

MATRICES ARCILLOSAS COMO HERRAMIENTA DE FIJACIÓN DE METALES PESADOS ADSORBIDOS SOBRE CÁSCARAS DE ARROZ

M.S. Romano^{*2}, G.G. Pelozo¹, N.E. Quaranta^{1#}, V. Corne², M.C. García².

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

²Grupo de Investigación de la Cáscara de Arroz (GICA), Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ingeniero Pereira 676, 3260, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

[#]Investigador CIC.

meliromano.06@gmail.com

Resumen. La descarga de metales pesados tóxicos al ambiente a partir de actividades industriales causa numerosos problemas debido a sus características perjudiciales para la salud y el ambiente. En los últimos años, se han realizado numerosos estudios basados en la eliminación de iones de metales pesados de soluciones acuosas utilizando materiales lignocelulósicos, que son capaces de adsorber diversos contaminantes incluso presentes a bajas concentraciones. La cáscara de arroz constituye un residuo de biomasa que se ha estudiado en diversas aplicaciones. En años recientes se ha utilizado en procesos de biosorción de metales pesados. Después de este proceso, se genera un residuo biomasa-contaminante, que actualmente no tiene alternativas viables de bajo costo para su disposición final segura. El objetivo de este trabajo es evaluar la viabilidad de la incorporación a matrices cerámicas, de cáscara de arroz contaminada con Cu-Ni-Cd y Pb-Zn, con el fin de inmovilizar dichos metales pesados. Las piezas cerámicas se obtuvieron a partir de mezclas de arcilla comercial y cáscara de arroz con metal adsorbido, añadidas en un 10 % en volumen. Las materias primas (cáscara y arcilla) fueron caracterizadas por SEM-EDS, distribución granulométrica, ecotoxicidad, etc., mientras que los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con técnicas tales como: porosidad, variación volumétrica permanente, pérdida de peso por calcinación, ecotoxicidad, entre otros. Del análisis de los resultados, se puede concluir que las piezas cerámicas obtenidas han inmovilizado dentro de su estructura los metales pesados contenidos en la cáscara de arroz agregada.

Palabras clave: Matriz arcillosa, Metales pesados, Cáscara de arroz.

1. Introducción

La industrialización y el aumento poblacional han conducido a una gran demanda de productos y servicios, cuyos procesos generan, entre otros, efluentes líquidos con altas concentraciones de sustancias tóxicas, no biodegradables y cancerígenas. Estos efluentes deben ser tratados adecuadamente debido a su

elevada toxicidad, para lo cual se han desarrollado diferentes tecnologías; entre las que se encuentran la precipitación química, electrodiálisis, intercambio iónico, separación por membrana y adsorción.

Los metales pesados, tales como plomo, cobre, cadmio, cinc y níquel, son considerados contaminantes ambiental prioritarios, debido a la toxicidad que los iones metálicos presentan en los organismos vivos. Tras su liberación a partir de diversas fuentes, como pueden ser las actividades industriales y agrícolas, los metales pesados no son degradados y persisten en el medio ambiente (Tseveendorj et al., 2017).

El arroz es uno de los cereales más consumidos en todo el planeta; cultivado en más de 100 países alrededor del mundo. Según la FAO, la producción anual mundial de arroz es mayor a 740 millones de toneladas y en Argentina es de aproximadamente 1.400.000 toneladas. El grano de arroz se compone principalmente de endospermo, cascarilla, salvado y germen, en el que el endospermo representa el 70 %, la cascarilla el 20-21 %, el salvado de arroz 6-8 %, y el germen de arroz 1 %, respectivamente, del peso total de la semilla. Durante la producción de arroz se generan grandes cantidades de cáscaras que constituyen un residuo y un problema para las regiones productoras de este cereal (Zou y Yang, 2019).

Por lo general, la cáscara es quemada o depositada en vertederos, con los correspondientes impactos ambientales que esto conlleva. El aprovechamiento de este material residual lograría mejorar la sostenibilidad de esta actividad agrícola y ayudar a reducir dichos impactos. La cáscara de arroz se ha utilizado en diferentes aplicaciones, entre las que se pueden citar, como combustible debido a su poder calorífico (Babaso y Sharanagouda, 2017), como fuente de sílice y silicio debido al elevado contenido de SiO_2 (Abbas et al., 2019; Almeida et al., 2019; Azat et al., 2019; Battegazzore et al., 2014; Real et al., 2018), para la preparación de carbón activado (Satayeva et al., 2018;), en materiales de construcción (António et al., 2018; Muthuraj, 2019), y como adsorbente en el tratamiento de aguas (Franco et al., 2017; Palagama et al., 2019; Qu et al., 2018). En este último caso, luego de la retención de los contaminantes sobre la cáscara, se genera un residuo biomasa-contaminante, que actualmente no cuenta con alternativas viables y de bajo costo para disposición final.

En este contexto, este trabajo evalúa la factibilidad de incorporación del residuo cáscara de arroz-contaminante en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar los metales pesados plomo, cinc, níquel, cobre, cadmio contenidos en estos materiales. Con este fin, la cáscara de arroz fue estudiada, en una primera instancia, en experimentos de adsorción, asegurando así que retenga una determinada cantidad de los contaminantes.

2. Materiales y Métodos

La cáscara de arroz (CA) utilizada fue obtenida de una cooperativa de la provincia de Entre Ríos, luego del decascarillado del grano de arroz. El residuo no sufrió ninguna modificación física antes de ingresar al laboratorio. Para conservar la cáscara sin modificar, la misma fue lavada con agua destilada y secada en estufa a 70 °C, aproximadamente. Luego se procedió a una funcionalización alcalina de la misma en donde una determinada cantidad de cáscara de arroz se agregó una cantidad suficiente de hidróxido de potasio 1% m/m y se hirvió durante 30 minutos. Se dejó en reposo durante una noche, se filtró y lavó con agua destilada y ácido clorhídrico al 10% m/v para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se secó en estufa a 70 °C para su posterior uso en los protocolos de adsorción.

Se realizó un análisis dinámico con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando los parámetros pH, tiempo de adsorción, concentración inicial de metal en solución, temperatura y masa de biosorbente. Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch. Para ello, una determinada masa de biosorbente fue puesta en contacto con una solución de concentración conocida de plomo, níquel, cinc, cobre, plomo o cadmio a un dado pH y la suspensión resultante se dejó agitando el tiempo correspondiente de manera de garantizar el equilibrio de sorción.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras fueron filtradas y se procedió a la cuantificación del metal residual en la solución recolectada. La determinación del metal remanente se realizó por espectroscopía de absorción atómica utilizando una llama de aire-acetileno a la longitud de onda característica para cada metal en estudio. La cáscara cargada con los distintos contaminantes fue secada en estufa a 70 °C y reservada para su posterior uso en piezas cerámicas.

La arcilla comercial utilizada proviene de una empresa de la zona.

A partir de los resultados de adsorción se determinaron las mezclas arcilla-cáscara de arroz contaminada para realizar las piezas cerámicas quedando para la conformación de las muestras, por un lado, aquellas contaminadas con plomo y cinc y por otro las contaminadas con níquel, cobre y cadmio. Se seleccionaron los metales de esta manera ya que las capacidades de retención en estos grupos fueron similares. La cáscara cargada con los contaminantes fue sometida a un proceso de molienda y tamizado; utilizando para la conformación de los ladrillos aquella con granulometría inferior a 1 mm. Las piezas cerámicas se obtuvieron mediante presión uniaxial a 25 MPa de mezclas arcilla comercial-cáscara de arroz con metal adsorbido, adicionadas en 10% en volumen, con 8% en peso de agua, en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando en ladrillos con 15 mm de espesor aproximadamente. La decisión de usar 10% de residuo en las muestras fue tomada teniendo en cuenta resultados preliminares (Pelozo et al., 2018). Luego de secadas, las muestras fueron 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 materias primas fueron caracterizadas mediante diversas técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis dispersivo de energía de rayos X (EDS), distribución granulométrica, ecotoxicidad, lixiviados, mientras que los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con técnicas tales como: microscopía óptica (OM), porosidad, absorción de agua, variación volumétrica permanente (VPP), pérdida de peso por calcinación (PPC), resistencia a la flexión, lixiviados y ecotoxicidad.

Los análisis SEM se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50, con analizador dispersivo de energía (EDAX-Phoenix).

El análisis de los lixiviados generados por la cáscara contaminada y a los materiales cerámicos se realizó según el método EPA 1310B. El análisis químico de los metales pesados en el líquido lixiviado se efectuó mediante la utilización de un espectrofotómetro de absorción atómica Buck 210 VCG.

El módulo de rotura se obtuvo en una máquina DIGIMESS Modelo TG100L, con capacidad máxima de 500 kg. La velocidad del ensayo fue de 0,5 mm/minuto.

Con el fin de determinar la fijación de los metales pesados en la matriz arcillosa se realizó el ensayo de ecotoxicidad a las cáscaras con metal adsorbido y a los materiales cerámicos obtenidos a partir de las mezclas arcilla-cáscaras contaminadas, según norma IRAM 29114.

Los valores de VPP y PPC fueron obtenidos midiendo las dimensiones (largo, ancho y espesor) y el peso de cada muestra antes y después del tratamiento térmico a 1000 °C.

La porosidad y absorción de agua de las muestras fueron determinadas de acuerdo a la Norma ASTM C20-00.

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestra la cantidad adsorbida de cada metal (q_e) en miligramos por gramo de adsorbente.

Tabla 1. Cantidad adsorbida de cada metal sobre cáscara de arroz

	Pb²⁺	Zn²⁺	Ni²⁺	Cu²⁺	Cd²⁺
q_e [mg metal/g sorbente]	16.09±0.14	9.83±0.39	6.89±0.39	7.81±0.40	7.66±0.06

El resultado del análisis químico realizado mediante EDS a la arcilla comercial y la cáscara natural, expresado en % en peso de cada elemento, se muestra en la Tabla 2. Como puede observarse los elementos mayoritarios en ambos materiales son carbono, oxígeno y silicio.

Tabla 2. Análisis químico de las materias primas utilizadas

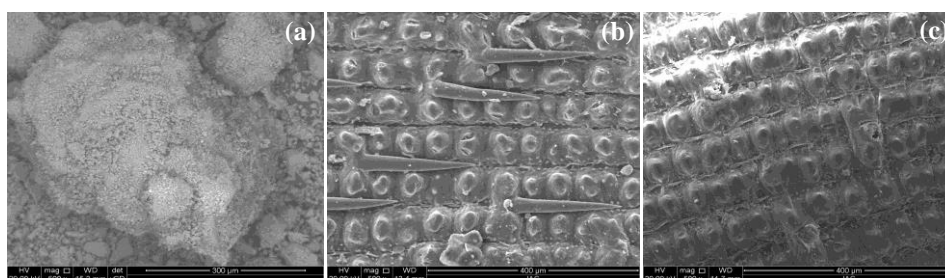
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
CA	29.7	38.4	--	--	--	22.3	1.9	2.1	5.6
Arcilla	15.6	40.7	1.1	1.3	8.7	23.8	2.0	1.3	5.5

Los metales pesados adsorbidos sobre la cáscara activada luego de las experiencias de adsorción no han podido ser detectados mediante esta técnica, debido posiblemente a su baja concentración. Es por esto que, para lograr determinar la presencia de los contaminantes en la cáscara cargada se llevó a cabo un ensayo de lixiviados sobre el material cargado con los contaminantes metálicos. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis de lixiviados de la cáscara de arroz luego de los ensayos de adsorción

	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
Concentración [ppm]	38.5	19.8	19.2	1.5	66.1

En la Figura 1 se observa la microestructura de la arcilla comercial, la cáscara de arroz natural y activada con KOH, obtenidas mediante SEM con magnificación de 500x. Como se puede observar la arcilla presenta una estructura homogénea de partículas de tamaño fino y partículas de mayor tamaño formadas por aglomerados de las más pequeñas. 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. En las muestras de CA activada con KOH se observa un desprendimiento de estos “pelos” desde el nacimiento de los mismos.

**Fig. 1.** Imágenes SEM de (a) arcilla comercial, (b) cáscara de arroz natural, (c) cáscara de arroz activada con KOH. Magnificación: 500x.

El ensayo de ecotoxicidad determina la toxicidad de sustancias químicas solubles en agua, para semillas de determinadas especies. 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. Los resultados de este ensayo realizado a la cáscara contaminada con los metales Ni, Cu y Cd por un lado y contaminadas con Pb y Zn por otro, a diferentes concentraciones, se muestra en la Tabla 4. Se observa que a medida que aumenta la concentración del residuo cáscara-contaminante, aumenta la inhibición en el crecimiento de la radícula.

Tabla 4. Análisis de ecotoxicidad de la cáscara contaminada.

		Concentración [%]				
		6	12	25	50	100
Inhibición del crecimiento [%]	CA + Ni-Cu-Cd	5.6	8.2	11.4	18.6	27.2
	CA + Pb-Zn	1.3	13.2	16.1	28.6	61.4

La Figura 2 muestra la apariencia macroscópica de los ladrillos obtenidos con arcilla comercial (AC) y con la adición de 10% en volumen de cáscara de arroz contaminada con Ni-Cu-Cd (CANCC) por un lado y Pb-Zn (CAPZ), por el otro. Puede observarse que los productos presentan una coloración homogénea y una estructura bien definida sin desgranamiento de la misma.

**Fig. 2.** Apariencia de los ladrillos obtenidos.

Las propiedades analizadas en los productos cerámicos obtenidos: PPC, VVP, porosidad, absorción de agua y módulo de rotura, se muestran en la Tabla 5. Las muestras con cáscara de arroz presentan valores de pérdida de peso por calcinación superiores (mayor al 50%) en comparación con las muestras de arcilla comercial, sin agregado de residuo. En cambio, la variación volumétrica permanente de todas las muestras se encuentra alrededor del mismo rango, presentando una diferencia del 10% en la muestra CAPZ con respecto a la de arcilla comercial. Este hecho puede explicarse debido a que durante el proceso de cocción de los ladrillos se produce la combustión de la cáscara de arroz generando poros en la estructura. Esto queda demostrado en los valores de porosidad de las muestras donde se ve un incremento de hasta el 20% en la muestra CANCC. En cambio, la resistencia a la flexión es menor en las muestras con residuo agregado. Este comportamiento está relacionado con el aumento en la porosidad que afecta la cohesión y reduce la resistencia del material a la fractura.

Las características de las piezas cerámicas obtenidas se encuentran dentro de los valores establecidos por el mercado y los establecidos por la norma ASTM C410-60 para ladrillos para piso industrial.

Tabla 5. Propiedades de los productos cerámicos obtenidos.

	AC	CANCC	CAPZ
Pérdida de Peso por Calcinación [%]	5.2	8.7	8.4
Variación Volumétrica Permanente [%]	10.62	10.03	9.62
Porosidad [%]	29	35	32
Absorción de Agua [%]	16	21	18
Módulo de Rotura [%]	7.0	5.2	5.2

En la figura 3 se presentan los resultados de los ensayos de ecotoxicidad realizados a los ladrillos cerámicos donde se observa que para bajas concentraciones los porcentajes de inhibición del crecimiento radicular no difiere significativamente de los obtenidos en las cáscaras con metales adsorbidos (Tabla 4). Sin embargo, a partir de concentraciones mayores (50%) el efecto inhibitorio de los ladrillos es menor respecto al obtenido en las cáscaras contaminadas. Por otro lado, mediante espectroscopía de absorción atómica se realizó el análisis de líquidos lixiviados de las piezas cerámicas con cáscara contaminada. Los valores hallados se encuentran por debajo del límite de detección del método indicando que los niveles de los contaminantes analizados se encuentran por debajo de los valores establecidos por la normativa vigente. Los resultados de los ensayos de ecotoxicidad y lixiviados realizados a los productos finales sugieren la factibilidad de incorporar residuos sólidos contaminados, cáscara de arroz-metales, a matrices cerámicas con el fin de lograr la inmovilización o fijación de estos por parte de la estructura.

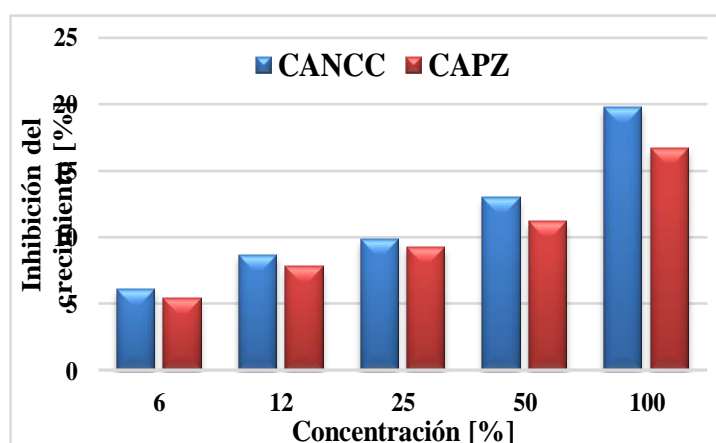


Fig. 3. Análisis de ecotoxicidad de los productos obtenidos.

4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó la factibilidad de incorporación del residuo cáscara de arroz-contaminante en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar los metales pesados plomo, cinc, níquel, cobre, cadmio contenidos en las cáscaras.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que las piezas cerámicas obtenidas han inmovilizado dentro de su estructura los metales pesados adsorbidos en las cáscaras de arroz agregadas.

Además, presentan una estructura definida sin desgranamientos con tonalidad homogénea, bordes definidos, buen grado de sinterización y propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Referencias

- Abbas N., Khalid H.R., Ban G., Kim H.T., Lee H.K. (2019). Silica aerogel derived from rice husk: an aggregate replacer for lightweight and thermally insulating cement-based composites. *Con. Build. Mat.*, 195, 312.
- Almeida S.R., Elicker C., Vieira B.M., Cabral T.H., Silva A.F., Sanches Filho P.J., Raubach C.W., Hartwig C.A., Mesko M.F., Moreira M.L., Cava S. (2019). Black SiO₂ nanoparticles obtained by pyrolysis of rice husk. *Dye. Pig.* 164, 272.
- António J., Tadeu A., Marques B., Almeida J.A.S., Pinto V. (2018). Application of rice husk in the development of new composite boards. *Con. Build. Mat.*, 176, 432.
- Azat S., Korobeinyk A.V., Moustakas K., Inglezakis V.J. (2019). Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *J. Cle. Pro.*, 217, 352.
- Babaso P.N., Sharanagouda H. (2017). Rice Husk and Its Applications: Review. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 6(10), 1144.
- Battegazzore D., Bocchini S., Alongi J., Frache A. (2014). Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA-silica bio-composites. *RSC. Adv.*, 4, 54703.
- Franco D.S.P., Cunha J.M., Dortzbacher G.F., Dotto G.L. (2017). Adsorption of Co (II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. *P. S. E. P.*, 109, 55.
- Muthuraj R., Lacoste C., Lacroix P., Bergeret A. (2019). Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation. *Ind. Cro. P.*, 135, 238.
- Palagama D.S.W., Devasurendra A.M., Baliu-Rodriguez D., Kirchoff J.R., Isailovic D. (2019). Treated rice husk as a recyclable sorbent for the removal of microcystins from water. *Sci. Tot. Env.*, 666, 1292.
- Pelozo G., Quaranta N., Caligaris M., Romano M., Cristóbal A. (2018). Effect of the Incorporation of Biomass Wastes on the Properties of Fired Clay Bricks. *En Actas Journal of Solid Waste Management and Technology*. Washington DC, USA, 744.
- Qu J., Meng X., Jiang X., You H., Ye X. (2018). Enhanced removal of Cd(II) from water using sulfurfunctionalized rice husk: Characterization, adsorptive performance and mechanism exploration. *J. Cle. Pro.*, 183, 880.
- Real C., Córdoba J.M., Alcalá M.D. (2018). Synthesis and characterization of SiC/Si₃N₄ composites from rice husks. *Ceram. Int.*, 44 (12), 14645
- Satayeva A.R., Howell C.A., Korobeinyk A.V., Jandosov J., Inglezakis V.J., Mansurov Z.A., Mikhalovsky S.V. (2018). Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water. *Sci. Tot. Env.*, 630, 1237.
- Tseveendorj E., Enkhdul T., Lin S.2, Dorj D., Oyungerel Sh., Soyol-Erdene T.O. (2017). Biosorption of lead (II) from an aqueous solution using biosorbents prepared from water plants. *Mong. J. Chem.*, 18 (44), 52.
- Zou Y., Yang T. (2019). Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications en Rice Bran and Rice Bran Oil, *Academic Press and AOCS Press*, Londres, Reino Unido.