

VALORIZACIÓN DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL COMO BIOADSORBENTE DE PLOMO EN SOLUCIÓN Y SU REUTILIZACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS CERÁMICOS

Emiliano Centurión¹, Melisa S. Romano¹, Valeria Corne¹, Leonardo Consiglio Diez¹, Ricardo R. Azario¹, Gisela G. Peloso², Nancy E. Quaranta², María del Carmen García¹

¹ Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

² Grupo de Estudios Ambientales (GEA), Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.
romanom@frcu.utn.edu.ar

Resumen

El plomo es un metal altamente tóxico que constituye un problema ambiental grave por su naturaleza no biodegradable, persistente y acumulativa. Se han desarrollado distintas tecnologías destinadas a la remoción de este contaminante en solución, siendo el proceso de biosorción una técnica atractiva por ser simple, efectiva y de bajo costo. En este contexto, la cáscara de arroz constituye un residuo altamente disponible, el cual podría ser empleado como bioadsorbente. En base a esto, el objetivo de este trabajo consistió en analizar los factores fisicoquímicos que afectan la sorción de plomo sobre la cáscara de arroz y el efecto del pretratamiento químico sobre el bioadsorbente mediante una activación básica del residuo. Además, evaluar la incorporación del residuo (biomasa-contaminante) a matrices cerámicas con el fin de inmovilizar el plomo removido.

Se determinó que la remoción obtenida fue máxima a pH 5 y que el equilibrio del proceso se alcanzó rápidamente, alrededor de 30 minutos. La eficiencia de retención para relaciones sólido/líquido de 10 g/L fue del 69 % para el residuo al natural y superiores al 95 % para la cáscara modificada químicamente. El residuo biomasa-plomo fue luego empleado para analizar la capacidad de inmovilización del tóxico en la matriz cerámica. La fijación de plomo se determinó mediante pruebas de ecotoxicidad y de lixiviados. Finalmente, se concluyó que la cáscara de arroz constituye un adsorbente eficaz para la remoción de plomo en solución. Además, los cerámicos obtenidos inmovilizaron el contaminante contenido en la biomasa y presentaron propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Palabras Claves: Biosorción, Plomo, Cáscara de arroz, Matriz cerámica.

Introducción

El amplio uso de los metales tóxicos en actividades industriales, agrícolas, domésticas y tecnológicas, ha generado un destacado problema ambiental (Tchounwou, 2012). En este sentido, los ambientes acuáticos son perturbados por la presencia de estos elementos en concentraciones que exceden los criterios de calidad del agua. Esta situación se ve agravada por la persistencia en el ambiente de estos metales y su bioacumulación en la cadena alimentaria.

El plomo es un tóxico de uso masivo dado su empleo en los sectores industrial, energético y de transporte. Entre las principales fuentes de contaminación ambiental se pueden señalar la explotación minera, la metalurgia y, en algunos países, el uso de pinturas y naftas con plomo (Jaishankar, 2014). A raíz de ello, existe un estricto control y regulación de los niveles de este elemento metálico en agua. En tal sentido, en nuestro país la Ley N° 24.051 y el Decreto Reglamentario 831/1993 establecen un valor máximo de plomo en agua de bebida de 50 µg/L.

Numerosas tecnologías han sido desarrolladas para tratar este problema ambiental, siendo la biosorción una de las alternativas más utilizadas debido a su eficiencia, bajo costo y posibilidad de utilizar materiales naturales como bioadsorbentes (Park, 2010). Por otro lado, los residuos agrícolas constituyen una fuente de biomasa que puede ser empleada en este tipo de proceso.

La cáscara de arroz es un subproducto agrícola de la región de Entre Ríos que tiene gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado (Lata, 2014). La presencia de compuestos tales como celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice en este material genera sitios de unión capaces de secuestrar metales como el plomo.

El residuo biomasa-contaminante puede luego ser incorporado en matrices arcillosas. Esta adición se convierte en formadora de poros, ya que a las temperaturas de operación, la combustión dentro del ladrillo produce gases y compuestos inorgánicos, dando como resultado ladrillos alivianados, como puede observarse en numerosos trabajos que emplean biomásas de origen agrícola (Quaranta, 2018; Romano, 2020).

En este contexto, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la capacidad de remoción de plomo por parte de la cáscara de arroz y optimizar los factores fisicoquímicos que regulan el proceso. Además, se evaluó la factibilidad de incorporación del residuo cáscara de arroz-contaminante en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar el plomo removido.

Materiales y métodos

A partir de la cáscara de arroz se prepararon dos bioadsorbentes que se describen a continuación.

Cáscara de arroz natural (CA): la cáscara recibida en el laboratorio fue lavada con agua destilada para eliminar residuos y secada en estufa a 80 °C para su posterior conservación.

Cáscara de arroz con activación alcalina empleando hidróxido de potasio (CA-KOH): la cáscara de arroz natural se mezcló con hidróxido de potasio 1 % m/m y se calentó a ebullición durante 30 minutos. La mezcla se dejó en reposo durante la noche. Se filtró y se lavó con agua destilada y ácido clorhídrico al 10 % para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se secó en estufa a 100 °C.

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones *batch* (50 mL) variando la relación sólido/líquido (1-50 g/L), el pH del medio (1 a 6), el tiempo de contacto (1 a 180 minutos) y la concentración inicial de plomo (10 a 400 mg/L). Finalizadas las experiencias de sorción, las muestras fueron filtradas y se procedió a la cuantificación del metal residual en la solución recolectada por espectroscopía de absorción atómica a una longitud de onda de 283,3 nm. El porcentaje de remoción se calculó según la siguiente ecuación (Ec.1):

$$\% \text{ sorción } Pb^{2+} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración inicial de plomo y C_f es la concentración del metal finalizado el protocolo de sorción.

La cantidad de metal retenida en los bioadsorbentes (q_e) se obtuvo a partir de los datos experimentales utilizando la ecuación 2 (Ec. 2):

$$q_e = V \cdot \frac{C_i - C_f}{m} \quad (2)$$

Donde V es el volumen de la disolución (L), y m la masa del bioadsorbente (g).

Los resultados fueron expresados como la media \pm el error standard de la media ($n=3$). El análisis estadístico se realizó mediante el test t de *Student* o el análisis de la Varianza de un factor seguido del test de *Dunnet*. En todos los casos, $p < 0,05$ fue considerado significativo.

Finalizados los ensayos de sorción, las muestras de CA-KOH cargadas con plomo fueron filtradas, secadas en estufa y reservadas para su posterior uso en piezas cerámicas. Estas últimas se

prepararon a partir de mezclas de arcilla comercial y cáscara de arroz (con y sin metal adsorbido) adicionada al 10 %. Las piezas fueron sometidas a presión uniaxial a 25 MPa y tratadas térmicamente a 1000 °C. Con fines comparativos, se preparó una muestra de arcilla comercial sin residuo adicionado.

Los productos cerámicos 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.

Con el fin de determinar la inmovilización del metal tóxico en la matriz arcillosa se realizó el ensayo de ecotoxicidad a las muestras (Norma IRAM 29114) y de lixiviados (EPA 1310B). Estos estudios se realizaron inicialmente a la muestra CA-KOH-Pb²⁺ y luego a los cerámicos obtenidos con el reemplazo de la cáscara contaminada.

Discusión y Resultados

Inicialmente, para el material sin modificar y tratado químicamente se analizó el efecto de la masa en la remoción de plomo en solución. Se estudiaron relaciones sólido/líquido comprendidas entre 1-50 g/L (Fig. 1).

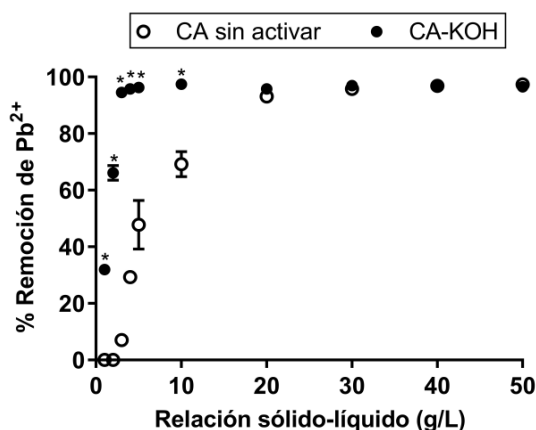


Fig. 1. Efecto de la relación sólido/líquido en la remoción de Pb²⁺ en CA y CA-KOH. pH =5, temperatura 20 ± 4 °C, tiempo=1 h y [Pb²⁺]₀ = 50 mg/L. *p<0,05 vs el valor correspondiente en CA.

Para el caso de CA sin activar la sorción fue menor al 20 % para relaciones sólido/líquido entre 1 y 4 g/L. Sin embargo, cuando se trabajó con relaciones mayores a 10 g/L se visualizó un incremento significativo en el porcentaje de remoción del tóxico, alcanzándose los mejores resultados al utilizar relaciones comprendidas entre 20 y 50 g/L. El análisis de los valores obtenidos para CA-KOH mostró una mayor eficiencia de remoción del contaminante respecto al material sin tratar, alcanzándose porcentajes de remoción cercanos al 95 % para relaciones sólido/líquido igual o mayor a 10 g/L. Si bien la cáscara natural ha probado ser un adsorbente eficaz para la eliminación de iones plomo en solución acuosa, el tratamiento previo con hidróxido de potasio mejoró su capacidad de sorción natural. La modificación química del material (CA-KOH) causó un aumento significativo de 69,21 ± 4,46 % a 97,45 ± 0,29 % a temperatura ambiente y una relación bioadsorbente/solución de 10 g/L.

En la Fig. 2 se muestra la capacidad de sorción de plomo para los materiales estudiados en función del pH del medio. Se representan los niveles de remoción hasta pH 6 dado que a valores superiores se observó la aparición de precipitado. Esto último podría deberse a la formación del correspondiente hidróxido, lo cual dificulta la evaluación de la eficiencia del proceso de sorción a estos pH (Adebowale, 2006).

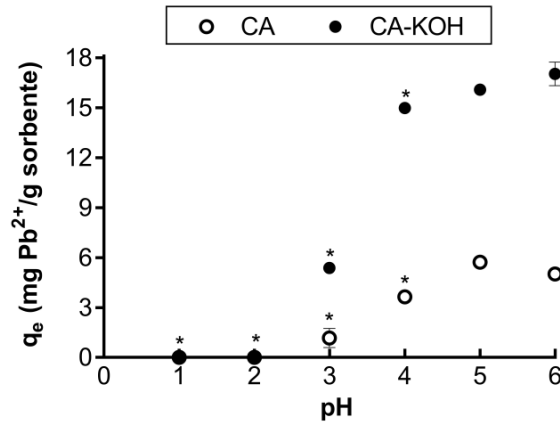


Fig. 2. Efecto del pH del medio en la remoción de Pb^{2+} en CA y CA-KOH. Tiempo = 1 h, temperatura = 20 ± 4 °C, $[Pb^{2+}]_0 = 50$ mg/L, relación sólido-líquido: CA = 5 g/L, CA-KOH = 2 g/L. * $p < 0,05$ vs el valor correspondiente a pH = 5.

Para los sistemas estudiados se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que aumentó el pH del medio hasta valores cercanos a 4 - 5. A pH ácidos la baja sorción registrada puede deberse a la mayor concentración y alta movilidad de protones, que se sorberían preferentemente en los sitios del sólido en lugar de los iones metálicos (Annadurai, 2002). A valores de pH más altos, disminuye la concentración de protones y simultáneamente aumentarían los sitios de unión cargados negativamente, resultando en una mayor sorción de Pb^{2+} . En general, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron a pH cercanos a 5, alcanzándose valores de capacidad de sorción (q_e) para CA de $5,73 \pm 0,11$ mg/g y de $16,09 \pm 0,14$ mg/g para CA-KOH.

Por otro lado, se analizó si el tiempo de contacto modifica el nivel de sorción. Para ello, se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 180 minutos (Fig. 3).

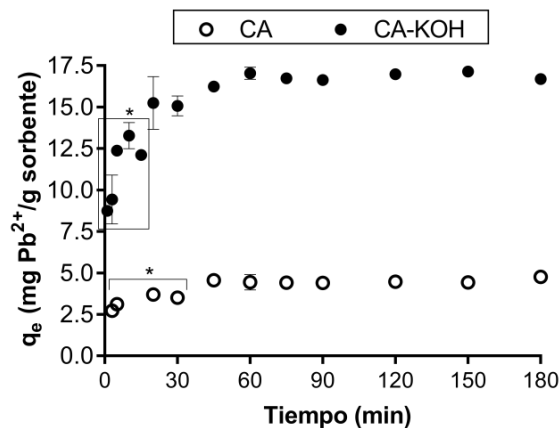


Fig. 3. Efecto del tiempo en la sorción de Pb^{2+} . pH = 5, temperatura = 20 ± 4 °C, $[Pb^{2+}]_0 = 50$ mg/L, relación sólido-líquido: CA = 5 g/L, CA-KOH = 2 g/L. * $p < 0,05$ vs. el valor a 60 min.

Los resultados observados revelaron que el equilibrio de sorción se alcanzó alrededor de los 30 minutos. La rapidez mostrada al comienzo del proceso podría atribuirse a la elevada disponibilidad de los sitios de sorción en los sólidos empleados. Posteriormente, la tasa de retención se reduciría significativamente debido a una disminución en la fuerza impulsora del proceso, determinada tanto por el número de sitios de sorción como por la concentración del ion metálico en solución.

Por otro lado, se estudió el efecto de la concentración inicial del metal en la capacidad de remoción, ensayándose valores entre 10 y 400 mg/L (Fig. 4). Se observó un aumento en la capacidad de sorción cuando la concentración inicial de iones Pb^{2+} se incrementó hasta 150 mg/L mientras que, para valores superiores de concentración no se produjeron cambios en el q_e . Este comportamiento puede ser resultado de una probable saturación superficial del adsorbente.

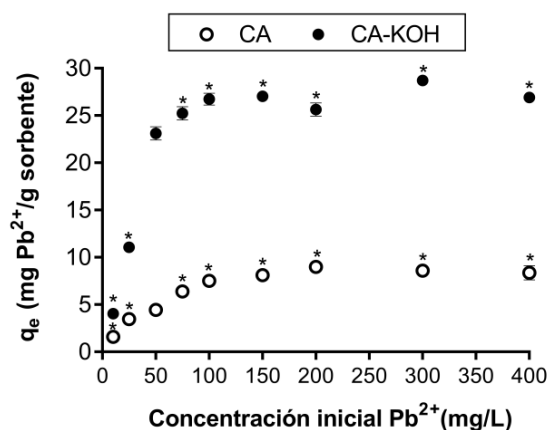


Fig. 4. Efecto de la concentración inicial de Pb²⁺ en la cantidad de metal sorbido en CA y CA-KOH. Relación sólido-líquido: CA = 5 g/L, CA-KOH = 2 g/L, temperatura 20 ± 4 °C, pH= 5 y tiempo de contacto 4 h. *p<0,05 vs. el valor correspondiente a 50 mg/L.

Finalizadas las experiencias de sorción en las condiciones óptimas del proceso, se seleccionó al biosorbente CA-KOH cargado con plomo (CA-KOH-Pb²⁺) para ser empleado en los cerámicos. Los productos cerámicos obtenidos, sinterizados a 1000 °C, presentaron tonalidad homogénea y 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.

Tabla 1. Propiedades físicas de los productos cerámicos obtenidos.

| | 0 % CA | 10 % CA | 10 % CA-KOH-Pb ²⁺ |
|------------------------|--------|---------|------------------------------|
| PPC (%) | -5,2 | -7,2 | -6,7 |
| VVP (%) | -9,9 | -9,4 | -9,5 |
| Porosidad (%) | 21,9 | 27,3 | 25,5 |
| Absorción de agua (%) | 10,7 | 13,6 | 13,0 |
| Módulo de rotura (MPa) | 8,7 | 6,3 | 7,3 |

Se observó que la incorporación de la cáscara de arroz disminuyó la VVP de las piezas, que presentaron además una mayor porosidad. Si bien se observó una disminución en el módulo de rotura, los valores obtenidos se encuentran dentro de los requerimientos del mercado.

En el ensayo de ecotoxicidad, la evaluación de 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. Este ensayo se realizó en primer lugar para CA-KOH-Pb²⁺ y luego en el ladrillo cerámico obtenido con el reemplazo de la cáscara contaminada. Los resultados se presentan en la Fig. 5.

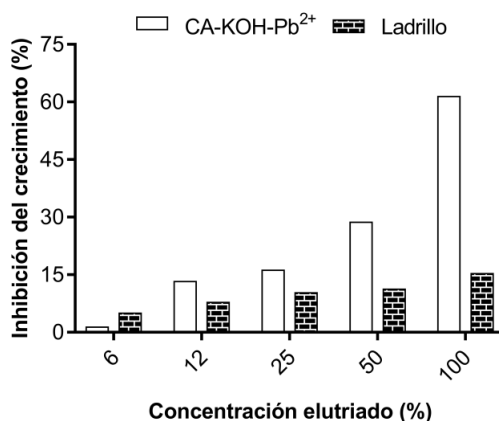


Fig. 5. Análisis de ecotoxicidad de CA-KOH-Pb²⁺ y de los ladrillos obtenidos.

En general, se observó que los porcentajes de inhibición del crecimiento radicular obtenidos para los ladrillos cargados fue significativamente menor respecto al obtenido en la cáscara contaminada para el rango de concentraciones de elutriado estudiadas.

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 plomo en el lixiviado son inferiores valores establecidos por la normativa vigente.

Los resultados de los ensayos de ecotoxicidad, lixiviados y propiedades mecánicas realizados a los productos finales, sugieren la factibilidad de incorporar cáscara de arroz cargada con plomo a matrices cerámicas con el fin de lograr la fijación del contaminante por parte de la estructura.

Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo la optimización de los parámetros fisicoquímicos involucrados en la remoción de plomo en solución mediante biosorción utilizando cáscara de arroz al natural y modificada químicamente con hidróxido de potasio. El pH óptimo del proceso fue 5 y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se estableció rápidamente, alrededor de los 30 minutos. Respecto al tratamiento químico de la cáscara, la activación básica mejoró significativamente la retención del metal, alcanzando valores cercanos al 95 % para bajas relaciones sólido/líquido. Finalizado el proceso de biosorción, se evaluó la factibilidad de incorporación del residuo cáscara de arroz-contaminante en matrices cerámicas arcillosas para inmovilizar el metal tóxico retenido. A partir de los resultados alcanzados pudo concluirse que las piezas cerámicas obtenidas inmovilizaron dentro de su estructura al plomo adsorbido en la cáscara de arroz agregada. Además, presentaron una estructura definida sin desgranamientos con tonalidad homogénea, bordes definidos, buen grado de sinterización y propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Referencias

- Adebowale, K. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 130-139. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.056.
- Annadurai, G. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 263-274. doi:10.1016/S0304-3894(02)00017-1.
- Jaishankar, M. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72. doi:10.2478/intox-2014-0009.
- Lata S. (2014). Removal of Heavy Metals Using Rice Husk : A Review. *J. Environ. Res. Develop.* 4,165-170.
- Park, D. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102. doi:10.1007/s12257-009-0199-4.
- Quaranta, N. (2018). Use of wastes from the peanut industry in the manufacture of building materials. *International Journal of Sustainable Development and Planning*, 13(4), 662-670. doi:10.2495/SDP-V13-N4-662-670.
- Romano, M. (2020). Ceramic matrices for immobilization of heavy metals adsorbed on rice husk. *SN Applied Sciences* 2, 964. doi.org/10.1007/s42452-020-2767-3.
- Tchounwou, P. (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch A. (eds) *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum*, vol 101. Springer, Basel. doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.