



Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales

18º SAM-CONAMET

1-5 de octubre de 2018

San Carlos de Bariloche, Argentina

INMOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS ADSORBIDOS SOBRE CÁSCARAS DE ARROZ EN MATRICES ARCILLOSAS

Gisela G. Pelozo^{(1)*}, Nancy E. Quaranta^(1,3), Melisa S. Romano⁽²⁾, María del Carmen García⁽²⁾, Yamila B. Bertetti⁽¹⁾, Victoria E. Robles⁽¹⁾

(1) Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332, 2900, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

(2) Dpto. de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ingeniero Pereyra 676, E-3260, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

(3) Investigador CIC

** Correo Electrónico (autor de contacto): gpelozo@frsn.utn.edu.ar*

El objetivo de este trabajo es analizar la factibilidad de incorporación de cáscara de arroz con metales pesados adsorbidos, en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar los metales cadmio y plomo contenidos. Las piezas cerámicas se obtuvieron mediante presión uniaxial a 25MPa de mezclas arcilla comercial-cáscaras de arroz con y sin metal adsorbido, adicionado en 10%, tratadas térmicamente a 1000°C. Las materias primas y los productos compactos obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas de caracterización. Las piezas cerámicas obtenidas presentan tonalidad homogénea, bordes y ángulos bien definidos, sin desgranamiento de la estructura, y propiedades mecánicas adecuadas a su uso en servicio.

Los metales pesados, tales como plomo, cobre, cadmio, cinc, cromo, entre otros, son tóxicos incluso a bajas concentraciones y al no ser biodegradables, su amenaza se multiplica por su acumulación en el medio ambiente a través de la cadena alimenticia. La mayoría de las actividades industriales pierden y/o descargan grandes cantidades de metales pesados. La remoción de estos metales de las aguas residuales es una necesidad ambiental urgente. La capacidad de ciertos tipos de biomásas para eliminar y concentrar metales pesados a partir de soluciones, proporciona la base para una tecnología rentable para su remoción de efluentes industriales [1]. Para el tratamiento de aguas se han desarrollado diferentes tecnologías, las cuales incluyen la precipitación química, intercambio iónico, separación por membrana y adsorción.

Por otra parte, las cáscaras de arroz constituyen un residuo biomásico que, debido a su importante generación y acumulación, ha encontrado múltiples aplicaciones en diferentes campos. Por ejemplo, se han utilizado en la producción de energía [2], en materiales de base cementícea [3] y en el tratamiento de aguas residuales [4], para la remoción de metales pesados. Luego de este tratamiento, se genera un residuo biomasa-contaminante, que actualmente no cuenta con alternativas viables y de bajo costo para su disposición final.

En consecuencia, el objetivo de este trabajo es evaluar la factibilidad de incorporación del residuo cáscara de arroz-contaminante en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar los metales pesados cadmio y plomo contenidos en estos materiales. Con este fin, las cáscaras de arroz fueron estudiadas, en una primera instancia, en una serie de experimentos de adsorción, asegurando así que retengan determinada proporción de los contaminantes.

Las cáscaras de arroz (CA) utilizadas provienen de una cooperativa de la provincia de Entre Ríos, luego del decascarillado del grano de arroz, y no sufrieron ninguna modificación física antes de los tratamientos químicos. A partir de estas cáscaras se obtuvieron dos clases de materiales adsorbentes: cáscaras de arroz activadas con hidróxido de potasio y cáscaras de arroz activadas con ácido fosfórico. Los ensayos de adsorción fueron realizados en condiciones batch. Las cáscaras de arroz activadas con

H₃PO₄ fueron puestas en contacto con una solución de Cd, y las activadas con KOH fueron puestas en contacto con una solución de Pb, el tiempo necesario para garantizar el equilibrio de sorción. Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron filtradas y la cáscara cargada con los distintos contaminantes fue secada en estufa y reservada para su posterior uso en piezas cerámicas. Este proceso de biosorción ha sido estudiado exhaustivamente y su análisis particular ha permitido establecer que los contaminantes han quedado formando parte del material a utilizar en el presente trabajo.

Las piezas cerámicas se obtuvieron mediante presión uniaxial a 25MPa de mezclas arcilla comercial-cáscaras de arroz con y sin metal adsorbido, adicionado en 10%, tratadas térmicamente a 1000°C siguiendo curvas de cocción similares a las utilizadas por la industria cerámica. Con fines comparativos, se preparó una muestra de arcilla comercial sin residuo adicionado.

Las cáscaras de arroz se caracterizaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de microscopía electrónica se obtuvieron con un equipo FEI Inspect S50.

Los productos obtenidos se caracterizaron con diversas técnicas: porosidad (P), módulo de rotura (MOR), variación volumétrica permanente (VVP) y pérdida de peso por calcinación (PPC), entre otras, tendientes a determinar las propiedades de éstos.

La porosidad de las muestras fue determinada según la Norma ASTM C20-00.

El módulo de rotura se obtuvo en una máquina Instron Modelo 1125, con capacidad máxima de 10000 kg. La velocidad del ensayo fue de 0,5 mm/minuto.

Con el fin de determinar la inmovilización de los metales pesados en la matriz arcillosa se realizó el ensayo de ecotoxicidad a las muestras, según norma IRAM 29114.

En la figura 1 se observa la microestructura de las cáscaras de arroz natural, cáscaras de arroz activadas con H₃PO₄ + Cd y cáscaras de arroz activadas con KOH + Pb, obtenidas mediante SEM. Como se puede observar la microestructura de la cáscara de arroz natural es globular, mostrando un patrón celular del epicarpio o capa más externa, bien organizado, de estructura homogénea. Además, se observan estructuras alargadas, aciculares, que se asemejan a "pelos", típicas de las estructuras fibrosas de ciertos cereales. Las muestras de CA + H₃PO₄ + Cd presentan algunas grietas superficiales y los "pelos" cortados. En el caso de CA + KOH + Pb se observa un desprendimiento de éstos desde el nacimiento de los mismos.

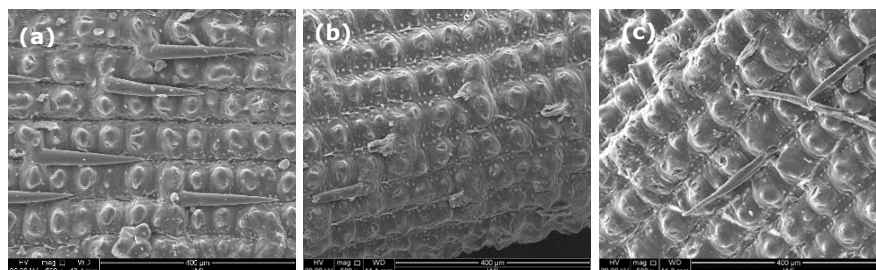


Figura 1: Imágenes SEM de (a) cáscaras de arroz natural, (b) cáscaras de arroz activadas con H₃PO₄ + Cd y (c) cáscaras de arroz activadas con KOH + Pb. Magnificación: 500X

Los productos cerámicos obtenidos, sinterizados a 1000°C, presentan una tonalidad homogénea y una estructura bien definida sin desgranamiento de la misma. Las propiedades analizadas en los ladrillos: porosidad, absorción de agua, módulo de rotura, VVP y PPC, se resumen en la Tabla 1.

Se observa que la incorporación de la cáscara de arroz disminuye la VVP de las piezas, que presentan además una mayor porosidad. Si bien se disminuye el módulo de rotura, los valores obtenidos están dentro del requerimiento del mercado.

En el ensayo de ecotoxicidad, la evaluación del efecto en la elongación de la radícula de las plántulas, permite ponderar el efecto tóxico de compuestos solubles, presentes en niveles de concentración tan bajos que no son suficientes para inhibir la germinación, pero que sin embargo pueden retardar o inhibir completamente los procesos de elongación de la radícula.

	0% CA	10% CA Natural	10% CA + H ₃ PO ₄ + Cd	10% CA + KOH + Pb
Pérdida de peso por calcinación [%]	-5,2	-7,2	-7,2	-6,7
Variación volumétrica permanente [%]	-9,9	-9,4	-8,8	-9,5
Porosidad [%]	21,9	27,3	26,5	25,5
Absorción de agua [%]	10,7	13,6	14,0	13,0
Módulo de rotura [MPa]	8,7	6,3	6,2	7,3

Tabla 1: Propiedades de los productos obtenidos

Este ensayo se ha realizado en primer lugar para las cáscaras de arroz sin tratar, y para las cáscaras tratadas y con los metales adsorbidos. Posteriormente a la obtención de los ladrillos cerámicos, se realizó este mismo ensayo con muestras molidas de los mismos. Los resultados de estos ensayos de ecotoxicidad se presentan en la figura 2.

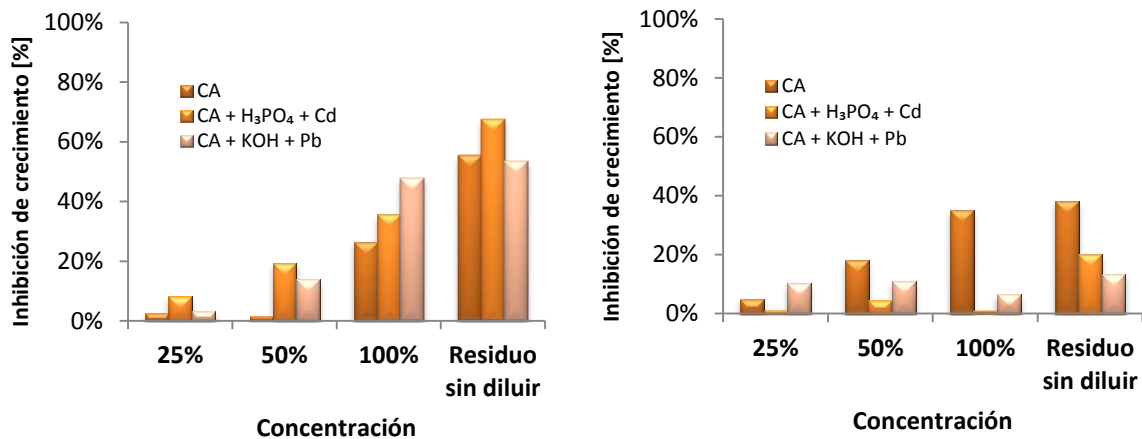


Figura 2: Análisis de ecotoxicidad de residuos originales (a) y productos obtenidos (b).

En la figura 2(a) se observa que la cáscara de arroz sola tiene un efecto de inhibición muy importante, que se incrementa notablemente con el tratamiento y adsorción posterior en ambos casos (Pb y Cd). Los ladrillos molidos (figura 2(b)) siguen un comportamiento similar para el caso de agregado de cáscara sola, mientras que cuando tienen los metales presentes, los efectos se observan diferentes y disminuidos, lo que se interpreta como la inmovilización de los mismos por parte de la estructura del ladrillo luego de la sinterización.

A partir de los resultados generales puede concluirse que las piezas cerámicas obtenidas han inmovilizado dentro de su estructura los metales pesados contenidos en las cáscaras de arroz agregadas, y que se obtienen productos que presentan tonalidad homogénea, bordes definidos, buen grado de sinterización, estructura bien definida sin desgranamientos, y propiedades adecuadas a su uso en servicio.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la Universidad Tecnológica Nacional, por el apoyo económico recibido.

Referencias

- [1] B. Volesky, Sorption and Biosorption, 2003, VB-Sorbex. Inc.
- [2] P. Ninduangdee, V. I. Kuprianov. Fluidized bed co-combustion of rice husk pellets and moisturized rice husk: The effects of co-combustion methods on gaseous emissions, Biomass and Bioenergy 112, 2018, 73-84.
- [3] H.R.Pakravan, M.Jamshidi, A.A.Asgharian Jeddi. Combination of ground rice husk and polyvinyl alcohol fiber in cementitious composite, Journal of Environmental Management, 2018, 116-122.
- [4] J. Qu, X. Meng, X. Jiang, H. You, X. Ye. Enhanced removal of Cd(II) from water using sulfur-functionalized rice husk: Characterization, adsorptive performance and mechanism exploration, Journal of Cleaner Production 183, 2018, 880-886.