCULAS	34
7.7.1	Nanopartículas de Sílice	35
7.8	AZUL DE METILENO (AM).....	35
8	METODOLOGÍA.....	37
8.1	MATERIALES	37
8.2	FASE 1: OPTIMIZAR LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA, UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	38
8.2.1	Obtención de Nanopartículas de Sílice.....	38
8.2.2	Caracterización Nanopartículas.....	38
8.2.3	Curva de Calibración del Azul de Metileno	38

8.2.4	Diseños de Experimentos	39
8.3	FASE 2: CARACTERIZACIÓN DE BIOCOPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	45
8.3.1	Acetilación de la Celulosa	46
8.3.2	Grado de Acetilación	47
8.3.3	Fabricación Biocompuestos.....	47
8.3.4	PROPIEDADES FÍSICAS	49
8.3.5	Técnicas de Caracterización	51
8.4	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO POR PARTE DE LOS FILMS BIOCOPUESTOS	53
9	RESULTADOS	56
9.1	FASE 1: OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA	56
9.1.1	Nanopartículas	56
9.1.2	Calibración Azul de Metileno (AM)	59
9.1.3	Diseño de experimentos (DOE).....	60
9.2	FASE 2: CARACTERIZACIÓN DE BIOCOPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	93
9.2.1	Acetilación celulosa.....	93
9.2.2	Grado de acetilación (DS)	94
9.2.3	Fabricación biocompuestos	94
9.2.4	Espesor	95
9.2.5	Hinchamiento (SI)	96
9.2.6	Solubilidad (WS)	96
9.2.7	Ángulo de contacto.....	96
9.2.8	Difracción de rayos X (XRD).....	97
9.2.9	Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR)	98
9.2.10	Espectroscopía Raman.....	100
9.2.11	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	101

9.3	FASE 3: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO POR PARTE DE LOS BIOCOPUESTOS	105
9.3.1	Experimentos de adsorción.....	105
9.3.2	Experimentos de desorción.....	110
9.3.3	Difracción de rayos X (XRD).....	112
9.3.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	113
9	CONCLUSIONES.....	115
10	RECOMENDACIONES	118
11	BIBLIOGRAFÍA	119
12	ANEXOS	137
13	PARTICIPACIÓN EN EVENTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagen de la cascarilla de arroz y sus principales componentes. Tomada de la referencia [82].....	29
Figura 2. Sección Longitudinal del Café Cereza, tomado de [35]	31
Figura 3. Comparación del tamaño de diferentes nanoestructuras. Imagen tomada de: https://ocg.cancer.gov/e-newsletter-issue/issue-11/translating-cancer-targets-nanotechnology-based	35
Figura 4. Soluciones acuosas de azul de metileno a diferentes concentraciones, adaptado de [109]	36
Figura 5. Acetilación celulosa	46
Figura 6. Grado de titulación.....	47
Figura 7. Fabricación biocompuestos.....	48
Figura 8. Micrómetro, tomado de [121]	49
Figura 9. Diseño experimental de ángulo de contacto, tomado de [35]	51
Figura 10. Experimento de adsorción de contaminantes orgánicos con los diferentes biocompuestos	55
Figura 11. Experimento de desorción de contaminantes orgánicos con los diferentes biocompuestos	55
Figura 12. Nanopartículas de sílice	56
Figura 13. Difracción de rayos X Nanopartículas de sílice.....	57
Figura 14. Nanopartículas de SiO ₂ , a) Micrografía a 1000X, b) Micrografía a 20000X y c) Distribución de tamaños de las NPs, la línea continua representa el ajuste	58
Figura 15. Calibración AM a) Graficas UV-VIS b) Ajuste lineal.....	59
Figura 16. Gráficas del DOE 2 ppm a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción.....	60
Figura 17. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	62

Figura 18. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	64
Figura 19. Comprobación experimental	65
Figura 20. Gráficas del DOE 30 ppm - Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción.....	66
Figura 21. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	70
Figura 22. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	71
Figura 23. DOE Variación masa de nanopartículas a) Gráficas de absorbancia b) Diferencias significativas test de Dunn c) Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción.....	73
Figura 24. Gráficas de absorbancia del DOE 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción.....	75
Figura 25. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	78
Figura 26. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	79
Figura 27. DOE 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción.....	81

Figura 28. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	84
Figura 29. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico	85
Figura 30. Gráficas del DOE 50 ppm – Agitación y concentración de azul de metileno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción	88
Figura 31. DOE Variación temperatura a) Gráficas de absorbancia b) Diferencias significativas test de Dunn c) Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción.....	90
Figura 32. Tubos de ensayo de un experimento de los diferentes diseños de experimentos realizados en la Fase 1 a) Finalizado el experimento b) Finalizada la centrifugación	92
Figura 33. Celulosa acetilada a) Al finalizar el proceso de acetilación b) Molida y tamizada	93
Figura 34. Biocompuestos cargados con a) 0% de NPs b) 5% de NPs c) 10% de NPs d) 20% de NPs e) molde biocompuestos	95
Figura 35. a) Espesor de los biocompuestos a) Hinchamiento de los biocompuestos c) Solubilidad de los biocompuestos	95
Figura 36. Ángulo de contacto de los biocompuestos.....	97
Figura 37. Gráfica de difracción de rayos X de los biocompuestos de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice	98
Figura 38. Gráfica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de A) Zona menos porosa B) Zona más porosa, C) Zona menos porosa – Vista Nps D) Zona más porosa – Vista Nps	99
Figura 39. Deconvolución a las gráficas de microscopía infrarroja por transformada de Fourier	100
Figura 40. Gráficas de microscopía de Raman de A) Biocompuesto 0%, B) Biocompuesto 5%, C) Biocompuesto 10%, D) Biocompuesto 20%	101

Figura 41. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 0%, B) Biocompuesto 5%, C) Biocompuesto 10%, D) Biocompuesto 20%	102
Figura 42. Porcentaje atómico de las nanopartículas de sílice sobre las imágenes SEM con ampliación de X1500 para los biocompuestos	102
Figura 43. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 0% X500, B) Biocompuesto 0% X5000, C) Biocompuesto 5% X500, D) Biocompuesto 5% X5000, E) Biocompuesto 10% X500, F) Biocompuesto 10% X5000, G) Biocompuesto 20% X500, H) Biocompuesto 20%	103
Figura 44. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 5% X500 cara poros, B) Biocompuesto 5% X500 cara no porosa, C) Biocompuesto 5% X5000 cara no porosa, D) Biocompuesto 10% X500 cara poros, E) Biocompuesto 10% X500 cara no porosa, F) Biocompuesto.....	104
Figura 45. Gráficas de absorbancia de los experimentos con los biocompuestos para 60 minutos	105
Figura 46. a) Porcentaje de reducción de contaminación orgánica b) Capacidad de adsorción de cada biocompuesto vs Tiempo (60 minutos)	107
Figura 47. a) Porcentaje de reducción de contaminación orgánica b) Capacidad de adsorción de cada biocompuesto vs Tiempo (180 minutos)	108
Figura 48. Calibración AM en alcohol a) Graficas UV-VIS b) Ajuste lineal	110
Figura 49. Concentración de desorción de cada biocompuesto a) Tiempo 60 minutos b) Tiempo 180 minutos.....	111
Figura 50. Porcentaje de desorción de cada biocompuesto pasado 24 horas	112
Figura 51. Gráfica de difracción de rayos X de las biopelículas de acetato de celulosa reforzadas con nanopartículas de sílice más azul de metileno	113
Figura 52. Gráfica de microscopía infrarroja por transformada de Fourier de los biocompuestos más azul de metileno	114

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Diseños de experimentos planteados	41
Tabla 2. Diseño de experimentos Tiempo, Masa nanopartículas, agitación	41
Tabla 3. Diseño de experimentos Luz, agitación, peróxido de hidrógeno	44
Tabla 4. Diseños de experimentos Agitación y Concentración de azul de metileno.....	45
Tabla 5. Resultados Diseños de experimentos 2 ppm	64
Tabla 6. Resultados DOE 30 ppm - Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas	71
Tabla 7. Test de Dunn para la adsorción de contaminantes orgánicos para la variación de la masa de nanopartículas de SiO ₂	72
Tabla 8. Resultados DOE Variación masa de nanopartículas	74
Tabla 9. Resultados DOE 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno .	79
Tabla 10. Resultados DOE 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno	85
Tabla 11. Comparación capacidad de adsorción en experimentos a concentración alta de azul de metileno reportados en la literatura comparados con los resultados obtenidos	87
Tabla 12. Test de Dunn de la adsorción de contaminantes orgánicos para la variación de la temperatura.	89
Tabla 13. Resultados DOE Variación temperatura.....	91
Tabla 14. Grado de acetilación.	94
Tabla 15. Comparación porcentaje de reducción y capacidad de adsorción en biocompuestos reportados en la literatura	109

1 INTRODUCCIÓN

El desaprovechamiento de los residuos agroindustriales es una problemática de atención. Estos son productos orgánicos remanentes de actividades agroindustriales y del procesamiento y conversión de materias primas naturales en productos de consumo. Según lo reportado en por Pérez, L, et al, 2018 [1], es posible capitalizar beneficios para el ambiente y la comunidad a través del reciclado y reutilización de estos residuos. La cascarilla de arroz es un subproducto generado a partir del cultivo de arroz. Debido a su alta composición en sílice se hace un residuo agroindustrial interesante para ser explorado. También, el pergamino de café es un residuo derivado del proceso de la trilla. Es además un material lignocelulósico que recubre la almendra de café, y dado su alto poder calorífico es usado ampliamente en Colombia como combustible en el proceso de secado del café, así como en torrefactoras o fábricas de café soluble [2-3]. Si bien la generación de energía mediante incineración es una forma de aprovechamiento, el pergamino podría también ser útil en el desarrollo de productos y procesos sustentables.

La celulosa, un compuesto natural, está constituida por enlaces 1,4- β glucosídicos fundamentales [4]. Su estructura, que es semicristalina por naturaleza, exhibe variaciones dependiendo de su procedencia [5]. Su aplicación en la producción industrial del papel, textiles y alimentos es amplia, y su adaptabilidad y capacidad de descomposición la vuelven un recurso valioso para la creación de bioplásticos [6]. En este mismo sentido, el acetato de celulosa (AC) se origina mediante modificaciones químicas de la celulosa, con el propósito de potenciar sus propiedades particulares. El AC posee una variedad de características y aplicaciones, que varían en función del grado de sustitución (GS) de los grupos hidroxilo en la estructura elemental de glucosa, determinando así las distintas variaciones que puede adquirir este polímero [7]. Entre estas, la más frecuente es el grado de sustitución secundario, que oscila entre 2.5 y 2.8 [7-9]. Sus principales usos incluyen servir como base en películas fotográficas, en filtros de cigarrillos, y en la confección de monturas para gafas, entre otras aplicaciones [10, 11]. Adicionalmente, el AC muestra un gran potencial en la exploración de nanotecnología y materiales avanzados, lo que lo convierte en una potencial solución para la innovación tecnológica.

Por otro lado, el agua es parte fundamental del desarrollo sostenible y es fundamental para la producción de alimentos, el desarrollo socioeconómico, para los ecosistemas saludables, y para la supervivencia misma de los seres humanos. La reutilización del agua como recurso vital y limitado es un aspecto de importancia relevante debido a que el aumento de la población mundial genera un incremento en la demanda de recursos hídricos, con el fin de que las comunidades tengan lo suficiente para satisfacer sus necesidades.

Recientemente, la Asamblea General de las Naciones Unidas plantea dentro del objetivo de desarrollo sostenible (ODS 6 que, se pretende lograr un acceso universal y equitativo al agua potable y a servicios de saneamiento e higiene adecuados, así como mejorar la calidad del agua a nivel global. Además, se debe garantizar un acceso seguro, aceptable y asequible, es decir, que el costo del agua no supere el 3% de los ingresos del hogar [12]. Para garantizar dicho derecho, se debe asegurar la disponibilidad del agua, su gestión sostenible, y el saneamiento para todos. Este último aspecto es el más crítico debido al incremento de la contaminación producida en los efluentes de agua, relacionados con el desarrollo tecnológico actual.

La contaminación que se ha venido generando en los últimos años se puede clasificar en tres grandes ramas, los microorganismos patógenos, los contaminantes inorgánicos y los contaminantes orgánicos. En particular, los contaminantes orgánicos comprenden son una clase importante generados por distintos tipos de industria. Estos contaminantes producen graves problemas en los cursos de agua dada su elevada toxicidad para los seres vivos y disminución de la penetración de los rayos solares [13]. Actualmente, diferentes métodos para el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos como los filtros de carbón activado, microfiltros, procesos de adsorción, procesos de degradación y la combinación de estos dos últimos, que han demostrado buen desempeño en remover colorantes presentes en el agua. Sin embargo, para llevar a cabo estos procesos de remoción de colorantes algunas veces se requiere gran capital financiero para realizar un correcto tratamiento de aguas residuales [14]. También, los colorantes orgánicos, especialmente los tintes, están generando daños severos en el medio ambiente. Uno de los principales efectos del agua con tintes es que pueden promover la aparición de cáncer [15], además de la afectación a la fauna y flora debido al cambio de ambiente natural [16]. Los colorantes o

tintes son compuestos orgánicos que confieren color a un sustrato específico mediante la absorción del mismo en la superficie del sustrato. Normalmente, los colorantes son solubles en agua y están compuestos por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno [17]. En la actualidad, se pueden encontrar disponibles más de 100 mil colorantes comerciales sintéticos, usados en su mayoría por la industria textil [15, 17] y su color dependerá de que tanta capacidad tengan para absorber la luz a una región del espectro visible y en la capacidad de reflejar o transmitir el resto de la luz [17].

Uno de los procesos importantes en la remoción de colorantes orgánicos es la degradación, como se mencionó anteriormente, este método consiste en la exposición de un material semiconductor, a una radiación de energía que propulsa electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En este preciso momento se generan radicales hidroxilos que actúan como agentes oxidantes con la capacidad de descomponer de manera no selectiva la mayoría de los contaminantes no biodegradables presentes en el agua [18 - 20]. También, la adsorción ha demostrado una alta capacidad para la remoción de contaminantes orgánicos en agua, y esta implica la migración de una sustancia deseada desde una fase líquida o gaseosa de un sistema hacia la superficie de un adsorbente sólido o líquido. Esta técnica se reconoce por su eficacia, economía, practicidad y respeto al medio ambiente en el tratamiento de aguas [21]. El elemento crítico en este proceso radica en la elección del material de adsorción, es decir, el adsorbente [21]. Actualmente, la nanotecnología se ha presentado como un área innovadora en procesos de adsorción gracias a sus características distintivas [22]. Además, algunas nanopartículas pueden integrarse en matrices poliméricas para potenciar su actividad y mejorar su rendimiento [23 - 26]. En particular, es factible obtener nanopartículas a partir de la cascarilla de arroz, un subproducto agrícola que suele ser subutilizado o incinerado.

La nanotecnología es un área disciplinar que contempla la manipulación de la materia a escala nanométrica. Un nanómetro hace referencia a las mil millonésimas partes de un metro [27]. En el siglo XXI, se ha notado un creciente interés científico por desarrollar nuevos y mejores nanomateriales. Una de las principales ventajas de trabajar en esta escala, es que, a diferencia del material de escala macroscópica, en la escala nanométrica se presentan propiedades diferentes y, en muchas ocasiones, brindan mejor resultado frente a

diferentes procesos [28]. Actualmente, la aplicación de la nanotecnología en la vida del ser humano está siendo cada vez más común. Desde la aplicación de nanopartículas en pinturas especiales para autos [29 - 31], hasta la incorporación de nanopartículas en mascarillas [32 - 34]. A pesar de estos y muchos otros avances, los científicos se encuentran en una constante búsqueda por desarrollar nuevos nanomateriales que se apliquen a diferentes industrias y agreguen valor a los procesos que se lleven a cabo allí.

Las nanopartículas por su parte se definen como unidades materiales que oscilan en el rango entre 1 y 100 nm [35, 22]. Para entrar en contexto de la dimensión que se maneja, es necesario fraccionar un metro en mil millones de secciones individuales para poder obtener un nanómetro. Las nanopartículas se pueden obtener de diversas materias primas y pueden estar compuestas de diferentes materiales como metales, óxidos u otros compuestos [6, 22]. Estas partículas, al estar en tales dimensiones tienden a cambiar algunas propiedades respecto a su contraparte de tamaño macroscópico. Una de estas propiedades, es el área superficial, que, debido a la división del volumen del material macroscópico en secciones más pequeñas hace que la interacción de los átomos con la superficie aumente y se tenga mayor área superficial [35].

En la actualidad, los biocompuestos forman parte fundamental y esencial de la sociedad moderna y han irrumpido en todos los aspectos de la vida, con un panorama multidisciplinar de aplicaciones en casi todas las áreas de la ciencia y tecnología [36]. Los biocompuestos son una materia en auge, debido a que su principal acción consiste en combinar propiedades únicas de diferentes componentes. Un ejemplo de estos materiales consiste en la mezcla de nanopartículas de dióxido de titanio y materiales fibrosos poliméricos. Las membranas resultantes pueden purificar el agua de manera más eficiente gracias a la fotocatalisis del dióxido de titanio, complementada por la estructura porosa del acetato de celulosa [37, 38]. Otro ejemplo de los biocompuestos, son aquellos que debido a su estructura y composición permiten la remoción de colorantes orgánicos de soluciones acuosas. Algunos autores mencionan materiales como quitosano [39], mezclas de carbón activado con celulosa [40], mezclas de alginato magnético con cascarilla de arroz [40] y alginato sódico [41].

El presente estudio plantea el aprovechamiento de la cascarilla de arroz para la obtención de nanopartículas de sílice y el pergamino de café para la obtención de celulosa para la fabricación de un biocompuesto basado en estos dos residuos agroindustriales. Para lograr este objetivo, el presente trabajo se planteó en tres fases: 1) la obtención y caracterización de las nanopartículas de sílice y la determinación de los parámetros adecuados de remoción de colorantes orgánicos en agua utilizando estas nanopartículas; 2) La obtención de biocompuestos de acetato de celulosa obtenido del pergamino de café, la caracterización del mismo y el análisis de la incorporación de las nanopartículas de sílice en el biocompuesto y 3) la evaluación del biocompuesto cargado con nanopartículas de sílice para la remoción de colorantes orgánicos.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Organización de las Naciones Unidas (ONU) pretende minimizar los efectos negativos de problemáticas de gran interés, por medio de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). En este sentido, una de las problemáticas abordadas en el presente trabajo, pretende impactar los ODS # 6 (agua limpia y saneamiento), # 13 (acción por el clima), #14 (vida submarina) y #15 (vida de ecosistemas terrestres). Esta situación hace que el desarrollo de técnicas alternativas y ecológicas sea un tema de tendencia y gran interés. Específicamente la contaminación del agua a nivel mundial es una problemática que afecta la vida del ser humano y la biodiversidad. Las principales fuentes de la contaminación del agua están asociadas a vertimientos de aguas industriales y residuales sin tratar. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS) 2 millones de personas en el mundo están en constante interacción con aguas contaminadas. En el contexto colombiano, la problemática de la contaminación del agua ha estado intrínsecamente vinculada con la proliferación de actividades industriales sin un marco regulatorio [44 - 47]. Los vertimientos de desechos industriales carentes de un tratamiento adecuado han provocado la contaminación de ríos y mares, poniendo en riesgo tanto la salud humana como los ecosistemas acuáticos [48, 49]. Según informes del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) de Colombia, la demanda biológica orgánica vertida sobre ríos y mares de Colombia alcanzó las 2.102 toneladas por día y de 3.154 toneladas al día para la demanda química de oxígeno en ciudades como país Bogotá, Medellín, Cali, Barranquilla, Cartagena, Bucaramanga, Cúcuta, Villavicencio y Manizales.

Para tratar esta problemática, se emplean diversas técnicas, cada una de ellas con sus ventajas y desventajas. Algunos métodos tradicionales que se emplean son los floculación y sedimentación, sin embargo, estos procesos presentan algunas limitaciones en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el agua. Generalmente, estos procesos han sido empleados para la remoción de partículas de tamaño grande, y con limitaciones para la remoción de partículas de tamaño menor. También, estas técnicas hacen uso de grandes áreas de trabajo y consumen bastante energía [50]. A partir de allí, se plantearon diferentes metodologías como la adsorción de contaminantes orgánicos, que presenta mayores ventajas al realizar este proceso. La adsorción es el procedimiento que contempla la

transferencia de una sustancia objetivo desde una fase líquida/gas de un sistema, a la superficie sólida/líquida del adsorbente. La adsorción se considera una tecnología efectiva, económica, práctica, selectiva y amigable con el medio ambiente para el tratamiento de aguas [21]. Los factores más importantes en el proceso de adsorción son el material de adsorción (adsorbente), su forma, su tamaño, la cantidad utilizada, entre otras características. Se ha desarrollado una amplia variedad de adsorbentes clásicos como carbón activado, zeolitas, alúmina activada, coque de lignito y bentonita [21]. Más recientemente, las nanopartículas de sílice se han considerado nanoadsorbentes prometedores debido a sus particulares características, tales como bajo coste, síntesis sencilla, bajo daño ambiental, estructura estable, elevada área superficial específica y porosidad, tamaño y volumen de poro ajustables [51]. Este tipo de nanopartículas se pueden obtener a partir de la cascarilla de arroz, el cual es un residuo agroindustrial que generalmente se desperdicia o es incinerado para salir de él.

Estudios previos reportados en la literatura, evidencian el uso de nanopartículas (NPs) de sílice para la remoción de hierro [45] y mercurio [46] en medios acuosos. Principalmente, las Nps de sílice, se han empleado como agentes adsorbentes de contaminantes orgánicos como lo es el azul de metileno (AM). Sin embargo, estos estudios se limitan en evaluar la efectividad de las nanopartículas obtenidas por diferentes métodos de síntesis o a evaluar la influencia de la concentración de las NPs en la adsorción del colorante [54 - 59]. En este mismo sentido, estudios previos han reportado la incorporación de diferentes tipos de nanopartículas a matrices poliméricas con la finalidad de mejorar ciertas características del proceso, como la efectividad del proceso, poder tener una mejor disposición final del contaminante adsorbido, entre otras [60 - 64]. Con todo esto y hasta el alcance de nuestra revisión literaria, ningún trabajo donde se usen diseños experimentales para evaluar el efecto de diferentes parámetros sobre la adsorción de contaminantes orgánicos en agua, utilizando nanopartículas de sílice obtenidas a partir de la cascarilla de arroz y su incorporación en biopolímeros de pergamino de café, para reducir la contaminación orgánica en agua, ha sido reportado hasta ahora y es el principal objetivo de este trabajo.

3 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cuáles son las condiciones apropiadas para desarrollar un bionanocompuesto a base de sílice obtenida de la cascarilla de arroz y acetato de celulosa a partir del pergamino de café para reducir la contaminación orgánica del agua?

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un material biocompuesto a base de nanosílice y acetato de celulosa, obtenidos de la cascarilla del arroz y del café para la remoción de azul de metileno del agua.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros adecuados para la remoción de azul de metileno del agua utilizando nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz.
- Analizar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice, en matrices de acetato de celulosa obtenidas del pergamino de café sobre sus propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar la capacidad del biocompuesto cargado con nanopartículas para la eliminación de azul de metileno del agua.

5 JUSTIFICACIÓN

Actualmente, el mundo se encuentra en la constante búsqueda de materiales y procesos que sean más eficientes, consuman la menor cantidad de energía, sean renovables y que beneficien a la comunidad. Específicamente, en una de las problemáticas abordadas en el presente trabajo, la contaminación del agua, se ha expuesto en diferentes secciones como a nivel mundial y nacional este problema afecta de manera negativa a la calidad de vida de los seres humanos y del medio ambiente. Por otra parte, el proyecto contempla, el desarrollo de un biocompuesto basado en el aprovechamiento de residuos agroindustriales como la cascarilla de arroz y pergamino de café, para la remoción de contaminantes orgánicos en agua, el cual se alinea con diferentes demandas nacionales y regionales. En este sentido, la Misión de Sabios por Colombia resalta la importancia de la biotecnología en Colombia debido a la necesidad del desarrollo socioeconómico y el aprovechamiento de la biodiversidad del país. Este proyecto propone el aprovechamiento de residuos agroindustriales como la cascarilla de arroz y el pergamino de café para la generación de productos de valor agregado como el desarrollo de biocompuesto para la remoción de contaminantes orgánicos. En ese mismo lineamiento, se encuentra el Libro Verde 2030, que menciona y destaca la importancia de generar relación entre los propósitos y necesidades económicos y sociales con la innovación colombiana. El punto mencionado anteriormente, encaja perfectamente en el desarrollo de materiales sostenibles, como biocompuestos a base de cascarilla de arroz y acetato de celulosa. Además de los dos lineamientos anteriores, el presente trabajo se integra con el Plan Nacional de Desarrollo, que potencia y promueve la investigación y desarrollo tecnológico para el bienestar de la sociedad colombiana. Finalmente, en el ámbito departamental y local, el presente proyecto apunta directamente a los lineamientos estratégicos de las demandas territoriales por Caldas y Manizales, contribuyendo en la construcción de conocimiento, tecnologías e innovaciones para las creaciones de soluciones basadas en la naturaleza con enfoques integrales de conservación de la biodiversidad y ecosistemas.

6 ANTECEDENTES

La historia de la contaminación del agua en Colombia retrata un recorrido que abarca desafíos de épocas pasadas hasta inquietudes más actuales, forjando un sendero donde la conciencia ambiental y acciones correctivas son protagonistas. En la actualidad, los esfuerzos gubernamentales y el crecimiento de la conciencia ambiental han propiciado la implementación de estrategias de mitigación y regulaciones más rigurosas. Iniciativas orientadas al tratamiento de aguas residuales y a la supervisión de vertidos industriales están en proceso, evidenciando un cambio positivo en el rumbo hacia la salvaguardia de este recurso hídrico [71]. Sin embargo, a pesar de estos avances, el camino para resolver plenamente la contaminación del agua en Colombia sigue siendo un desafío en curso. La salud de las personas, la biodiversidad y la seguridad del agua permanecen en situación vulnerable.

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la producción mundial de arroz para el 2022 fue de aproximadamente 523 millones de toneladas [42] y un 20-25% de este valor corresponde a cascarilla de arroz, el cual es el principal subproducto de la industria arrocera. El alto porcentaje de sílice en la cascarilla no permite su descomposición natural [59], por lo que el procedimiento natural que se ha venido dando para este subproducto es la incineración sin ningún beneficio adicional. [59]. La cascarilla de arroz posee la cantidad más alta de sílice entre las plantas Gramíneas [65]. En Colombia, aproximadamente se generan 700.000 toneladas/año de cascarilla de arroz. Específicamente en nuestro país, este subproducto se está convirtiendo en un problema debido a su inadecuada disposición final [59]. Actualmente, se han realizado diferentes avances en la extracción de sílice a partir de la ceniza de cascarilla de arroz. Sin embargo, algunos de estos procesos presentan inconvenientes por el factor económico, la complejidad para realizar el procedimiento o el uso de equipos especializados [54 - 56]. Debido a esto, se hace necesario implementar métodos alternativos de bajo costo para la obtención de sílice a partir de la cascarilla de arroz y finalmente obtener nanopartículas de sílice de esta transformación.

Por otro lado, el café ha sido clave en la economía de diferentes países [66]. Anualmente en el país se produjeron 160,38 millones de sacos de café, de acuerdo con datos reportados por

la Federación Nacional de Cafeteros para el año 2021. Según la universidad de Antioquia [67], Colombia es un país reconocido a nivel mundial debido a la producción de café, dentro del cual se destacan diversos tipos, los cuales son producidos en las diferentes regiones del país. El cultivo y el procesamiento del café generan diferentes tipos de residuos (pulpa, mucílago, cascarilla o cisco y borra), que desencadenan problemas de contaminación ambiental si no son tratados de forma adecuada [68]. Específicamente, la cascarilla o pergamino de café es un subproducto del café producido durante una etapa de trilla, una etapa superior al despulpado. La cascarilla representa cerca del 12 % del grano de café en base seca [69]. Constituye una excelente fuente de proteínas, celulosa, hemicelulosa, azúcares, pentosanos y cenizas [70]. Debido a estas propiedades se hace interesante el estudio de este subproducto para transformarlo en materia prima que pueda ser la base de productos que generen impacto y valor agregado en la sociedad [35].

La literatura reporta el desarrollo y la implementación de materiales a escala nanométrica para la remoción de diferentes materiales pesados que se encuentran en aguas contaminadas [45, 46]. Específicamente, las nanopartículas de sílice se han utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos como el azul de metileno donde Smith, A. M. et al, ha reportado que, para un paso de 4h de interacción de las nanopartículas con el azul de metileno en medio acuoso, al utilizar 200 mg de nanopartículas y una concentración de 50 ppm de azul de metileno, se logra remover entre el 80% y 90% del colorante [72]. En ese mismo sentido, se ha reportado que el aumento de la masa de nanopartículas sobre el experimento reduce el tiempo del experimento. En otros reportes, se encontró que se requieren 30min y 100mg de nanopartículas de sílice para remover el 80% del colorante cuando se maneja una concentración de 50 ppm de azul de metileno [73, 74]. Finalmente, Usgodaarachchi. et al, logró remover el 88% del colorante utilizando 50 mg de nanopartículas en 40 min cuando la concentración de azul de metileno fue de 30 ppm [76]. En otro contexto, se han documentado diversos biocompuestos como alternativas para la remoción de la contaminación orgánica en el agua. Bui, N. T. et al, desarrolló un biocompuesto magnético a partir de lodo rojo y cáscara de durian, donde se incorporó 1g del biocompuesto en una solución de 20 ml con una concentración de 50 ppm de azul de metileno. Después de 3 horas de experimentación, se logró remover el 80% de los contaminantes orgánicos [77].

Islam, M. A. et al, empleó cáscara de coco combinada con NaOH para la adsorción de azul de metileno, obteniendo una eficacia del 96% en la remoción de contaminantes orgánicos. Este resultado se logró al añadir 2 g del biocompuesto a una solución de 200ml con una concentración inicial de 25 ppm de azul de metileno durante un día de experimento [78].

7 MARCO TEÓRICO

7.1 CASCARILLA DE ARROZ

A nivel global, el cultivo de arroz ocupa un lugar primordial, destacando en varias regiones del mundo, y es una fuente fundamental de alimentación para más de la mitad de la población global [42]. Científicamente denominada *Orizac sativa* o *Glaberrima*, esta planta pertenece a la familia de las Gramíneas, presentando un contenido de sílice excepcionalmente alto en comparación con otras plantas [65]. La sílice almacenada en la cascarilla del arroz se convierte en forma soluble, ácido monosilicato, y asciende desde las raíces hacia la parte superior de la planta. Allí, mediante un proceso de evaporación y polimerización, se origina una membrana que fusiona sílice y celulosa [80]. Los átomos de silicio se dispersan de manera uniforme entre las unidades moleculares de la planta [81]. El grano de arroz (como se observa en la Figura 1) exhibe distintas partes, siendo la cascarilla, el salvado, el germen y el endospermo las más notables. En cuanto al volumen del grano, el endospermo almidonoso abarca un 72%, la cascarilla representa un 20%, mientras que el 8% restante corresponde al pericarpio o salvado de arroz [82]. La cascarilla juega un papel crucial al mantener al grano en condiciones de impermeabilidad y termo-estabilidad, protegiéndolo del contacto directo con el aire y previniendo su degradación.

Figura 1. Imagen de la cascarilla de arroz y sus principales componentes. Tomada de la referencia [82].



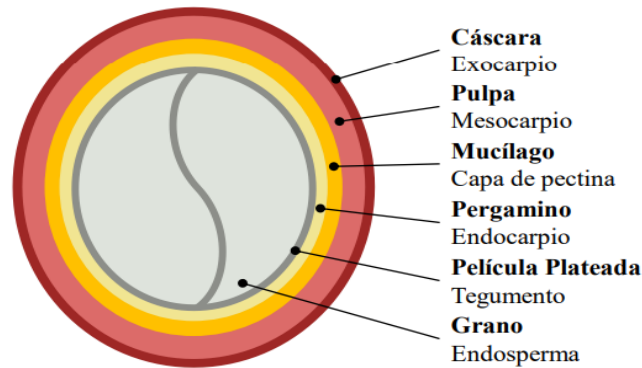
Por otra parte, la cascarilla está compuesta mayoritariamente por material orgánico, abarcando un rango del 75% al 90%, que incluye celulosa, lignina y hemicelulosa. El

porcentaje restante, de un 10% al 25%, corresponde a elementos inorgánicos como sílice y trazas de otros elementos (óxidos). Esta composición varía según la variedad de arroz, las características químicas del suelo, el clima, la ubicación geográfica, entre otros factores [65, 54, 83]. De estos componentes inorgánicos, la sílice representa aproximadamente el 94% en términos de masa, mientras que el 6% restante comprende óxidos como CaO, K₂O, MgO, Al₂O₃, P₂O₅, MnO y Fe₂O₃ [83]. La cascarilla exhibe beneficios en términos de producción, debido a su disponibilidad, costos de adquisición reducidos, facilidad de procesamiento, baja densidad, cualidades aislantes, resistencia estructural, seguridad para la salud, estabilidad química, entre otras virtudes. Estas características propicias alientan su uso como una alternativa para fomentar la utilización sostenible de recursos naturales y la conservación del entorno. Además, la cascarilla presenta propiedades ignífugas, lo que significa que su combustión no se inicia fácilmente y no genera llama durante la quema. Los componentes orgánicos de la cascarilla pueden descomponerse mediante calor y las trazas metálicas u óxidos pueden transformarse en iones solubles mediante tratamientos químicos con ácido, los cuales son eliminados mediante lavado y posterior filtración [65]. En última instancia, es posible obtener sílice pura con una amplia área superficial [55].

7.2 PERGAMINO DE CAFÉ

El pergamino de café, técnicamente conocido como endocarpio, constituye la capa interior del pericarpio que rodea y resguarda el grano de café (Figura 2), y se ubica debajo de la capa de mucílago o pectina [84]. Este componente se caracteriza por ser un material lignocelulósico, lo que implica la presencia de xilanos, lignina y celulosa en su estructura. La composición exacta de estos compuestos varía según la fuente de pergamino de café en cuestión, siendo influenciada por factores climáticos, geográficos y agrícolas [85]. Para ilustrar, de acuerdo a informes reportados en [86], el contenido de celulosa fluctúa entre un 40% y 49%; sin embargo, los reportes en la literatura son contradictorios, en algunos casos se reporta un contenido de celulosa del 12% [84], mientras que en otros del 44.5%. Estas variaciones evidencian la naturaleza celulósica intrínseca del pergamino de café y su potencial para ser extraída como materia prima con miras a su empleo en la creación de matrices poliméricas.

Figura 2. Sección Longitudinal del Café Cereza, tomado de [35]



7.3 CELULOSA

La celulosa es un homopolímero compuesto por glucosas unidas por enlaces glucosídicos. Estos enlaces, junto con las interacciones de hidrógeno, contribuyen a su estabilidad y resistencia [87]. Su estructura de cadena larga le otorga un alto grado de polimerización, lo que influye en sus propiedades físicas y mecánicas. La estructura microfibrilar de la celulosa está formada por una naturaleza semicristalina [88].

La celulosa tiene una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias. En la industria papelera, la celulosa es la principal materia prima para la fabricación de papel y cartón debido a su capacidad para formar una estructura fibrosa [89]. En la industria textil, se utiliza como fibra natural para producir telas como el algodón [90]. Además, la celulosa es una fuente importante de biomasa renovable que puede ser transformada en bioplásticos y biopolímeros [35].

7.4 ACETATO DE CELULOSA

El acetato de celulosa es un material derivado de la celulosa, en el cual algunos grupos hidroxilo son reemplazados por grupos metilo [91]. Para obtenerlo, usualmente se lleva a cabo un proceso en el que se trata la celulosa con ácido acético y anhídrido acético en presencia de un catalizador como el ácido sulfúrico [91, 92]. El resultado de este proceso es un compuesto completamente acetilado (triacetato de celulosa) [91]. Bajo unas condiciones apropiadas es posible reducir el grado de acetilación a 2 obteniendo diacetato de celulosa. El acetato de celulosa es un derivado insoluble de la celulosa que se caracteriza por ser no

tóxico ni irritante [92]. Además, presenta resistencia al calor y una menor susceptibilidad al moho en comparación con otros materiales basados en celulosa [92]. Cabe destacar que el acetato de celulosa se produce a partir de materiales naturales y es biodegradable, lo que lo convierte en una opción amigable con el medio ambiente [92]. Debido a estas propiedades, el acetato de celulosa es utilizado en fibras y textiles, marcos de anteojos, herramientas y telas absorbentes, entre otros usos [90].

7.5 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros son polímeros de fuentes biológicas, como organismos vivos o biomásas. Estos polímeros se producen de procesos naturales y generalmente son biodegradables. Los biopolímeros pueden presentar diversas estructuras, pero generalmente están compuestos de monómeros. En términos generales, tales monómeros se unen covalentemente para formar cadenas lineales o ramificadas [93]. Los biopolímeros presentan estructuras tridimensionales únicas que determinan sus propiedades y funciones. Las interacciones intermoleculares, como los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals, influyen en su conformación y estabilidad [94]. Estas estructuras tridimensionales permiten a los biopolímeros realizar funciones específicas, como la rigidez estructural de la celulosa en las plantas o la capacidad de enlace a proteínas en las enzimas [95].

En los últimos años, los biopolímeros han ganado importancia en el campo de la nanotecnología y la ingeniería de materiales. Los biopolímeros modificados pueden utilizarse para crear nanocompuestos y nanomateriales con propiedades mejoradas. La adición de componentes externos a los biopolímeros también es un tema en auge debido a la capacidad de potencializar sus efectos. Específicamente, el propósito de agregar las nanopartículas de sílice a biopolímeros (Acetato de celulosa) son inmovilizar las nanopartículas en una superficie y poder capturar los contaminantes orgánicos que se encuentran en el agua para poder realizar la correcta disposición final de los mismos, de una manera más sencilla a cuando se encuentran en el agua.

7.6 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua es un desafío a nivel mundial y de gran magnitud que no solo a tiene repercusiones negativas sobre la salud humana, sino también sobre el medio ambiente. El aumento industrialización en conjunto con la mala disposición final de los desechos han llevado a la contaminación de ríos, lagos y océanos en todo el mundo. La presencia de contaminantes como productos químicos en exceso han tenido consecuencias perjudiciales en la biodiversidad acuática [48, 49].

La falta de tratamiento de aguas residuales es una preocupación clave, ya que muchas áreas carecen de infraestructura adecuada, lo que conduce a la liberación directa de aguas contaminadas en los cuerpos de agua. La acumulación de basura y la mala gestión de residuos sólidos también contribuyen a la contaminación y afectan la biodiversidad acuática. Para abordar esta problemática, se han desarrollado diversas técnicas de remoción de contaminantes orgánicos. Entre las más destacadas se encuentran la osmosis inversa, la absorción y la adsorción.

7.6.1 Osmosis Inversa

La ósmosis inversa, basada en los principios de ósmosis y membranas semipermeables, es una técnica crucial en la separación y purificación de agua [96]. En este proceso, el agua es presionada a través de una membrana que permite el paso selectivo del solvente, dejando atrás contaminantes y solutos disueltos. Las membranas de ósmosis inversa están diseñadas con poros de tamaño controlado, lo que les permite retener sales, minerales, compuestos orgánicos e incluso partículas biológicas [97]. Al aplicar presión en el lado de alta concentración de solutos, el flujo natural del agua se invierte, lo que resulta en la purificación del solvente y la separación de los contaminantes [97, 98].

7.6.2 Absorción

La absorción es un proceso mediante el cual una sustancia es incorporada y disuelta en un material poroso. En este proceso, las moléculas de la sustancia absorbida se introducen en los poros o la estructura interna del material absorbente [99]. La absorción puede ser física o química, dependiendo de las interacciones entre las moléculas absorbidas y la matriz del material. Esta interacción conlleva cambios en las propiedades del material absorbente y puede ser reversible o irreversible [100]

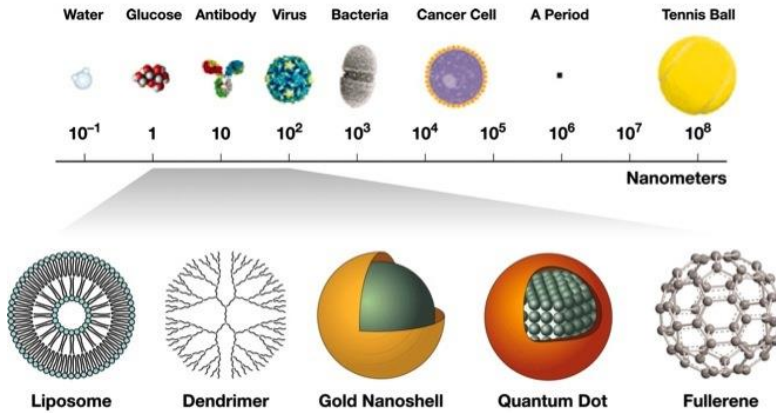
7.6.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno fundamental que involucra la adhesión de moléculas o partículas de una sustancia gaseosa o líquida a la superficie de un sólido, formando una capa de adsorbato en la interfaz sólido-líquido o sólido-gas. En este proceso, las moléculas son atraídas y retenidas en la superficie del material adsorbente debido a fuerzas intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno y enlaces iónicos [80, 81]. Dependiendo de la naturaleza de las moléculas y las características del adsorbente, la adsorción puede involucrar mecanismos físicos o químicos, desempeñando un papel esencial en aplicaciones que van desde la purificación de agua hasta la remoción de contaminantes atmosféricos [101, 102].

7.7 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas se definen como partículas que tienen dimensiones entre el rango de 1 y 100 nm, cuyo tamaño es comparable con algunas proteínas, virus y el ADN, como se observa en la Figura 3. Su uso tanto industrial como investigativo ha tenido un crecimiento exponencial. Los nanomateriales pueden ofrecer propiedades (físicas y químicas principalmente) que varían sustancialmente del mismo material a tamaño macroscópico. Este cambio en las propiedades se debe a que un tamaño de partícula a escala nano implica un aumento en el área superficial, lo que propicia interacciones cuánticas electromagnéticas, confinamientos cuánticos, incremento en la tensión superficial, mejores propiedades catalíticas, entre otros efectos [104, 105]. La mayoría de las propiedades de las nanopartículas se deben tanto al desorden superficial y su contribución al volumen de las nanopartículas, así como de su proximidad a los efectos cuánticos [105].

Figura 3. Comparación del tamaño de diferentes nanoestructuras. Imagen tomada de: <https://ocg.cancer.gov/e-newsletter-issue/issue-11/translating-cancer-targets-nanotechnology-based>



7.7.1 Nanopartículas de Sílice

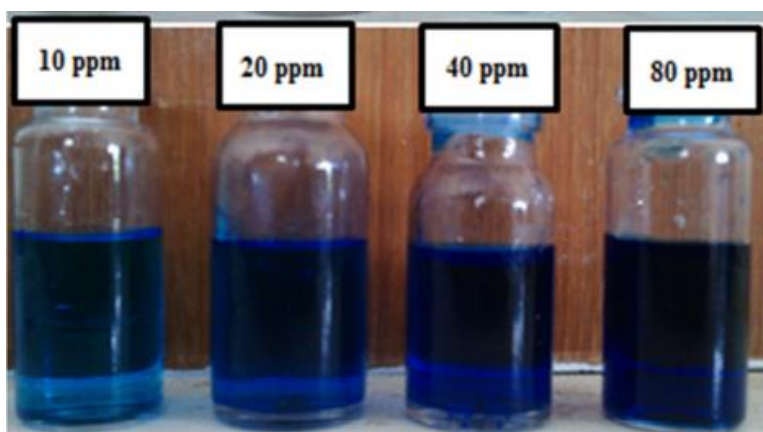
Las nanopartículas de sílice, estructuras de tamaño nanométrico compuestas principalmente de dióxido de silicio (SiO_2), presentan un conjunto distintivo de propiedades que las hacen esenciales en diversas aplicaciones. Su alta área superficial y propiedades de superficie modificables permiten una manipulación precisa de características como la carga superficial y la funcionalización química [22, 106]. En campos como la ciencia de materiales, estas nanopartículas mejoran propiedades mecánicas y térmicas en polímeros y compuestos. Además, su biocompatibilidad y posibilidad de funcionalización las convierten en protagonistas en la medicina y la biotecnología, permitiendo la liberación controlada de fármacos y el diagnóstico [22, 106]. Las aplicaciones en catálisis, como soportes de catalizadores, así como su uso en la mejora de propiedades en nanocompuestos y nanocompósitos, demuestran su versatilidad y potencial en la innovación tecnológica. Sin embargo, la seguridad y toxicidad también son áreas de atención, lo que destaca la importancia de una evaluación rigurosa en su implementación.

7.8 AZUL DE METILENO (AM)

El azul de metileno, un compuesto químico de color azul con fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (Figura 4), que tiene diversas aplicaciones en el laboratorio [107]. Es ampliamente conocido por su

capacidad como indicador colorimétrico en pruebas de degradación de contaminantes orgánicos. Su utilidad radica en su capacidad para cambiar de azul a incoloro cuando es reducido, lo que permite evaluar la eficiencia de procesos de degradación de compuestos orgánicos [108]. Además, el azul de metileno es soluble en agua y muestra estabilidad en condiciones normales. Estas propiedades lo hacen valioso en experimentos de adsorción, degradación química y otros procedimientos, facilitando el monitoreo visual de la eliminación de contaminantes orgánicos en muestras de laboratorio [108].

Figura 4. Soluciones acuosas de azul de metileno a diferentes concentraciones, adaptado de [109]



8 METODOLOGÍA

8.1 MATERIALES

El presente trabajo incluyó los siguientes materiales: Pergamino de café, Cascarilla de arroz, Ácido acético (>5%), Anhidrido acético, Ácido sulfúrico, Ácido nítrico (>65%), Bicarbonato de sodio, Hidróxido de sodio (>98%), Ácido clorhídrico, Vinagre, Acetona, Ácido fosfórico, Peróxido de hidrogeno, Hipoclorito de sodio (>15%), Glicerina, Fenolftaleína y las nanopartículas fueron preparadas por el M.Sc. Daniel Fernando Hincapié Rojas [106]

La metodología del presente trabajo se enmarca en una investigación correlacional ya que busca encontrar la relación entre dos o más variables y determinar si existe una asociación entre ellas. Además, se ubica como una investigación cuantitativa debido a que se recopilará y analizará los datos obtenidos para solventar las preguntas específicas y probar hipótesis planteadas. Y finalmente, la investigación es una investigación experimental debido a que se realizarán experimentos que permitan observar el comportamiento de una o varias variables y correlacionar dichas variables con lo observado en los experimentos.

La metodología de esta investigación se dividió en tres partes. La primera fase corresponde a la obtención y caracterización de las nanopartículas de sílice, la calibración de azul de metileno mediante la técnica UV-VIS y la ejecución de diseños de experimento para determinar la cantidad de contaminante orgánico que pueden remover las nanopartículas de sílice obtenidas a partir de la cascarilla de arroz. La segunda fase corresponde a la fabricación y caracterización de biocompuestos a base de acetato de celulosa obtenidas a partir del pergamino de café reforzados con nanopartículas de sílice. Y la tercera fase corresponde a las pruebas de adsorción con los biocompuestos obtenidos. Cada una de las pruebas en las diferentes fases, tuvo tres repeticiones para garantizar confiabilidad en las medidas tomadas.

8.2 FASE 1: OPTIMIZAR LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA, UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

8.2.1 Obtención de Nanopartículas de Sílice

En esta fase se utilizaron nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz. Las nanopartículas fueron preparadas por el M.Sc. Daniel Fernando Hincapié Rojas [106] en el laboratorio de Materiales de la UAM.

8.2.2 Caracterización Nanopartículas

Las nanopartículas fueron sometidas a un proceso de caracterización utilizando dos técnicas diferentes. En primer lugar, se evaluó la estructura cristalina de las nanopartículas por medio de difracción de rayos X (XRD) en un equipo de marca RIGAKU, ubicado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN en Querétaro, México. Durante esta caracterización, el equipo funcionó a temperatura ambiente y utilizó una fuente de radiación Cu con parámetros de 40 kV y 44 mA. Las mediciones abarcaron un rango desde 5° hasta 70°, con una velocidad de 0.02 grados por segundo. Además, se evaluó la morfología de las nanopartículas de SiO₂ por medio de a microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico de barrido de alto vacío de JEOL JSM 5910 LV con una aceleración de electrones de 15,0 kV.

8.2.3 Curva de Calibración del Azul de Metileno

Se generó la curva característica del azul de metileno, un colorante orgánico modelo, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS. Esta técnica analítica se emplea para determinar la cantidad de un compuesto orgánico presente en una solución. Esta técnica funciona detectando cuánta radiación es absorbida por las moléculas en una solución determinada [110]. El objetivo principal aquí era medir la concentración del colorante en una muestra y establecer una ecuación que permita relacionar la concentración de la solución con la medida del espectrofotómetro. Para lograrlo, se llevaron a cabo mediciones de la absorbancia del azul de metileno en un espectrofotómetro UV-VIS Spectroquant@ Prove 600. Estas mediciones abarcaron un rango de longitudes de onda entre 500 y 700 nm, con incrementos de 1 nm. La absorbancia se midió específicamente a 664 nm, que es donde el azul de metileno muestra la máxima absorción [112, 113]. Se realizaron estas mediciones

para diferentes concentraciones del colorante: 1, 2, 5, 10 y 20 partes por millón (ppm). El proceso se inició utilizando una solución acuosa de azul de metileno de 500 ml con una concentración de 200 ppm, y mediante la ecuación (1), se prepararon diversas soluciones con las concentraciones anteriormente mencionadas. En la ecuación, C_o y C_f representan la concentración inicial y final, respectivamente, mientras que V_o y V_f corresponden al volumen inicial y final, respectivamente. Cada análisis fue replicado en tres ocasiones para garantizar la confiabilidad de los resultados.

$$\frac{C_o}{V_o} = \frac{C_f}{V_f} \quad (1)$$

Una vez obtenida la curva de calibración, esta ecuación se utilizará para poder relacionar su curva arrojada por el espectrofotómetro con la concentración de la solución medida.

Calculado este valor de concentración, se realizarán dos cálculos diferentes para relacionar el valor de reducción de contaminación orgánica presente en el agua; el primera de ellos es el porcentaje de reducción de contaminación orgánica ($\%R$), utilizando la ecuación (2) donde C_o y C_f son la concentración inicial y final del experimento, respectivamente y el segunda de ellos es la capacidad de adsorción (Q_e) del adsorbente utilizado, basado en la ecuación (3), donde m corresponden a la masa del adsorbente utilizado, v corresponde al volumen total del recipiente utilizado en el experimento y C_o y C_f corresponden a los valores descritos anteriormente.

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100\% \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{C_o - C_f}{m} * v \quad (3)$$

8.2.4 Diseños de Experimentos

Una vez que se obtuvo y se caracterizó las nanopartículas de sílice y se creó la curva de calibración para el azul de metileno, se plantearon diseños experimentos con diferentes concentraciones de azul de metileno (2 ppm, 30 ppm y 50 ppm) para evaluar la capacidad de las nanopartículas de sílice para remover contaminantes orgánicos presentes en el agua sobre un volumen de 30ml. Para aquellos experimentos con una concentración de 50 ppm se manejaron diluciones para poder capturar los valores de adsorción con el

espectrofotómetro, debido a la alta concentración de los experimentos. Los Diseños de Experimentos (DOE) proporcionan una estructura organizada para analizar cómo afectan las variables individuales o combinadas a los resultados. Esto no solo aumenta la confiabilidad de los resultados, sino que también permite identificar las influencias más destacadas en el proceso analizado. Además, los diseños de experimentos no solo garantizan resultados precisos, sino que también brinda una comprensión más profunda de las interacciones y patrones subyacentes en el proceso de eliminación de contaminantes orgánicos [114 - 116]. Por lo tanto, se aplicó un enfoque de diseño de experimentos con el fin de establecer conexiones significativas entre las variables y los procesos relacionados con la adsorción y degradación de contaminantes orgánicos en el agua mediante el uso de nanopartículas de sílice (Tabla 1). Para los experimentos de degradación, a diferencia de los experimentos de adsorción se utilizará iluminación artificial de color blanca y peróxido de hidrógeno. Este último actuará como agente oxidante, presentando oxidación directa en el proceso y apoyo en la generación de radicales hidroxilos. Estos radicales tienen una alta capacidad oxidante y atacan directamente los enlaces químicos de los contaminantes orgánicos, descomponiéndolos en los compuestos más básicos y simples, no contaminantes. Para el experimento con una concentración de 2ppm (Concentración baja de AM), se desarrolló un diseño experimental de tres factores con dos niveles (2^3) (Tabla 2). Los factores para el diseño de experimento a concentración baja consistieron en manejar el factor tiempo entre 30 (Nivel bajo) y 60 minutos (Nivel alto); el factor concentración de nanopartículas entre 30 (Nivel bajo) y 60 mg (Nivel alto) y el factor agitación entre agitación inicial como nivel bajo (2 minutos) y agitación constante como nivel alto (60 minutos).

Tabla 1. Diseños de experimentos planteados

DOE	TIPO	FACTORES Y NIVELES						RESPUESTA		REPLICAS
		A		B		C		R		
2ppm	2x3 DOE	Tiempo (min)		Agitación (min)		Masa Nps (mg)		Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		30	60	1	60	30	60			
	2X3 DOE	Tiempo (min)		Agitación (min)		Masa Nps (mg)		Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		30	60	1	60	30	60			
30ppm	Un factor	Masa Nps (mg)						Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		30		60		90				
	2X3 DOE	Luz		H ₂ O ₂ (ml)		Agitación (min)		Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		Off	On	1	4	1	60			
	2X3 DOE	Luz		H ₂ O ₂ (ml)		Agitación (min)		Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		Off	On	1	Off	On	1			
50ppm	2X2 DOE	[] AM (ppm)				Agitación (min)		Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		35		50		1	60			
	Un factor	Temperatura (°C)						Capacidad de adsorción (Qe)	Reducción de contaminación orgánica (%R)	3
		30		50		70				

Tabla 2. Diseño de experimentos Tiempo, Masa nanopartículas, agitación

# Exp	Factores					
	Tiempo		Masa NPs		Agitación	
	-1	1	-1	1	-1	1
	30 min	60 min	30 mg	60 mg	2min	60 min
A	X		X		X	
B	X		X			X
C	X			X	X	
D	X			X		X
E		X	X		X	
F		X	X			X
G		X		X	X	
H		X		X		X

En el caso de los experimentos con una concentración moderada (30 ppm), se realizó tres diseños experimentales diferentes. El objetivo principal fue comprender cómo funcionaba el proceso a esta concentración, determinar la concentración óptima de nanopartículas para eliminar colorantes orgánicos en concentraciones moderadas y determinar si las nanopartículas podían adsorber y degradar contaminantes orgánicos en agua. En el primer diseño experimental (que involucra tiempo, agitación y concentración de nanopartículas), se utilizó el mismo enfoque que se había planteado para concentraciones bajas (2 ppm), con la adición del análisis de datos mediante diagramas de Pareto, Modelos Lineales Generalizados y análisis de varianza. Para cada uno de los diferentes experimentos se evaluó el test de Shapiro-Wilk para evaluar si los datos siguen una distribución normal y el test de Bartlett para evaluar la homogeneidad de las varianzas de los datos. Para cada uno de los test, se espera que el nivel de significancia supere el valor de 0.05 para tomarlo como válido y que cumpla con los criterios de normalidad. El diagrama de Pareto se emplea para visualizar los factores o las interacciones más relevantes en el contexto del experimento [117, 118]. Por su parte, los Modelos Lineales Generalizados (GLM) permiten modelar respuestas a datos que no siguen una tendencia normal (Presentes en el estudio) [119, 120]. Los Modelos Lineales Generalizados (GLM), que fueron implementados utilizando el software R, constan de tres componentes esenciales. El primero de estos componentes es la función de enlace, que actúa como una conexión matemática entre la media de la variable de interés y las variables predictoras. Esto puede tomar diversas formas, como una función identidad, logarítmica, exponencial, entre otras, dependiendo de la naturaleza de los datos y el problema en cuestión. El segundo componente es la función de distribución, que especifica cómo se distribuyen probabilísticamente los datos de la variable de interés en relación con las variables predictoras. Esta función puede variar según el tipo de datos que se estén analizando, como una distribución normal, binomial, Poisson, gamma, entre otras. El tercer componente es la función de predicción lineal, que implica una combinación lineal de las variables predictoras. Esta función se utiliza para modelar y entender la relación subyacente entre las variables de interés y las variables predictoras, lo que ayuda a hacer predicciones y sacar conclusiones significativas de los datos. [120]. Por último, se obtuvo el coeficiente de determinación del modelo obtenido mediante la ecuación (4), donde

deviance corresponde a la varianza del modelo, por su parte *null deviance* corresponde a la desviación para el modelo que no depende de ninguna variable [121 - 124]. En el segundo conjunto de experimentos (donde se evaluó diferentes concentraciones de nanopartículas), se optó por utilizar un diseño experimental de un solo camino. Luego, se aplicó el test de Dunn para determinar si había diferencias significativas entre los distintos niveles de concentración que se habían planteado. Esto fue necesario debido a la naturaleza no normal de los datos, lo que hace que los métodos estadísticos tradicionales no sean adecuados.

$$R^2 = 1 - \frac{deviance}{null\ deviance} \quad (4)$$

El test de Dunn, en particular, es una herramienta estadística no paramétrica que se utiliza para comparar múltiples grupos después de haber detectado diferencias estadísticamente significativas a través de una prueba de Kruskal-Wallis. Esta prueba permitió identificar si había diferencias significativas entre las concentraciones de nanopartículas estudiadas en este conjunto de experimentos [125, 126]. Finalmente, después de evaluar el proceso de adsorción realizado por las nanopartículas de sílice, se planteó un diseño de experimento en un arreglo factorial 2^3 para investigar la capacidad de adsorción y degradación de estas nanopartículas. Los factores considerados en este diseño a concentración moderada incluyeron la fuente de luz, que varió entre luz natural (nivel bajo) y luz blanca (nivel alto); el nivel de agitación, que fue desde una agitación inicial de 2 minutos (nivel bajo) hasta una agitación constante de 60 minutos (nivel alto); y la cantidad de peróxido de hidrógeno, que osciló entre 1 ml (nivel bajo) y 4 ml (nivel alto). Para este experimento, se aplicó las mismas herramientas de análisis que se utilizaron en el primer experimento a concentración moderada.

Tabla 3. Diseño de experimentos Luz, agitación, peróxido de hidrógeno

# Exp	Factores					
	Luz		Agitación		H_2O_2	
	-1	1	-1	1	-1	1
	Apagado	Encendido	2min	60 min	1ml	4ml
A	X		X		X	
B	X		X			X
C	X			X	X	
D	X			X		X
E		X	X		X	
F		X	X			X
G		X		X	X	
H		X		X		X

Después de completar los experimentos a una concentración moderada, se llevaron a cabo diversos diseños de experimentos a una concentración elevada de azul de metileno (3 diseños de experimentos). Siguiendo la estructura previamente establecida, se incrementó la concentración de azul de metileno mientras se mantuvo el último diseño de experimento realizado. El propósito era evaluar la capacidad de las nanopartículas de sílice para adsorber y degradar contaminantes orgánicos en agua a una concentración alta (Tabla 3). En concordancia con los diseños de experimentos previos, el segundo diseño (Variación de temperatura) fue un diseño experimental unifactorial que empleó el test de Dunn para identificar diferencias significativas entre los niveles evaluados. Se realizaron incrementos graduales desde temperatura ambiente (TA) hasta alcanzar los 70°C. Por último, se evaluó el impacto de la agitación en el experimento al variar la concentración de azul de metileno junto con el factor mencionado anteriormente. Los detalles del último diseño de experimento se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Diseños de experimentos Agitación y Concentración de azul de metileno

# Exp	Factores			
	AM		Agitación	
	-1	1	-1	1
	30ppm	50ppm	2min	60 min
A	X		X	
B	X		X	
C		X	X	
D		X	X	

Para realizar cada uno de los experimentos de remoción de los contaminantes en agua, se prepararon las soluciones de AM con las concentraciones de trabajo a partir de la solución madre, como se describió previamente. Se midió la concentración inicial de AM con el espectrofotómetro UV-VIS. Seguido de esto se pesó la cantidad de nanopartículas a utilizar según el experimento, exceptuando los experimentos de 50 ppm que se mantuvo una masa de 30mg de nanopartículas de SiO₂, y se agregó a la solución. Se llevó a un agitador magnético para llevarlo a la temperatura y tiempo de agitación adecuado según el experimento y pasado el tiempo se retiró la solución del agitador magnético.

Posteriormente, se depositó la solución en tubos de ensayo y se llevó por 15 minutos a una centrifuga para hacer decantar las nanopartículas con el colorante adsorbido de la solución. Finalmente, se vació el sobrenadante en un nuevo tubo de ensayo y este se utilizó para determinar la concentración final de la solución mediante el espectrofotómetro UV-VIS.

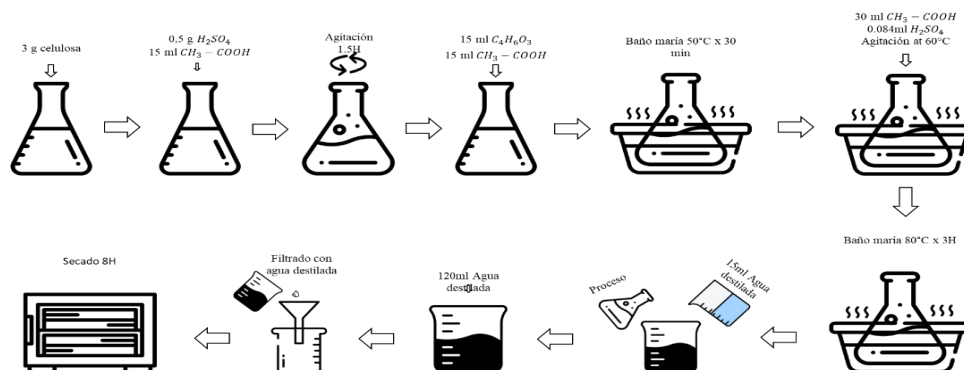
8.3 FASE 2: CARACTERIZACIÓN DE BIOCOPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

En esta fase se utilizó como materia prima la celulosa obtenida a partir del pergamino de café por parte del MSc. ENG Juan Esteban Henao Rodríguez en el laboratorio de Materiales de la UAM [35].

8.3.1 Acetilación de la Celulosa

La celulosa fue acetilada utilizando ácido acético glacial y anhídrido acético en proporciones adecuadas y como catalizador se utilizó ácido sulfúrico. El proceso de acetilación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento detallado en [127]. Inicialmente, se tomaron 3g de celulosa obtenida previamente del pergamino de café, como se mencionó anteriormente [35]. Estos se colocaron en un matraz redondo con un cuello esmerilado, al que se añadió una solución compuesta por 0.5 g de ácido sulfúrico disueltos en 15ml de ácido acético glacial. Para humectar adecuadamente la celulosa con esta solución, se realizó una mezcla utilizando una varilla de vidrio. Luego, el matraz se dejó reposar tapado durante 1h, manteniéndolo a temperatura ambiente. Posteriormente, se introdujo una mezcla compuesta por 15ml de anhídrido acético y 6ml de ácido acético glacial, asegurándose de que la celulosa quedara completamente impregnada. El matraz, aún tapado, se sometió a un baño maría a 50°C durante 30min. Al término de este periodo, se extrajo la mezcla resultante y se agregaron gradualmente 30 mililitros de una solución conformada por un 70% de ácido acético y 0.084 mililitros de ácido sulfúrico concentrado, manteniendo la agitación a 60°C. Una vez añadida toda esta mezcla, el matraz se tapó y se calentó a 80°C durante 3h. Luego de completar este paso, la mezcla se transfirió cuidadosamente a un vaso de precipitado en el que se mezcló con 15ml de agua destilada. Posteriormente, se incorporaron 120ml adicionales de agua. El sólido blanco resultante se filtró y lavó hasta que alcanzó un pH neutro (pH del agua). Finalmente, se procedió a secarlo en un horno a una temperatura de 105°C durante toda la noche (Figura 5).

Figura 5. Acetilación celulosa



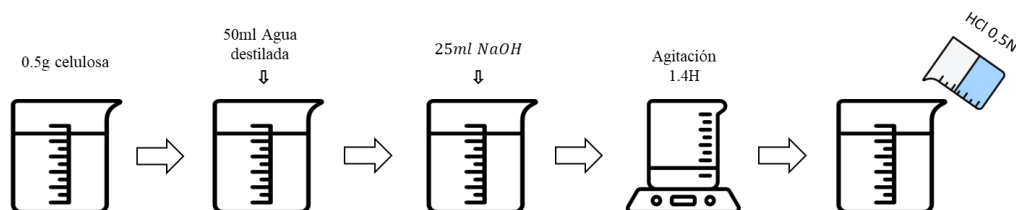
8.3.2 Grado de Acetilación

Para calcular el valor del grado de sustitución (DS), se aplicó una metodología basada en el procedimiento detallado en [128], con ciertas adaptaciones. Este análisis se llevó a cabo en tres repeticiones, donde se tomaron 0.5g de celulosa acetilada previamente obtenida y se colocaron en un matraz. Luego, se añadieron 50ml de agua destilada y, a continuación, se incorporaron 25ml de una solución de $NaOH$ al 0.5 N. La mezcla se mantuvo sobre una placa caliente con agitación continua durante 1h y 4min, hasta que se logró obtener una solución completamente uniforme. El exceso de $NaOH$ presente en la mezcla se tituló utilizando una solución de HCl al 0.5 N (Figura 6). Para cada una de las muestras analizadas, se aplicó la siguiente ecuación:

$$DS = 162 * \left(\frac{N_{NaOH} * V_{NaOH} - N_{HCl} * V_{HCl}}{1000W - 42 * (N_{NaOH} * V_{NaOH} - N_{HCl} * V_{HCl})} \right) \quad (5)$$

Donde N_{NaOH} y V_{NaOH} son la normalidad y el volumen de la base respectivamente, N_{HCl} es la normalidad del ácido, V_{HCl} es el volumen de HCl utilizado para cada titulación y W es el peso en gramos (g) de la muestra.

Figura 6. Grado de titulación

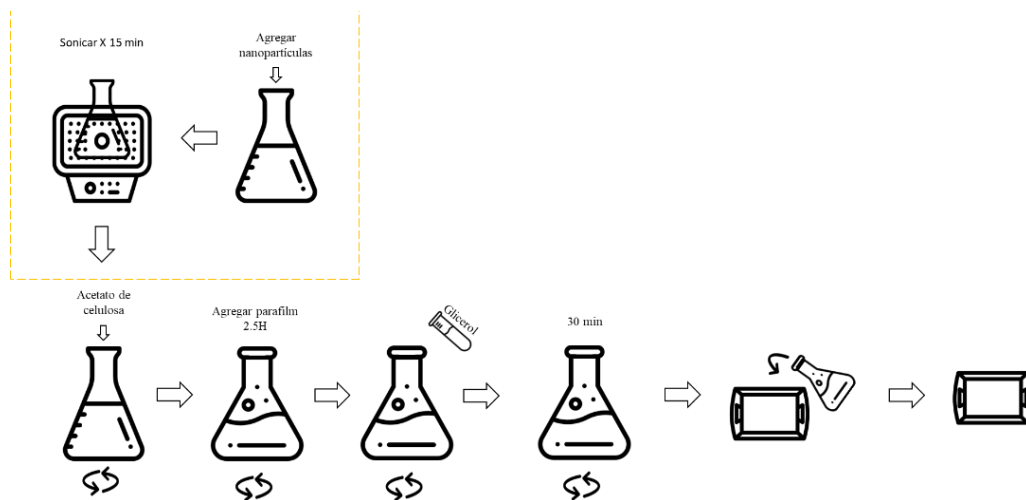


8.3.3 Fabricación Biocompuestos

En la producción de los biocompuestos, se empleó la celulosa que previamente había sido sometida al proceso de acetilación, además del uso de glicerol, acetona y las nanopartículas de sílice que también se habían obtenido con antelación. Estos biocompuestos se realizaron mediante el método de colada, tal como se describe en [129]. El procedimiento comenzó disolviendo gradualmente una cantidad de acetato de celulosa equivalente al 2% m/v en acetona, manteniendo una agitación constante y a temperatura ambiente. Luego, esta solución se dejó durante 2.5h, tapada con parafilm para prevenir la evaporación de la

acetona, en agitación. Tras este periodo, se incorporó glicerol en una proporción de 1:1 en masa respecto al acetato de celulosa, manteniendo la agitación en el proceso. La mezcla resultante se mantuvo en agitación durante 30min adicionales. Posteriormente, se vertió esta mezcla en una caja de Petri y se permitió que se secase a temperatura ambiente durante toda la noche (Figura 7). Para introducir las nanopartículas en estos biocompuestos, se agregaron previamente a él acetato de celulosa en la acetona. Esta adición se realizó de forma gradual para evitar que se formaran aglomerados en la solución. Una vez finalizada la adición de toda la masa de las nanopartículas, se sonicó la solución por 15min y posteriormente se llevó a cabo el proceso mencionado anteriormente para obtener el biocompuesto. Se planteó la incorporación de las nanopartículas en proporciones de masa que equivalían al 5%, 10% y 20% con respecto a la masa de acetato de celulosa empleado, dando como resultado la obtención de cuatro biocompuestos distintos (0%, 5%, 10% y 20%).

Figura 7. Fabricación biocompuestos

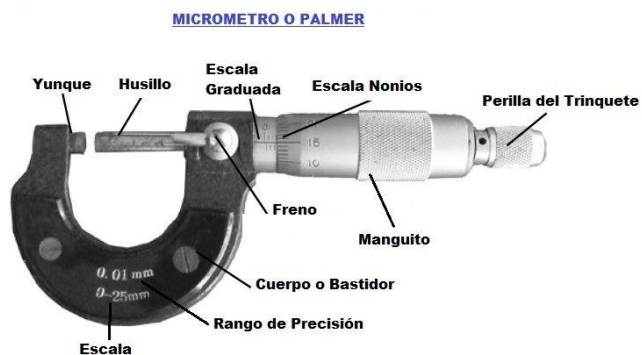


8.3.4 PROPIEDADES FÍSICAS

8.3.4.1 Espesor

La medición precisa del espesor es una medida de suma importancia para el control y diseño de los biocompuestos, siendo esta una medida que pueda afectar al proceso de adsorción. Para determinar el grosor de los biocompuestos, se empleó un dispositivo de medición micrométrica universal (Figura 8). Este instrumento se utilizó para tomar medidas en diferentes áreas de los biocompuestos, y este proceso se repitió tres veces para asegurar la precisión de los datos. Las medidas se tomaron en *cm*.

Figura 8. Micrómetro, tomado de [121]



8.3.4.2 Hinchamiento

El índice de hinchamiento (SI) de los biocompuestos se refiere a su capacidad para absorber agua después de estar en contacto con ella durante 24 horas, según se define en [128]. Para determinar estos valores, se llevó a cabo el experimento en tres repeticiones para cada uno de los biocompuestos. En cada experimento, se utilizó un cuadrado de 2 cm de lado [129]. Para iniciar, se midió la masa inicial (m_1) después de secar el cuadrado en un horno a 105°C durante 24 horas. A continuación, se sumergió el cuadrado previamente seco en 50 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este período, se retiraron las películas del agua, se eliminó el exceso de humedad y se procedió a pesar las películas nuevamente (m_2). Utilizando los valores de m_1 y m_2 , se calculó el índice de hinchamiento mediante la ecuación (6).

$$SI (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (6)$$

8.3.4.3 Solubilidad

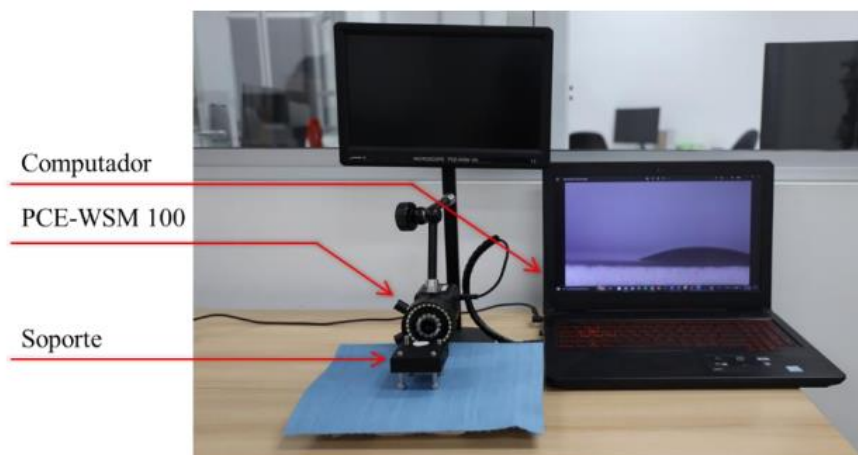
La solubilidad en agua (WS) se define como el porcentaje del biocompuesto que se disuelve en agua, tal como se describe en [115]. Para calcular la solubilidad en agua, se sigue un procedimiento similar al detallado en la sección anterior sobre el hinchamiento, pero se agrega una medición adicional de masa, denominada m_3 . Esta medición de masa (m_3) implica tomar la muestra húmeda obtenida después del último paso mencionado en la sección de hinchamiento y secarla en las mismas condiciones que se mencionaron previamente para obtener la masa m_1 . Posteriormente, se registra la masa después del secado. Con este nuevo valor (m_3) y los datos previamente obtenidos (m_1 y m_2), se puede calcular la solubilidad en agua utilizando la ecuación (7).

$$ws (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_1} * 100 \quad (7)$$

8.3.4.4 Ángulo de contacto

Para llevar a cabo las pruebas de ángulo de contacto, se estableció un montaje experimental utilizando un microscopio PCE-WSM 100 (Figura 9). El microscopio se dirigió hacia una plataforma donde se colocaron las muestras que se iban a analizar [35], las cuales tenían un tamaño de 2 cm x 2 cm. Posteriormente, se procedió a ajustar con precisión tanto la posición del obturador como la del soporte de los biocompuestos para asegurar una alta calidad en las imágenes, minimizar cualquier error experimental y garantizar una medición precisa del ángulo de contacto de los biocompuestos. Las muestras se adhirieron al soporte utilizando cinta de doble cara para evitar cualquier distorsión. Una vez que el montaje estuvo listo, se depositó una pequeña gota de agua (2 μ L) en la superficie del biocompuesto con la ayuda de una micropipeta. En ese momento, se comenzaron a tomar imágenes cada 30 segundos durante un período de 3 minutos para registrar y medir el cambio en el ángulo de contacto. Las imágenes obtenidas se analizaron utilizando el software ImageJ para llevar a cabo las mediciones del ángulo de contacto correspondientes [35].

Figura 9. Diseño experimental de ángulo de contacto, tomado de [35]



8.3.5 Técnicas de Caracterización

8.3.5.1 Difracción de rayos X (XRD)

Como se mencionó anteriormente, la técnica de difracción de rayos X se emplea principalmente para el análisis de la estructura cristalina de diversos materiales [23]. Específicamente para los biocompuestos, Se llevó a cabo un análisis de Difracción de Rayos X con el propósito de identificar la estructura cristalina de los distintas biocompuestos. Para ello, se tomó cuadrados de 2 cm x 2 cm de cada muestra y se utilizó el equipo Dmax2100 de RIGAKU, el cual tiene un rango de medición adecuado para las muestras, que va desde los 5° hasta los 40°. Se empleó un tubo de cobalto (con una longitud de onda de $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$.) con una corriente de 40 mA y un voltaje de 40 kV.

8.3.5.2 FTIR

La espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR) se destaca como una técnica analítica fundamental para explorar la composición y estructura de sustancias. Se basa en la interacción entre la radiación infrarroja y las vibraciones de las moléculas [130], lo que brinda información acerca de los grupos funcionales y enlaces químicos presentes. Mediante el espectro FTIR, se representan las bandas de absorción con relación al número

de onda, las cuales se correlacionan con vibraciones moleculares específicas. Esta representación permite la identificación y cuantificación de los componentes químicos en la muestra, el análisis de las estructuras moleculares y la investigación de las interacciones químicas [23]. Por lo que una vez terminado los análisis por XRD, se pasó a explorar la estructura molecular y los enlaces característicos presentes en los biocompuestos mediante la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Para llevar a cabo estas mediciones, se empleó el equipo Spectrum GX de Perkin Elmer con el modo de Reflectancia Total Atenuada con Punta de Diamante.

Es relevante destacar que se han examinado diversas regiones dentro de los biocompuestos, incluyendo aquellas con una presencia significativa de poros y las que presentan menor porosidad. Durante las medidas, se ha abarcado un rango de frecuencias que va desde los 500 hasta los 4000 cm^{-1} con una resolución de cm^{-1} y 24 barridos.

8.3.5.3 RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis vibracional que se basa en el efecto Raman, donde la radiación luminosa interactúa con las vibraciones moleculares generando cambios en la frecuencia de la luz dispersada [23]. A través de este efecto, se obtiene información detallada sobre la estructura molecular y la composición química de sustancias [90]. La espectroscopia Raman puede revelar desplazamientos Raman, información sobre masas atómicas y constantes de resorte de enlaces [23]. En conjunto, la espectroscopia Raman es una valiosa herramienta analítica que proporciona información detallada sobre vibraciones moleculares y composición química en diversas áreas de investigación. Debido a esto, y, para complementar la técnica de FTIR, se realizó Microscopía de Raman para determinar y analizar la composición química y estructura molecular de las biopelículas. Esta medida se realizó en el equipo Micro espectrómetro RAMAN Labram II con un rango de intervalo de número de onda de 400 cm^{-1} a los 3500 cm^{-1} .

8.3.5.4 SEM

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para crear una representación visual. El procedimiento implica dirigir un haz muy delgado de electrones hacia la superficie del material. La interacción entre este haz primario y la superficie

produce un haz secundario que consiste en electrones extraídos de la superficie misma por medio de dispersión o emisión. Este sistema convierte la señal en una imagen que representa la forma y la estructura del material examinado. Múltiples señales de la superficie emergen en este proceso, particularmente los electrones dispersados [23]. Es por esto, y en busca de poder seguir con la caracterización de los biocompuestos, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder observar las porosidades de los biocompuestos y la distribución espacial de las nanopartículas de sílice. Además, de entender qué pasa en la estructura del biocompuesto cuando se incrementa el porcentaje de nanopartículas presentes. Para cumplir este objetivo, se utilizó un Microscopio Electrónico JEOL para Microanálisis (EPMA) JXA - 8530F con resoluciones de X500, X1500 y X5000 para cada una de los biocompuestos. También, se utilizó el accesorio Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) para obtener información complementaria de la composición de la muestra analizada.

8.4 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO POR PARTE DE LOS FILMS BIOCOPUESTOS

Finalmente, se realizaron pruebas de adsorción de azul de metileno con cada uno de los biocompuestos fabricados. Para llevar a cabo estos experimentos, se tomó dos cuadrados de 2 cm x 2 cm cada uno los cuales fueron sumergidos en un recipiente que contenía 25 ml de solución de azul de metileno a una concentración de 30 ppm durante 60min y 180min (Figura 10). Es importante destacar que cada uno de estos experimentos se llevó a cabo en triplicado para cada uno de los biocompuestos que se obtuvieron. La concentración del colorante se midió a partir de la absorbancia de la solución final con ayuda del espectrofotómetro UV-VIS y esta medición se realizó cada 20 minutos. Todo lo anterior se realizó con la finalidad de entender cuál es el porcentaje de adsorbido de azul de metileno por parte de los biocompuestos y determinar la influencia de la masa de las nanopartículas en su desempeño como adsorbente. Después de esto, se llevó a cabo la evaluación de la capacidad de desorción, que se refiere al proceso mediante el cual los contaminantes previamente adsorbidos o retenidos en una superficie, como partículas sólidas o materiales adsorbentes, son liberados parcial o completamente de esa superficie y vuelven a estar en

solución en el agua. En otras palabras, es el proceso inverso a la adsorción [160]. Para realizar este proceso, se construyó una curva característica utilizando azul de metileno en alcohol, de manera similar a cómo se generó la curva característica utilizando azul de metileno en agua. Se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Spectroquant® Prove 600, con un rango de longitudes de onda desde 400 hasta 900 nm, con incrementos de 1 nm. La absorbancia se midió específicamente a 664 nm, donde el azul de metileno muestra la máxima absorción [111 - 113]. Estas mediciones se llevaron a cabo utilizando diferentes concentraciones del colorante: 1, 2, 5, 7.5 y 10 ppm.

Una vez obtenida la curva de calibración, se procedió a realizar los experimentos de desorción, los cuales consistieron en sumergir los dos cuadrados de 2 cm x 2 cm que se utilizaron en el proceso de adsorción (Experimento de 6min) en un recipiente con 25 ml de alcohol. Los cuadrados de cada biocompuesto se dejaron en el recipiente durante tres intervalos de tiempo diferentes, 6min, 180min y 24h (Figura 11). Se tomaron medidas de absorbancia cada 10min para el experimento de duración de 60min, cada 20min para el experimento de 180min y pasada las 24h para el experimento de 24h. Seguido a eso, se cuantificó la absorbancia de la solución. Finalmente, se relacionó el valor de absorbancia con la ecuación de calibración previamente obtenida y se cuantificó la capacidad de desorción de los biocompuestos

Adicionalmente, se caracterizará el biocompuesto después del proceso de adsorción, por medio de XRD y FT-IR, con el fin de indagar sobre los mecanismos asociados a la adsorción del colorante.

Figura 10. Experimento de adsorción de contaminantes orgánicos con los diferentes biocompuestos

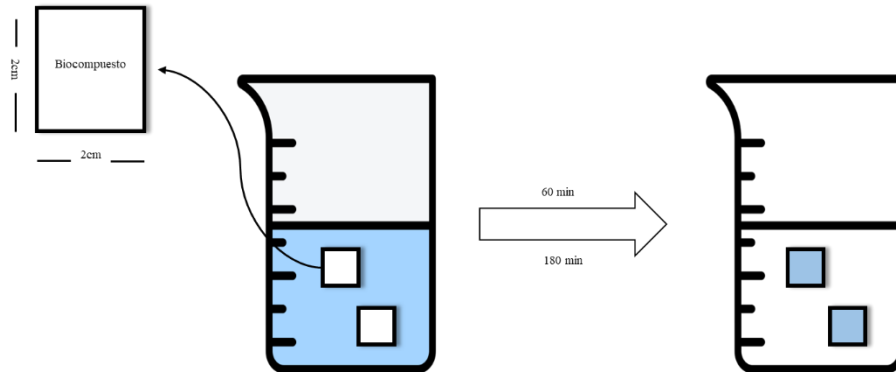
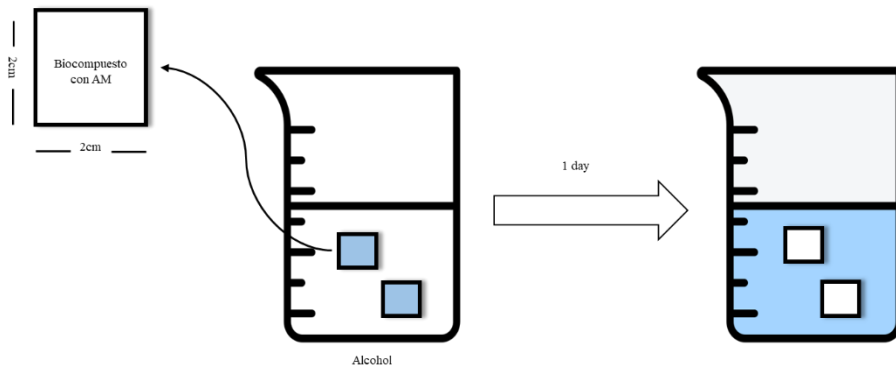


Figura 11. Experimento de desorción de contaminantes orgánicos con los diferentes biocompuestos



9 RESULTADOS

La presente sección de resultados detalla los hallazgos obtenidos a lo largo de las diferentes fases de investigación. En un esfuerzo por abordar la problemática de la contaminación del agua con tintes orgánicos y el desaprovechamiento de residuos agroindustriales, este estudio se centró en el desarrollo y evaluación de biocompuestos a base de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice derivadas de la cascarilla de arroz para la reducción de contaminantes orgánicos presentes en agua. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada una de las fases experimentales.

9.1 FASE 1: OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA

9.1.1 Nanopartículas

Las nanopartículas de sílice utilizadas se pueden observar en la Figura 12.

Figura 12. Nanopartículas de sílice

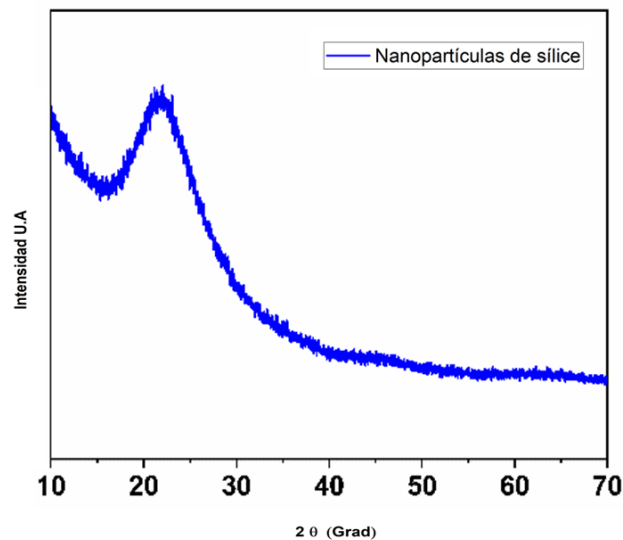


9.1.1.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X de las nanopartículas se presenta en la Figura 13. Se puede observar un pico amplio que se encuentra centrado aproximadamente en 22° [106]. Esta observación es coherente con las características típicas de un material a escala nanométrica, como lo señalaron previamente An et al. [131]. No se detectaron picos

distintos en otros ángulos, lo que respalda la conclusión de que las NPs poseen una estructura amorfa [132]. Es relevante destacar que, debido a que el pico amorfo se superpone con el pico principal del plano (101), se puede interpretar como una manifestación de la fase amorfa del dióxido de silicio [133]. El ensanchamiento de este pico puede vincularse con la refinación en el tamaño de los cristalitos, posiblemente causado por microdeformaciones incrementadas en el material debido al proceso de molienda mecánica de alta energía [106]. Además, este fenómeno de ensanchamiento podría ser influenciado por la dispersión introducida por las propias nanopartículas de SiO₂ [134].

Figura 13. Difracción de rayos X Nanopartículas de sílice

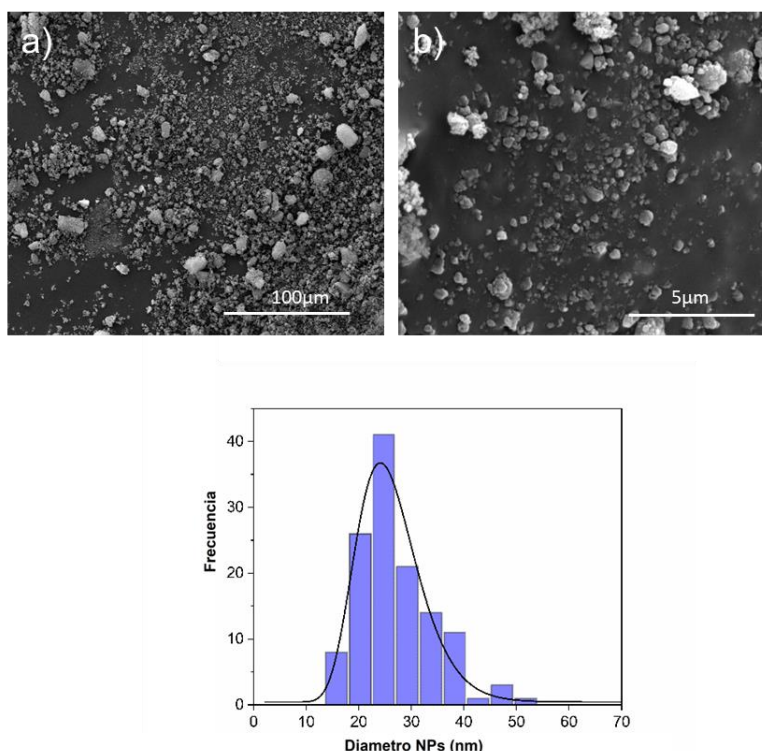


9.1.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar la estructura de las nanopartículas de SiO₂ obtenidas. En la Figura 14a, se puede observar cómo las partículas están dispuestas en aglomerados, con tamaños por debajo de las 18μm y, en ciertos casos, inclusive menor a 1μm. Estos resultados señalan que el proceso de molienda mecánica de alta energía se revela como un método efectivo para disminuir el tamaño promedio de las partículas de sílice hasta alcanzar una dimensión en la escala

nanométrica [106]. Para ofrecer una visualización más detallada, en la Figura 14b se exponen imágenes microscópicas ampliadas de las partículas de sílice (20000X). De nuevo, en esta micrografía se identifica cómo las nanopartículas forman aglomerados a una escala sub-micrométrica. Estos aglomerados se originan por la acción de fuerzas de atracción electrostática o de naturaleza Van der Waals que afectan a las partículas de dimensiones extremadamente pequeñas, tal como lo corroboraron Ruksudjarit, et al [46, 106].

Figura 14. Nanopartículas de SiO₂, a) Micrografía a 1000X, b) Micrografía a 20000X y c) Distribución de tamaños de las NPs, la línea continua representa el ajuste



Para evaluar la distribución del tamaño de las partículas, se procedió a medir los diámetros empleando el software ImageJ, como se ilustra en la Figura 14c. En relación con las nanopartículas obtenidas, se identifica una tendencia hacia una forma esférica en su morfología y la distribución de los tamaños se ajusta de manera adecuada con la función LogNormal, siendo el valor del coeficiente de determinación $R^2=0.97$. En este contexto, la mayor proporción de partículas presentó dimensiones cercanas a $25.5 \pm 0,4$ nm, situándose la variabilidad de tamaños dentro de un rango que abarca desde 15 nm hasta 55 nm [112].

En relación con el tamaño de las nanopartículas logrado en esta investigación, estos resultados son congruentes con los datos previamente reportados por autores como Sankar [135] y Jing Yu [136].

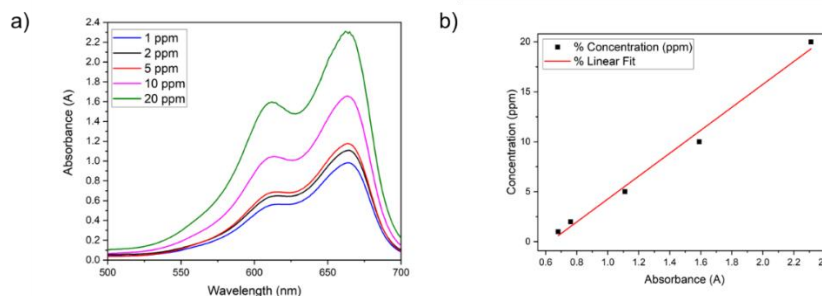
9.1.2 Calibración Azul de Metileno (AM)

En la Figura 15a se presenta el espectro de absorción óptica de las muestras de azul de metileno mencionadas previamente. De forma clara, se evidencia que el perfil del espectro de absorción guarda una relación proporcional con la concentración del azul de metileno. Por otro lado, en la Figura 15b se exhibe la relación entre la concentración de la solución de azul de metileno y el valor de absorbancia a 664 nm. A partir de este análisis y mediante la implementación de una regresión lineal, se derivó la ecuación (8):

$$C = 6,3466 A - 0,2601 \quad (8)$$

Aquí, C refiere al valor de concentración de la muestra y A denota la absorbancia máxima presente en el espectro. Mediante esta ecuación, es posible predecir con un grado de precisión del 99 % la concentración de una muestra analizada a partir de su máxima absorbancia.

Figura 15. Calibración AM a) Graficas UV-VIS b) Ajuste lineal

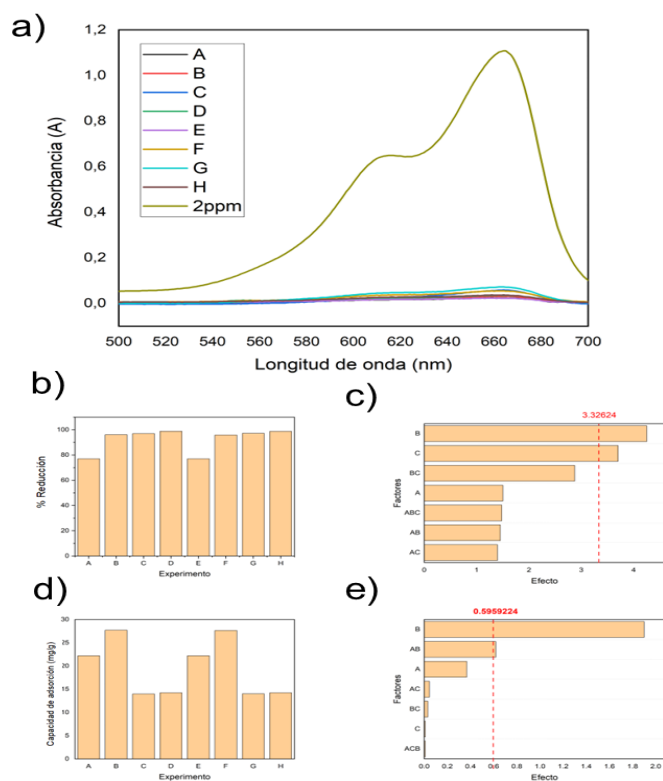


9.1.3 Diseño de experimentos (DOE)

9.1.3.1 Diseño de experimentos 2 PPM

La Figura 16a muestra los espectros de absorción óptica que resultan del sobrenadante obtenido después de realizados los experimentos que se muestran en la Tabla 2. A modo de comparación, en la gráfica se muestra el espectro para la solución de AM a una concentración de 2 ppm. De la figura es claro, que en todos los casos la disminución en la intensidad de la absorbancia del azul de metileno es debido a la adsorción por parte de las nanopartículas de sílice. Además, es claro que en todos los casos e independiente de los factores y los niveles, las nanopartículas de SiO₂ adsorben el contaminante.

Figura 16. Gráficas del DOE 2 ppm a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción



De la Figura 16b se puede observar el porcentaje de reducción de contaminación orgánica para cada uno de los experimentos. Aquellos experimentos donde se utilizó mayor cantidad de nanopartículas poseen un mayor porcentaje de reducción de contaminación orgánica, relacionado principalmente a la mayor interacción de las nanopartículas de SiO₂ con los contaminantes presentes en el agua [72 - 74]. Es de notar que, todos los experimentos superan un porcentaje de reducción de contaminación orgánica al 75 % independiente de las condiciones de remoción, validando así lo reportado por Kachbouri, S. et al [73].

Además de esto, en la Figura 16c se observa el diagrama de Pareto para el porcentaje de remoción, donde se corroboró lo expuesto anteriormente, que el factor masa de nanopartículas y agitación son significativos en el proceso.

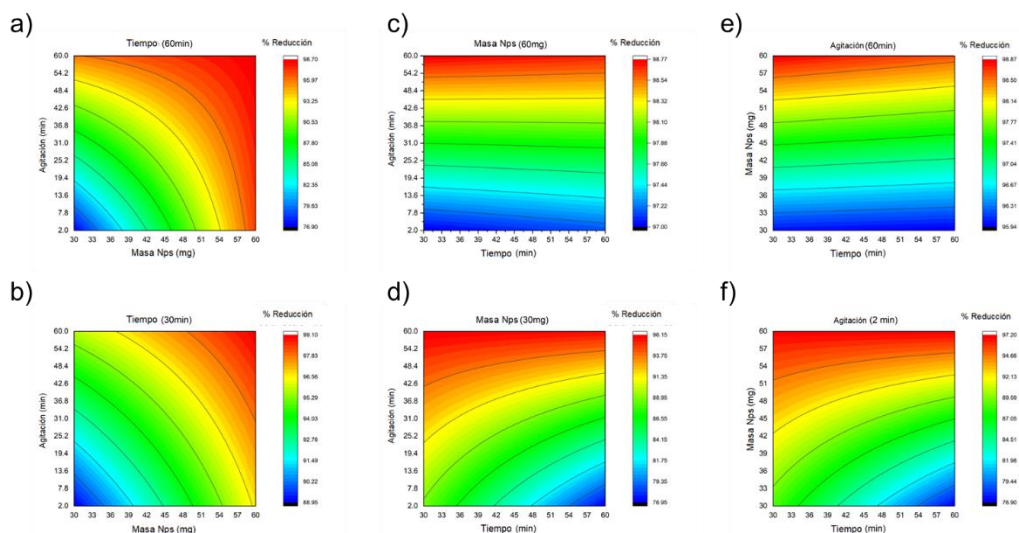
La Figura 16d muestra la capacidad de adsorción para cada uno de los experimentos. Es claro evidenciar que, en los experimentos donde se utilizó mayor cantidad de nanopartículas se tiene una menor capacidad de adsorción por parte de las nanopartículas, lo que se puede atribuir a la aglomeración de las nanopartículas. A su vez, también es claro que, cuando la agitación está presente en el experimento, la capacidad de adsorción aumenta. Este comportamiento es más notorio en aquellos experimentos donde la concentración de nanopartículas se encuentra en su nivel bajo (Aumento de 5 mg/g, aproximadamente). Finalmente, todos los experimentos superan una capacidad de adsorción de 13 mg/g. Por último, se realizó el diagrama de Pareto (Figura 16e) para evaluar la capacidad de adsorción, obteniendo que tanto las nanopartículas por sí mismas como la interacción entre las nanopartículas y el tiempo tienen una influencia significativa en el experimento.

Una vez analizados los experimentos desde la absorbancia y relacionarlo con el porcentaje de remoción de contaminantes orgánicos y la capacidad de adsorción de las nanopartículas, se prosiguió con el análisis de varianza para poder evaluar y obtener un modelo del sistema del porcentaje de remoción de contaminantes orgánico del diseño de experimento planteado. Para ello se realizó un anova de tres caminos encontrando que no se cumplía con los criterios de normalidad (test de Shapiro-Wilk y test de Barlett) inclusive realizando diferentes transformaciones de los datos (Arcoseno inverso, raíz cuadrada, logaritmo, recíproco de la raíz cuadrada y recíproco), por lo cual se llevaron a cabo Modelos Lineales

Generalizados (GLM) con el objetivo de progresar hacia el logro de la meta que se había fijado anteriormente. Obteniendo la ecuación (9) con un R^2 de 0.974 que relaciona los diferentes factores del diseño de experimento con el porcentaje de reducción. Seguido a esto, se plantearon gráficas de contorno para comprender de una mejor manera esta ecuación y su relación con los diferentes factores

$$\%R = 93.651 - 1.481*A + 4.251*B + 3.704*C + 1.503*A*B - 2.876*A*C + 1.399*B*C - 1.454*A*B*C \quad (9)$$

Figura 17. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



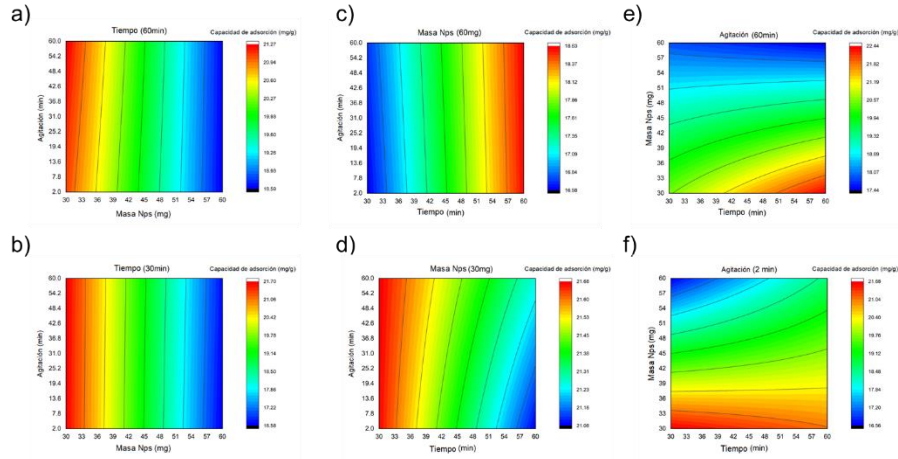
En la Figura 17 se visualiza el proceso de reducción de contaminantes orgánicos en agua con concentración baja de azul de metileno. Al analizar cómo varía la adsorción de contaminantes con cambios en el factor tiempo (Figura 17(a) y 17(d)), se nota una alta capacidad de adsorción, independientemente del nivel del factor. Sin embargo, cuando todos los factores están en su nivel alto, se alcanzan niveles de adsorción cercanos al 99%, lo que indica la alta eficiencia del proceso con la conjugación de estos factores. Por otro lado, cuando el factor tiempo está en su nivel bajo, se observa un comportamiento similar al mencionado anteriormente, con la particularidad de que, para este nivel, la remoción

mínima de contaminantes orgánicos será alrededor del 88.95%, a diferencia de cuando el factor tiempo se encuentra en su nivel alto ya que este valor mínimo es mucho menor. En relación al factor masa de nanopartículas (Figura 17(c) y 17(d)), se observa un comportamiento similar en la variación del factor tiempo. Se hace evidente que se requiere una agitación constante del proceso para obtener valores máximos de reducción de contaminantes orgánicos, independientemente del tiempo empleado en el experimento. Finalmente, al analizar la variación del factor agitación (Figuras 17(e) y 17(f)), se obtienen resultados similares a los mencionados anteriormente. Independientemente de la agitación, es suficiente tener tiempos en niveles bajos y masas de nanopartículas en niveles altos (30 min y 60 mg, respectivamente) para asegurar niveles de adsorción por encima del 95%. Cabe destacar que, cuando los factores tiempo y concentración de nanopartículas son altos (60 min y 60 mg, respectivamente), se logra alrededor del 99% de degradación de contaminantes orgánicos, encontrando así, la combinación de factores que permite tener la mejor eficiencia del proceso.

Además de este análisis, se llevó a cabo la evaluación mediante análisis de varianza de los resultados de capacidad de adsorción, confirmando que cumplen con los supuestos del ANOVA. El modelo está descrito por la ecuación (10), y sus gráficos de contorno se presentan en la Figura 18.

$$Q_e = 19.5223 + 0.367*A - 1.899*B + 0.045*C + 0.617*A*B - 0.009*B*C + 0.0094*A*C - 0.0310*A*B*C \quad (10)$$

Figura 18. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



A partir de la Figura 18, se evidencia de manera evidente que, en todos los diferentes niveles de los factores, la capacidad de adsorción alcanza su punto más alto al emplear 30 mg de nanopartículas, sin importar el nivel del factor tiempo o el nivel de agitación. Esta tendencia puede relacionarse a la posible interacción que existe entre la cantidad de nanopartículas añadidas a la muestra y la baja concentración de azul de metileno presente en la misma.

Finalmente, en la Tabla 5 se observa, a modo de comparación, los valores de % de reducción de contaminación orgánica y capacidad de adsorción para cada uno de los diferentes experimentos realizados, con sus factores y valores asociado a cada experimento.

Tabla 5. Resultados Diseños de experimentos 2 ppm

# Exp	Factores						RESPUESTA	
	Tiempo		Masa Nps		Agitación		Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)
	-1	1	-1	1	-1	1		
30 min	60 min	30 mg	60 mg	1min	60 min			
A	X		X		X		76.982718	22.1938919
B	X		X			X	96.110523	27.7083822

C	X		X	X	96.997202	13.9820046
D	X		X		98.764445	14.23675
E		X	X	X	76.982718	22.1938919
F		X	X		95.847577	27.6325756
G		X	X	X	97.150078	14.0040414
H		X	X		98.697179	14.2270538

Para ilustrar el proceso de adsorción por parte de las nanopartículas se presenta la comprobación experimental (Figura 19). Allí, se puede observar como el beacker ubicado en la parte izquierda se encuentra con una concentración determinada de azul de metileno, posteriormente al pasar por el contacto con las nanopartículas y su correspondiente centrifugación, el azul de metileno se adhiere a la superficie de las nanopartículas quedando retenidas y ubicadas en la parte inferior del tubo de ensayo como se observa en la figura. Finalmente, en la parte derecha de la Figura se observa una ilustración gráfica de cómo es el proceso de adsorción del azul de metileno por parte de las nanopartículas de sílice.

Figura 19. Comprobación experimental

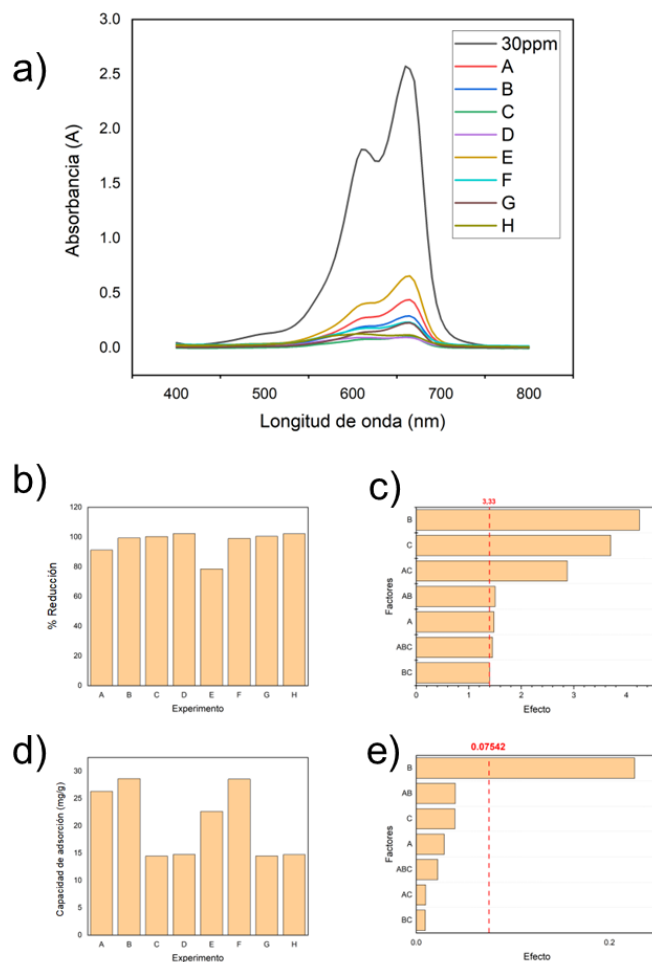


9.1.3.2 Diseño de experimentos 30 ppm – tiempo, agitación, concentración nanopartículas

Una vez realizado el experimento a concentración baja, se procedió a evaluar el comportamiento de las nanopartículas a concentraciones moderadas de contaminante. En la Figura 20a se observan los espectros de absorbancia de los diferentes experimentos, donde se observó un comportamiento similar al presentado anteriormente en el experimento de 2 ppm. La principal diferencia, es que en este DOE se tienen mayores valores promedios de

porcentaje de reducción de contaminación orgánica, teniendo un valor mínimo de reducción de 85 % (Tabla 6), independiente de las condiciones de trabajo.

Figura 20. Gráficas del DOE 30 ppm - Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas
a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción
d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción



La Figura 20b muestra el porcentaje de reducción de contaminación orgánica para los experimentos realizados. Al igual que en el experimento de concentración baja de AM, aquellos experimentos donde se utilizó mayor cantidad de nanopartículas poseen un mayor porcentaje de reducción de contaminación orgánica, al igual que aquellos que poseen una agitación constante. Validando así lo expuesto anteriormente en el diagrama de Pareto.

Por otra parte, se realizó un diagrama de Pareto para el porcentaje de reducción (Figura 20c), donde se puede evidenciar que los factores que poseen una influencia significativa son la cantidad de nanopartículas (B) y la agitación (C), como se había evidenciado anteriormente (DOE 2ppm). Cabe resaltar que, si bien el factor tiempo (A) también posee una relevancia en el experimento, su impacto es ligeramente menor en comparación con los factores mencionados previamente. En lo que respecta a las interacciones entre factores, se detecta que las combinaciones de tiempo y cantidad de nanopartículas (AB) y de tiempo y agitación (AC) ostentan una importancia considerable en el experimento, sobresaliendo la interacción entre tiempo y agitación (AC) con un peso más acentuado. Este análisis permite concentrar la atención en los aspectos de mayor influencia para comprender de manera precisa el impacto de los factores y sus interacciones en el proceso en cuestión.

La Figura 20d muestra la capacidad de adsorción para cada uno de los experimentos. Aquí, se encuentra un comportamiento muy similar al observado en el experimento con concentración baja de AM, con valores similares en la capacidad de adsorción, teniendo mayores valores en los experimentos que se utilizaron menor cantidad de nanopartículas y agitación constante. Comparando con la literatura, para concentraciones similares a la planteada en ese diseño de experimento (Concentración moderada), los valores de capacidad de adsorción mostrado por las nanopartículas de sílice se encuentran dentro del rango evaluado por diferentes autores. Saleh, Tawfik A. et al, trabajó con 25 mg de nanopartículas de sílice a una concentración de 20 ppm de AM logrando una capacidad de adsorción de 5 mg/g [137]. Por su parte, Li, Ying, et al, se planteó un experimento para evaluar la adición de 20 mg de nanopartículas de sílice en una solución de AM a 25 ppm pudiendo lograr valores de capacidad de adsorción de 30 mg/g [138]. Además de esto, se evidencia que la capacidad de adsorción para los experimentos planteados no depende de la concentración de azul de metileno cuando esta varía entre concentración baja o moderada, más si depende de la agitación del experimento y la masa de nanopartículas.

Finalmente, la Figura 20e muestra el diagrama de Pareto para la capacidad de adsorción, donde se puede evidenciar que el factor que posee una influencia significativa sobre el experimento es la cantidad de nanopartículas (B).

Después de completar este análisis, se procedió a realizar al análisis de varianza de los resultados de porcentaje de reducción encontrando que estos valores no cumplen con los criterios de normalidad en ninguna de las transformaciones mencionadas anteriormente (Tabla S5 – información suplementaria). Debido a esto, se procedió a aplicar Modelos Lineales Generalizados (GLM) con el fin de avanzar en la meta previamente establecida. El resumen de los resultados de los experimentos para los diversos tratamientos se encuentra en la Tabla S4 de la sección de información complementaria. Estos resultados brindan una base sólida para examinar la importancia de cada factor dentro del proceso de adsorción de contaminantes orgánicos modelo en agua, El modelo matemático resultante se presenta en la ecuación (11), el cual posee un R^2 de 0.974.

$$\%R = 93.651 - 1.481*A + 4.251*B + 3.704*C + 1.503*A*B - 2.876*A*C + 1.399*B*C - 1.454*A*B*C \quad (11)$$

La Figura 21 expone de manera gráfica cómo los factores influyen sobre el proceso de reducción de contaminantes orgánicos en el agua. Al observar la variación en la adsorción de contaminantes cuando el factor tiempo varía entre sus niveles (Figura 21(a) y 21(d)), se muestra una alta capacidad de adsorción independientemente de su nivel. No obstante, es notable que, con el factor tiempo en su nivel alto (60 min), la incorporación de 60 mg de nanopartículas (Nivel alto) junto a una agitación inicial (Nivel bajo) conlleva a una adsorción cercana al 99%. En contraparte, cuando el factor tiempo está en su nivel bajo, el aumento de la masa de nanopartículas no conlleva cambios significativos en la adsorción de contaminantes orgánicos, a menos que esta acción se complemente con agitación constante. La agitación constante cuando el tiempo está en su nivel bajo optimiza la efectividad de la adsorción, sin importar la masa de nanopartículas que se utilice.

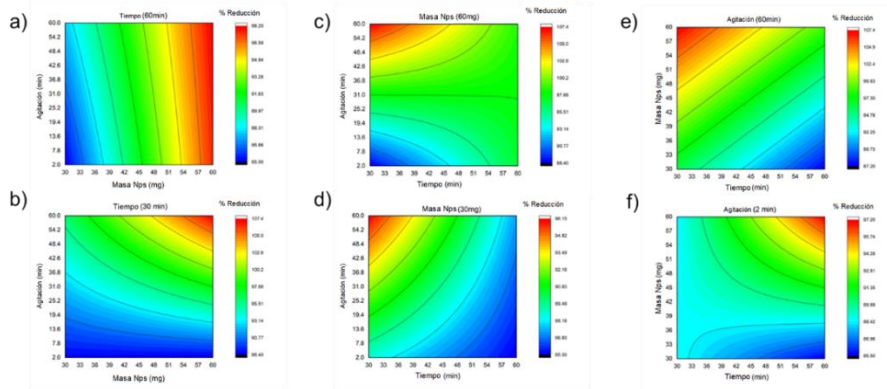
La evaluación de la variación de la masa de nanopartículas entre sus niveles (Figura 21(b) y 21(e)) muestra una dinámica similar. En el caso de niveles altos de masa de nanopartículas, cuando el tiempo es bajo (30 min), es necesaria la agitación constante para alcanzar niveles cercanos al 99% de adsorción. Por otro lado, cuando el tiempo es alto (60 min), la agitación constante no es requerida para alcanzar los mismos niveles de adsorción mencionados previamente. En situaciones donde la concentración de nanopartículas es baja (30 mg), la

agitación constante se vuelve necesaria para lograr niveles de adsorción similares a los previamente indicados, sin importar la duración del experimento.

Finalmente, al analizar la variación del factor agitación (Figuras 21(c) y 21(f)), se observan resultados similares a los previamente mencionados. Cuando la agitación es alta (Agitación cte), basta con tener tiempos y masas de nanopartículas en niveles bajos (30 min y 30 mg, respectivamente) para asegurar niveles de adsorción por encima del 95%. Por el contrario, con agitación inicial (nivel bajo), se requiere incrementar la masa de nanopartículas y el tiempo de experimentación para lograr los niveles de adsorción mencionados, debido a que cuando las nanopartículas no experimentan agitación sufren un proceso de aglomeración, lo cual reduce el área superficial y su capacidad para adsorber azul de metileno. Por último, cabe resaltar que, cuando los factores tiempo y concentración de nanopartículas son altos (60 min y 60 mg, respectivamente), se logra alrededor del 97% de degradación de contaminantes orgánicos.

Los mapas de contorno presentados en la Figura 21 demuestran que, en diversas combinaciones de factores, la adsorción de más del 85 % de los contaminantes orgánicos se garantiza. Para obtener aproximadamente un 95 % de adsorción, basta con utilizar 30 mg de nanopartículas de SiO₂, mantener agitación constante y llevar a cabo el experimento durante 30 minutos. Estos resultados están en línea con los reportados por investigaciones previas donde se logró eliminar el 90 % y 95 % de los colorantes utilizando estas nanopartículas, junto a agitación constante y un tiempo de 30 minutos [73, 74]. Hallazgos similares se han observado al emplear nanopartículas de óxido de cobre, donde, según Asri Mohd Esa et al y Usgodaarachchi, L et al., al mantener una concentración de 30 ppm y realizar el proceso durante 2 horas, se logra remover hasta un 97 % de los contaminantes orgánicos presentes en el agua [75, 76].

Figura 21. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



Por su parte, para el análisis de los resultados de capacidad de adsorción se realizó la transformación de los datos con la transformación Recíproco encontrando la normalidad de los datos. Sin embargo, con este análisis no se encontraron factores significativos en el proceso. A su vez, se obtuvo la ecuación (12) que relaciona los diferentes factores del diseño de experimento con la capacidad de adsorción de las nanopartículas y sus respectivos gráficos de contornos en la Figura 22.

$$Q_e = 4.482576 + 0.029125*A - 0.226833*B - 0.041039*C + 0.040575*A*B + 0.009525*B*C + 0.009889*A*C + 0.022335*A*B*C \quad (12)$$

Figura 22. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y C y el factor B en su nivel alto. (d) Gráfico

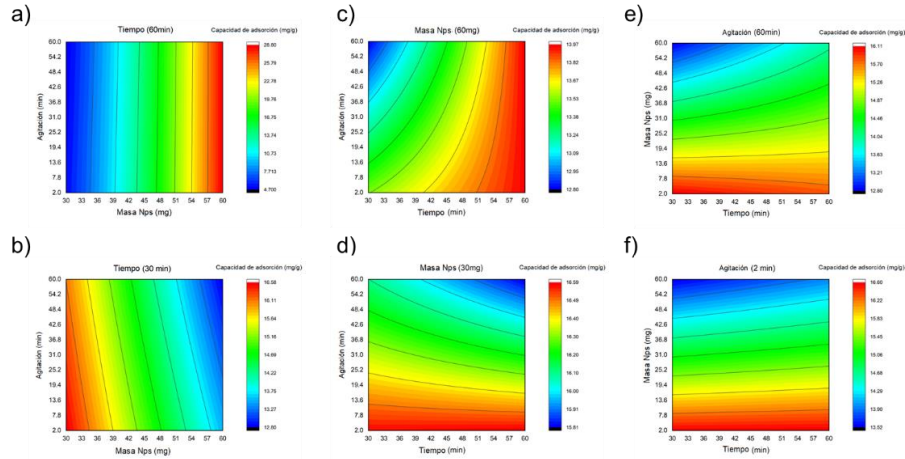


Tabla 6. Resultados DOE 30 ppm - Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas

		Factores						RESPUESTA	
# Exp	Tiempo		Masa Nps		Agitación		Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)	
	-1 30 min	1 60 min	-1 30 mg	1 60 mg	-1 1min	1 60 min			
A	X		X		X		91.1996716	26.29259811	
B	X		X			X	99.3203134	28.63375533	
C	X			X	X		100	14.45611794	
D	X			X		X	100	14.73363822	
E		X	X		X		85.4824402	22.62625756	
F		X	X			X	99.0338592	28.55117144	
G		X		X	X		100	14.48012489	
H		X		X		X	100	14.72307517	

En este punto, similar a lo observado en los resultados del experimento con baja concentración de azul de metileno (2 ppm), la capacidad de adsorción de las nanopartículas alcanza su punto máximo cuando el factor de masa de nanopartículas está en su nivel bajo, sin importar los niveles de los otros dos factores (Agitación y Tiempo). Es importante destacar que, para lograr la máxima capacidad de adsorción cuando el factor de masa de

nanopartículas está en su nivel alto, es necesario mantener una agitación constante durante 60 min, resultando en valores de 14.7 mg/g.

9.1.3.3 *Diseño de experimentos 30 ppm – variación masa de nanopartículas*

Dado los resultados obtenidos previamente, se planteó un diseño de experimentos con el objetivo de determinar la concentración óptima de nanopartículas de SiO₂ para asegurar una adsorción eficaz de contaminantes orgánicos bajo condiciones específicas: un tiempo de experimento de 30 minutos y agitación inicial durante 2 minutos. Una vez realizado los experimentos, se graficaron los espectros de absorbancia de cada uno de los diferentes experimentos (Figura 23a), donde se observa que el porcentaje de adsorción de contaminantes orgánicos para concentraciones moderadas está directamente relacionado con la cantidad de nanopartículas de SiO₂ utilizadas. Posterior a esto, con los datos recopilados se realizó el diseño de experimento de un solo camino, donde la información detallada del diseño de experimento para la masa de las nanopartículas de SiO₂ se presenta en la Tabla 7. En este caso, el factor analizado debe tener un valor $P < 0,05$, lo cual señala que la concentración de las nanopartículas de SiO₂ posee un peso significativamente estadístico en el proceso de adsorción de manera contundente.

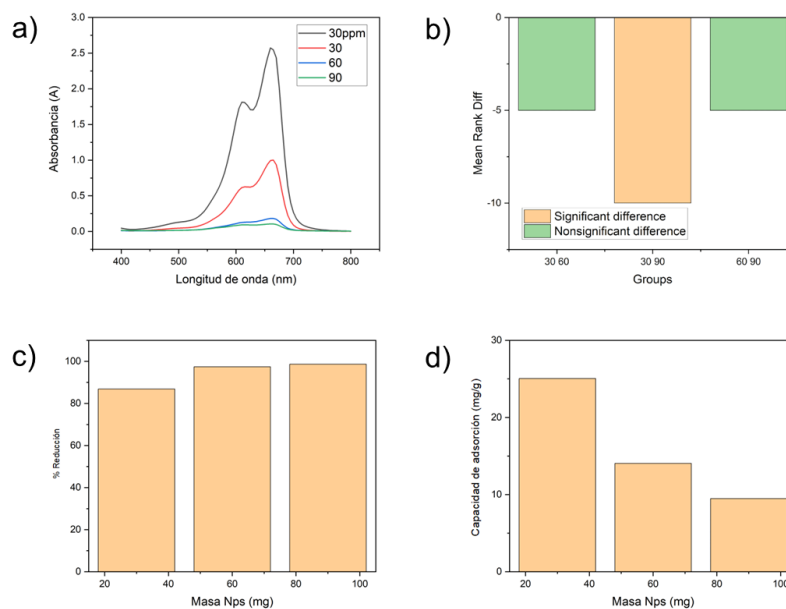
Tabla 7. Test de Dunn para la adsorción de contaminantes orgánicos para la variación de la masa de nanopartículas de SiO₂

Factor	Diferencia media	Valor Z	Valor P
30 60	-5	-1.7677	2.31E-01
30 90	-10	-3.53553	1.22E-03
60 90	-5	-1.7677	2.31E-01

Con base en los resultados (Figura 23), se puede notar que la eficiencia de adsorción de contaminantes orgánicos en condiciones de concentración moderada se encuentra directamente ligada a la cantidad de nanopartículas de sílice empleadas, corroborando lo expuesto anteriormente. Un incremento en la concentración conlleva a un aumento en el área superficial de contacto entre las nanopartículas y los contaminantes orgánicos en el agua [20, 21, 22, 32, 33, 34]. En referencia al factor de concentración de nanopartículas

(Figura 23b), el test de Dunn pone de manifiesto diferencias significativas entre las cantidades de 30 mg y 90 mg de nanopartículas, sin embargo, no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre 30 mg y 60 mg, ni entre 60 mg y 90 mg. Esto implica que, con un nivel de confianza del 95%, el porcentaje de adsorción de contaminantes orgánicos presenta variaciones estadísticas entre los valores de 30 mg y 90 mg.

Figura 23. DOE Variación masa de nanopartículas a) Gráficas de absorbancia b) Diferencias significativas test de Dunn c) Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción



En cuanto a valores específicos de los experimentos se refiere, la Figura 23c se observa el porcentaje de reducción de contaminación orgánica para cada uno de los experimentos, donde se observa y corrobora lo expuesto en el test de Dunn, mostrando la diferencia entre valores en el experimento con 30 mg de nanopartículas (86 % de remoción) al experimento con 90 mg (98 % de remoción). Esto, a su vez, se confirma mediante la información presentada en la Tabla 8. Por su parte, en la Figura 23d se observa la capacidad de adsorción de los diferentes experimentos, allí, se observa un comportamiento similar al expuesto en los experimentos anteriores, encontrando que a medida que se agregan más

nanopartículas en el experimento, la capacidad de adsorción disminuye. Este comportamiento se presenta contrario a lo expuesto por Saleh, Tawfik A., et al y Li, Ying, et al., donde se expone que esta relación es proporcional y no depende de la concentración de azul de metileno utilizada en el experimento (Moderada y baja) [137, 138].

Tabla 8. Resultados DOE Variación masa de nanopartículas

Masa Nps	Factores	
	RESPUESTA	
	Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)
30	86.8682708	43.56051863
60	97.4130238	26.17390641
90	98.6825034	17.80190418

9.1.3.4 Diseño de experimentos 30 ppm – presencia de luz, agitación, peróxido de hidrógeno

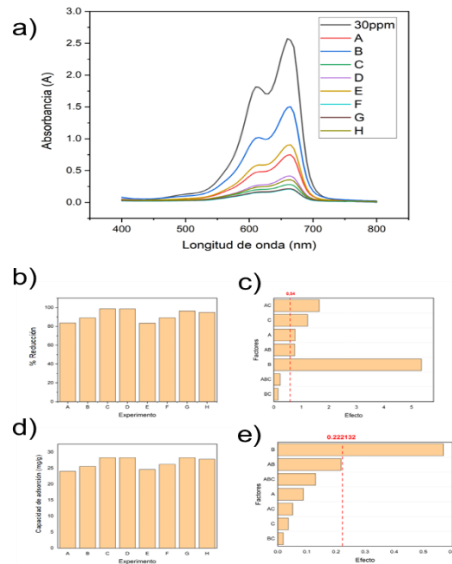
Al explorar la capacidad de las nanopartículas de SiO₂ para adsorber contaminantes orgánicos en agua, se estableció un diseño de experimentos para evaluar su capacidad de adsorción y degradación, manejando una masa de nanopartículas de 30 mg. En la Figura 24a se observan los espectros de absorbancia de los diferentes experimentos, donde se observa la variación de absorbancia dependiendo el experimento, teniendo como pico mayor el experimento A, E y B (Agitación baja en todos los experimentos).

En la Figura 24b se observa el porcentaje de reducción de contaminación orgánica, que independientemente del experimento realizado, se tiene una adsorción mayor al 80% y aquellos que poseen agitación constante, poseen un mayor porcentaje de reducción de contaminación orgánica, corroborando la importancia de este factor en el presente diseño de experimentos. Se continuó con el análisis implementando un diagrama de Pareto para el porcentaje de reducción (Figura 24c) con el propósito de visualizar los factores e interacciones que ostentan importancia en el experimento. Dentro de este contexto, se identificó que los factores de mayor relevancia son el tiempo de agitación (B) y la cantidad de peróxido de hidrógeno (C). No obstante, es importante resaltar que el factor de presencia

de luz (A) también posee significancia en el experimento, aunque su peso es ligeramente menor en comparación con los factores mencionados previamente. En relación con las interacciones, se destaca que la combinación de presencia de luz blanca y agitación (AB), junto con la interacción entre presencia de luz blanca y cantidad de peróxido de hidrógeno (AC), ejercen influencias significativas en el experimento, destacándose la interacción AC por su impacto más sustancial.

Por su parte en la Figura 24d se observa la capacidad de adsorción en cada uno de los experimentos. Inicialmente, se observa que en todos los experimentos se posee una capacidad mayor de 20 mg/g, debido principalmente a la cantidad de nanopartículas utilizada para el diseño de experimento. Por otro lado, se observa que en aquellos experimentos que poseen luz natural y agitación se tiene la máxima capacidad de adsorción (28.2 mg/g). Finalmente, la Figura 24e muestra el diagrama de Pareto para la capacidad de adsorción donde se identificó que el factor con significancia en este proceso es el tiempo de agitación del experimento (B).

Figura 24. Gráficas de absorbancia del DOE 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción



Seguido a ello, se procedió a implementar el análisis de varianza de los resultados de reducción de contaminación orgánica encontrando que estos valores tampoco cumplían con los criterios de normalidad con ninguna de las transformaciones (Tabla S9 – información suplementaria), por lo que se utilizó un Modelo Lineal Generalizado siguiendo el enfoque abordado en las secciones previas, con el fin de investigar la capacidad de las nanopartículas para adsorber y degradar contaminantes orgánicos modelo al variar la presencia de luz blanca, el nivel de agitación y la cantidad de peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos de los experimentos para los diversos experimentos en la Tabla S8, detallada en la sección de información suplementaria. Esta recopilación de datos proporciona la base para evaluar la importancia de cada factor en el proceso de adsorción y degradación de contaminantes orgánicos modelo en agua, según el modelo generado (13), el cual posee un R^2 de 0,989. En la ecuación, se representa a A como el factor de presencia de luz, a B como el nivel de agitación y a C como la cantidad de peróxido de hidrógeno.

$$\%R = 91.7027 - 0.7712*A + 5.359*B + 1.2241*C - 0.7613*A*B - 1.6513*A*C - 0.1542*B*C - 0.2303*A*B*C \quad (13)$$

La Figura 25 proporciona una ilustración gráfica de cómo los diferentes factores impactan en la disminución de los contaminantes orgánicos en el agua. Al examinar las variaciones en la adsorción y degradación de contaminantes orgánicos en relación con el factor de presencia de luz blanca (Figura 25(a) y 25(b)), se observa una alta eficacia de adsorción sin importar su nivel. No obstante, es importante resaltar la situación cuando la presencia de luz blanca está en un nivel alto, se posee una agitación constante e independientemente de la cantidad de H_2O_2 añadido, resulta en una reducción de contaminación orgánica cercana al 96 %. En contrapartida, cuando la presencia de luz blanca está en un nivel bajo, un aumento en la cantidad de H_2O_2 intensifica la reducción de contaminantes orgánicos; de manera similar, si se combina con una agitación constante, se logra una mayor capacidad de reducción, alcanzando valores cercanos al 99 %. Este fenómeno puede ser atribuido a la interacción de las nanopartículas y el peróxido con la luz natural.

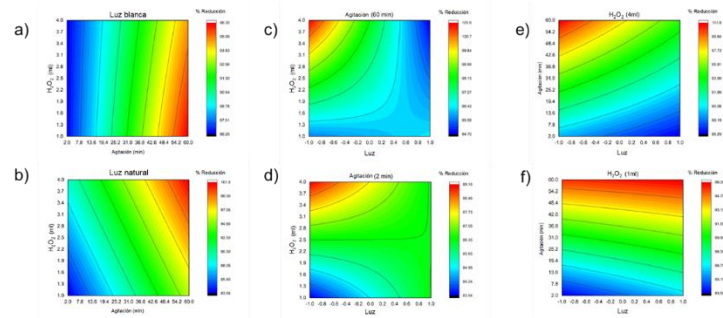
En la evaluación de la variación en el efecto de la agitación (Figuras 25(c) y 25(d)), se observa un patrón coherente con lo previamente mencionado. La presencia de luz blanca reduce la capacidad del proceso de reducción de contaminantes orgánicos, mientras que un

aumento en la cantidad de H_2O_2 adicionado incrementa esta capacidad. Es relevante notar que, cuando el nivel de agitación es alto (Agitación cte), los niveles de reducción de contaminantes orgánicos oscilan entre el 94 % y el 99 %, dependiendo de los valores de los factores de presencia de luz blanca y H_2O_2 .

Al analizar la influencia de la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido (Figuras 25(e) y 25(f)), se destaca que para niveles altos de peróxido de hidrógeno (4 ml), se obtiene un comportamiento similar con o sin presencia de luz blanca. Sin embargo, cuando la agitación es constante y no se posee presencia de luz blanca se tendrá una reducción cercana al 99 %. Adicionalmente, con una agitación intermedia durante el proceso, para ambos niveles de presencia de luz blanca, se logran valores similares de reducción de contaminantes orgánicos. En el caso de niveles bajos de peróxido de hidrógeno (1 ml), la dinámica de reducción depende en gran medida del nivel de agitación. Con una agitación alta (60 min), la reducción alcanza cerca del 96 %, independientemente del nivel de presencia de luz blanca.

Estos gráficos ilustran que, sin importar la combinación de factores, se asegura más del 83 % de adsorción y degradación de contaminantes orgánicos en agua cuando la concentración de contaminantes es moderada. Además, para lograr un nivel cercano al 96 % de adsorción y degradación de contaminantes orgánicos, se requiere el uso de 30 mg de nanopartículas de SiO_2 , agitación constante, 1 ml de peróxido de hidrógeno, luz natural y una duración total de 60 minutos en el experimento (Tabla 9). Con esto, se evidencia que las nanopartículas de sílice al estar expuestas en un ambiente de degradación de contaminantes orgánicos no presentan mejoras significativas respecto al proceso de adsorción de contaminantes orgánicos.

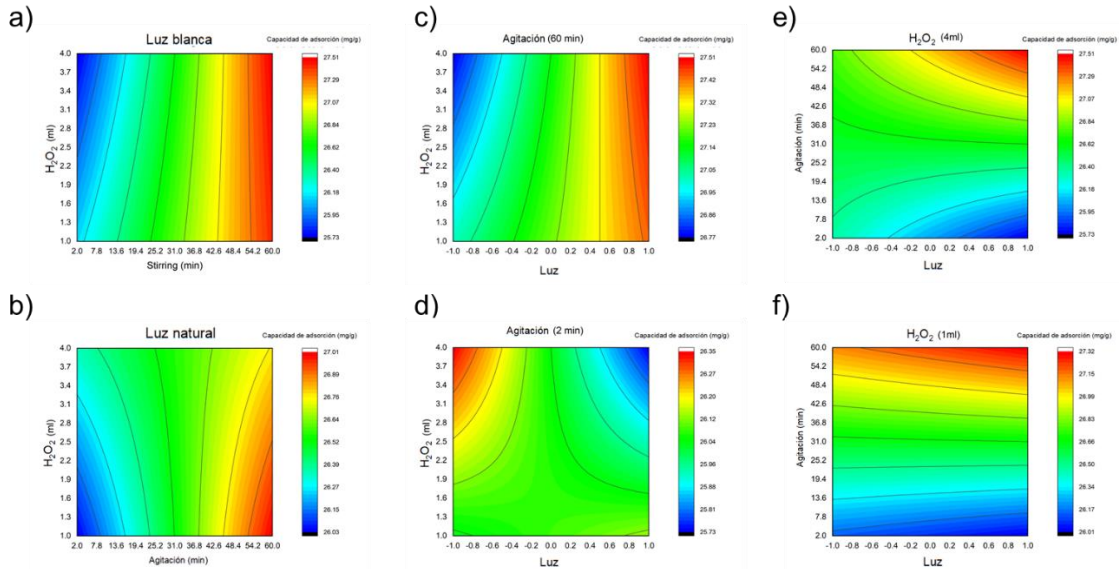
Figura 25. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



Por último, se realizó este mismo análisis para la capacidad de adsorción. La ecuación (14) relaciona la capacidad de adsorción por parte de las nanopartículas con los diferentes factores involucrados en el diseño de experimentos, asimismo, en la Figura 26 se observan los gráficos de contorno respectivos

$$Q_e = 26.62 + 0.08*A + 0.56*B - 0.03*C + 0.21*A*B - 0.01*B*C - 0.05*A*C + 0.13*A*B*C \quad (14)$$

Figura 26. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



De la Figura 26, es claro que, para obtener los mayores valores de capacidad de adsorción para el experimento planteado se necesita tener presencia de luz blanca y agitación constante en el experimento. Por su parte, la adición de peróxido de hidrógeno no influye en este proceso. Al combinar estos factores (Presencia de luz blanca, agitación constante y valores mínimo de peróxido de hidrogeno) se logra alcanzan valores de 28.32mg/g.

Tabla 9. Resultados DOE 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

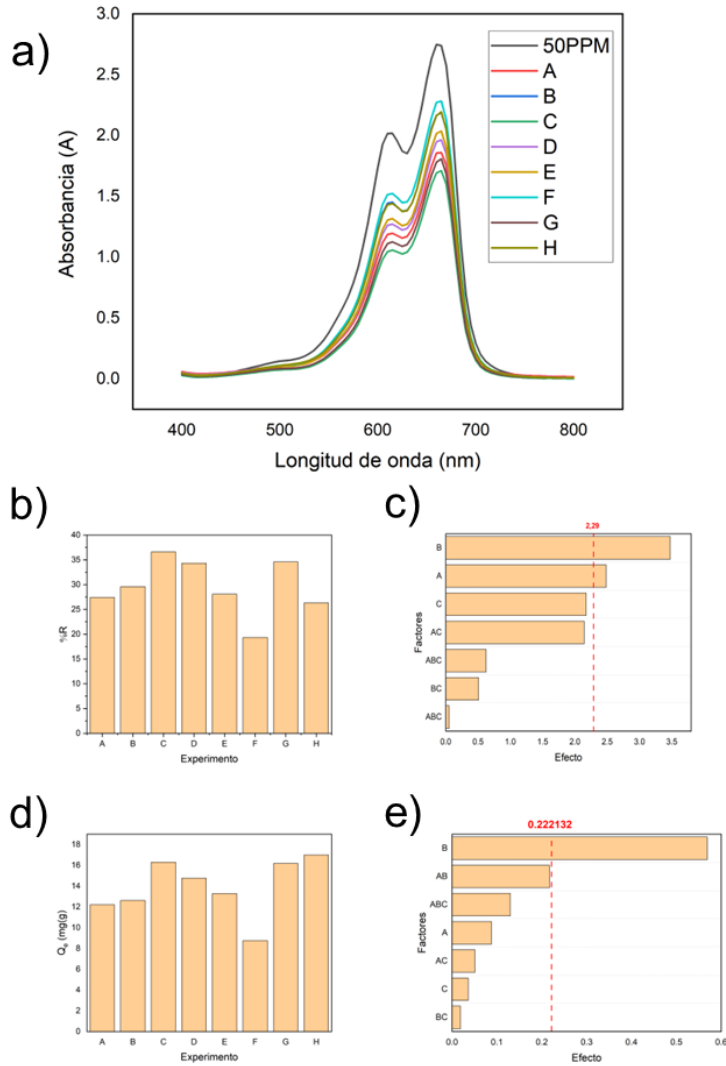
		Factores						RESPUESTA	
# Exp	Luz		Agitación		H2O2		Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)	
	-1 Off	1 On	-1 1min	1 60 min	-1 1ml	1 4ml			
A	X		X		X		83.55416522	23.99562117	
B	X		X			X	89.15308414	25.53643461	
C	X			X	X		98.63689293	28.32717567	
D	X			X		X	98.55146921	28.29367972	
E		X	X		X		83.38228228	24.56505222	
F		X	X			X	89.28528649	26.19401289	

G	X	X	X	96.34102799	28.28662794
H	X	X	X	94.71760114	27.78771467

9.1.3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS 50 PPM – PRESENCIA DE LUZ, AGITACIÓN, PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Después de terminar el experimento de adsorción y degradación a concentración moderada, se empezó el camino con los experimentos de concentración alta. Para continuar con el último experimento realizado, se aumentó la concentración de azul de metileno a 50 ppm y se mantuvo la concentración de nanopartículas en 30 mg. En la Figura 27a se observan los espectros de absorbancia de los diferentes experimentos, donde se observa la variación de absorbancia dependiendo el experimento, notando mayores valores de absorbancia respecto al experimento de concentración moderada, asociado al incremento de la concentración del AM.

Figura 27. DOE 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción



En la Figura 27b se observa el porcentaje de reducción de contaminación orgánica, donde dependiendo del experimento realizado, se alcanzan a tener valores de adsorción del 19 % hasta el 37 % (Tabla 10). Aquellos que poseen agitación constante, poseen un mayor porcentaje de reducción de contaminación orgánica. Posteriormente se realizó el diagrama de Pareto (Figura 27c), donde se evidenció dentro de este contexto, que los factores de mayor relevancia son el tiempo de agitación (B) y la presencia de luz (A), prevaleciendo

mayormente el primer factor. En relación con las interacciones, se destaca que ninguna combinación representan influencias significativas en el experimento.

Por su parte en la Figura 27d se observa la capacidad de adsorción en cada uno de los experimentos. Inicialmente, se observa que en todos los experimentos hay una capacidad de adsorción superior a 8 mg/g, debido principalmente a la cantidad de nanopartículas utilizada para el diseño de experimento. Por otro lado, se observa que en aquellos experimentos que poseen luz natural y agitación constante se tiene la máxima capacidad de adsorción (16.99 mg/g). Por último, la Figura 27e muestra el diagrama de Pareto para la capacidad de adsorción donde se evidenció que allí solo fue significativo en el experimento el factor agitación (B).

Seguido a estos análisis, se procedió a analizar los resultados del porcentaje de reducción por medio de análisis de varianza donde se encontró que estos no cumplieron con los criterios de normalidad (Tabla S12 – Información suplementaria) por lo que se decidió aplicar un Modelo Lineal Generalizado, utilizando el enfoque ya descrito en secciones anteriores, con el propósito de investigar cómo las nanopartículas afectan la capacidad de adsorber y degradar contaminantes orgánicos modelo a concentraciones altas de azul de metileno (50 ppm). Esto se hizo al variar la presencia de luz blanca, el nivel de agitación y la cantidad de peróxido de hidrógeno. Los resultados de estos experimentos se encuentran en la Tabla S11, que se detalla en la sección de información suplementaria. La ecuación presentada en (15) muestra la relevancia de cada factor en el proceso de adsorción y degradación de los contaminantes orgánicos modelo en agua, el cual posee un R^2 de 0,65, teniendo un ajuste moderado al experimento. Estos factores son los mismos que se mencionaron en el experimento anterior con 30 ppm de azul de metileno, como se explicó en secciones anteriores.

$$\%R = 29.96156 - 2.48459*A + 3.47878*B - 2.17507*C - 0.05329*A*B - 0.50853*B*C - 2.14402*A*C + 0.62483*A*B*C \quad (15)$$

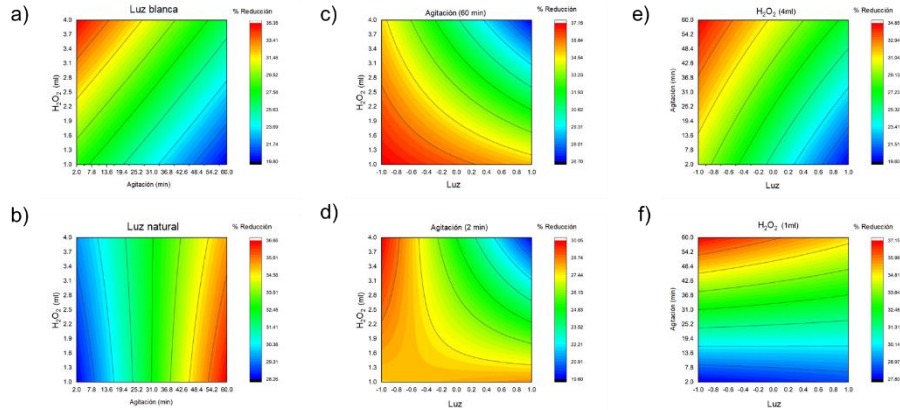
Cuando se observa cómo cambia la adsorción y degradación de los contaminantes orgánicos en relación con la presencia de luz blanca (Figura 28(a) y 28(b)), se destaca que cuando la luz blanca está presente en niveles altos y se mantiene una agitación constante, independientemente de la cantidad de H_2O_2 agregado, se logra una reducción de la

contaminación orgánica superior al 30 %. En cambio, cuando la luz blanca está en niveles bajos, si se agrega peróxido de hidrógeno en niveles bajos y una agitación constante, se obtiene una mayor capacidad de reducción, alcanzando valores cercanos al 36 % de reducción de contaminantes orgánicos.

Al examinar cómo la agitación afecta la adsorción y degradación de contaminantes orgánicos (Figuras 28(c) y 28(d)), se observa que la presencia de luz blanca reduce la eficacia del proceso de reducción de contaminantes orgánicos, mientras que un aumento en la cantidad de H_2O_2 añadido incrementa esta eficacia, como se mencionó previamente en el experimento de 30 ppm. Es importante destacar que cuando el nivel de agitación es alto (agitación constante) y los factores de presencia de luz blanca y H_2O_2 están en su nivel bajo, los niveles de reducción de contaminantes orgánicos varían entre el 30 % y el 37 %. Cuando se examina cómo la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido influye (Figuras 28(e) y 28(f)), se resalta que en niveles bajos de peróxido de hidrógeno (1 ml), se observa un comportamiento similar con o sin luz blanca. Sin embargo, cuando la agitación es constante y no hay luz blanca, se logra una reducción cercana al 37 %. Además, cuando la agitación es intermedia durante el proceso, se obtienen valores similares de reducción de contaminantes orgánicos, sin importar la presencia de luz blanca. En el caso de niveles altos de peróxido de hidrógeno (4 ml), la reducción depende mucho del nivel de agitación y la cantidad de peróxido de hidrógeno. Con una agitación alta (60 min) y luz natural, la reducción alcanza cerca del 34 %, pero cuando la agitación es baja (2 min) y hay luz blanca, la reducción baja a aproximadamente a un 19 %.

Estos gráficos de contorno muestran que, en función de la interacción entre los factores, es posible lograr niveles de adsorción y degradación de contaminantes orgánicos en agua que se acerquen al 37 %, cuando la concentración de contaminantes es elevada. Lo cual evidencia que, al realizar el proceso de adsorción y degradación por parte de las nanopartículas de sílice, se logra reducir la concentración del contaminante orgánico modelo de una concentración de contaminantes elevada hasta una concentración moderada.

Figura 28. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y B y el factor C en su nivel alto. (d) Gráfico



Finalizado el análisis para el porcentaje de reducción, se prosiguió a analizar la capacidad de adsorción. De igual manera se realizó un análisis de varianza encontrando que para este caso los datos si cumplían con los criterios de normalidad cuando se realizó la transformación de los datos con la transformada Recíproco, arrojando que el factor Agitación tiene significancia en el experimento. Concordando con lo expuesto anteriormente en el diagrama de Pareto. A partir de allí, se generó el modelo presentado en la ecuación (16) y sus gráficos de contorno en la Figura 29.

$$Q_e = 0.07 + 0.0008*A - 0.01*B - 0.003*C - 0.004*A*B + 0.002*B*C + 0.0008*A*C + 0.002*A*B*C \quad (16)$$

Observando la Figura 29, es evidente que, en contraste con los diseños de experimento a concentración moderada, la combinación de peróxido de hidrógeno junto con la exposición a luz blanca maximiza la capacidad de adsorción del proceso. En cambio, cuando se emplea luz natural, se requiere una agitación constante en el experimento para aumentar el valor de la capacidad de adsorción.

Figura 29. (a) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel alto. (b) Gráfico de contorno para los factores B y C y el factor A en su nivel bajo. (c) Gráfico de contorno para los factores A y C y el factor B en su nivel alto. (d) Gráfico

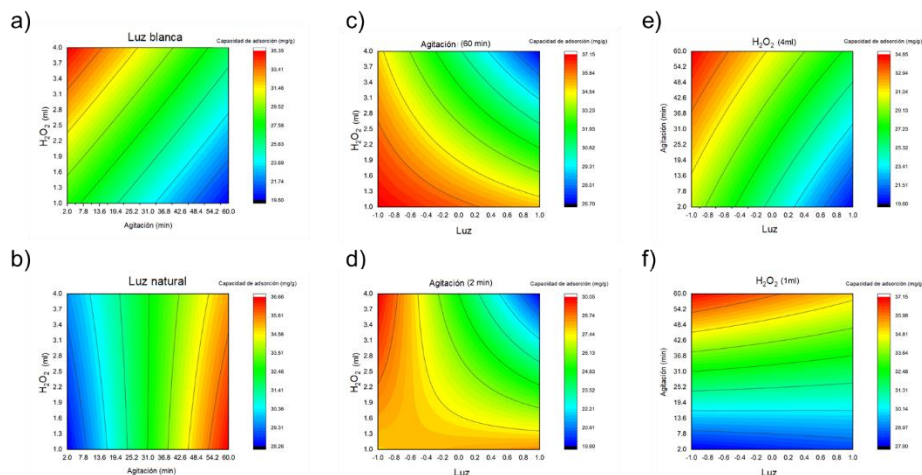


Tabla 10. Resultados DOE 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

# Exp	Factores						RESPUESTA		
	Luz		Agitación		H2O2		Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)	
	-1 Off	1 On	-1 1min	1 60 min	-1 1ml	1 4ml			
A	X		X			X	27.4055595	12.2013385	
B	X		X				X	29.5855225	12.6244452
C	X			X	X			36.6001426	16.2948955
D	X			X			X	34.3140689	14.7664227
E		X	X			X		28.0708007	13.2749717
F		X	X				X	19.3345009	8.758308
G		X		X	X			34.5925398	16.1785412
H		X		X			X	26.316404	16.9958601

9.1.3.6 Diseño de experimentos 50 ppm – agitación y concentración azul de metileno

Una vez realizado los experimentos de adsorción y degradación a concentración alta, se procedió a evaluar el factor agitación. La Figura 30a presenta los espectros de absorción óptica que se obtienen después de llevar a cabo los experimentos que se detallan en la Tabla

4. Para una comparación visual, en el gráfico se incluye el espectro de una solución de azul de metileno con una concentración de 50 ppm. Observando la Figura, se aprecia que, en todos los casos, sin importar las condiciones experimentales, las nanopartículas de SiO_2 tienen la capacidad de adsorber el azul de metileno en su superficie. No obstante, es evidente que esta capacidad de adsorción es más efectiva cuando la concentración de la solución de azul de metileno es moderada en comparación cuando esta es alta. Asimismo, se destaca que cuando la agitación se encuentra en su nivel alto, las nanopartículas exhiben un mayor poder de adsorción. También, es importante mencionar que las nanopartículas también tienen un efecto positivo en la concentración alta de azul de metileno, ya que logran reducir la concentración de 50 ppm a 40 ppm cuando la agitación es baja y a 37 ppm cuando la agitación es alta. Con este resultado, se logra corroborar lo evidenciado anteriormente en la sección *Diseño de experimentos 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno*, donde se logró determinar que las nanopartículas de sílice no poseen la capacidad de degradar contaminantes orgánicos presentes en el agua.

En la Figura 30b se puede observar el comportamiento del porcentaje de reducción de contaminación orgánica, confirmando los patrones previamente identificados. Es notable que los experimentos con agitación constante muestran un porcentaje de reducción de contaminación orgánica más elevado, alcanzando niveles cercanos al 96% para concentraciones moderadas de AM y un 28% para concentraciones altas de AM. En cuanto a la Figura 30c, se observa el diagrama Pareto para el porcentaje de reducción, y al igual que en los experimentos previos, se destaca la importancia del factor de agitación en el experimento (Figura 30b). En cambio, la concentración de azul de metileno y su interacción con el factor de agitación no muestran significancia.

En la Figura 30d, se presenta la capacidad de adsorción en los diferentes experimentos. En los casos de concentración moderada, como mencionamos previamente, se observa una capacidad mínima de adsorción de 25 mg/g, y esta capacidad aumenta cuando se aplica agitación. Además, estos valores se encuentran dentro de los rangos mencionados en la literatura [137 - 139]. Sin embargo, cuando la concentración de AM es alta, se registran valores de 6 mg/g en los experimentos sin agitación y 9 mg/g en los experimentos con agitación. Observando como la capacidad de adsorción por parte de las nanopartículas,

poseen un mejor rendimiento en concentraciones moderadas de azul de metileno y no a concentraciones altas.

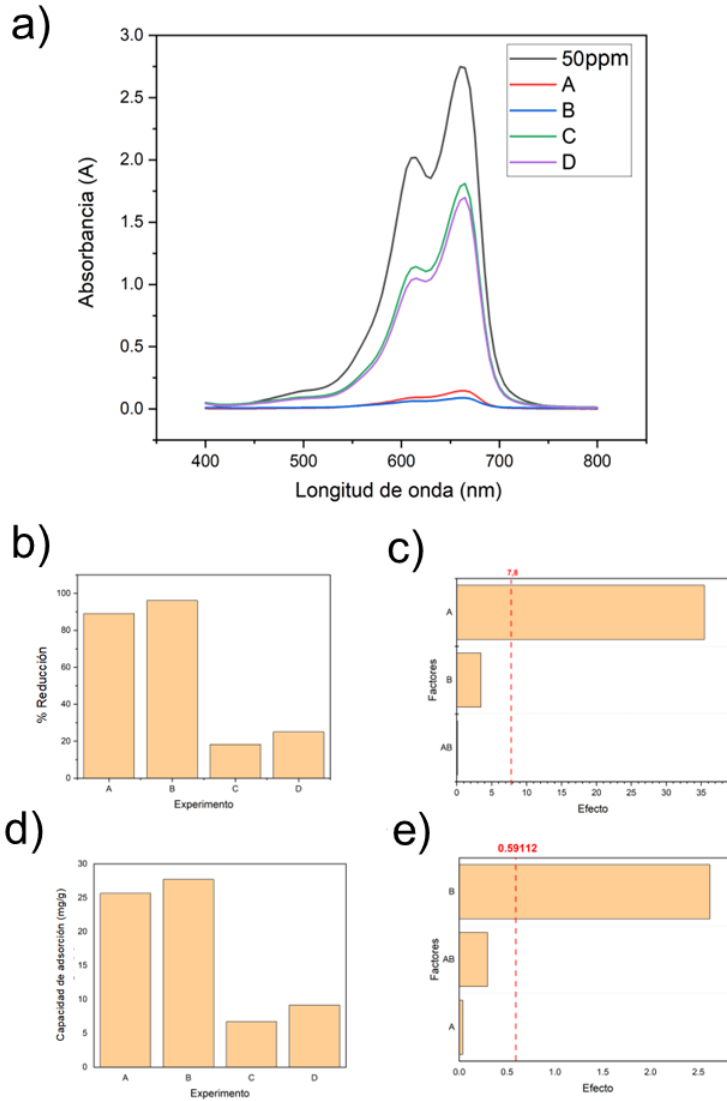
La Tabla 11 muestra el resumen de los resultados de otros investigadores que han trabajado en áreas similares relacionadas con la capacidad de adsorción utilizando nanopartículas de sílice. Se destaca que todos estos autores reportan capacidades de adsorción superiores a las que han obtenido en nuestro estudio. A pesar de esto, es importante destacar que este trabajo tiene un valor significativo, ya que las nanopartículas de sílice se obtienen a partir de un residuo agroindustrial, la cascarilla de arroz. Y, aunque estos procesos pueden llegar a mejor resultado, estos a menudo pueden llegar a ser más complejos y tener un mayor impacto ambiental.

Tabla 11. Comparación capacidad de adsorción en experimentos a concentración alta de azul de metileno reportados en la literatura comparados con los resultados obtenidos

Comparación literatura			
Masa de Nps (mg)	[] AM (ppm)	Qe (mg/g)	Ref
40	50	40	140
50	50	32	141
40	60	90	141
60	60	120	142
30	50	9	Actual trabajo
30	30	25	Actual trabajo

Luego, en las Figuras 30e se exhibe el diagrama Pareto respectivo para estos resultados, evidenciando el mismo patrón mencionado anteriormente. El factor de agitación resulta ser significativo en el experimento y contribuye al aumento de la capacidad de adsorción del proceso.

Figura 30. Gráficas del DOE 50 ppm – Agitación y concentración de azul de metileno a) Absorbancia b) Porcentaje de reducción c) Diagrama de Pareto Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción e) Diagrama de Pareto Capacidad de adsorción



9.1.3.7 Diseño de experimentos 50 ppm – variación temperatura

Finalmente, y con base a resultados previos, surgió la necesidad de realizar un diseño de experimentos de un solo camino con el fin de determinar la temperatura adecuada para garantizar una adsorción efectiva de contaminantes orgánicos en circunstancias específicas: un tiempo de experimento de 60 minutos y una agitación inicial de 2 minutos.

Por una parte, la Figura 31a presenta los espectros de absorbancia en función de los diferentes experimentos realizados. Los resultados siguen un patrón de reducción de la absorbancia en función del aumento de la temperatura, destacando las diferencias significativas entre las temperaturas de TA y 70°C.

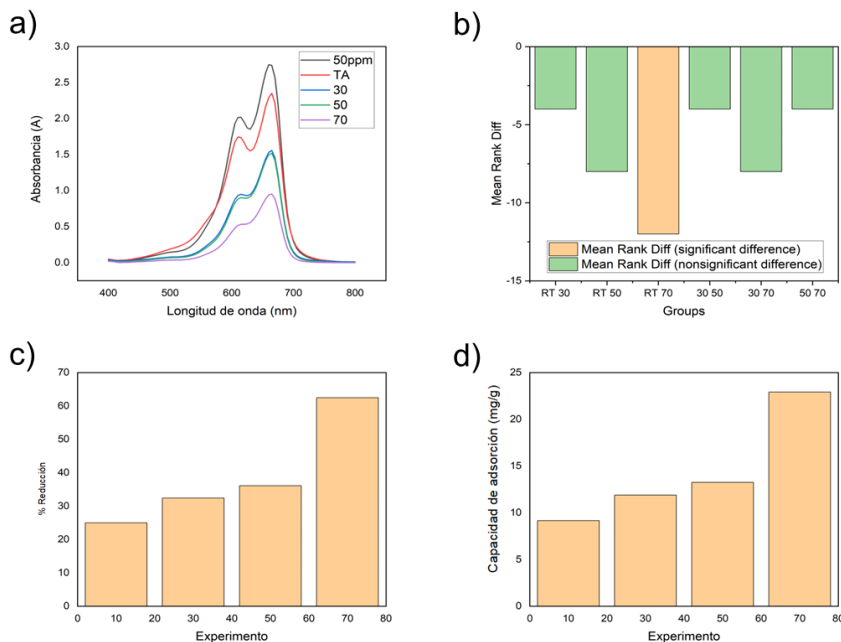
Posteriormente, se realizó el diseño de experimentos, donde en la Tabla 12 se definen todos los detalles del análisis de varianza para la variación de temperatura. Donde TA es la temperatura ambiente, 30, 50 y 70 son los valores de temperatura en grados Celsius.

Tabla 12. Test de Dunn de la adsorción de contaminantes orgánicos para la variación de la temperatura.

Factor	Diferencia media	Valor Z	Valor P
TA 30	-4	-1.18818	1.00E+00
TA 50	-8	-2.37635	1.05E-01
TA 70	-12	-3.56353	2.19E-03
30 50	-4	-1.18818	1.00E+00
30 70	-8	-2.37635	1.05E-01
50 70	-4	-1.18818	1.00E+00

Siguiendo un enfoque similar a lo que se ha realizado en secciones anteriores, se procedió a realizar el test de Dunn con el objetivo de detectar diferencias significativas entre los diferentes niveles de temperatura considerados en el experimento. Al examinar los resultados de este análisis, se hace evidente que la cantidad de adsorción de contaminantes orgánicos, particularmente cuando se trata de concentraciones altas, está directamente influenciada por la temperatura empleada del experimento. En lo que respecta al factor de temperatura (Figura 31b), el test de Dunn indica que existen diferencias estadísticamente significativas entre los niveles de TA y 70°C. Sin embargo, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre TA y 30°C, TA y 50°C, 30°C y 50°C, 30°C y 70°C y 50°C y 70°C. Esto sugiere que, con un nivel de confianza del 95%, el porcentaje de adsorción de contaminantes orgánicos experimenta variaciones estadísticas notables entre las temperaturas de TA y 50°C.

Figura 31. DOE Variación temperatura a) Gráficas de absorbancia b) Diferencias significativas test de Dunn c) Porcentaje de reducción d) Capacidad de adsorción



Finalmente, se llevó a cabo el análisis tanto del porcentaje de reducción de contaminación orgánica como de la capacidad de adsorción en todos los experimentos. La Figura 31c muestra el comportamiento del porcentaje de reducción de contaminación orgánica, confirmando la tendencia previamente observada en las gráficas de absorbancia y el test de Dunn. Es evidente que los experimentos realizados a temperaturas más elevadas exhiben un porcentaje de reducción de contaminación orgánica significativamente mayor, llegando a alcanzar niveles cercanos al 65% de reducción.

En la Figura 31d, se presentan los resultados de la capacidad de adsorción de los experimentos. Aquí, se aprecia claramente cómo la capacidad de adsorción aumenta de manera considerable con el incremento de la temperatura, especialmente cuando esta alcanza los 70°C, momento en el cual se registran valores cercanos a 23 mg/g (Tabla 13). Estos valores son comparables a los obtenidos en concentraciones moderadas a temperatura ambiente. Además, en términos de magnitud, la temperatura de 70°C duplica la capacidad de adsorción en comparación con la temperatura ambiente, que arroja valores de 9 mg/g

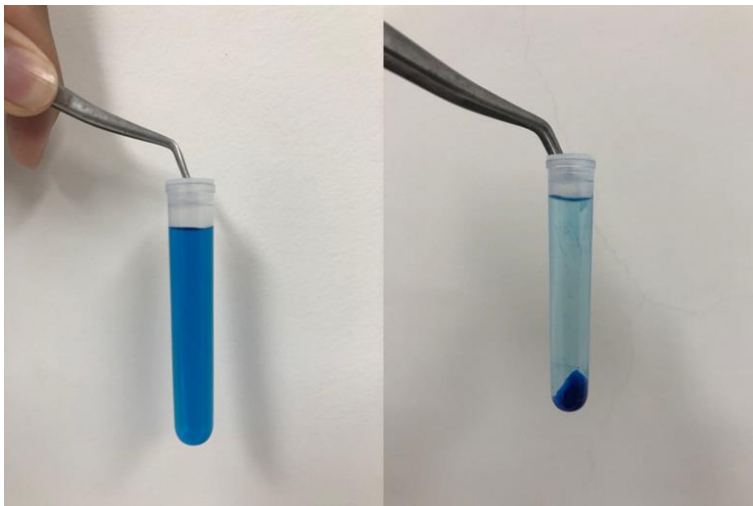
(Tabla 13). Encontrando así, la relación entre el porcentaje de reducción de contaminantes orgánicos y la capacidad de adsorción con la temperatura empleada en el experimento. Comparando con lo reportado en la literatura, Usgodaarachchi, L., et al y Bui, N. T., et al describieron el mismo comportamiento y relación que se posee entre el aumento de la temperatura y los valores de porcentaje de reducción de contaminantes orgánicos y capacidad de adsorción, por parte de las nanopartículas [76-77].

Tabla 13. Resultados DOE Variación temperatura

Factores		
Temperatura	RESPUESTA	
	Reducción de contaminación orgánica (%R)	Capacidad de adsorción (Qe)
TA	24.9853941	9.16554817
30	32.4067627	11.8879751
50	36.1048317	13.2445609
70	62.4670897	22.9151926

Por último y para poder dar un contexto visual de los experimentos de la Fase 1, la Figura 35 muestra los pasos finales con los diferentes diseños de experimentos realizados a lo largo de la sección. En la Figura 32a se observa un tubo de ensayo una vez finalizado el experimento con las nanopartículas incluidas en la solución y en la Figura 32b se observa el mismo tubo de ensayo una vez había finalizado el proceso de sonicación, donde se observa las nanopartículas en la parte inferior del tubo de ensayo (Debido a la centrifugación) y su color azul (Color inicial blanco) debido a la adsorción del azul de metileno en su superficie.

Figura 32. Tubos de ensayo de un experimento de los diferentes diseños de experimentos realizados en la Fase 1 a) Finalizado el experimento b) Finalizada la centrifugación



Para concluir esta etapa, se determinó que, tanto para concentraciones bajas como moderadas, independientemente de la combinación de factores, se logrará una reducción mínima del 85% en los contaminantes orgánicos presentes y un valor máximo de capacidad de adsorción de 28.5 mg/g. Es crucial destacar que la agitación se encontró como el factor más significativo e influyente en la reducción de la contaminación orgánica y en la capacidad de adsorción. Además, el agregar una mayor cantidad de masa de nanopartículas en el experimento resultará en un mayor porcentaje de reducción de contaminación orgánica, aunque no necesariamente en una mayor capacidad de adsorción.

Para abordar los experimentos con concentraciones altas, se descubrió que las nanopartículas de sílice utilizadas no mejoran el proceso de reducción de contaminación orgánica y capacidad de adsorción cuando se realizan experimentos de degradación bajo las condiciones propuestas en los diferentes diseños experimentales. También, la temperatura tiene un efecto significativo tanto en el proceso de reducción de la contaminación orgánica como en la capacidad de adsorción. No obstante, este efecto es relevante en el experimento solo cuando se emplean temperaturas de 70°C, logrando valores de 65% de reducción en la contaminación orgánica y una capacidad de adsorción de 23.7 mg/g para una concentración alta de azul de metileno.

9.2 FASE 2: CARACTERIZACIÓN DE BIOCOMPUESTOS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

En esta fase, se llevaron a cabo análisis de caracterización y obtención de los biocompuestos obtenidos. Se plantearon la realización de 4 biocompuestos con diferentes concentraciones con la finalidad de evaluar la carga de nanopartículas sobre el porcentaje de reducción de contaminantes orgánicos y la capacidad de adsorción en muestras de azul de metileno por parte de cada uno de los biocompuestos. Asimismo, cada uno de los biocompuestos se caracterizó con técnicas como XRD, FTIR, RAMAN y SEM.

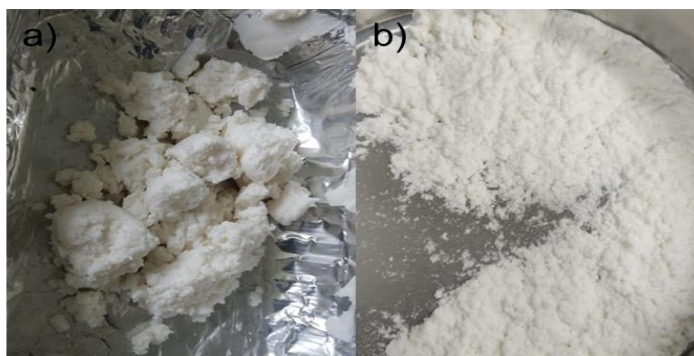
Como se mencionó previamente, en esta etapa se empleó celulosa obtenida a partir del pergamino del café, un material proporcionado por el Magister Juan Esteban Henao Rodríguez en el Laboratorio de Materiales de la UAM [35]. El proceso comenzó con la preparación de la celulosa, que implicó la molienda y tamizado del pergamino de café, seguido de una etapa de hidrólisis ácida, tal como se detalla en el estudio [35].

Posteriormente, se llevó a cabo la hidrólisis básica mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 3% en volumen. Por último, se realizó el blanqueo de la celulosa, que requirió el uso de hipoclorito de sodio y ácido acético, de acuerdo con el proceso detallado en el mismo estudio [35].

9.2.1 Acetilación celulosa

El proceso de acetilación se realizó según lo descrito en la sección metodológica obteniendo la celulosa acetilada observada en la Figura 33a. Por su parte en la Figura 33b se observa la celulosa acetilada después de pasar por un proceso de molienda y tamizado.

Figura 33. Celulosa acetilada a) Al finalizar el proceso de acetilación b) Molida y tamizada



9.2.2 Grado de acetilación (DS)

Al realizar la titulación y utilizar la formula (4) se obtuvo los datos correspondientes al grado de acetilación del acetato de celulosa obtenido, donde se evidencia que el grado de sustitución del acetato de celulosa obtenido es de grado 2, variando entre los valores 2.14 y 2.34 (Tabla 14). Con esto, se evidencia la capacidad del acetato de celulosa con su potencial uso para fabricar biocompuestos, debido a su casi nula solubilidad en agua y composición fibrosa [143].

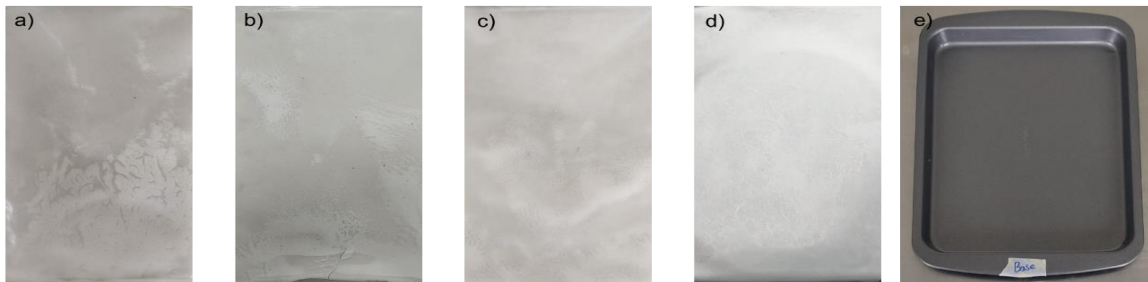
Tabla 14. Grado de acetilación.

Grado de acetilación
2.14
2.34
2.27

9.2.3 Fabricación biocompuestos

Para obtener los biocompuestos, se realizó el procedimiento detallado en la Figura 5. Este procedimiento se realizó sobre moldes de 20 cm x 15 cm para obtener una película de mayor tamaño y con mayor facilidad de uso para los experimentos posteriores (Figura 34e). En la Figura 34 se observan los 4 biocompuestos obtenidos, comenzado de izquierda a derecha con el biocompuesto cargado con menor cantidad de nanopartículas (0%) hasta el que tiene mayor cantidad de nanopartículas (20%)

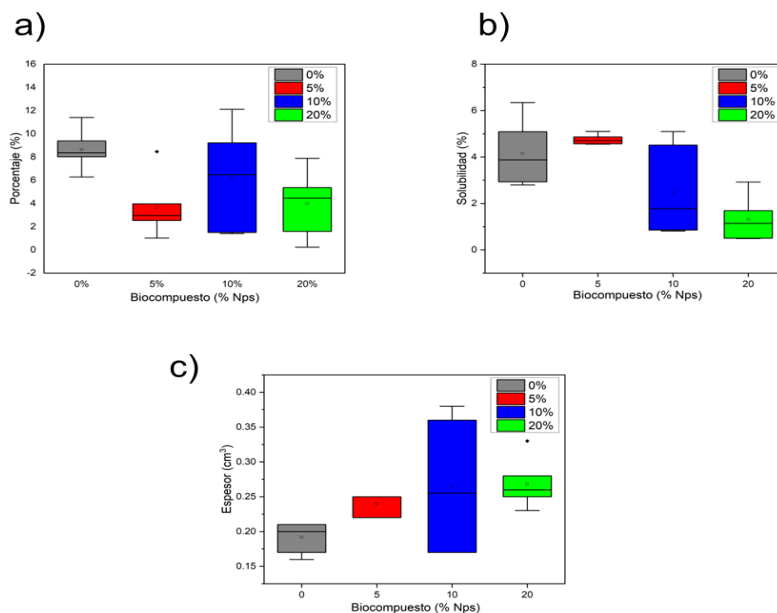
Figura 34. Biocompuestos cargados con a) 0% de NPs b) 5% de NPs c) 10% de NPs d) 20% de NPs e) molde biocompuestos



9.2.4 Espesor

En la Figura 35a, se presenta un gráfico de caja que muestra los espesores de los diversos biocompuestos. Es evidente que a medida que se incrementa la cantidad de nanopartículas en el biocompuesto, el grosor también aumenta. Sin embargo, el biocompuesto cargado con 10 % de nanopartículas muestra un comportamiento ligeramente distinto en comparación con los demás, exhibiendo una variación de grosor notable en toda su superficie, con valores mínimos cercanos a los del biocompuesto sin nanopartículas (0.15 cm^3) y valores máximos superiores a los del biocompuesto cargado con un 20% de nanopartículas, alcanzando un máximo de 0.37 cm^3 .

Figura 35. a) Espesor de los biocompuestos a) Hinchamiento de los biocompuestos c) Solubilidad de los biocompuestos



9.2.5 Hinchamiento (SI)

En la Figura 35b, se presenta un gráfico de cajas que ilustra la capacidad de hinchamiento de los diversos biocompuestos. Es interesante notar que, sin importar la cantidad de nanopartículas presente en los biocompuestos, el porcentaje de hinchamiento no excede el 13 %. Esto sugiere que los biocompuestos tienen una limitada capacidad para absorber agua en su estructura. También, es importante resaltar como el biocompuesto que tuvo un mayor grosor (Biocompuesto con 10 % de nanopartículas), posee también una mayor variación en su hinchamiento.

9.2.6 Solubilidad (WS)

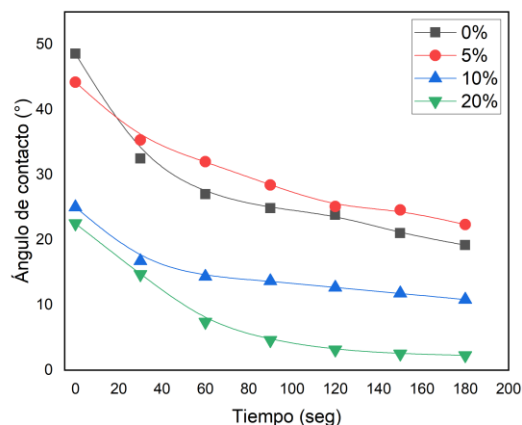
La Figura 35c muestra un gráfico de cajas que representa el porcentaje de solubilidad de los diferentes biocompuestos. Desde esta figura, resulta evidente que ninguno de los biocompuestos supera el 10 % de solubilidad en agua, lo cual es un aspecto fundamental para su aplicación. Esto indica claramente que los biocompuestos son resistentes a la disolución en agua. Además, se aprecia una tendencia donde el porcentaje de solubilidad disminuye a medida que la cantidad de nanopartículas en el biocompuesto aumenta. Además, un aspecto interesante de estas medidas es que el biocompuesto cargado con 5% de nanopartículas se observan las menores variaciones en espesor, hinchamiento y solubilidad, lo cual sugiere que estos biocompuestos son más homogéneos en este porcentaje.

9.2.7 Ángulo de contacto

La Figura 36 brinda una visión de cómo evoluciona el ángulo de contacto en relación con el paso del tiempo para cada uno de los biocompuestos que se han investigado. En todos los casos, se nota un descenso rápido en el ángulo de contacto durante los primeros 60 segundos cuando los biocompuestos entran en contacto con el agua, lo que sugiere que el acetato de celulosa tiene una naturaleza hidrofílica. En la franja de tiempo entre los 60 segundos y los 180 segundos, se observa una disminución del ángulo de contacto que es más gradual, lo que podría indicar que la región de la gota en contacto con el biocompuesto ha alcanzado un nivel máximo de hinchamiento o una especie de punto de saturación [144 - 149]. Un aspecto interesante que se puede destacar es la disminución del ángulo de contacto inicial a medida que aumenta la concentración de nanopartículas, pasando de

48.55° en el biocompuesto sin nanopartículas a 22.5° en el biocompuesto con la mayor cantidad de nanopartículas. Esto sugiere que la inclusión de nanopartículas aumenta la afinidad de los biocompuestos, lo que está respaldado por la referencia a las nanopartículas hidrofílicas [146, 150, 151].

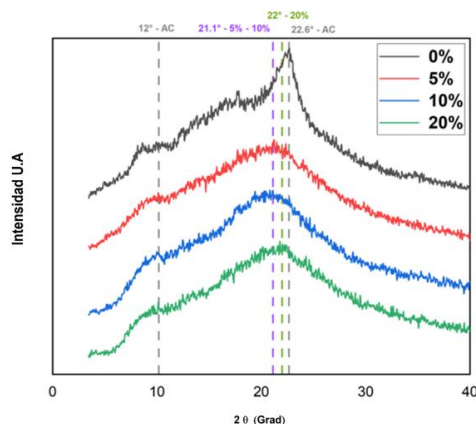
Figura 36. Ángulo de contacto de los biocompuestos



9.2.8 Difracción de rayos X (XRD)

En una etapa inicial, se investigó la literatura para identificar los picos característicos en los patrones de difracción de rayos X (Figura 37). Se descubrió que el acetato de celulosa presenta picos notables en 12° y 22° [149, 152, 153], mientras que las nanopartículas de sílice también exhiben un pico distintivo en 22° [106, 154, 155]. Sin embargo, el pico de las nanopartículas de sílice es más difuso o amorfo en comparación con el del acetato de celulosa. Al analizar los resultados experimentales, se observa que el biocompuesto que no contenía nanopartículas de sílice presentaba el pico característico del acetato de celulosa. Por otro lado, en los biocompuestos con nanopartículas de sílice, se nota que este pico se volvía más ancho y amorfo, desplazándose ligeramente hacia los 20°. Este comportamiento se relacionó con la incorporación de las nanopartículas de sílice en el biocompuesto.

Figura 37. Gráfica de difracción de rayos X de los biocompuestos de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice



9.2.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR)

Luego de completar las pruebas de Difracción de Rayos X (XRD), se pasó a explorar la estructura molecular y los enlaces característicos presentes en los biocompuestos mediante la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Es relevante destacar que se ha realizado el análisis en diversas regiones dentro de los biocompuestos, incluyendo aquellas con una presencia significativa de poros y las que presentan menor porosidad. En la Figura 38, se pueden apreciar los resultados obtenidos mediante las pruebas de microscopía infrarroja por transformada de Fourier utilizando la técnica ATR con Punta de Diamante. Las Figuras 38a y 38b corresponden a los biocompuestos de acetato de celulosa cargados con nanopartículas de sílice, específicamente las áreas menos y más porosas, respectivamente. Al examinar estas gráficas, se puede identificar que los biocompuestos muestran las bandas características del acetato de celulosa. Estas incluyen la región de 3250 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H, la región de 2900 cm^{-1} asociada al enlace C-H, la región de 1734 cm^{-1} relacionada con el enlace C=O, la región de 1540 cm^{-1} vinculada al enlace C-H₂, la región de 1370 cm^{-1} vinculada al enlace C-O y la región de 1024 cm^{-1} relacionada al enlace C-O-C [156 - 159]. Además, se realizó un acercamiento a la zona que abarca desde los 2000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} para destacar el distintivo pico de las nanopartículas de sílice, que se ubica alrededor de los 1071 cm^{-1} [161, 162]. Las Figuras 38C y 38D se enfocan en las áreas menos y más porosas, respectivamente. En estas

imágenes, es evidente que el hombro que se encuentra a la izquierda de la línea punteada es más pronunciado en los biocompuestos de la región menos porosa en comparación con las más porosas. Esto sugiere una mayor concentración de nanopartículas de sílice en estas zonas. Basándose en estos resultados, se ha llevado a cabo un proceso de deconvolución de los picos observados en las Figuras 38C y 38D con el propósito de cuantificar el área bajo la curva y establecer una relación con la cantidad de nanopartículas de sílice presente en una zona específica de cada biocompuesto (Figura 39). Esta metodología ha permitido determinar que las nanopartículas de sílice se distribuyen en mayor proporción en las áreas menos porosas en comparación con las más porosas, y se ha observado un aumento en la cantidad de nanopartículas en las biopelículas de 10 % y 20 % en relación con las de 5 %.

Figura 38. Gráfica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de A) Zona menos porosa B) Zona más porosa, C) Zona menos porosa – Vista Nps D) Zona más porosa – Vista Nps

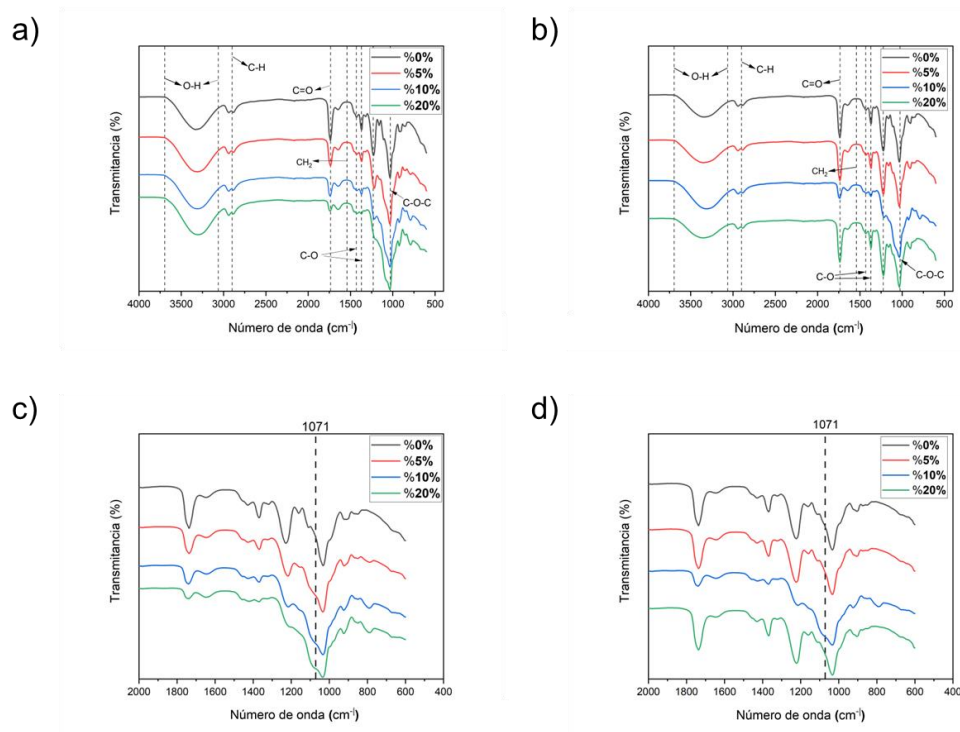
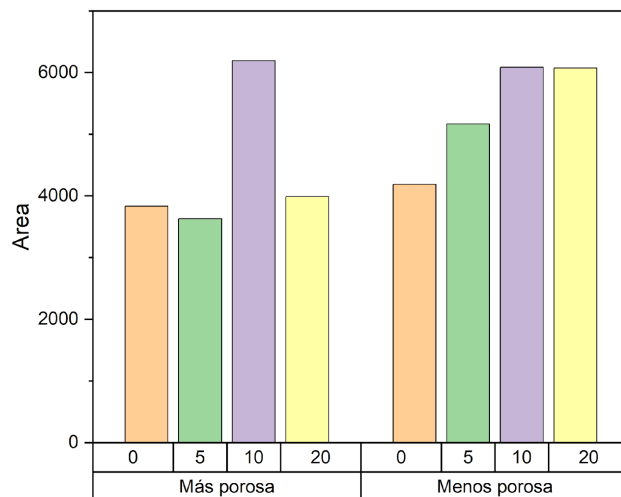


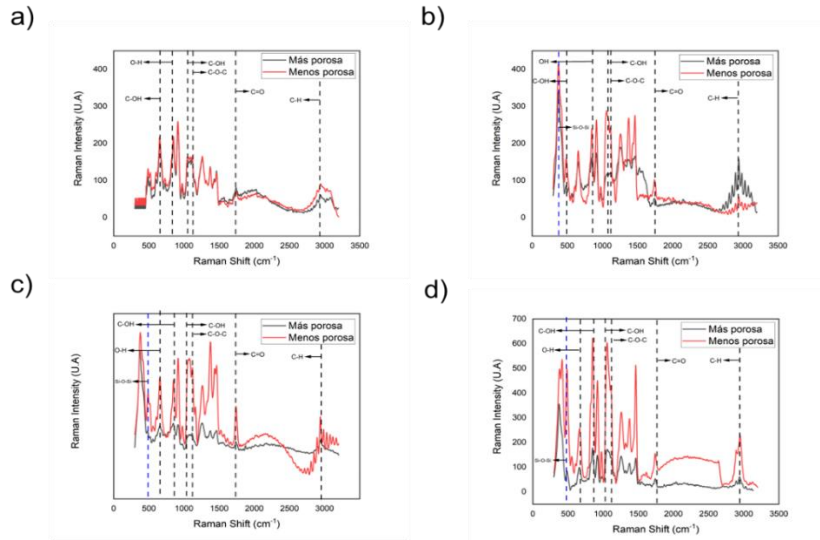
Figura 39. Deconvolución a las gráficas de microscopía infrarroja por transformada de Fourier



9.2.10 Espectroscopía Raman

En la Figura 40 se puede observar las gráficas de los diferentes biocompuestos en las zonas menos y más porosas, donde se pueden observar dos picos característicos relacionados al acetato de celulosa en 2940 cm^{-1} relacionado con el enlace C=O, 1740 cm^{-1} asociado con el enlace C=O, 1121 cm^{-1} asociado con el enlace C-O-C, 1081 cm^{-1} asociado con el enlace C-OH, 834 cm^{-1} asociado con el enlace O-H, 659 cm^{-1} asociado con el enlace C-H [163, 164], además del pico característico de las nanopartículas de sílice en 488 cm^{-1} relacionado con el enlace Si-O-Si [165, 166]. También, con este análisis se puede ver como la intensidad de los diferentes enlaces característicos del acetato de celulosa y de las nanopartículas de sílice en las zonas menos porosas es mayor, asociado con la mayor concentración en esas zonas (corroborando los resultados observados anteriormente).

Figura 40. Gráficas de microscopía de Raman de A) Biocompuesto 0%, B) Biocompuesto 5%, C) Biocompuesto 10%, D) Biocompuesto 20%



9.2.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En una primera instancia, se obtuvo una vista microscópica a una escala de $10\mu\text{m}$ (1500X- Figura 41). En esta observación, se notaron diferencias notables entre los biocompuestos que contenían un 0% y un 5% de nanopartículas de sílice, donde se identificaron áreas porosas. En contraste, en los biocompuestos con un 10% y un 20% de nanopartículas de sílice, la situación fue diferente, ya que predominaban los aglomerados y se encontraban menos porosidades visibles. Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de la distribución de elementos (expresados en porcentaje atómico - Figura 42). Este análisis reveló una tendencia en el aumento del contenido de sílice, en términos de porcentaje en peso, en las nanopartículas de sílice incorporadas en los biocompuestos. Estos hallazgos respaldan lo que se había observado previamente en las imágenes microscópicas.

Figura 41. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 0%, B) Biocompuesto 5%, C) Biocompuesto 10%, D) Biocompuesto 20%

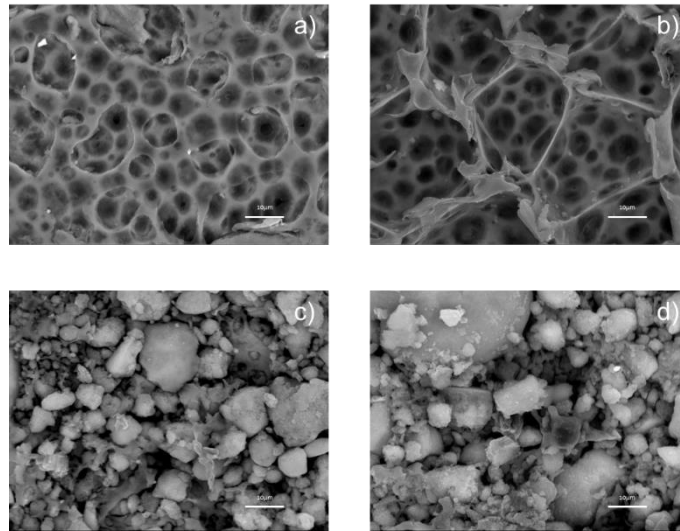
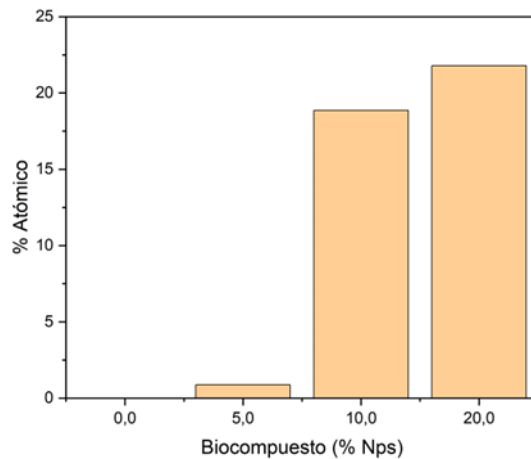


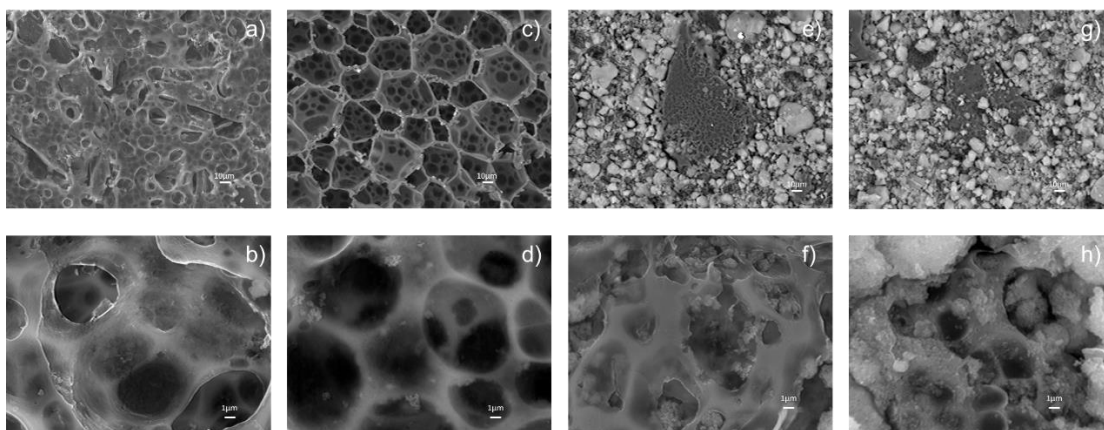
Figura 42. Porcentaje atómico de las nanopartículas de sílice sobre las imágenes SEM con ampliación de X1500 para los biocompuestos



Después del análisis inicial, se procedió a realizar un segundo análisis a diferentes niveles de ampliación (X500 y X5000) para profundizar en el estudio de los biocompuestos (Figura 43). En estas imágenes, se mantuvo la misma tendencia observada anteriormente en las biopelículas que contenían un 0% y un 5% de nanopartículas de sílice, donde se identificaron poros con tamaños que variaban entre 1 y 30µm, con un tamaño promedio de

poro de 5 μm y 7.5 μm , respectivamente. Sin embargo, en el caso de los biocompuestos con un 10% y un 20% de nanopartículas de sílice, se observó un comportamiento diferente en comparación con la observación anterior. Aquí, se notaron áreas con porosidades y áreas donde se presentaban más aglomerados de nanopartículas. Además, cuando se utilizó una magnificación menor, se lograron distinguir con mayor claridad las porosidades y los aglomerados de nanopartículas de sílice dentro de la matriz de los biocompuestos. En este contexto, se llevaron a cabo mediciones de los poros y aglomerados, obteniendo un tamaño promedio de aglomerado de 7.5 μm para ambos biocompuestos, y un tamaño promedio de poro de 2 μm para los biocompuestos con un 10% de nanopartículas y 4 μm para los biocompuestos con un 20% de nanopartículas.

Figura 43. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 0% X500, B) Biocompuesto 0% X5000, C) Biocompuesto 5% X500, D) Biocompuesto 5% X5000, E) Biocompuesto 10% X500, F) Biocompuesto 10% X5000, G) Biocompuesto 20% X500, H) Biocompuesto 20% X5000



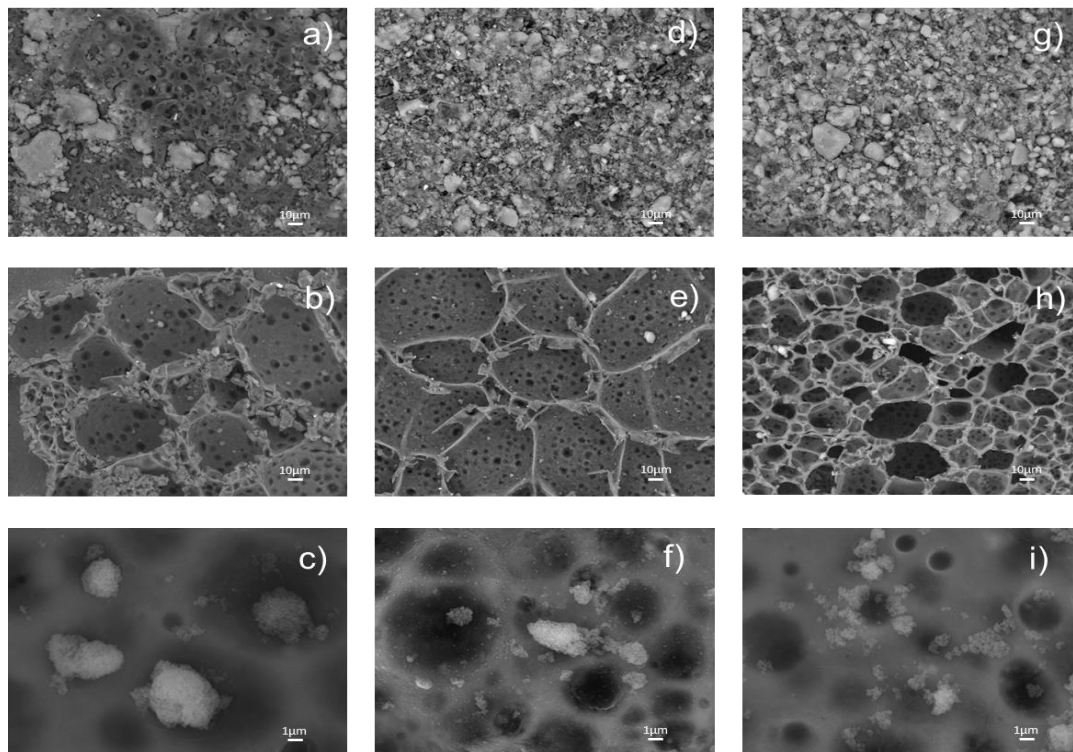
Finalmente, al considerar el comportamiento que se ilustra en la Figura 44 y los hallazgos derivados de los análisis de XRD y FTIR, donde se identificaron áreas con mayor y menor porosidad en los biocompuestos, se propuso tomar imágenes tanto de las caras más porosas como de las menos porosas para examinar el comportamiento de los poros y los aglomerados en estas áreas.

En la Figura 45 se presentan diversas vistas de las caras no porosas, las caras porosas y una ampliación de la cara no porosa para los biocompuestos con contenidos de nanopartículas del 5%, 10% y 20%. Es evidente que, en las caras porosas, los aglomerados de

nanopartículas prácticamente recubren toda la superficie del biocompuesto, indicando que estas nanopartículas se depositan principalmente en esta cara. Además, se observa que a medida que se incrementa el porcentaje de nanopartículas en el biocompuesto, esta cara se vuelve aún más densa en aglomerados.

Por otro lado, la cara porosa presenta un comportamiento completamente distinto. En esta zona, se pueden identificar claramente microporos en la superficie del biocompuesto, con tamaños de poro que varían desde $1\mu\text{m}$ hasta $30\mu\text{m}$. También es notable la estructura estratificada de los biocompuestos, donde la capa superior contiene poros más grandes ($30\mu\text{m}$) y las capas inferiores presentan poros de menor tamaño. Además, el aumento en la concentración de nanopartículas en el biocompuesto parece dar lugar a poros más pequeños en estas zonas porosas.

Figura 44. Imágenes por microscopio electrónico de barrido de A) Biocompuesto 5% X500 cara porosa, B) Biocompuesto 5% X500 cara no porosa, C) Biocompuesto 5% X5000 cara no porosa, D) Biocompuesto 10% X500 cara porosa, E) Biocompuesto 10% X500 cara no porosa, F) Biocompuesto



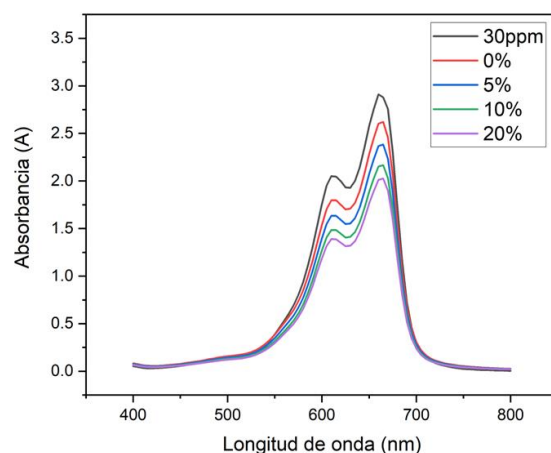
9.3 FASE 3: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO POR PARTE DE LOS BIOCOMPUESTOS

Después de llevar a cabo la caracterización de los biocompuestos, se procedió a realizar experimentos destinados a reducir la contaminación orgánica en muestras de azul de metileno con los biocompuestos obtenidos. Para llevar a cabo estos experimentos, se tomó dos cuadrados de 2 cm x 2 cm cada uno y los cuales fueron sumergidos en un recipiente que contenía 25 ml de solución de azul de metileno a una concentración de 30 ppm durante 60 minutos. Es importante destacar que cada uno de estos experimentos se llevó a cabo en triplicado para cada uno de los biocompuestos que se obtuvieron.

9.3.1 Experimentos de adsorción

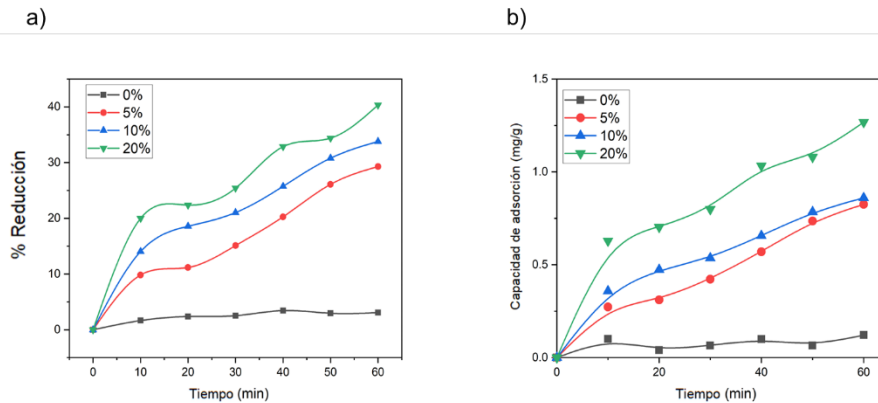
En la Figura 45, se presentan los espectros de absorción óptica obtenidos después de llevar a cabo los experimentos con cada uno de los biocompuestos. Para propósitos de comparación visual, se ha incluido en el gráfico el espectro de una solución de azul de metileno con una concentración de 30 ppm. Al examinar la Figura, se nota que, en todos los casos, los biocompuestos demuestran la capacidad de adsorber el azul de metileno en su superficie. Sin embargo, esta capacidad de adsorción es más efectiva cuando la concentración de nanopartículas en el biocompuesto es mayor.

Figura 45. Gráficas de absorbancia de los experimentos con los biocompuestos para 60 minutos



En otro orden de ideas, la Figura 46a presenta la representación gráfica del porcentaje de reducción de diversos biocompuestos. En esta figura, se destaca una marcada diferencia entre los biocompuestos que contienen nanopartículas y aquellos que no las incorporan. El último (Biocompuesto con 0% de nanopartículas) de ellos logra una reducción máxima cercana al 4%, mientras que los demás biocompuestos superan el 30% de reducción. A pesar de la notable disminución de contaminantes orgánicos en el agua a través de este proceso, es crucial señalar que esta reducción es menor en comparación con los experimentos que utilizan nanopartículas libres en suspensión a una concentración moderada de AM. Esto podría atribuirse a la interacción del contaminante con la superficie de las nanopartículas. Asimismo, es notable cómo los biocompuestos que poseen nanopartículas exhiben una disminución más rápida y sustancial de los contaminantes orgánicos a lo largo de la totalidad del experimento, lo que lleva a la conclusión de que no se pueden identificar diferencias mínimas significativas entre estos biocompuestos. Además del análisis anterior, se realizó una evaluación de la capacidad de adsorción, como se muestra en la Figura 46b, de cada uno de los biocompuestos. Los resultados reflejan un comportamiento similar al observado en el porcentaje de reducción. Se aprecia una clara disparidad en la capacidad de adsorción entre los biocompuestos que incluyen nanopartículas y aquellos que no las incorporan. Sin embargo, estos valores son significativamente inferiores en comparación con los experimentos llevados a cabo exclusivamente con nanopartículas. También, es importante notar que durante los primeros 20 minutos, los biocompuestos con 10 % y 20 % de nanopartículas tienen una mayor capacidad de adsorción en comparación con el biocompuesto que contiene 5 % de nanopartículas. No obstante, al cabo de 60 minutos, los biocompuestos con 5 % y 10 % alcanzan valores similares (0.08 mg/g), a diferencia del biocompuesto con 20 % de nanopartículas, que mantiene una capacidad de adsorción superior (0.4 mg/g).

Figura 46. a) Porcentaje de reducción de contaminación orgánica b) Capacidad de adsorción de cada biocompuesto vs Tiempo (60 minutos)

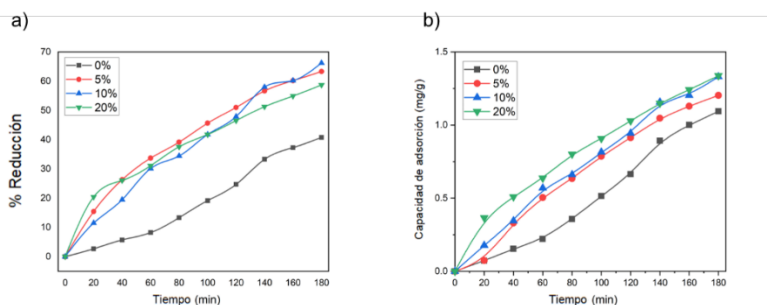


Debido a los bajos niveles de porcentaje de reducción y capacidad de adsorción de los diferentes biocompuestos, se planteó el mismo experimento con un aumento de 120 minutos. Además de esto, una de las razones por las cuales se tomó esta decisión, fue aprovechar las ventajas del biocompuesto, como su baja solubilidad en agua y su facilidad de fabricación. El porcentaje de reducción para este experimento se presenta en la Figura 47a. Es evidente que la reducción aumenta significativamente respecto al experimento inicial. Se destaca que los biocompuestos que presentan mejor desempeño son aquellos que están cargados con un 5 % y un 10 % de nanopartículas, con un rendimiento mayor en el caso del biocompuesto con un 10 %, alcanzando niveles de 66 % de reducción, valores un poco por debajo de respecto a los experimentos con uso de solo nanopartículas.

Por otro lado, en la Figura 47b se representan las capacidades máximas de adsorción para cada uno de los biocompuestos. Se observa que la capacidad máxima de adsorción es de 1.45 mg/g. Esto indica que hay un aumento en la capacidad de adsorción adicional de 1mg/g en la solución en comparación con el experimento de 60 minutos. Sin embargo, después de 140 minutos, la capacidad de adsorción de los biocompuestos con 10 % y 20 % de nanopartículas presenta diferencias mínimas en el valor alcanzado. También, se observa que el biocompuesto con 10 % de nanopartículas muestra un mejor rendimiento en el lapso de 180 minutos en comparación con los 60 minutos, ya que en el primer experimento (60 minutos) este biocompuesto tenía valores cercanos al biocompuesto con 5 % de nanopartículas. Por último, es importante destacar que, aunque estos valores no alcanzan

los obtenidos en los diseños de experimentos con solo nanopartículas de sílice, los biocompuestos tienen la ventaja de ser reutilizables y fáciles de fabricar, además de requerir una menor cantidad de nanopartículas en su composición.

Figura 47. a) Porcentaje de reducción de contaminación orgánica b) Capacidad de adsorción de cada biocompuesto vs Tiempo (180 minutos)



Por finalizar el análisis de adsorción por los biocompuestos, realizó una comparación de este estudio con distintas investigaciones recopiladas en la literatura (Tabla 15). Se encontraron informes interesantes acerca de diversos compuestos biológicos basados en recursos naturales y otros tratados químicamente. En lo que concierne al porcentaje de reducción, este trabajo se sitúa en un rango similar, observando valores de reducción del 40 % después de 5 horas de experimentación [164], junto con otros que alcanzaron un 97.8 % en 3 horas [168]. Además, algunos de los estudios previos aplicaron tiempos de experimentación más extensos (24 horas), lo que podría influir en un porcentaje de mayor reducción [78, 168, 169, 170].

Es importante destacar que este estudio se caracteriza por el uso de la menor cantidad de adsorbente para llevar a cabo el proceso, lo que demuestra una destacada capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos presentes en el agua mediante los biocompuestos desarrollados. Asimismo, se llevó a cabo un análisis de la capacidad de adsorción en comparación con los estudios anteriores, revelando que la mayoría de ellos exhiben un mejor rendimiento en este aspecto, lo cual puede relacionarse con la superficie y composición de los distintos biocompuestos. No obstante, es relevante destacar que, a pesar de tener valores inferiores de capacidad de adsorción, este estudio utiliza la menor cantidad de adsorbente en los experimentos. Además, debido a la fabricación de los compuestos

biológicos a partir de residuos agroindustriales como la cascarilla de arroz y el pergamino de café, existe la posibilidad de aumentar la producción y la cantidad de adsorbente, lo que podría mejorar las métricas en cuanto a la capacidad de adsorción se refiere.

Tabla 15. Comparación porcentaje de reducción y capacidad de adsorción en biocompuestos reportados en la literatura

Título	Año	Adsorbente (mg)	Solución (ml)	AM (ppm)	%R	Qe (mg/g)	Tiempo (h)	Ref
Magnetic nanocomposites prepared from red mud and durian husk as an effective bio-adsorbent for methylene blue adsorption	2023	1000	20	50	80	3	3	77
Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption	2017	2000	200	25	96	12	24	78
Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H3PO4-modified corn stalks	2019	300	500	30	40	n/a	5	166
Enhanced sunlight photocatalytic degradation of methylene blue by rod-like ZnO-SiO2 nanocomposite	2018	10	100	9	97.8	n/a	3	167
Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies	2020	100	50	30	n/a	33	24	168
Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite	2020	400	50	25	n/a	60	8	169
Biocomposite hydrogel beads from glutaraldehyde-crosslinked phytochemicals in alginate for effective removal of methylene blue	2021	300	100	100	80	1000	8	170
Adsorption of Methylene Blue (MB) Dye Using NiO-SiO2NPs Synthesized from Aqueous Solutions: Optimization, Kinetic and Equilibrium Studies	2022	200	50	30	70	0.5	0.25	171
Actual trabajo		150	25	30	66	1.3	3	

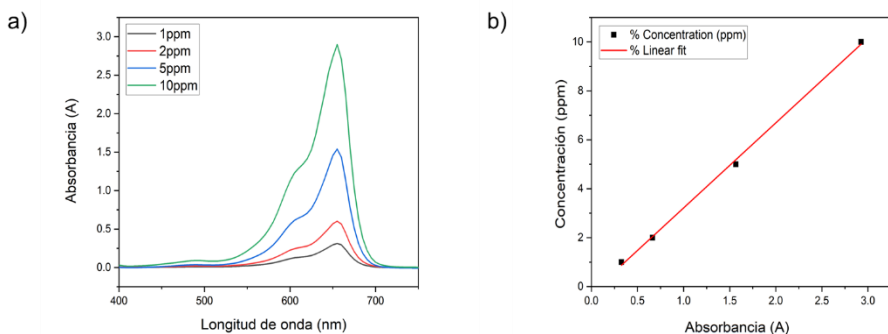
9.3.2 Experimentos de desorción

En la Figura 48a se presenta el espectro de absorción óptica de las muestras realizadas de azul de metileno en alcohol. De forma clara, se evidencia que el perfil del espectro de absorción guarda una relación proporcional con la concentración del azul de metileno. Por otro lado, en la Figura 48b se exhibe la relación entre la concentración de la solución de azul de metileno y el valor de absorbancia a 664 nm. A partir de este análisis y mediante la implementación de una regresión lineal, se derivó la ecuación (11):

$$C = 3.4752 A - 0,2611 \quad (11)$$

Aquí, C refiere al valor de concentración de la muestra y A denota la absorbancia máxima presente en el espectro. Mediante esta ecuación, es posible predecir con un grado de precisión del 99 % la concentración de una muestra analizada a partir de su máxima absorbancia, válido para el rango de concentraciones planteados.

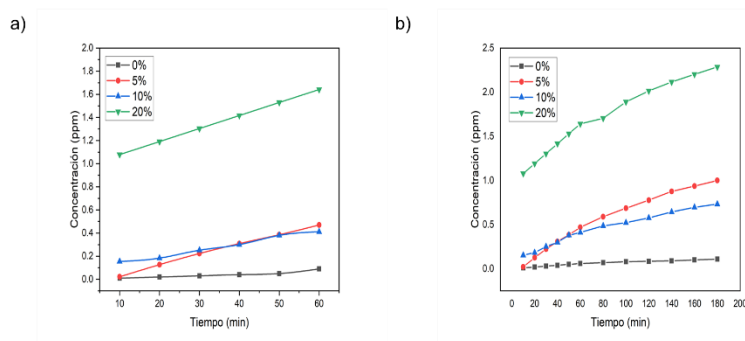
Figura 48. Calibración AM en alcohol a) Graficas UV-VIS b) Ajuste lineal



En la Figura 49a se observa la gráfica de desorción para el experimento de 60 minutos. Allí, se puede observar la clara diferencia entre el biocompuesto con 20 % de nanopartículas respecto a los demás biocompuestos. Encontrando que este biocompuesto pasado los 60 minutos a desorbido el 41% del contaminante orgánico adsorbido (1.64 ppm). Otro punto a resaltar, es como los biocompuestos cargados con 5 % y 10 % de nanopartículas presentan un comportamiento similar, desorbiendo alrededor del 15 % del contaminante orgánico adsorbido (0.4 ppm). También, se observa como el biocompuesto que no posee

nanopartículas, pasado el tiempo del experimento a desorbido un valor casi nulo. Por otra parte, en la Figura 49b se observa la gráfica de desorción para el experimento de 180 minutos. En este experimento se observa un comportamiento similar al expuesto anteriormente, donde el biocompuesto que tiene mayor porcentaje de nanopartículas presenta un mejor rendimiento, en cuanto a desorción se refiere, respecto a los demás biocompuestos, alcanzo un 57 % de desorción del colorante adsorbido (2.28 ppm). También, es importante anotar que, para este tiempo específico, el biocompuesto con 5 % de nanopartículas presenta una mejor desorción que el biocompuesto de 10 %, teniendo una desorción de 33 % (1 ppm) y 20 % (0.74 ppm), respectivamente. También, para este punto, el biocompuesto que no posee nanopartículas ha empezado a desorber el colorante orgánico adsorbido, llegando a valores de 10 % de desorción (0.1 ppm)

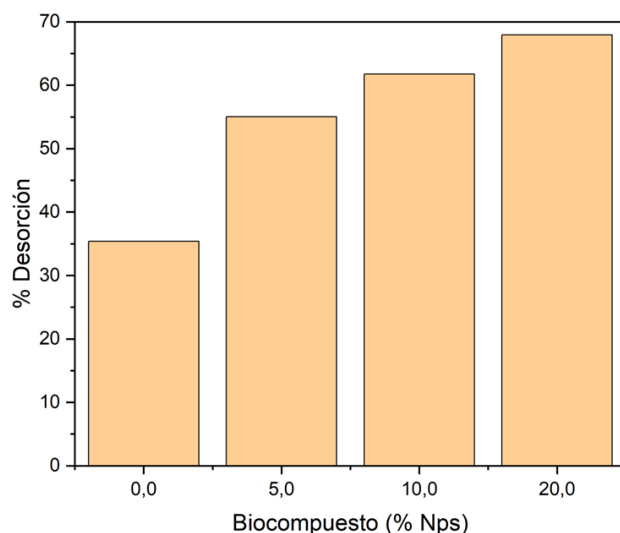
Figura 49. Concentración de desorción de cada biocompuesto a) Tiempo 60 minutos b) Tiempo 180 minutos



Finalmente, en la Figura 41, se observa la gráfica de barras con el valor de desorción para cada uno de los biocompuestos pasado las 24 horas. Allí, se observa cómo se mantiene la tendencia del biocompuesto de 20 % a desorber más que lo demás biocompuestos; sin embargo, la diferencia entre este biocompuesto y el de 10 % es menor respecto a los dos tiempos evaluados anteriormente. Encontrando que el biocompuesto con 20 % de nanopartículas pudo desorber el 68 % (2.71 ppm) del colorante que había adsorbido y el biocompuesto con 10 % de nanopartículas pudo desorber el 62 % (2.22 ppm). También, es importante notar que pasada las 24 horas el biocompuesto de 10 % de nanopartículas

superó la capacidad de desorción al biocompuesto de 5 % de nanopartículas. Ya que este último pudo desorber el 55 % (1.65 ppm) del contaminante orgánico adsorbido. Lo cual demuestra como el biocompuesto cargado con 5 % de nanopartículas tiene un mejor rendimiento en un lapso de 180 minutos, pero menor al de 24 horas. Este comportamiento se puede asociar a la menor capacidad de adsorber contaminantes orgánicos por parte del biocompuesto cargado con 5 % de nanopartículas, respecto al cargado con 10 % de nanopartículas (Figura 50). Además de esto, el biocompuesto que no posee nanopartículas también aumentó su capacidad de desorción, llegando a valores de 35 % (0.35 ppm) de desorción del contaminante orgánico adsorbido, sin embargo, es el que peor comportamiento presenta.

Figura 50. Porcentaje de desorción de cada biocompuesto pasado 24 horas

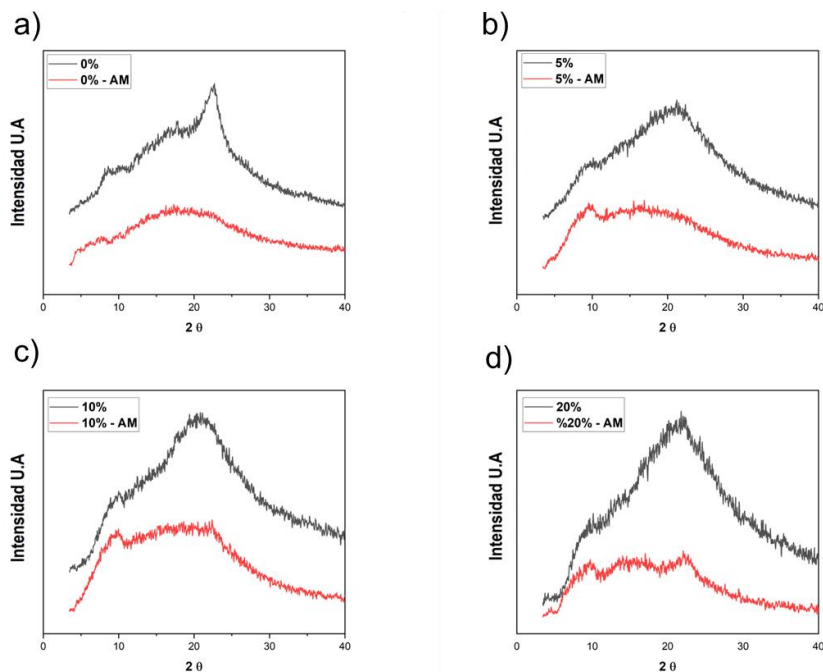


9.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Una vez realizado los experimentos de adsorción de azul de metileno, se realizó el análisis de los biocompuestos que han adsorbido azul de metileno. En la figura 51 se observa la gráfica obtenida donde se puede observar cómo el pico característico del acetato de celulosa observado anteriormente (Figura 42) y el patrón original no es tan definido.

Principalmente lo que se observa es que disminuye la intensidad del pico de 22° , sin embargo, en la película de 20 % es donde es más predominante. Por otro lado, el pico de 12° se mantiene, el cual está relacionado con el acetato de celulosa [172 - 174].

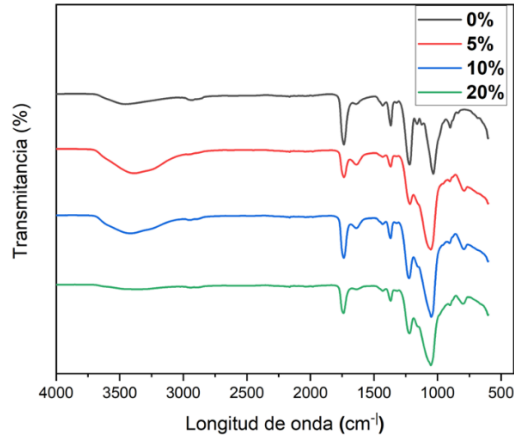
Figura 51. Gráfica de difracción de rayos X de las biopelículas de acetato de celulosa reforzadas con nanopartículas de sílice más azul de metileno



9.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Posteriormente al análisis de los biocompuestos por XRD, se realizó el análisis por FTIR para las muestras que han absorbido azul de metileno (Figura 52), donde se puede observar cómo disminuye la intensidad de todas las bandas y enlaces encontrados respecto a las bandas y enlaces del biocompuesto antes del experimento. Principalmente la banda de los O-H (3250 cm^{-1}), el enlace C-H (2900 cm^{-1}), C=O (1734 cm^{-1}), CH₂ (1540 cm^{-1}), C-O (1370 cm^{-1}), lo cual está relacionado con la adsorción del azul de metileno, ya que la presencia de este contaminante orgánico modelo hace que disminuya la cantidad de enlaces característicos del acetato de celulosa (comportamiento similar al observado en XRD) [173, 175, 176].

Figura 52. Gráfica de microscopía infrarroja por transformada de Fourier de los biocompuestos más azul de metileno



En conjunto, los resultados presentados en estas fases indican que la estrategia de utilizar biocompuestos de acetato de celulosa reforzados con nanopartículas de sílice derivadas de la cascarilla de arroz podría ser efectiva para abordar la contaminación de tintes orgánicos en soluciones acuosas, al tiempo que ofrece una alternativa valiosa para el aprovechamiento de desechos agroindustriales. Estos hallazgos tienen implicaciones significativas para la gestión ambiental y el desarrollo de materiales sostenibles en la lucha contra la contaminación del agua.

9 CONCLUSIONES

La solución propuesta implicó el uso de nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz para combatir la contaminación orgánica en el agua. Se utilizó Diseño Experimentales y Modelos Lineales Generalizados (GLM) para entender mejor los factores que influyen en la adsorción de contaminantes orgánicos. Se descubrió que la agitación es crucial para aumentar la eliminación de contaminantes orgánicos y que la relación entre la eliminación y la cantidad de nanopartículas es aproximadamente lineal. Sin embargo, se encontró que la iluminación artificial (luz blanca) no tiene mejoras significativas en la reducción de contaminantes, por lo que no se recomienda continuar con este proceso en las mismas condiciones planteadas en el presente trabajo. Además, se observó que el aumento de la temperatura tiene un efecto significativo en la capacidad de adsorción de los contaminantes orgánicos en el agua solamente cuando la temperatura se eleva a 70°C. Específicamente para el diseño de experimento de concentración baja (2 ppm) y de concentración moderada, se encontró que independientemente del nivel que tomen los factores planteados en el diseño de experimentos, se reducirá en un 85% la contaminación orgánica presente en la muestra. A su vez, se tendrá un valor máximo de capacidad de adsorción de 28.5mg/g y para este caso específico el aumento de la masa de nanopartículas reduce la capacidad de adsorción del experimento. Para concentraciones altas de azul de metileno (50ppm), las nanopartículas reducen su capacidad para remover colorantes orgánicos presentes en el agua y su capacidad de adsorción, sin embargo, específicamente para la capacidad de adsorción se encontró que la presencia de luz blanca en conjunto con el peróxido de hidrogeno aumentan la eficiencia de este proceso.

Una vez se confirmó la capacidad de las nanopartículas de sílice para eliminar los contaminantes orgánicos, estas se incorporaron en biocompuestos conformados de celulosa derivada del pergamino de café, que fue sometida a un proceso de acetilación. Esta inmovilización de las nanopartículas sobre los biocompuestos, en contraste con mantenerlas en suspensión, ofrece una serie de ventajas notables. Entre las principales, se encuentra la recuperación y el reciclaje de las nanopartículas, reduciendo pérdidas y minimizando el riesgo de liberación no controlada. Entiendo este punto, posteriormente se caracterizó estos biocompuestos utilizando diferentes técnicas y se confirmó su composición identificando

los picos y enlaces característicos del acetato de celulosa y las nanopartículas de sílice. También se observó que los biocompuestos tienen áreas con mayor porosidad que otras, y que las nanopartículas de sílice se ubican principalmente en una de las caras de los biocompuestos. Estos biocompuestos demostraron una capacidad razonable para eliminar contaminantes orgánicos en concentraciones moderadas. En los experimentos de 60 minutos, el biocompuesto sin carga de nanopartículas removió un 8% de contaminantes orgánicos, mientras que los otros biocompuestos removieron aproximadamente el 32% de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. En términos de capacidad de adsorción, esta tendencia se mantuvo, y los biocompuestos con nanopartículas alcanzaron valores de 0.63 mg/g, mientras que el biocompuesto sin nanopartículas alcanzó un valor de 0.221 mg/g. Finalmente, al extender el tiempo del experimento a 3 horas, los biocompuestos aumentaron su porcentaje de reducción de contaminación orgánica al 64%, con una capacidad máxima de adsorción de 1.4 mg/g. Es relevante destacar que el biocompuesto que mostró el mejor rendimiento en los experimentos de 60 minutos fue el que contenía un 20% de nanopartículas, mientras que el biocompuesto con un 10% de nanopartículas tuvo el mejor desempeño en los experimentos de 3 horas.

También, se realizaron experimentos de desorción para los biocompuestos que adsorbieron colorantes orgánicos durante 60 minutos, observando que el biocompuesto cargado con 20 % de nanopartículas presenta un mejor comportamiento llegando a desorber 40 %, 57 % y 67 % al pasar 60 minutos, 180 minutos y 24 horas, respectivamente. Además de esto, el biocompuesto cargado con 10 % de nanopartículas presentó una capacidad menor para desorber contaminantes orgánicos durante los primeros 180 minutos, pero aumentó su capacidad notablemente una vez pasado las 24 horas. Finalmente, se caracterizó los biocompuestos después de los experimentos de reducción de contaminación orgánica, pero no se logró confirmar la presencia de azul de metileno en la estructura y superficie de los diferentes biocompuestos usando técnicas como XRD o FTIR.

Es importante aclarar que, las nanopartículas por si solas presentaron un mejor rendimiento para reducir la contaminación orgánica en agua y una mejor capacidad de adsorción que puede estar asociado a su mayor área superficial.

Finalmente, es fundamental destacar la relevancia de este trabajo, que contribuye significativamente al campo de la biotecnología. El proyecto contempló el aprovechamiento de residuos agroindustriales en los procesos industriales del arroz y del café, con el propósito de reducir de la contaminación orgánica en el agua por medio de un biocompuesto, que está basado en acetato de celulosa y nanopartículas de sílice, con el enfoque específico de mejorar la calidad del agua.

10 RECOMENDACIONES

Basados en los hallazgos y conclusiones de este estudio que resaltaron la seriedad de la contaminación del agua, con un enfoque específico en los contaminantes orgánicos, como los tintes, y la utilización de subproductos agroindustriales como la cascarilla de arroz y el pergamino de café, se proponen algunas recomendaciones para investigaciones futuras en este ámbito:

En primer lugar, se recomienda enfocarse en la implementación de la agitación y el control de la temperatura en los procesos de adsorción. Comprender el impacto de la agitación y la temperatura en la capacidad de eliminación de contaminantes es crucial para maximizar la eficiencia de los adsorbentes. Además, es esencial que los estudios posteriores amplíen el período de experimentación, considerando intervalos temporales más extensos que las 3 horas utilizadas en este estudio. Esto permitirá una evaluación más completa de los procesos de adsorción y desorción de contaminantes orgánicos.

Otra recomendación fundamental es incrementar la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos. La relación entre la cantidad de adsorbente y la eficacia de eliminación debe ser analizada en profundidad para determinar la cantidad óptima a utilizar. Además, se sugiere investigar la reutilización de los biocompuestos en las mismas condiciones de los experimentos para evaluar su repetibilidad, tanto en experimentos de adsorción como en desorción.

Por otra parte, es importante destacar el pensar en un nuevo protocolo para la incorporación de las nanopartículas sobre el biocompuesto, con el objetivo de mitigar la tendencia a la aglomeración y lograr una distribución uniforme a lo largo de toda la matriz biocompuesta. Este enfoque se postula como crucial para optimizar el rendimiento en el proceso de adsorción de contaminantes orgánicos presentes en el agua, derivado de la estructura conformada por poros de acetato de celulosa con adiciones de nanopartículas de sílice sobre toda la estructura del biocompuesto.

Estas directrices ofrecen una valiosa orientación para futuras investigaciones destinadas a encontrar soluciones más efectivas para abordar el problema global de la contaminación del agua, con un enfoque específico en la eliminación de contaminantes orgánicos.

11 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pérez, L., & Vargas, Y. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(1), 59–72. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.xxxx>
- [2] Oliviera, G., Passos, C. P., Ferreira, P., Coimbra, M. A., & Gonçalves, I. (2021). Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials. *Foods*, 10, 683. <https://doi.org/10.4324/9781315374390>
- [3] Rodríguez Valencia, N., & Zambrano Franco, D. (2010). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. *Avances Técnicos Cenicafe*, 3, 8. <http://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/351/1/avt0393.pdf>
- [4] Gardner, D., Oporto, G., Mills, et al., “Adhesion and surface issued in cellulose and nanocellulose”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol 22, no. 5-6, pp 49-60, 2008
- [5] Gañán, P., Zuluaga, R., Castro, C., Restrepo-Osorio, A., Velásquez Cock, J., Osorio, M., Montoya, Úrsula, Vélez, L., Álvarez, C., Correa, C., & Molina, C. (2017). Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro. *Revista Colombiana De Materiales*, (11), 1–4. <https://doi.org/10.17533/udea.rcm.328779>
- [6] Mohanraj, V. J., & Chen, Y. J. T. J. O. P. R. (2006). Nanoparticles-a review. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 5(1), 561-573.
- [7] Zugenmaier, P. (2004). Characteristics of Cellulose Acetates. *Macromol. Symp.* 208, 81-166. 2.
- [8] Frigman, O.A. & Kostenko, T.I. (1987). Obtención de masas plásticas de Acetato de celulosa. Patente 979405. p. 1-5.
- [9] Glasser, W.G. (2004). Prospects for Future Applications of Cellulose Acetate. *Macromol. Symp.* 208, 371-394.
- [10] Bechard, S.R., Levy, L., & Clas, S. (1995). Thermal, mechanical and functional properties of cellulose acetate phthalate (CAP) coatings obtained from neutralized aqueous solutions. *International Journal of Pharmaceutics*. 205-213.

- [11] Mohanty, A. K., Misra, M. & Hinrichsen, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials Engineering*, 276(277), 1-24. (2000).
- [12] El derecho humano al agua y al saneamiento. Available at: https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/pdf/human_right_to_water_and_sanitation_milestones_spa.pdf
- [13] Area, María C., et al. "Tratamientos aplicables para la reducción de la DQO recalcitrante de efluentes de pulpas químico-mecánicas y semiquímicas (revisión)." *Revista de Ciencia y Tecnología* 13 (2010): 0-0.
- [14] Guzmán Gamboa, Nicolás. Revisión del estado de avance de las aplicaciones de la nanotecnología para la reducción de contaminantes presentes en los vertimientos de la industria textil. BS thesis. Fundación Universidad de América, 2022.
- [15] Novedoso método identifica el tipo de colorantes que contaminan los ríos. *Periódico Unal*. Available at: <https://periodico.unal.edu.co/articulos/novedoso-metodo-identifica-el-tipo-de-colorantes-que-contaminan-los-rios/#:~:text=Uno%20de%20los%20efectos%20de,y%20mutantes%20en%20los%20organismos.>
- [16] INFORME DE GESTIÓN 2022 DE LA ADMINISTRACIÓN Y DE LA JUNTA DIRECTIVA DE LA CENTRAL HIDROELÉCTRICA DE CALDAS S.A. E.S.P. BENEFICIO E INTERÉS COLECTIVO (CHEC S.A E.S.P BIC) A LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS (no date)
https://www.chec.com.co/Portals/9/Documentos/Transparencia/Planeacion%20presupuesto%20e%20informes/Informes%20de%20sostenibilidad%20y%20rendici%C3%B3n%20de%20cuentas/Informes%20de%20rendici%C3%B3n%20de%20cuentas/20230322_Informe_de_Gesti%C3%B3n_CHEC_2022_Accionistas.pdf. Available at:
https://www.chec.com.co/Portals/9/Documentos/Transparencia/Planeacion%20presupuesto%20e%20informes/Informes%20de%20sostenibilidad%20y%20rendici%C3%B3n%20de%20cuentas/Informes%20de%20rendici%C3%B3n%20de%20cuentas/20230322_Informe_de_Gesti%C3%B3n_CHEC_2022_Accionistas.pdf.

- [17] Zaruma, P., Proal, J., Hernández, I. C., & Salas, H. I. (2018). Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, (19), 38-47.
- [18] Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment international*, 40, 212-229.
- [19] Getoff, N. (1996). Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art. *Radiation Physics and Chemistry*, 47(4), 581-593.
- [20] González, A. R. (2013). Degradación de contaminantes orgánicos en aguas mediante fotocatalisis con materiales basados en TiO₂ (Doctoral dissertation, Universidad Rey Juan Carlos).
- [21] Barcelona, U.A. de (no date) Nanopartículas de Sílice Funcionalizadas Como adsorbentes para la Eliminación de contaminantes, UABDivulga Barcelona Investigación e Innovación. Available at: <https://www.uab.cat/web/detalle-noticia/nanoparticulas-de-silice-funcionalizadas-como-adsorbentes-para-la-eliminacion-de-contaminantes-1345680342040.html?noticiaid=1345854338891#:~:text=La%20adsorci%C3%B3n%20se%20considera%20una,%2C%20es%20decir%2C%20el%20adsorbente.> (Accessed: 18 August 2023).
- [22] D. Hincapie, S. Rojas Hernández, F. Castaño González, K. Parra Castaño and L. Giraldo Torres, "Obtención, funcionalización y aplicaciones biomédicas de las Nanopartículas de Sílice Mesoporosa: una revisión", *DYNA*, vol. 87, no. 215, pp. 239-253, 2020. Available: 10.15446/dyna.v87n215.88586
- [23] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental 6ta Edición*. 2008.
- [24] Carbone, Marilena, et al. "Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging." *Journal of King Saud University-Science* 28.4 (2016): 273-279.
- [25] Oberdisse, Julian. "Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices." *Soft matter* 2.1 (2006): 29-36.

- [26] Kydraliev, K. A., et al. "Nanoparticles of magnetite in polymer matrices: synthesis and properties." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 26 (2016): 1212-1230.
- [27] NANOCIENCIAS, N. Y., & GENER, C. (2009). *La nanotecnología*. Mexico: Fondo de Cultura Economica.
- [28] B. W. Jo, C. H. Kim, and J. H. Lim, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles," *ACI Mater. J.*, vol. 104, no. 4, pp. 404–407, 2007.
- [29] Aquino Granados, P. A. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial.
- [30] Navarro-Tovar, G., Manuel, V., Pruneda, M., del Carmen, M., & Castillo, G. ¿ Qué hacen los nanomateriales en los recubrimientos, pinturas y tintas?.
- [31] Castañeda-Pérez, L., Defilippi-Shinzato, T., Alfaro-Bardales, M., Flores, G. S., Intti, D. R., Ramos, L. F., ... & Pineda-Heresi, S. (2022). Desarrollo de una pintura acuosa microbicida para evitar las infecciones via superficies de contacto. *Biotempo*, 19(1), 29-36.
- [32] Hurtado, R. B., Cortez-Valadez, M., & Flores-Acosta, M. (2022). Aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas en la medicina e industria. *EPISTEMUS*, 16(33).
- [33] Espejel Ayala, F., Reyes Vidal, Y., & Solís López, M. (2021). El potencial de las nanopartículas de Ag y Cu para la fabricación de recubrimientos fotocatalíticos para mitigar la propagación de la COVID-19. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(27).
- [34] Osorio, A. R. B., & Carvajal, E. L. (2021). Analizando distintos tipos de mascarillas usadas en la protección contra el virus Sars-Cov-2: una perspectiva ambiental y biotecnológica. *RD-ICUAP*, 7(21), 17-32.
- [35] Henao Rodríguez, Juan Esteban. "Desarrollo de un biopolímero celulósico a partir de pergamino de café reforzado con nanopartículas de sílice y sus potenciales aplicaciones." (2022).

- [36] Castillo, Eduin Iván González. Desarrollo, morfología y propiedades de nuevos materiales poliméricos termoestable-termoplástico semicristalino y sus compuestos con nanotubos de carbono. Diss. Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP), 2017.
- [37] Hernández, Lidi Astrid Yáñez. "Obtención de Compósitos de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Soportadas en Materiales Fibrosos Poliméricos Mediante la Técnica de Hilado por Centrifugación y su Aplicación en Remediación de Agua." (2020).
- [38] Rodríguez Méndez, Álvaro Gaspar. "Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO_2 dopadas con plata para desinfección de aguas residuales." (2016).
- [39] Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D. (2020). Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials chemistry and physics*, 240, 122221.
- [40] Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, 154, 104-113.
- [41] Erfani, M., & Javanbakht, V. (2018). Methylene Blue removal from aqueous solution by a biocomposite synthesized from sodium alginate and wastes of oil extraction from almond peanut. *International journal of biological macromolecules*, 114, 244-255.
- [42] FAO Cereal Supply and Demand Brief & World Food Situation & Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available at: <https://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en/> (Accessed: 19 August 2023).
- [43] Producción de Café de Colombia Cierra 2021 en 12,6 millones de sacos (2022) Federación Nacional de Cafeteros. Available at: <https://federaciondefcafeteros.org/wp/listado-noticias/produccion-de-cafe-de-colombia-cierra-2021-en-126-millones-de-sacos/#:~:text=En%20diciembre%2C%20la%20producci%C3%B3n%20alcanz%C3%B3, millones%20del%20mismo%20periodo%20anterior>
- [44] Samboni Ruiz, Natalia Eugenia, Yesid Carvajal Escobar, and Juan Carlos Escobar. "Revisión de parámetros fisicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua." *Ingeniería e investigación* 27.3 (2007): 172-181.

- [45] Arias, Johana Andrea Velásquez. "Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. Análisis de la fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación." *Revista de investigación Agraria y Ambiental* 8.1 (2017): 151-167.
- [46] Triana, L. E., ESDAP ESAP, and PECPY ADMINISTRATIVAS. "Estudio de antecedentes sobre la contaminación hídrica en Colombia." *Estudios de antecedentes sobre la contaminación hídrica en Colombia* (2007).
- [47] Gómez-Duarte, Oscar G. "Contaminación del agua en países de bajos y medianos recursos, un problema de salud pública." *Revista de la Facultad de Medicina* 66.1 (2018): 7-8.
- [48] Loaiza, L.M.A. (2018) Mapa: Estos son los 10 ríos más contaminados de Colombia, *El Tiempo*. Available at: <https://www.eltiempo.com/colombia/otras-ciudades/mapa-los-rios-mas-contaminados-en-el-pais-209310>
- [49] Contaminantes a granel en la Quebrada Manizales. Available at: <https://archivo.lapatria.com/en-domingo/contaminantes-granel-en-la-quebrada-manizales-45318>
- [50] Fernández, R. (2016). *Sedimentación/Aguas*. Escuela de Organización industrial.
- [51] K. Ganesan, K. Rajagopal, and K. Thangavel, "Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 1675–1683, 2008.
- [52] Arias, Johana Andrea Velásquez. "Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. Análisis de la fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación." *Revista de investigación Agraria y Ambiental* 8.1 (2017): 151-167.
- [53] Triana, L. E., ESDAP ESAP, and PECPY ADMINISTRATIVAS. "Estudio de antecedentes sobre la contaminación hídrica en Colombia." *Estudios de antecedentes sobre la contaminación hídrica en Colombia* (2007).
- [54] G. M. K. Tolba et al., "Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 134–145, 2015.

- [55] D. Singh, R. Kumar, A. Kumar, K. N. Rai, M. S. Programme, and M. Engineering, "Synthesis and characterization of rice husk silica , silica-carbon composite and H₃PO₄ activated silica," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 203–212, 2008.
- [56] M. Salavati-Niasari, J. Javidi, and M. Dadkhah, "Ball milling synthesis of silica nanoparticle from rice husk ash for drug delivery application.," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 16, no. 6, pp. 458–62, 2013.
- [57] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 1–2, pp. 39–47, 2009.
- [58] M. Noushad, I. A. Rahman, N. Sheeraz, C. Zulki, A. Husein, and D. Mohamad, "Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 4163–4171, 2014.
- [59] V. P. Della, I. Kühn, and D. Hotza, "Rice husk ash as an alternate source for active silica production," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 818–821, 2002.
- [60] Fiorati, Andrea, et al. "Silver nanoparticles for water pollution monitoring and treatments: ecosafety challenge and cellulose-based hybrids solution." *Polymers* 12.8 (2020): 1635.
- [61] Siva, S., S. Sudharsan, and R. Sayee Kannan. "Selective Co (ii) removal from aqueous media by immobilizing silver nanoparticles within a polymer-matrix through a formaldehyde cross linking agent." *RSC Advances* 5.30 (2015): 23340-23349.
- [62] Nicosia, Angelo, et al. "TiO₂-based nanocomposites thin film having boosted photocatalytic activity for xenobiotics water pollution remediation." *Nanomaterials* 11.2 (2021): 400.
- [63] Kefeni, Kebede Keterew, and Bhekie B. Mamba. "Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment." *Sustainable materials and technologies* 23 (2020): e00140.
- [64] Jadhav, Sushilkumar A., et al. "Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water." *Colloid and Interface Science Communications* 30 (2019): 100181.

- [65] H. Zhang et al., “A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk,” *Bioresour. Technol.*, 2010.
- [66] Cano Sanz et al., “El mercado mundial del café y su impacto en Colombia”. 2012
- [67] Universidad de Antioquia. (2014). Dirección de regionalización seccional UDEA Suroeste especialización en café. Recuperado el 26 de 05 de 2020, de <http://www.udea.edu.co/wps/wcm/connect/udea/4bbd69f5-9d61-4fa6-8e78-86c93555da56/C%C3%A1tedra+Caf%C3%A9.pdf?MOD=AJPERES&CVID=laItI3>
- [68] Suarez Agudelo, J. M. (2012). Aprovechamiento de los residuos sólidos provenientes del beneficio del café, en el municipio de Betania Antioquia: usos y aplicaciones. (Tesis de posgrado) Corporación universitaria la Sallista, Caldas. Recuperado el 14 de 05 de 2020
- [69] Manals Cutiño, E., Salas Tort, D., Penedo Medina, M., & Penedo Medina, M. (2018). Caracterización de la biomasa vegetal “cascarilla de café.” *Scielo* vol.38 n 1. 2224-6185.
- [70] Armas Flores, E. A., Cornejo Mazariego, N. C., & Murcia Zamora, K. M. (2008). Propuesta para el aprovechamiento de los subproductos del beneficiado del café como una alternativa para la diversificación de la actividad cafetalera y aporte de valor a la cadena productiva. (Tesis de pregrado) Universidad de el Salvador
- [71] Resolución 631 DE 2015 (2021) Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Available at: <https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-631-de-2015/>
- [72] Saravanan, A., Kumar, P. S., Hemavathy, R. V., Jeevanantham, S., Jawahar, M. J., Neshanthini, J. P., & Saravanan, R. (2022). A review on synthesis methods and recent applications of nanomaterial in wastewater treatment: Challenges and futures perspectives.
- [73] Kachbouri, S., Mnasri, N., Elaloui, E., & Moussaoui, Y. (2018). Tuning particle morphology of mesoporous silica nanoparticles for adsorption of dyes from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(4), 405–415. doi: 10.1016/j.jscs.2017.08.005
- [74] Santos, E. C., Bandeira, R. M., Vega, M. L., & Santos Junior, J. R. (2021). Poly(melamine-formaldehyde-silica) composite hydrogel for methylene blue removal. *Materials Research*, 24(4). doi:10.1590/1980-5373-mr-2020-0574

- [75] Asri Mohd Esa, Y., & Sapawe, N. (2020). Removal of methylene blue from aqueous solution using silica nanoparticle extracted from skewer coconut leaves. *Materials Today: Proceedings*, 31, 398–401. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.192
- [76] Usgodaarachchi, L., Thambiliyagodage, C., Wijsekera, R., & Bakker, M. G. (2021). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100116. doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100116
- [77] Bui, N. T., Hoang, T. T., Nguyen, P. L., Linh, N. T. M., Trieu, Q. A., & Bui, T. H. (2023). Magnetic nanocomposites prepared from red mud and durian husk as an effective bio-adsorbent for methylene blue adsorption. *AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 72(5), 827-840.
- [78] Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of environmental management*, 203, 237-244.
- [79] H. Zhang et al., “A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk,” *Bioresour. Technol.*, 2010.
- [80] L. Sun and K. Gong, “Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5861–5877, 2001.
- [81] T. H. Liou, “Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 364, no. 1–2, pp. 313–323, 2004.
- [82] J. Sierra Aguilar, “Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia,” 2009.
- [83] C. Deiana, D. Granados, R. Venturini, A. Amaya, M. Sergio, and N. Tancredi, “Activated carbons obtained from rice husk: Influence of leaching on textural parameters,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 14, pp. 4754–4757, 2008
- [84] Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (Eds.). (2009). *Coffee, Tea, Cocoa. In Food Chemistry* (4th ed., pp. 938–970). Springer Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7_22

- [85] Gent, S., Twedt, M., Gerometta, C., & AlMBERG, E. (2017). Introduction to Feedstocks. *Theoretical and Applied Aspects of Biomass Torrefaction*, 17–39.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809483-9.00002-6>
- [86] Bekalo, S. A., & Reinhardt, H. W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 43(8), 1049–1060. <https://doi.org/10.1617/s11527-009-9565-0>
- [87] Medina-Morales, Miguel A., et al. "Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante." *Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* 3.6 (2011): 35-41.
- [88] Arroyo Rosas, Karina. "Biocompositos de almidón termoplástico con microfibras de celulosa." (2009).
- [89] Mena, M. E., et al. "Biopolímeros de celulosa en empaques alimenticios: Retos y aplicaciones." *Agro Productividad* 12.11 (2019).
- [90] Gonzalez, Karen Stefanny Caballero, et al. "Obtención de acetato de celulosa a partir de papel reciclado: una alternativa para la producción de acetato de celulosa en Colombia."
- [91] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2009, July 22). cellulose acetate. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/cellulose-acetate>
- [92] Holtzapfle, M. T. (2003). Cellulose. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 998–1007. doi:10.1016/b0-12-227055-x/00185-1
- [93] Smith, A. M., Moxon, S., & Morris, G. A. (2016). Biopolymers as wound healing materials. In *Wound Healing Biomaterials* (Vol. 2). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-456-7.00013-1>
- [94] Monleon Salvado, Daniel. "Conformación tridimensional y reconocimiento molecular de biopolímeros: aplicación de RMN multidimensional y desarrollo de metodología de cálculo y estructural." (1998).
- [95] Camacho Elizondo, Melissa, José Vega Baudrit, and Allan Campos Gallo. "Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias." *Revista de la Sociedad Química del Perú* 77.4 (2011): 292-306.
- [96] Petersen, Robert J. "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes." *Journal of membrane science* 83.1 (1993): 81-150.

- [97] Kucera, Jane. Reverse osmosis. John Wiley & Sons, 2023.
- [98] Joo, Sung Hee, and Berrin Tansel. "Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review." *Journal of Environmental Management* 150 (2015): 322-335.
- [99] White, I., D. E. Smiles, and K. M. Perroux. "Absorption of water by soil: The constant flux boundary condition." (1979).
- [100] Zhao, Hongxia, and Robert KY Li. "Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39.4 (2008): 602-611.
- [101] Faust, Samuel D., and Osman M. Aly. Adsorption processes for water treatment. Elsevier, 2013.
- [102] Yousef, Roghayeh, Hazim Qiblawey, and Muftah H. El-Naas. "Adsorption as a process for produced water treatment: A review." *Processes* 8.12 (2020): 1657.
- [103] Worch, Eckhard. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2021.
- [104] M. C. Roco, "Nanoparticles and nanotechnology research," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 1, pp. 1–6, 1999.
- [105] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, "Mechanochemical synthesis of nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 16–17, pp. 5143–5146, 2004.
- [106] Hincapie D. 2017. Obtention and characterization of silica nanoparticles from rice husk for determining their effect on the properties of fibercement boards.
- [107] Azul de Metileno quimica.es. Available at:
https://www.quimica.es/enciclopedia/Azul_de_metileno.html
- [108] BIREME / OPAS / OMS - Márcio Alves (no date) Queremos sus Comentarios sobre el nuevo sitio web de Decs / Mesh, DeCS. Available at:
<https://decs.bvsalud.org/es/this/resource/?id=8936>
- [109] Darmawan, A. (2018, April). Aluminium-Cobalt-Pillared Clay for Dye Filtration Membrane. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 349, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.

- [110] (s. f.). Universidad de Córdoba. https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- [111] Issa, A.A. et al. (2014) 'Studying competitive sorption behavior of methylene blue and malachite green using multivariate calibration', *Chemical Engineering Journal*, 240, pp. 554–564. doi:10.1016/j.cej.2013.10.084.
- [112] Razmara, R.S., Daneshfar, A. and Sahrai, R. (2011) 'Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), pp. 533–536. doi:10.1016/j.jiec.2010.10.028.
- [113] Vanaja, M. et al. (2014) 'Degradation of methylene blue using biologically synthesized silver nanoparticles', *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, pp. 1–8. doi:10.1155/2014/742346.
- [114] Telford, Jacqueline K. "A brief introduction to design of experiments." *Johns Hopkins apl technical digest* 27.3 (2007): 224-232.
- [115] Eldin, Ahmed Badr. "General introduction to design of experiments (DOE)." *Wide spectra of quality control* 2 (2011): 21-26.
- [116] Gutiérrez Pulido, Humberto. "Análisis y diseño de experimentos." (2012).
- [117] Sales, Matías. "Diagrama de pareto." *EALDE Business School* 7 (2013).
- [118] Dunford, Rosie, Quanrong Su, and Ekraj Tamang. "The pareto principle." (2014).
- [119] López-González, Emelina, and Marcos Ruiz-Soler. "Análisis de datos con el Modelo Lineal Generalizado. Una aplicación con R." *Revista española de pedagogía* (2011): 59-80.
- [120] Agresti, Alan. *Foundations of linear and generalized linear models*. John Wiley & Sons, 2015.
- [121] Nakagawa, S., & Schielzeth, H. (2013). A general and simple method for obtaining R^2 from generalized linear mixed-effects models. *Methods in ecology and evolution*, 4(2), 133-142.
- [122] Hu, Bo, and Jun Shao. "Generalized linear model selection using R^2 ." *Journal of statistical planning and inference* 138.12 (2008): 3705-3712.

- [123] Departamento de Matematica - FCEyN (no date) UBA. Available at: https://www.dm.uba.ar/materias/modelos_lineales_generalizados_Mae/2005/1/ (Accessed: 11 October 2023).
- [124] Zach (2022) How to calculate R-squared for GLM in R, Statology. Available at: <https://www.statology.org/glm-r-squared/> (Accessed: 11 October 2023).
- [125] Dinno, Alexis, and Maintainer Alexis Dinno. "Package 'dunn. test'." CRAN Repos 10 (2017): 1-7.
- [126] Dinno, Alexis. "Nonparametric pairwise multiple comparisons in independent groups using Dunn's test." *The Stata Journal* 15.1 (2015): 292-300.
- [127] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter and B. Voit, "Modification of Macromolecular Substances", in *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 5th ed, New York, NY, USA: Springer, 2012, pp. 334-335.
- [128] N. Gontard, C. Duchez, J-L. Cuq, S. Guilbert, "Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties", *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 29, pp. 39-50, 1994
- [129] S. Moreira, D. Cardial dos Santos, J. Fagundes, R. Ribeiro dos Santos, D. Hidalgo, N. Ramos de Melo, "Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol", *Carbohydrate Polymers*, vol. 209, pp. 190-197, April 2019.
- [130] Callegari, Gerardo Carlos. *Dinámica del demojado de películas líquidas*. Diss. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2003.
- [131] D. An, Y. Guo, Y. Zhu, and Z. Wang, "A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 509–514, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.05.052.
- [132] M. S. Mahmud, F. D. Mohd Daud, N. Sarifunddin, and H. H. Mohd Zaki, "Size reduction via planetary milling and acid leaching effect on rice husk ash-derived nano-silica," *Mater. Today Proc.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–5, 2022.
- [133] D. F. Hincapié Rojas, P. Pineda-Gómez, and J. F. Guapacha-Flores, "Effect of silica nanoparticles on the mechanical and physical properties of fibercement boards," *J. Build. Eng.*, vol. 31, no. April 2019, pp. 1013–1020, 2020, doi: 10.1016/j.job.2020.101332.

- [134] R. MacVicar, . M. L. M., and J. J. Balatinecz, "Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, no. May, pp. 189–196, 2001
- [135] S. Sankar et al., "Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by chemical method," *Ceram. Int.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–14, 2015.
- [136] G. Li and C. K. Y. Leung, "Using nano-silica to improve mechanical and fracture properties of fiber-reinforced high-volume fly ash cement mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 1, no. December 2019, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117853.
- [137] Saleh, Tawfik A., et al. "Synthesis of silica nanoparticles grafted with copolymer of acrylic acrylamide for ultra-removal of methylene blue from aquatic solutions." *European Polymer Journal* 130 (2020): 109698.
- [138] Li, Ying, et al. "Highly efficient methylene blue dyes removal from aqueous systems by chitosan coated magnetic mesoporous silica nanoparticles." *Journal of Porous Materials* 22 (2015): 1383-1392.
- [139] Sharma, Pratibha, et al. "Surface functionalization of bamboo leave mediated synthesized SiO₂ nanoparticles: Study of adsorption mechanism, isotherms and enhanced adsorption capacity for removal of Cr (VI) from aqueous solution." *Environmental Research* 214 (2022): 113761.
- [140] Beagan, Abeer M. "Investigating methylene blue removal from aqueous solution by cysteine-functionalized mesoporous silica." *Journal of Chemistry* 2021 (2021): 1-12.
- [141] Peres, Enrique C., et al. "Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6.1 (2018): 649-659.
- [142] Karim, A. H., et al. "Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue." *Journal of colloid and interface science* 386.1 (2012): 307-314.
- [143] Kamide, Kenji. "Molecular Properties of Cellulose and Cellulose Derivatives." *Cellulose and cellulose derivatives* (2005): 189-444.

- [144] Abdellah Ali, Salah F., Lovert A. William, and Eman A. Fadl. "Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications." *Cellulose* 27 (2020): 9525-9543.
- [145] Ali, Salah. "Performance of cellulose acetate propionate in polycaprolactone and starch composites: biodegradation and water resistance properties." *Biointerface Research in Applied Chemistry* 10.3 (2020): 5382-5386.
- [146] Ahmad, Adnan, et al. "Effect of silica on the properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes for reverse osmosis." *Desalination* 355 (2015): 1-10.
- [147] Sun, Zhonghua, and Fushan Chen. "Hydrophilicity and antifouling property of membrane materials from cellulose acetate/polyethersulfone in DMAc." *International journal of biological macromolecules* 91 (2016): 143-150.
- [148] Yu, Hang, et al. "Separation of oil-water emulsion and adsorption of Cu (II) on a chitosan-cellulose acetate-TiO₂ based membrane." *Chemosphere* 235 (2019): 239-247.
- [149] Abu-Dalo, Muna A., Saja A. Al-Rosan, and Borhan A. Albiss. "Photocatalytic degradation of methylene blue using polymeric membranes based on cellulose acetate impregnated with ZnO nanostructures." *Polymers* 13.19 (2021): 3451.
- [150] Peyki, Asiyeh, Ahmad Rahimpour, and Mohsen Jahanshahi. "Preparation and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes incorporated with hydrophilic SiO₂ nanoparticles." *Desalination* 368 (2015): 152-158.
- [151] Ebrahimi, Fatemeh, Seyed Reza Nabavi, and Abdollah Omrani. "Fabrication of hydrophilic special sandwich structure of PAN/GO/SiO₂ electrospun membrane decorated with SiO₂ nanoparticles for oil/water separation." *Journal of Water Process Engineering* 48 (2022): 102926.
- [152] Jatoi, Abdul Wahab, et al. "Cellulose acetate/multi-wall carbon nanotube/Ag nanofiber composite for antibacterial applications." *Materials Science and Engineering: C* 110 (2020): 110679.
- [153] : E Huda et al 2019 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 364 012021

- [154] Dubey, R. S., Y. B. R. D. Rajesh, and M. A. More. "Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications." *Materials Today: Proceedings* 2.4-5 (2015): 3575-3579.
- [155] Nandanwar, Ruchi, Purnima Singh, and Fozia Z. Haque. "Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and its degradation of methylene blue." *Am. Chem. Sci. J* 5.1 (2015): 1-10.
- [156] Dobos, Adina Maria, et al. "New approaches for the development of cellulose acetate/tetraethyl orthosilicate composite membranes: Rheological and microstructural analysis." *Journal of Molecular Liquids* 309 (2020): 113129.
- [157] Jiang, Lijie, et al. "Preparation and Characterization of Porous Cellulose Acetate Nanofiber Hydrogels." *Gels* 9.6 (2023): 484.
- [158] Dobos, Adina, et al. "Cellulose Acetate/Silica Composites: Influence of the Physicochemical and Biological Properties in Obtaining of Biomaterials." Available at SSRN 4455797.
- [159] Kishanji, M., et al. "In situ generation of silver nanoparticles in cellulose matrix using *Azadirachta indica* leaf extract as a reducing agent." *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 22.8 (2017): 734-740.
- [160] Beagan, Abeer, et al. "Amine and sulfonic acid functionalized mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of methylene blue from contaminated water." *Journal of King Saud University-Science* 34.2 (2022): 101762.
- [161] Praseptianga, Danar, et al. "Preparation and FTIR spectroscopic studies of SiO₂-ZnO nanoparticles suspension for the development of carrageenan-based bio-nanocomposite film." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2219. No. 1. AIP Publishing, 2020.
- [162] Kendouli, S., et al. "Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition." *Materials science in semiconductor processing* 28 (2014): 13-19.
- [163] Alessi, A., et al. "Structural properties of core and surface of silica nanoparticles investigated by Raman spectroscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* 44.6 (2013): 810-816.

- [164] Tolstik, Elen, et al. "Studies of silicon nanoparticles uptake and biodegradation in cancer cells by Raman spectroscopy." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 12.7 (2016): 1931-1940.
- [165] Sánchez-Márquez, J. A., Fuentes-Ramírez, R., Cano-Rodríguez, I., Gamiño-Arroyo, Z., Rubio-Rosas, E., Kenny, J. M., & Rescignano, N. (2015). Membrane made of cellulose acetate with polyacrylic acid reinforced with carbon nanotubes and its applicability for chromium removal. *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- [166] Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., & Peng, Y. (2019). Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄-modified corn stalks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103398.
- [167] Stanley, R. (2019). Enhanced sunlight photocatalytic degradation of methylene blue by rod-like ZnO-SiO₂ nanocomposite. *Optik*, 180, 134-143.
- [168] Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D. (2020). Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials chemistry and physics*, 240, 122221.
- [169] Alver, E., Metin, A. Ü., & Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*, 154, 104-113.
- [170] Andreas, A., Winata, Z. G., Santoso, S. P., Angkawijaya, A. E., Yuliana, M., Soetaredjo, F. E., ... & Ju, Y. H. (2021). Biocomposite hydrogel beads from glutaraldehyde-crosslinked phytochemicals in alginate for effective removal of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 329, 115579.
- [171] Davoudi, S. (2022). Adsorption of Methylene Blue (MB) Dye Using NiO-SiO₂NPs Synthesized from Aqueous Solutions: Optimization, Kinetic and Equilibrium Studies. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 41(7).
- [172] Sun, Zhaoying, et al. "Removal of methylene blue in water by electrospun PAN/ β -CD nanofibre membrane." *e-Polymers* 21.1 (2021): 398-410.
- [173] Tarekegn, Mekonnen Maschal, et al. "Removal of methylene blue dye using nano zerovalent iron, nanoclay and iron impregnated nanoclay—A comparative study." *RSC advances* 11.48 (2021): 30109-30131.

- [174] Ramesh, K., A. Rajappa, and V. Nandhakumar. "IR, XRD and SEM studies on the adsorption of methylene blue dye onto microwave assisted ZnCl₂ activated carbon prepared from *Delonix regia* pods." *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci* 1 (2014): 15-19.
- [175] Li, Shuhuai, et al. "Supramolecular imprinted sensor for carbofuran detection based on a functionalized multiwalled carbon nanotube-supported Pd-Ir composite and methylene blue as catalyst." *Electrochimica Acta* 188 (2016): 294-300.
- [176] Chen, Ling, et al. "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue." *Optik* 184 (2019): 324-329.

12 ANEXOS

Tabla S-1. Datos Diseño de experimentos 2 ppm

	Experimento		Factores						Degradación				Promedio %	Promedio Qe
	#	Nombre	Tiempo		[I] NPs		Agitación		Pico	[]	%	Qe		
			-1	1	-1	1	-1	1						
A	1		X		X		X		0.658	6.657694	80.755689	23.28162867	76.98271767	22.19389194
	2		X		X		X		0.65	8.5680206	75.23382	21.68968983		
	3		X		X		X		0.67	8.6632196	74.958644	21.61035733		
B	4		X		X		X		0.272	1.4661752	95.761966	27.60789433	96.11052296	27.70838217
	5		X		X		X		0.267	1.4344422	95.853692	27.6343385		
	6		X		X		X		0.22	1.136152	96.715911	27.88291367		
C	7		X			X	X		0.103	0.3935998	98.862285	14.25085358	96.99720192	13.98200456
	8		X			X	X		0.263	1.4090558	95.927072	13.82774692		
	9		X			X	X		0.248	1.3138568	96.202248	13.86741317		
D	10		X			X	X		0.091	0.3174406	99.082426	14.28258658	98.7644448	14.23675003
	11		X			X	X		0.119	0.4951454	98.568764	14.20854292		
	12		X			X	X		0.115	0.469759	98.642144	14.21912058		
E	13			X	X		X		1.09	6.657694	80.755689	23.28162867	76.98271767	22.19389194
	14			X	X		X		1.391	8.5680206	75.23382	21.68968983		
	15			X	X		X		1.406	8.6632196	74.958644	21.61035733		
F	16			X	X		X		0.233	1.2186578	96.477425	27.81415883	95.84757679	27.63257556
	17			X	X		X		0.231	1.2059646	96.514115	27.8247365		
	18			X	X		X		0.338	1.8850508	94.551191	27.25883133		
G	19			X		X	X		0.228	1.1869248	96.56915	13.9203015	97.1500776	14.00404136
	20			X		X	X		0.217	1.1171122	96.770946	13.94939008		
	21			X		X	X		0.144	0.6538104	98.110137	14.1424325		
H	22			X		X	X		0.111	0.4443726	98.715525	14.22969825	98.6971795	14.22705383
	23			X		X	X		0.112	0.4507192	98.697179	14.22705383		
	24			X		X	X		0.113	0.4570658	98.678834	14.22440942		

Tabla S-2. Verificación criterios normalidad para el porcentaje de reducción del Diseño de experimentos 2 ppm

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.25	0.04	0.01	0.06
ArcSen Iv	2.23E-08	< 2.2e-16	< 2.2e-16	< 2.2e-16
Raiz Cuad	0.006264	0.01204	0.02119	0.0005886
Log	0.002433	0.005368	0.00949	0.0002698
Recíproco Raíz cuadrada	0.000917	0.002253	0.003988	0.0001175
Recíproco	0.0003498	0.0008968	0.001584	4.88E-05

Tabla S-3. Verificación criterios normalidad para la capacidad de adsorción del Diseño de experimentos 2 ppm

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.07577	0.4607	0.8108	0.9804

Tabla S-4. Datos Diseño de experimentos 30 ppm – Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas

	Experimento		Factores						Degradación				Promedio %	Promedio Qe
	#	Nombre	Tiempo		[] NPs		Agitación		Pico	[]	%	Qe		
			-1	1	-1	1	-1	1						
A	1		X		X		X		0.658	3.035312	91.226319	26.30028033	91.19967161	26.29259811
	2		X		X		X		0.65	2.98	91.3862	26.34637367		
	3		X		X		X		0.67	3.11828	90.986496	26.23114033		
B	4		X		X		X		0.272	0.366508	98.940595	28.52428367	99.32031336	28.63375533
	5		X		X		X		0.267	0.331938	99.040521	28.553092		
	6		X		X		X		0.22	0.00698	99.979824	28.82389033		
C	7		X		X		X		0.103	-0.801958	102.31809	14.74900267	100.2862634	14.45611794
	8		X		X		X		0.263	0.304282	99.120462	14.28806933		
	9		X		X		X		0.248	0.200572	99.420239	14.33128183		
D	10		X		X		X		0.091	-0.884926	102.55791	14.78357267	102.2115016	14.73363822
	11		X		X		X		0.119	-0.691334	101.99833	14.70290933		
	12		X		X		X		0.115	-0.71899	102.07827	14.71443267		
E	13			X	X		X		1.09	6.02216	82.592724	23.81124033	78.4824402	22.62625756
	14			X	X		X		1.391	8.103274	76.577187	22.07697867		
	15			X	X		X		1.406	8.206984	76.27741	21.99055367		
F	16			X	X		X		0.233	0.096862	99.720017	28.74898867	99.03385922	28.55117144
	17			X	X		X		0.231	0.083034	99.759987	28.760512		
	18			X	X		X		0.338	0.822832	97.621574	28.14401367		
G	19			X	X		X		0.228	0.062292	99.819943	14.3888985	100.4528065	14.48012489
	20			X	X		X		0.217	-0.013762	100.03978	14.42058767		
	21			X	X		X		0.144	-0.518484	101.4987	14.6308885		
H	22			X	X		X		0.111	-0.746646	102.15821	14.725956	102.1382227	14.72307517
	23			X	X		X		0.112	-0.739732	102.13822	14.72307517		
	24			X	X		X		0.113	-0.732818	102.11824	14.72019433		

Tabla S-5. Verificación criterios normalidad para el porcentaje de reducción del Diseño de experimentos 30 ppm – Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.01482	0.02531	0.04415	0.001214
ArcSen Iv	2.23E-08	< 2.2e-16	< 2.2e-16	< 2.2e-16
Raíz Cuad	0.006264	0.01204	0.02119	0.0005886
Log	0.002433	0.005368	0.00949	0.0002698
Recíproco Raíz cuadrada	0.000917	0.002253	0.003988	0.0001175
Recíproco	0.0003498	0.0008968	0.001584	4.88E-05

Tabla S-6. Verificación criterios normalidad para la capacidad de adsorción del Diseño de experimentos 30 ppm – Tiempo, Agitación, Concentración nanopartículas

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.0004961	0.0002444	0.0001138	0.002464
Raíz Cuad	0.06644	0.6617	0.9143	0.76

Tabla S-7. Datos Diseño de experimentos 30 ppm – Variación masa de nanopartículas

[] NPs (mg)	Adsorción				Promedio	Promedio Qe
	Pico máx	[] AM	%	Qe		
30	1.002	6.0991932	82.3700567	39.8120069	86.8682708	43.5605186
30	1.032	6.2895912	81.8197042	39.3533799		
30	0.446	2.5704836	92.5699222	48.3118948		
30	0.655	3.896923	88.7358001	45.1167931		
30	0.649	3.8588434	88.8458706	45.2085185		
60	0.183	0.9013278	97.3946787	26.1662626	97.4130238	26.1739064
60	0.181	0.8886346	97.4313689	26.1815502		
60	0.201	1.0155666	97.0644672	26.0286745		
60	0.207	1.0536462	96.9543967	25.9828118		
60	0.138	0.6157308	98.2202074	26.5102329		
90	0.106	0.4126396	98.80725	17.836556	98.6825034	17.8019042
90	0.108	0.4253328	98.7705598	17.8263643		
90	0.129	0.5586114	98.3853131	17.7193513		
90	0.111	0.4443726	98.7155246	17.8110767		
90	0.11	0.438026	98.7338697	17.8161726		

Tabla S-8. Datos Diseño de experimentos 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

	Experimento		Factores						Degradación				Promedio %	Promedio Qe	
	#	Nombre	Luz		Agitación		H2O2		Pico	[]	%	Qe			
			-1	1	-1	1	-1	1							
A	1		X		X			X		0.96	5.832636	83.075348	23.8581115	83.55416522	23.99562117
	2		X		X			X		0.971	5.9024486	82.872772	23.79993433		
	3		X		X			X		0.871	5.2677886	84.714375	24.32881767		
B	4		X		X			X		0.62	3.674792	89.56171	25.65631483	89.15308414	25.53643461
	5		X		X			X		0.64	3.801724	89.201158	25.55053817		
	6		X		X			X		0.668	3.9794288	88.696385	25.40245083		
C	7		X		X			X		0.114	0.4634124	98.653309	28.3324645	98.63689293	28.32717567
	8		X		X			X		0.108	0.4253328	98.765805	28.3641975		
	9		X		X			X		0.123	0.5205318	98.489565	28.284865		
D	10		X		X			X		0.123	0.5205318	98.521423	28.284865	98.55146921	28.29367972
	11		X		X			X		0.124	0.5268784	98.503396	28.27957617		
	12		X		X			X		0.117	0.4824522	98.629589	28.316598		
E	13			X	X			X		0.76	4.563316	86.758554	25.53467167	83.38228228	24.56505222
	14			X	X			X		1.03	6.276898	81.786226	24.10668667		
	15			X	X			X		1.04	6.340364	81.602066	24.05379833		
F	16			X	X			X		0.6	3.54786	89.922261	26.380885	89.28528649	26.19401289
	17			X	X			X		0.688	4.1063608	88.335833	25.91546767		
	18			X	X			X		0.618	3.6620988	89.597765	26.285686		
G	19			X	X			X		0.208	1.0599928	96.924202	28.45410767	96.34102799	28.28662794
	20			X	X			X		0.209	1.0663394	96.905786	28.44881883		
	21			X	X			X		0.302	1.6565732	95.193096	27.95695733		
H	22			X	X			X		0.356	1.9992896	94.320994	27.67136033	94.71760114	27.78771467
	23			X	X			X		0.318	1.7581188	95.006043	27.872336		
	24			X	X			X		0.328	1.8215848	94.825767	27.81944767		

Tabla S-9. Verificación criterios normalidad para el porcentaje de reducción del Diseño de experimentos 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.007033	0.001413	0.0009457	0.0005467
ArcSen Iv	1.84E-06	0.000838	< 2.2e-16	5.48E-14
Raiz Cuad	0.00522	0.001473	0.0005281	0.0004274
Log	0.003833	0.00153	0.0002912	0.0003319
Recíproco Raíz cuadrada	0.002798	0.001584	0.0001588	0.0002561
Recíproco	0.002038	0.001634	8.57E-05	1.96E-04

Tabla S-10. Verificación criterios normalidad para la capacidad de adsorción del Diseño de experimentos 30 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.1084	0.509	0.9422	0.4988

Tabla S-11. Datos Diseño de experimentos 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

	Experimento		Factores						Degradación				Promedio	Promedio
	#	Nombre	Luz		Agitación		H2O2		Pico	□	%	Qe		
			-1	1	-1	1	-1	1						
A	1		X		X		X		1.86	34.633728	33.71347113	15.009709	27.40555952	12.2013385
	2		X		X		X		2.2	41.10726	21.59657876	9.615099		
	3		X		X		X		2.051	38.2703298	26.90662865	11.9792075		
B	4		X		X			X	1.585	29.397783	44.48336252	19.3729965	29.58552248	12.62444517
	5		X		X			X	2.257	42.1925286	20.94570928	8.7107085		
	6		X		X			X	2.189	40.8978222	23.32749562	9.7896305		
C	7		X			X	X		1.711	31.7967978	39.02352103	17.3738175	36.60014255	16.2948955
	8		X			X	X		1.726	32.0823948	38.48895225	17.13582		
	9		X			X	X		1.9	35.39532	32.28795438	14.375049		
D	10		X			X		X	1.965	36.632907	31.17338004	13.3437265	34.31406888	14.76642267
	11		X			X		X	1.826	33.9863748	36.04203152	15.54917		
	12		X			X		X	1.835	34.157733	35.7267951	15.4063715		
E	13			X	X		X		2.045	38.156091	27.12045617	12.851865	28.07080067	13.27497167
	14			X	X		X		2.002	37.3373796	28.65288667	13.5341245		
	15			X	X		X		2.008	37.4516184	28.43905916	13.4389255		
F	16			X	X			X	2.284	42.7066032	20	9.0597715	19.33450088	8.758308
	17			X	X			X	2.294	42.8970012	19.6497373	8.9011065		
	18			X	X			X	2.331	43.6014738	18.35376532	8.314046		
G	19				X	X			1.808	33.6436584	35.56664291	16.6122255	34.5925398	16.17854117
	20				X	X			1.814	33.7578972	35.3528154	16.5170265		
	21				X	X			1.884	35.0906832	32.85816108	15.4063715		
H	22				X		X		2.15	40.15527	24.69352014	11.1858825	26.31640397	16.99586005
	23				X		X		2.08	38.822484	27.14535902	12.2965375		
	24				X		X		2.081	38.8415238	27.11033275	27.50516016		

Tabla S-12. Verificación criterios normalidad para el porcentaje de reducción del Diseño de experimentos 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.00128	6.182E-07	0.002956	0.07173
ArcSen Iv	0.0000004	6.132E-09	0.000008241	4.03E-08
Raiz Cuad	0.002745	0.000002615	0.001959	0.08957
Log	0.005376	0.00001993	0.001396	0.1122
Recíproco Raíz cuadrada	0.008441	0.0001807	0.001185	0.1395
Recíproco	0.02477	0.001435	0.001306	0.16

Tabla S-13. Verificación criterios normalidad para la capacidad de adsorción del Diseño de experimentos 50 ppm – Presencia de luz, Agitación, Peróxido de hidrógeno

Variable	Shapiro	Barlett V1	Barlett V2	Barlett V3
Y	0.1189	0.1015	0.07339	0.0358
Reciproco	0.7346	0.6174	0.8271	0.3516

Tabla S-14. Datos Diseño de experimentos 50 ppm – Agitación y concentración azul de metileno

[]	Agitación	Pico	[] Sol final	% Deg	Qe
35	Off	0.658	3.9159628	88.680765	25.566405
35	Off	0.66	3.928656	88.644075	25.555827
35	Off	0.606	3.5859396	89.634709	25.841424
35	On	0.272	1.4661752	95.761966	27.607894
35	On	0.267	1.4344422	95.853692	27.634339
35	On	0.22	1.136152	96.715911	27.882914
50	Off	1.811	33.700778	23.44273	8.599643
50	Off	1.981	36.937544	16.089844	5.902338
50	Off	2.001	37.31834	15.224799	5.585008
50	On	1.89	35.204922	20.025801	7.3461895
50	On	1.699	31.56832	28.286984	10.376691
50	On	1.737	32.291833	26.643398	9.773764

Tabla S-15. Datos Diseño de experimentos 50 ppm – Variación temperatura

°C	Pico	[] Sol final	% Deg	% Qe
RT	1.89	35.204922	20.025801	7.3461895
RT	1.699	31.56832	28.286984	10.376691
RT	1.737	32.291833	26.643398	9.773764
RT	1.72	31.968156	27.378686	10.043495
30	1.614	29.949937	31.963427	11.725344
30	1.558	28.883708	34.385554	12.613868
30	1.638	30.406892	30.925372	11.344548
30	1.605	29.778579	32.352697	11.868142
50	1.519	28.141156	36.072392	13.232661
50	1.511	27.988838	36.418411	13.359593
50	1.534	28.426753	35.423608	12.994664
50	1.509	27.950758	36.504915	13.391326
70	0.954	17.383669	60.509925	22.197234
70	0.944	17.193271	60.942447	22.355899
70	0.878	15.936644	63.797097	23.403088
70	0.859	15.574888	64.61889	23.704551

Tabla S-16. Participación en eventos científicos y divulgación científica

Tipo	Evento
Congreso	VII Congreso Nacional de Ingeniería Física
Artículo científico	Maximizing the methylene blue remotion from aqueous solution with SiO ₂ nanoparticles obtained from rice husk with generalized linear models
Pasantía	XXVIII Verado de la investigación científica y tecnológica del pacífico 2023
Congreso	31st International Materials Research Congress 2023

13 PARTICIPACIÓN EN EVENTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA



El comité organizador certifica la participación en modalidad oral de:

Efraín Mauricio Santos Rebolledo
C.C. 1110591705

Con la ponencia titulada:

METHYLENE BLUE REMOVAL WITH BIONANOCOMPOSITES OF SILICE AND CELLULOSE ACETATE OBTAINED FROM RICE HUSK AND COFFEE PARCHMENT

En el VII Congreso **Nacional** de Ingeniería Física
II Applied Physics, Engineering and **Innovation** conference,
desarrollado entre el **25 y 27** de octubre en Manizales - Caldas - Colombia

Jaime Andrés Pérez Taborda
JAIME ANDRÉS PÉREZ TABORDA
PRESIDENTE DE LA **SOCIEDAD** COLOMBIANA
DE **INGENIERÍA FÍSICA**

Elisabeth Restrepo
ELISABETH RESTREPO PARRA
DIRECTORA GENERAL **INNVESTIGA**



MRS Advances

Maximizing the methylene blue remotion from aqueous solution with SiO₂ nanoparticles obtained from rice husk with generalized linear models

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Maximizing the methylene blue remotion from aqueous solution with SiO ₂ nanoparticles obtained from rice husk with generalized linear models
Article Type:	Original Paper
Funding Information:	Minciencias (86967) Mr. César Leandro Londoño Calderón
Abstract:	We used Generalized Linear Models (GLM) to maximize the remotion capacity of methylene blue (MB) dye on silica nanoparticles (Nps) surface under different conditions. It obtained amorphous SiO ₂ Nps with 26 nm of particle size and 148.19 m ² /g of specific surface area from calcination, chemical lixiviation, and mechanical grinding of rice husk (RH). We evaluated the effect of different factors on MB remotion in an aqueous solution (36 ppm). The remotion percentage was near 100% for 30 min (exposition time), 60 mg (nanoparticles mass), and constant stirring. At fixed conditions, we determined the effect of the amount of Nps on MB remotion. It observed non-significant differences for 30-60 mg and 60-90 mg. However, the remotion capacity of MB by the Nps with a mass between 30 and 90 mg was different. H ₂ O ₂ and light inclusion in the experiments do not significantly improve the removal dye percentage.
Corresponding Author:	César Leandro Londoño Calderón, PhD Universidad Autónoma de Manizales: Universidad Autonoma de Manizales Manizales, Caldas COLOMBIA
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Universidad Autónoma de Manizales: Universidad Autonoma de Manizales
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	César Leandro Londoño Calderón, PhD
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	César Leandro Londoño Calderón, PhD Efraín Mauricio Santos Rebollo, Engineering Juan Camilo Carvajal Ocampo, MEng Daniel Fernando Hincapié Rojas, MsC Astrid Lorena Giraldo, PhD Oscar Moscoso Londoño, PhD
Order of Authors Secondary Information:	
Author Comments:	We believe that the manuscript meets the quality expectations, aims, and scopes demanded in submission to a prestigious journal like MRS Advances. We greatly appreciate your considering the manuscript for publication.
Suggested Reviewers:	Pablo Tancredi Gentili, PhD Professor, Universidad de Buenos Aires Facultad de Ingeniería ptancredi@fi.uba.ar Specialist in synthesis and characterization of nanomaterials.



**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

Me permito hacer **CONSTAR** que el C. **Efraín Mauricio Santos Rebolledo**, estudiante de la *Universidad Autónoma de Manizales*, realizó la **Estancia Presencial** del XXVIII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico, en el periodo del 19 de junio al 4 de agosto de 2023, colaborando en el proyecto **"ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOPELÍCULAS DE ACETATO DE CELULOSA REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE"**, asesorado por la **Dra. Astrid Lorena Giraldo Betancur**, investigadora del *Instituto Politécnico Nacional*.

Se extiende la presente para los fines legales a que haya lugar, el día 4 de agosto de 2023, en la Ciudad de Tepic, Nayarit, México.

**ATENTAMENTE
"POR UNA CULTURA CIENTÍFICA"**

MTR. CARLOS HUMBERTO JIMÉNEZ GONZÁLEZ
COORDINADOR GENERAL



"Por una cultura científica"



Verano de la Investigación
Científica y Tecnológica
del Pacífico / 2023



El Programa Interinstitucional para el Fortalecimiento de la Investigación y el
Posgrado del Pacífico, a través de la Universidad Autónoma de Nayarit
otorga el presente

Reconocimiento

a: Efraín Mauricio Santos Rebolledo

Por su destacada participación en la estancia académica presencial del
XXVIII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico,
realizada del 19 de junio al 4 de agosto de 2023



August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Cesar Leandro Londono Calderon, Efraín Mauricio Santos Rebolledo, Diana Yomali Ospina López, Juan Camilo Carvajal Ocampo, Oscar Moscoso Londoño, Daniel Fernando Hincapie Rojas* presented the contribution: **MAXIMIZING THE METHYLENE BLUE REMOTION AQUEOUS SOLUTION WITH SiO₂ NANOPARTICLES OBTAINED RICE HUSK WITH GENERALIZED LINEAR MODELS** as Oral modality, in the *A8. Materials and the Environment* Symposium at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President