



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

FACULTAD REGIONAL CONCEPCIÓN DEL URUGUAY

**Remoción de metales pesados de efluentes líquidos industriales utilizando
residuos de biomasa como bioadsorbentes e inmovilización en matrices
cerámicas**

Autora

Ing. Melisa Soledad Romano

Directora: Dra. María del Carmen García

Co-Directora: Dra. Nancy Quaranta

2020

A Guillermo y Martín,

A mis padres, Daniel y Marta,

A mis hermanos, Daiana, Lucila, Santiago y Genaro.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años han estado a mi lado y me han animado de una u otra forma para que este trabajo de tesis pudiera finalizarse, en particular:

A mi familia, en especial a Martín y Guillermo, que sin su comprensión y apoyo no hubiera sido posible dedicarle el tiempo que demandó este trabajo.

A la Dra. María del Carmen García por su apoyo constante, su calidez humana y la gran confianza que ha depositado en mí como Directora de esta Tesis y a lo largo de todas las tareas que bajo su dirección he realizado en el Laboratorio de Química del Departamento de Materias Básica de la Facultad Regional Concepción del Uruguay.

A la Dra. Nancy Quaranta del Grupo de Estudios Ambientales de la Facultad Regional San Nicolás por su guía y acompañamiento en la Co-dirección de la tesis y por su generosidad al compartir los conocimientos.

A la Dra. Valeria Corne por su apoyo constante, su generosidad y principalmente por su amistad.

A la Dra. Gisela Pelozo y becarios del GEA por su colaboración en el desarrollo experimental.

Al Dr. Adrián Cristóbal del INTEMA (CONICET-UNMDP) por la realización de ensayos de caracterización de los materiales.

A los becarios del grupo de investigación GICA de la Facultad Regional Concepción del Uruguay que a lo largo de estos años han acompañado y colaborado en el desarrollo del programa experimental.

A la Universidad Tecnológica Nacional por la beca doctoral otorgada para mi formación.

Parte de los resultados de esta tesis han sido publicados en:

- Ceramic matrices for immobilization of heavy metals adsorbed on rice husk
Romano, M., Pelozo, G., Quaranta, N., Corne, V. and García, M.
SN Appl. Sci. 2, (2020) 964.

- Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos regionales para la remoción de cadmio en solución.
Romano, M., Corne, V., Azario, R., García, M.
Av. Cien. Ing. 11(3) (Julio/Septiembre, 2020), 11-22

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	6
ÍNDICE DE TABLAS	10
ÍNDICE DE FIGURAS	12
I- RESUMEN	16
RESUMEN GRÁFICO	17
ABSTRACT	18
II- INTRODUCCIÓN	20
II.1- Metales tóxicos: fuentes de emisión y efectos nocivos para los organismos vivos	20
II.1.1- Cadmio	26
II.1.2- Cobre	28
II.1.3- Níquel	31
II.1.4- Plomo	33
II.1.5- Zinc	36
II.2- Legislación sobre metales tóxicos	39
II.3- Técnicas convencionales para el tratamiento de efluentes líquidos	40
II.3.1- Coagulación-floculación	42
II.3.2- Precipitación química	43
II.3.3- Intercambio iónico	43
II.3.4- Extracción líquido-líquido	45
II.3.5- Filtración por membranas	45
II.3.6- Métodos electroquímicos	46
II.3.7- Tratamientos biológicos	47
II.3.8- Procesos de oxidación avanzada	48
II.3.9- Adsorción	48
II.4- El proceso de sorción	50
II.4.1- Biosorción	51
II.4.2- Mecanismos implicados en la biosorción de metales tóxicos	53
II.4.3- Factores que afectan el proceso de biosorción de metales en solución. 56	
II.4.3.1- Efecto del pH	56

II.4.3.2- Presencia de otros cationes en solución	58
II.4.3.3- Tipos de biomasa	58
II.4.3.4- Temperatura	60
II.4.3.5- Tiempo de contacto	60
II.4.3.6- Concentración inicial de adsorbato	61
II.4.3.7- Efecto de la dosis del bioadsorbente	61
II.4.3.8- Efecto de las modificaciones físicas y químicas sobre los bioadsorbentes	62
II.4.4- Equilibrio de sorción	64
II.4.5- Isotermas de adsorción	65
II.4.6- Modelado matemático del equilibrio de adsorción	68
II.4.6.1- Modelo de Langmuir	69
II.4.6.2- Modelo de Freundlich	70
II.4.6.3- Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	71
II.4.6.4- Modelo de Sips	73
II.4.7- Sistema de biosorción en discontinuo: cinética de adsorción	73
II.4.7.1- Modelo cinético de Lagergren- reacción de orden 1	74
II.4.7.2- Modelo cinético de Ho - reacción de orden 2	74
II.5- Materiales lignocelulósicos empleados como adsorbentes	75
II.5.1- Ventajas de la utilización de materiales lignocelulósicos como bioadsorbentes	77
II.5.2- Selección de los materiales lignocelulósicos	78
II.5.3- La Cáscara de Arroz	78
II.6- Incorporación de biomasa residual en materiales de construcción	80
II.7- Proceso de producción de cerámicos	82
II.7.1- El proceso cerámico	83
II.7.1.1- Acondicionamiento de las materias primas	84
II.7.1.2- Mezclado	85
II.7.1.3- Moldeado o conformado	86
II.7.1.4- Secado	88
II.7.1.5- Cocción	89

OBJETIVOS	93
III- MATERIALES Y MÉTODOS	96
III.1- Protocolos de sorción	96
III.1.1- Bioadsorbentes utilizados en los ensayos de sorción	96
III.1.2- Preparación de soluciones de metales	97
III.1.3- Determinación de los parámetros fisicoquímicos del proceso de sorción ..	97
III.1.3.1- Efecto de la masa de bioadsorbente	98
III.1.3.2- Efecto del pH	98
III.1.3.3- Efecto del tiempo de contacto	99
III.1.3.4- Efecto de la concentración inicial del metal	99
III.1.3.5- Efecto de la temperatura del medio	99
III.1.4- Estudios de equilibrio en discontinuo. Isotherma de adsorción de un solo componente	100
III.1.5- Efecto de competencia en la sorción de soluciones multimetal conteniendo cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc	100
III.1.6- Estudio de la cinética del proceso de biosorción en discontinuo	100
III.2- Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes y de la arcilla utilizada en matrices cerámicas	101
III.2.1- Microscopía óptica (MO)	101
III.2.2- Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo	101
III.2.3- Difracción de rayos X (DRX)	102
III.2.4- Espectroscopia infrarroja (IR)	103
III.2.5- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)	103
III.2.6- Determinación del pH en el punto de carga cero	104
III.2.7- Análisis de lixiviados	104
III.2.8- Análisis de ecotoxicidad	105
III.3- Piezas cerámicas	107
III.3.1- Diseño de mezclas	107
III.3.1.1- Determinación del porcentaje de reemplazo de residuo y de la temperatura de cocción	107
III.3.1.2- Conformado de las piezas y tratamiento térmico	108

III.3.2- Caracterización de piezas cerámicas	109
III.3.2.1- Análisis granulométrico	109
III.3.2.2- Pérdida de peso por calcinación - PPC	110
III.3.2.3- Variación volumétrica permanente - VVP	110
III.3.2.4- Porosidad y absorción de agua	111
III.3.2.5- Resistencia a la flexión	112
IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	115
IV.1- Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes	115
IV.1.1- Aspecto macroscópico	115
IV.1.2- Aspecto microscópico	116
IV.1.3- Análisis químico semicuantitativo	118
IV.1.4- Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})	119
IV.1.5- Espectroscopia infrarroja (IR)	120
IV.1.6- Difracción de rayos X (DRX)	122
IV.1.7- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)	123
IV.2- Optimización del proceso de sorción a través del análisis de factores fisicoquímicos	125
IV.2.1- Efecto del tratamiento químico y masa de adsorbente	125
IV.2.2- Efecto del pH del medio	129
IV.2.2.1- Relación entre el pH óptimo del proceso de sorción y el pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})	133
IV.2.3- Efecto del tiempo de contacto	134
IV.2.4- Efecto de la concentración inicial de adsorbato (M^{2+})	136
IV.2.5- Efecto de la temperatura del medio de reacción	138
IV.2.6- Efecto de competencia en la sorción de soluciones multimetal conteniendo cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc	140
IV.3- Estudios cinéticos y de equilibrio	145
IV.3.1- Isotermas monometal	145
IV.3.2- Modelos cinéticos	156
IV.4- Inmovilización de los metales tóxicos en matrices cerámicas	157
IV.4.1- Caracterización fisicoquímica de las materias primas	158

IV.4.1.1- Aspecto macroscópico	158
IV.4.1.2- Distribución granulométrica	159
IV.4.1.3- Aspecto microscópico	160
IV.4.1.4. Pérdida de peso por calcinación	162
IV.4.1.5- Difracción de rayos X (DRX)	163
IV.4.1.6- Análisis térmicos - ATD-TG	164
IV.4.1.7- Análisis de lixiviados	165
IV.4.1.8- Análisis de ecotoxicidad	167
IV.4.2- Caracterización de los productos cocidos	169
IV.4.2.1- Aspecto macroscópico	169
IV.4.2.2- Aspecto microscópico	170
IV.4.2.3- Análisis de propiedades físicas	171
IV.4.2.4- Pruebas de lixiviado y ecotoxicidad	173
V- CONCLUSIONES	176
V.1- Caracterización de los bioadsorbentes	176
V.2- Proceso de sorción	177
V.3- Inmovilización de los contaminantes en las matrices cerámicas	179
VI- BIBLIOGRAFÍA	182

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AC: ladrillo de arcilla comercial

ADN: ácido desoxirribonucleico

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

ATD-TG: análisis térmico diferencial-termo gravimétrico

b: constante de Langmuir

BNCC: ladrillo con biomasa cargada con níquel, cobre y cadmio

BPZ: ladrillo con biomasa cargada con plomo y zinc

-C=O: grupo carbonilo

CA: cáscara de arroz

CA-H₃PO₄: cáscara de arroz activa con ácido fosfórico

CA-KOH: cáscara de arroz activada con hidróxido de potasio

CANCC: biomasa cargada con níquel, cobre y cadmio

CAPZ: biomasa cargada con plomo y zinc

C_e: concentración de adsorbato en el equilibrio

C_i: concentración inicial

-COOH: grupo carboxílico

DRX: difracción de rayos X

E: energía de sorción

EDX: espectrometría de dispersión de energía de rayos X

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

H₂O₂: peróxido de hidrógeno

H₂SO₄: ácido sulfúrico

H₃PO₄: ácido fosfórico

HCl: ácido clorhídrico

HNO₃: ácido nítrico

IR: infrarrojo

IRAM: Instituto Argentino de Normalización y Certificación

K: constante de equilibrio

k_1 : constante de velocidad de Pseudo primer orden

k_2 : constante de velocidad de Pseudo segundo orden

K_2CO_3 : carbonato de potasio

KBr: bromuro de potasio

K_{DR} : constante isoterma de Dubinin-Radushkevich

K_f : constante de Freundlich

$KMnO_4$: permanganato de potasio

KNO_3 : nitrato de potasio

KOH: hidróxido de potasio

K_s : constante de la isoterma de Sips

$M(OH)^+$: fórmula general del complejo metálico

$M(OH)_2$: fórmula general del hidróxido del metal divalente

M: soluto en fase líquida

M^{2+} : metal divalente

MEB: microscopía electrónica de barrido

MO: microscopía óptica

MOR: módulo de rotura

NaCl: cloruro de sodio

NaOH: hidróxido de sodio

$-NH_2$: grupo amino

NH_4CH_3COO : acetato de amonio

NH_4OH : hidróxido de amonio

nR-COOH: resina de intercambio iónico carboxílica

nR-SO₃H: resina de intercambio iónico sulfónica

OECD: Organización para la cooperación y el desarrollo económico

OH⁻: anión hidroxilo

OMS: Organización Mundial de la Salud

P_c : presión crítica

pH_{pzc} : pH en el punto de carga cero

PPC: pérdida de peso por calcinación

$q_{(t)}$: capacidad de adsorción a tiempo t

q_{DR} : capacidad de saturación de la monocapa - isoterma de Dubinin-Radushkevich

q_e : mg de adsorbato adsorbido por g de adsorbente en el equilibrio

q_m : capacidad de cobertura de la monocapa

q_{max} : máxima capacidad de adsorción

R : constante del gas ideal

RC: promedio de la elongación de la radícula de la muestra control

R_L : factor de separación

RM: promedio de la elongación de la radícula de cada muestra ensayada

S: centro activo libre del sólido

-SiOH: grupo silanol

-Si-O-Si-: grupo siloxano

SM: especie adsorbida

u.a.: unidades arbitrarias

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos

UV: ultravioleta

VVP: variación volumétrica permanente

ϵ : potencial de Polanyi

θ : ángulo de incidencia

λ : longitud de onda

% IR: porcentaje de inhibición del crecimiento de la radícula

% m/m: porcentaje masa en masa

$(NH_4)_2SO_4$: sulfato de amonio

β_s : exponente isoterma de Sips

γ_M : coeficiente de actividad del soluto en la fase líquida

$\gamma_{SM,s}$: coeficiente de actividad de la especie en solución

γ_s : coeficiente de actividad en la superficie del sólido

ΔG^0 : variación de energía libre de Gibbs estándar

ΔH : variación de entalpía

ΔH^0 : variación de entalpía estándar

$\Delta H_{\text{adsorción}}$: variación de entalpía de adsorción

ΔS^0 : variación de entropía estándar

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales fuentes de contaminación naturales y antropogénicas de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc	22
Tabla 2. Niveles estándares de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc en agua según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y sus efectos tóxicos sobre el hombre .	25
Tabla 3. Niveles guía de calidad de agua establecidos según Ley N° 24051 y Decreto Reglamentario 831/93 de la República Argentina	40
Tabla 4. Ventajas y desventajas de las principales técnicas de tratamiento de efluentes líquidos	41
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la biosorción frente a técnicas convencionales de tratamiento de efluentes líquidos	53
Tabla 6. Tipos de biomasa utilizadas como bioadsorbentes	59
Tabla 7. Métodos de modificación de bioadsorbentes naturales	62
Tabla 8. Análisis químico mediante EDX de los bioadsorbentes expresado en porcentaje en peso de sus componentes	118
Tabla 9. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz natural	146
Tabla 10. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz modificada con hidróxido de potasio	147
Tabla 11. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz modificada con ácido fosfórico	149
Tabla 12. Capacidades máximas de sorción para distintos materiales lignocelulósicos reportados en la literatura	155
Tabla 13. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la remoción de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} (50 mg/L) en cáscara	

de arroz natural (CA), modificada con hidróxido de potasio (CA-KOH) o ácido fosfórico (CA- H₃PO₄) a 25 °C 157

Tabla 14. Análisis químico de las cenizas de CA-KOH-M²⁺ mediante EDX, expresado en porcentaje (%) en peso de sus componentes 162

Tabla 15. Cantidad de metal retenido por el bioadsorbente CA-KOH (q_e) 165

Tabla 16. Análisis de lixiviados generados por CA-KOH-M²⁺ 166

Tabla 17. Análisis de ecotoxicidad de la cáscara contaminada 168

Tabla 18. Propiedades de los productos cerámicos obtenidos 171

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Movimiento de sustancias tóxicas entre los principales subsistemas del ambiente	20
Figura 2. Esquema de los mecanismos involucrados en el proceso de biosorción	54
Figura 3. Clasificación de las isotermas según Giles et al. (1960)	65
Figura 4. Diagrama de flujo para la producción de piezas cerámicas	84
Figura 5. Materiales utilizados como bioadsorbentes	115
Figura 6. Micrografías electrónicas de la cáscara de arroz sin activar. A) cara externa de la cáscara de arroz y B) cara interna y vista lateral	116
Figura 7. Micrografías electrónicas de A) cara externa CA-H ₃ PO ₄ , B) cara externa CA-KOH, C) cara interna CA-H ₃ PO ₄ y D) vista lateral de la CA- H ₃ PO ₄	117
Figura 8. Micrografías electrónicas de CA-H ₃ PO ₄ con presencia de partícula rica en fósforo	119
Figura 9. Determinación del punto de carga cero para A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H ₃ PO ₄	120
Figura 10. Espectros infrarrojos de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H ₃ PO ₄	121
Figura 11. Patrón de difracción de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H ₃ PO ₄	122
Figura 12. Perfil ATD-TG de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H ₃ PO ₄	124
Figura 13. Efecto de la masa de bioadsorbente en la sorción de Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ y Zn ²⁺ (M ²⁺), en A: cáscara de arroz natural, CA; B: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; C: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA-H ₃ PO ₄	126
Figura 14. Diagramas de especiación de zinc (A); cobre (B); níquel (C); plomo (D) y cadmio (E) en solución en función del pH del medio	130
Figura 15. Efecto del pH en la sorción de Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ y Zn ²⁺ , en A: cáscara de arroz natural, CA; en B: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; en C: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA-H ₃ PO ₄	132

Figura 16. Efecto del tiempo de contacto en la sorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} (M^{2+}), en A: cáscara de arroz natural, CA; en B: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; en C: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4	135
Figura 17. Efecto de la concentración inicial de adsorbato M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) en la cantidad de metal sorbido por el bioadsorbente, en A: cáscara de arroz natural, CA; B: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; C: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4	137
Figura 18. Efecto de la temperatura del medio de reacción en la cantidad de metal M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) removido por gramo de bioadsorbente, en A: cáscara de arroz natural, CA; B: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; C: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4	139
Figura 19. Isotermas de sorción y sorción competitiva para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} en cáscara de arroz (CA)	141
Figura 20. Isotermas de sorción y sorción competitiva para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} en cáscara de arroz activada con hidróxido de potasio (CA-KOH)	142
Figura 21. Isotermas de sorción y sorción competitiva para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} en cáscara de arroz activada con ácido fosfórico (CA- H_3PO_4)	143
Figura 22. Isotermas de sorción del ion plomo para los distintos adsorbentes .	150
Figura 23. Isotermas de sorción del ion zinc para los distintos adsorbentes	151
Figura 24. Isotermas de sorción del ion cobre para los distintos adsorbentes ...	152
Figura 25. Isotermas de sorción del ion níquel para los distintos adsorbentes .	153
Figura 26. Isotermas de sorción del ion cadmio para los distintos adsorbentes	154
Figura 27. Distribución granulométrica de la arcilla comercial	159
Figura 28. Micrografía MEB de la arcilla comercial	160
Figura 29. Micrografías electrónicas de cenizas en A: CA-KOH- Cu^{2+} , B: CA-KOH- Zn^{2+} , C: CA-KOH- Ni^{2+} y D: CA-KOH- Pb^{2+}	161
Figura 30. DRX arcilla comercial	163

Figura 31. Curva ATD-TG para la arcilla comercial	164
Figura 32. Esquema del ensayo de ecotoxicidad	168
Figura 33. Productos cerámicos sinterizados de arcilla y con remplazo del 10 % de CA-KOH-M ²⁺	169
Figura 34. Micrografías ópticas de los compactos cocidos. A: ladrillo arcilla comercial (AC), B: ladrillo con biomasa cargada con Ni-Cu-Cd (BNCC) y C: ladrillo con biomasa cargada con Pb-Zn (BPZ)	170
Figura 35. Análisis de ecotoxicidad para CA-KOH-M ²⁺ y para los ladrillos obtenidos.....	173

Resumen

I- RESUMEN

La descarga de metales tóxicos como el cadmio, cobre, plomo, níquel y zinc a los cursos de agua se ha incrementado en los últimos años debido al crecimiento de las actividades industriales. Estos xenobióticos constituyen un problema ambiental grave debido a su naturaleza no biodegradable, persistente y acumulativa.

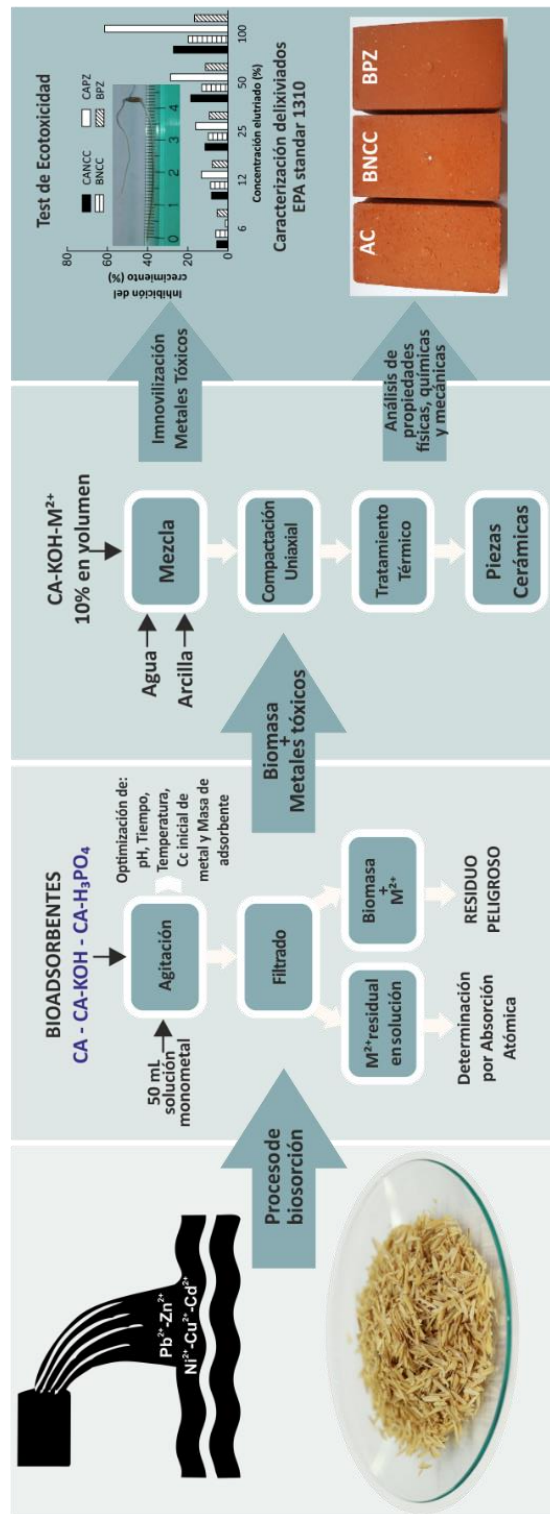
Entre las diversas tecnologías utilizadas para la remoción de estos contaminantes se destaca la biosorción que se caracteriza por su efectividad, simplicidad y bajo costo. En este estudio, se ha seleccionado como bioadsorbente a la cáscara de arroz, un residuo lignocelulósico altamente disponible en la provincia de Entre Ríos. El material fue empleado en su forma natural y modificado químicamente, con hidróxido de potasio o con ácido fosfórico, para analizar la capacidad de sorción de los contaminantes.

Los adsorbentes fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido con análisis dispersivo de energía de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, difracción de rayos X y mediante la determinación del pH en el punto de carga de cero.

La remoción de los metales tóxicos fue significativamente mayor al emplear el residuo activado con hidróxido de potasio. En todas las alternativas estudiadas, el proceso de biosorción resultó favorecido al incrementar el pH, la temperatura del medio y la masa de biosorbente, mientras que disminuyó al aumentar la concentración inicial del metal. El equilibrio del proceso se alcanzó rápidamente, ajustándose a una cinética de pseudo-segundo orden. Para los adsorbentes empleados se presentaría una sorción en monocapa, con sitios de sorción homogéneos.

Finalmente, el residuo resultante del proceso de sorción (biomasa-contaminante) fue usado para analizar la capacidad de inmovilización del metal tóxico en matrices cerámicas. Los valores de porosidad, pérdida de peso por calcinación, propiedades mecánicas y eficiencia de retención, indicarían que las piezas obtenidas presentan propiedades adecuadas para su uso en servicio.

RESUMEN GRÁFICO



ABSTRACT

Toxic metal contamination (M^{2+} : Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) of aqueous media and industrial effluents is one of the most significant environmental problems due to the toxic nature and accumulation of these metal ions in the food chain, since they are non-biodegradable. Among of several technologies available for the removal of these pollutants, biosorption is a physico-chemical method based in its cost-effectiveness and simplicity. In the present study, rice husk was selected as bioadsorbent because it is an abundantly available agricultural lignocellulosic waste in Entre Ríos. The material was used in its natural form and modified with either potassium hydroxide or phosphoric acid to analyze the sorption capacity of the contaminants. Adsorbents were characterized by infrared spectroscopy, SEM-EDS, XRD, DTA-TGA and by determining the pH at the point zero charge. Removal levels were favoured by using the potassium hydroxide activated residues and by increasing the pH, temperature and dose of the biosorbent, while they decreased by increasing the initial metal concentration. For the systems evaluated, it was found that process equilibrium was quickly achieved, adjusting to a pseudo-second order kinetic. For the adsorbents employed, a monolayer sorption would occur with homogeneous sorption sites distribution.

Finally, the potassium hydroxide activated rice husk with adsorbed toxic metals obtained from sorption experiments was used to analyze the capacity of metals immobilization in the designed bricks. The values obtained for the apparent porosity, the loss of weight by ignition, the mechanical properties and the efficiency of retention, indicate that these bricks are suitable for use in service.

Introducción

II- INTRODUCCIÓN

II.1- Metales tóxicos: fuentes de emisión y efectos nocivos para los organismos vivos

El medio ambiente puede ser referido macroscópicamente como un sector, una región o un todo (escala global). En cada uno de estos niveles o alcances de estudio hay una interacción entre los factores abióticos y los factores bióticos, representados por una gran variedad de organismos animales y vegetales con distinto nivel de organización celular.

La Química Ambiental realiza una clasificación del medio ambiente en compartimentos o esferas ambientales que interactúan entre sí experimentando intercambios continuos de materia y energía. El agua, el aire, la tierra y la vida, es decir, la hidrósfera, la atmósfera, la geósfera y la biósfera, representan las esferas tradicionales. Últimamente, se incluye una quinta, la antropósfera, que involucra a todos los seres humanos y las actividades relacionadas con su desarrollo y supervivencia (Figura 1). Esta visión moderna promueve al hombre como parte del medio ambiente, además de incentivar a que las acciones ejecutadas por él no sólo minimicen el daño hacia el resto de las esferas sino también puedan ejercer beneficios para todo el planeta (Manahan, 2007).

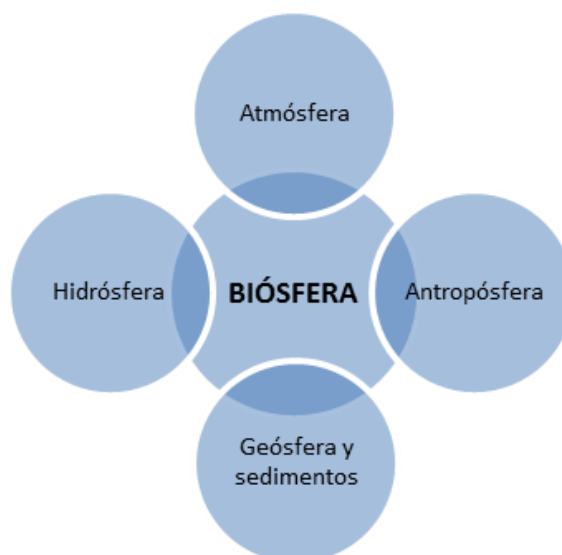


Figura 1. Movimiento de sustancias tóxicas entre los principales subsistemas del ambiente.

En un ecosistema, definido como el conjunto de las comunidades biológicas y su ambiente físico, se requiere de una fuente de energía que fluya a través de los componentes, mantenga la vida y movilice el agua, los minerales y otros componentes físicos. Esta acción energética, ejercida por el sol, se produce en forma permanente bajo un sistema cerrado que provoca que la materia se recicle conformando los ciclos biogeoquímicos (Manahan, 2007).

Los compuestos químicos, inorgánicos y orgánicos, pueden interactuar con la materia presente en el medio ambiente. El comportamiento resultante dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y de los estados de agregación de la materia. En este sentido, la agresividad química de una nueva sustancia (xenobiótico) está condicionada por la cantidad necesaria para que la interacción con el medio supere el umbral de tolerancia del mismo. En términos generales, puede considerarse un contaminante como todo agente físico, químico o biológico que produce alteraciones en los equilibrios establecidos en y entre los compartimentos ambientales o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos (Manahan, 2007).

Existen numerosos tipos de sustancias contaminantes procedentes de fuentes antropogénicas o naturales que pueden producir alteraciones en los ecosistemas. Dentro de los compuestos inorgánicos se destacan los metales tóxicos porque, a diferencia de los compuestos orgánicos, no son biodegradables. La mayoría de ellos forma compuestos poco solubles como hidróxidos, carbonatos o sulfuros, que tienden a acumularse en los sedimentos.

La expresión “metales pesados” se emplea ampliamente en la literatura científica, sin embargo, no existe una definición única y, si bien es utilizada en algunos casos mediante un criterio de descripción que adopta la densidad o el peso atómico, se presentan discrepancias entre los artículos publicados. Es por esto que, en el presente estudio se empleará la expresión “metales tóxicos” para referirse a elementos metálicos que afectan adversamente al medio ambiente y los organismos vivos (Jaishankar et al., 2014), prescindiendo así de hacer alusión a la densidad o

peso atómico de los mismos. Algunos ejemplos de estos elementos son arsénico, cromo, cadmio, cobre, mercurio, níquel, plomo y zinc.

Si bien los metales tóxicos son elementos naturales que se encuentran en toda la corteza terrestre, la mayor parte de la contaminación ambiental y la exposición humana provienen de actividades antropogénicas (He et al., 2005; Järup, 2003; Morais et al., 2012). Entre las fuentes naturales de contaminación se encuentran la corrosión de metales, las deposiciones atmosféricas, la erosión del suelo, la lixiviación de metales tóxicos, la re-suspensión de sedimentos, entre otras (Nriagu, 1989). También se ha informado que fenómenos naturales como la meteorización y las erupciones volcánicas contribuyen significativamente a la contaminación por estos xenobióticos (Bradl, 2005; He et al., 2005; Nriagu, 1989). Por otro lado, las fuentes antropogénicas incluyen procesamiento de metales en refinерías, quema de carbón en centrales eléctricas, combustión de petróleo, centrales nucleares y líneas de alta tensión, plásticos, textiles, microelectrónica, preservación de la madera y plantas de procesamiento de papel entre otras (Burakov et al., 2018). En la Tabla 1 se resumen las principales fuentes de contaminación de los metales tóxicos estudiados.

Tabla 1. Principales fuentes de contaminación naturales y antropogénicas de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc.

Metal	Fuentes Naturales	Fuentes antropogénicas
Cadmio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No se encuentra como elemento puro en la naturaleza. Forma minerales junto al zinc, plomo y cobre, hidróxidos e iones complejos con el amoníaco o cianuro. ▪ Actividad volcánica. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria minera para la extracción de zinc. ▪ Metalurgia. ▪ Industria galvanotecnia como catalizador. ▪ Fabricación de electrodos de baterías de níquel-cadmio. ▪ Industria fotográfica, fabricación de pinturas y vidrios. ▪ Desechos electrónicos. ▪ Recubrimiento de metales por sus propiedades anticorrosivas. ▪ Soldaduras de cañerías. ▪ Presente en los fertilizantes. ▪ Tabaco de los cigarrillos.

Cobre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se encuentra en los suelos en forma de carbonatos, óxidos, sulfuros o sales formando parte de minerales. ▪ Vegetación en descomposición. ▪ Incendios forestales. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fabricación de diferentes aleaciones metálicas y equipos eléctricos. ▪ Actividad minera. ▪ Prácticas agrícolas como el uso de fertilizantes. ▪ Eliminación de residuos sólidos. ▪ Procesos de soldadura y galvanización. ▪ Plantas de tratamiento de aguas residuales. ▪ Suministros de plomería y materiales de cableado eléctrico.
Níquel	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se encuentra en la corteza terrestre formando sulfuros (NiS), arseniuros (NiAs), óxidos, fosfatos, carbonatos y silicatos. ▪ Sal marina. ▪ Incendios forestales. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Combustión de carbón, petróleo, y otros combustibles fósiles. ▪ Fabricación de aleaciones de níquel como el acero inoxidable. ▪ Procesos de galvanoplastia. ▪ Incineración de residuos sólidos urbanos. ▪ Fabricación de catalizadores para distintos procesos industriales. ▪ Fabricación de baterías. ▪ Aguas residuales domiciliarias o industriales. ▪ Centrales térmicas.
Plomo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Su forma primaria en el estado natural es la galena (PbS). ▪ Se produce principalmente como ion plumboso (Pb^{+2}), aunque su estado de oxidación +4 también se conoce, y forma minerales como sulfuros. En la intemperie los sulfuros se oxidan y forman carbonatos que se incorporan en minerales de arcilla, en óxidos de hierro y manganeso y en materia orgánica. ▪ Erupciones volcánicas. ▪ Incendios forestales. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Explotación minera. ▪ Industria metalúrgica: actividades de fabricación y reciclaje. ▪ En algunos países, el uso persistente de pinturas y naftas con plomo. ▪ Fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos. ▪ Pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos y medicamentos tradicionales. ▪ Industria automotriz. ▪ Sector de la construcción. ▪ Uso de lodos como fertilizantes en las tierras de cultivo.
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se encuentra formando parte de rocas magmáticas, máficas y ácidas. ▪ La solubilización de minerales de zinc durante la intemperie produce el ion zinc (Zn^{2+}) móvil, especialmente en ambientes ácidos u oxidantes. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria del metal ya que es empleado ampliamente para la galvanización del hierro y los aceros, y para la producción de latón. ▪ Prácticas agrícolas.

Como se mencionara anteriormente, el amplio uso de los metales tóxicos en actividades industriales, agrícolas, domésticas y tecnológicas, ha generado un destacado problema ambiental (Tchounwou et al., 2012). En este sentido, los ambientes acuáticos son perturbados por la presencia de estos elementos en concentraciones que exceden los criterios de calidad de agua establecidos para la protección del ambiente, de la vida animal y del hombre. Esta situación es exacerbada debido a las características químicas de los mismos que facilitan el transporte con los sedimentos, persistencia en el ambiente y bioacumulación en la cadena alimentaria.

Algunos de estos metales son esenciales para llevar a cabo funciones bioquímicas y fisiológicas en los organismos vivos cuando se encuentran en concentraciones adecuadas (Raval et al., 2016); por ejemplo el cobre es un elemento esencial en la actividad de enzimas y proteínas así como en los procesos relacionados con la reproducción (Harvey & Mcardle, 2008; Stern, 2010); el zinc es importante en procesos metabólicos como en la síntesis proteica, en la regulación del equilibrio ácido-base y en el desarrollo embrionario de los sistemas nervioso y óseo (Luna et al., 2010; Volesky & Holan, 1995). Asimismo, el níquel es un metal esencial en el hombre porque contribuye en la activación de algunos sistemas enzimáticos y participa en importantes reacciones metabólicas (Raval et al., 2016). Sin embargo, se convierten en nocivos cuando superan ciertas concentraciones límites (Koedrith et al., 2013).

Otros metales tales como plomo, arsénico, cadmio y mercurio son perjudiciales incluso a bajas concentraciones (Järup, 2003) ya que no poseen un rol biológico, y la severidad del daño aumenta con la concentración y el tipo de especie química que puede formarse en un determinado medio.

Numerosos investigadores advierten sobre el riesgo que representa la exposición a metales tóxicos, donde atribuyen la persistencia de estos contaminantes en el ambiente a su resistencia a la degradación química o biológica y a su alta movilidad, lo cual explica la bioacumulación en el ambiente alcanzando niveles no deseados e incluso superándolos ampliamente (Abdolali et al., 2014; Ahmaruzzaman, 2011; Paduraru et al., 2015).

El efecto tóxico de estos metales se define según su nivel en el medio y la capacidad de convertirse en formas biodisponibles. Esto último favorece el fenómeno de biomagnificación, en donde los contaminantes se acumulan a lo largo de la cadena trófica, exhibiendo concentraciones mayores al ascender en el nivel trófico (Farooq et al., 2010; Naja et al., 2010). De esta manera, el hombre consume distintas especies de animales y vegetales que absorben selectivamente sustancias tóxicas para él, afectando de esta forma su salud.

Además de los alimentos, una importante fuente de exposición a estos tóxicos la constituye la atmósfera, la cual se encuentra contaminada por diversos metales en forma de polvos, humos o aerosoles suspendidos en el aire que ingresan al organismo por el sistema respiratorio. Estas partículas de metales tienen con frecuencia origen industrial, procedentes de combustiones fósiles y por su presencia en los combustibles líquidos.

En la Tabla 2 se describen los niveles estándares de los metales estudiados en el agua potable y los efectos tóxicos en el hombre.

Tabla 2. Niveles estándares de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc en agua según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y sus efectos tóxicos sobre el hombre.

Metal	Nivel estándar en agua potable según OMS (Uddin, 2017)	Efectos tóxicos sobre el hombre
Cadmio	0,003 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Exposición aguda a vapores de óxidos en el humo de cigarrillo producen cuadros de neumonitis. ▪ Exposición crónica causa cáncer de pulmón, páncreas o próstata, daño renal y osteomalacia. Inhibición de la progesterona y el estradiol, alteraciones en el útero y los ovarios, disrupción endocrina y aumento del riesgo de mortalidad cardiovascular. ▪ Daño de membranas y del ADN por estrés oxidativo a través de mecanismos indirectos como el descenso de antioxidantes celulares, y la liberación de especies reactivas del oxígeno en la mitocondria.
Cobre	2,000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevadas concentraciones en el organismo conducen a graves problemas toxicológicos como trastornos gastrointestinales (náuseas, vómitos,

		calambres estomacales, diarrea), ictericia, calambres y convulsiones. <ul style="list-style-type: none"> La intoxicación crónica por acumulación de cobre en el organismo lleva a una cirrosis del hígado, conocida como enfermedad de Wilson.
Níquel	0,020 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> Carcinógeno del grupo 1, ya que existen evidencias de que la exposición a este metal produce cáncer. El ion níquel (Ni^{2+}) puede ser carcinogénico al unirse a componentes celulares, incluidas las proteínas nucleares y el ADN. Catión Ni^{2+} induce estrés oxidativo mediante la producción y acumulación de especies reactivas de oxígeno y de nitrógeno induciendo un desequilibrio redox celular. Puede unirse a las enzimas de reparación del ADN y generar radicales libres de oxígeno que causen la degradación de la proteína <i>in situ</i>.
Plomo	0,010 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> Efectos de la exposición aguda: insuficiencia renal, encefalopatía y síntomas gastrointestinales. Efectos de la exposición crónica: afecta el sistema hematopoyético, gastrointestinal, nervioso y reproductor. En niños se han reportado problemas emocionales, de conducta, aprendizaje, depresión, disminución del desempeño cognitivo e irritabilidad. Durante el embarazo puede presentarse complicaciones en madres con plumbemia como preeclampsia, y anomalías en el recién nacido.
Zinc	3,000 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> Síntomas de la captación de cantidades tóxicas de zinc incluyen dolor abdominal, náuseas y vómitos. Efectos adicionales incluyen letargo, anemia y mareos. Ingesta de grandes dosis de zinc, durante largos períodos de tiempo, se asocia con deficiencia de cobre. Esta correlación parece ser causada por la relación de absorción competitiva de zinc y cobre dentro de los enterocitos.

II.1.1- Cadmio

El cadmio no se encuentra como elemento puro en la naturaleza, sino que forma minerales junto con el zinc, plomo y cobre, hidróxidos e iones complejos con el amoníaco o cianuro. (Järup, 2003).

Los niveles naturales de cadmio en el ambiente son considerablemente bajos. Los informes indican que las concentraciones de este metal en suelos no contaminados varían de 0,01 a 2,70 mg/kg de suelo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). No obstante,

la contaminación ambiental por cadmio ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido al incremento continuo de su consumo industrial (Järup, 2003; Lake et al., 2018; Tariq et al., 2006) y posterior emisión a la atmósfera. Esta contaminación es una consecuencia inevitable de la minería, la industria del metal y de los desechos de las mismas. Se utiliza cadmio en la industria galvanotécnica como catalizador, en la fabricación de electrodos de baterías de níquel-cadmio, en fotografía, pinturas y vidrio, en recubrimiento de cobre, hierro y acero por sus propiedades anticorrosivas, en soldaduras de cañerías, en los fertilizantes de fosfatos e incluso se encuentra en el tabaco de los cigarrillos (Figuroa, 2008; Jaishankar et al., 2014; Luna et al., 2010; Tchounwou et al., 2012; Tsezos, 2001). La contaminación por cadmio se ha producido además, aún antes de ser utilizado comercialmente, debido a su presencia como impureza en una amplia gama de materiales como en los fertilizantes fosfáticos, cuyo uso continuado ha provocado un incremento significativo en contenidos de cadmio de los suelos agrícolas (Järup et al., 1998).

El cadmio ingresa a la atmósfera desde fuentes antropogénicas como cadmio elemental u óxido de cadmio, algunas fuentes lo emiten como sulfuro o cloruro y en la combustión atmosférica es liberado como cadmio elemental gaseoso (WHO, 2000). Este metal y sus compuestos pueden volatilizarse a temperaturas elevadas condensándose rápidamente en el material particulado del aire, siendo esta la vía de transporte a la cadena alimentaria de zonas urbanas y rurales muy alejadas.

En el ambiente, los metales tóxicos como el cadmio son movilizados en la cadena alimentaria afectando tanto a productores como a consumidores (Saha & Kim, 2013; Veltman et al., 2008). En este sentido, el cadmio modifica las poblaciones microbianas de los suelos reduciendo la descomposición de materia orgánica (Nursita et al., 2009), además de acumularse en plantas y animales superiores (Figuroa, 2008; Saratug et al., 2011).

Por ser un metal no esencial para el hombre, produce efectos tóxicos agudos y crónicos a dosis muy bajas. Su absorción constituye un riesgo ya que provoca afecciones renales, alteraciones en el tejido óseo (por sustitución de calcio en los huesos) y en el sistema reproductor. La vía de exposición, no laboral, en humanos es

la ingesta de alimentos o aguas contaminadas. En los años setenta se detectó en Japón la primera intoxicación masiva. El cadmio ingresó a la cadena alimentaria por contaminación de las plantaciones de arroz provocando una enfermedad denominada Itai-itai, caracterizada por provocar problemas renales severos y deformaciones óseas (Järup et al., 1998). La contaminación se produjo al desecarse los suelos arroceros transformándose el sulfuro de cadmio (CdS, insoluble) a catión cadmio (Cd²⁺, fácilmente asimilable) debido a un cambio en las condiciones redox del suelo.

Los efectos agudos del cadmio debido a vapores de óxidos en el humo de cigarrillo producen cuadros de neumonitis, mientras que la exposición crónica causa cáncer de pulmón, páncreas o próstata, daño renal y osteomalacia (Järup et al., 1998). Otros efectos observados son la inhibición de la progesterona y el estradiol; alteraciones en el útero y los ovarios; disrupción endocrina, actuando como estrógeno en el cáncer de mama, y aumentando el riesgo de mortalidad cardiovascular (Järup, 2003).

Este contaminante puede además, ser absorbido a nivel del tracto gastrointestinal, atravesar la barrera placentaria durante el embarazo, y dañar las membranas y el ADN (Kabata-Pendias, 2004). En este sentido, el cadmio induce estrés oxidativo a través de mecanismos indirectos como el descenso de antioxidantes celulares, y la liberación de especies reactivas del oxígeno en la mitocondria (Jaishankar et al., 2014).

No se conoce aún un mecanismo de excreción de este contaminante en los seres humanos y, por lo tanto, se acumula en los tejidos. En los seres humanos, la mayor cantidad de cadmio se deposita en los riñones, el hígado, el páncreas y los pulmones (Jaishankar et al., 2014).

II.1.2- Cobre

En la naturaleza, el cobre se encuentra en los suelos en forma de carbonatos, óxidos, sulfuros o sales, formando parte de minerales tales como malaquita (Cu₂(OH)₂CO₃), azurita (Cu₃(OH)₂(CO₃)₂), cuprita (Cu₂O), tenorita (CuO), calcocita

(Cu₂S), covellita (CuS), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄) (Carolin et al., 2017; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

El cobre es considerado un metal esencial para la vida ya que desempeña un papel vital en la síntesis de enzimas, el desarrollo óseo y en la formación de tejidos (Stern, 2010; Akar et al., 2009), pero en concentraciones altas, es potencialmente tóxico y causa serios problemas para la salud (Gupta & Sen, 2017). De acuerdo con las pautas de la Organización Mundial de la Salud, el límite permitido de cobre es de 1,5 mg/L en el agua potable (Demirbas et al., 2009). Por lo tanto, la concentración ambiental de cobre debe reducirse a un nivel tal que cumpla con estas regulaciones ambientales.

Este metal es utilizado ampliamente en la fabricación de diferentes aleaciones metálicas y equipos eléctricos. El cobre se libera al medio ambiente principalmente a través de los procesos involucrados en la minería, en prácticas agrícolas como el uso de fertilizantes, en la eliminación de residuos sólidos, en los procesos de soldadura y galvanización, en plantas de tratamiento de aguas residuales, suministros de plomería y materiales de cableado eléctrico (Ali et al., 2016; Awual et al., 2013; Gao et al., 2013; Yao et al., 2010).

El cobre presente en los efluentes industriales se encuentra en forma de ion divalente Cu²⁺ y/o formando complejos orgánicos. De las diferentes formas que adopta este metal en el ambiente, el ion cúprico es el más tóxico (Awual et al., 2014).

Los compuestos más habituales de cobre presentes en los suelos son los sulfuros simples y complejos. Estos minerales son fácilmente solubles en los procesos de intemperización y liberan iones de cobre, especialmente en ambientes ácidos. Por lo tanto, es considerado como uno de los de mayor movilidad entre los metales tóxicos en los procesos hipergénicos. Sin embargo, es un catión traza muy versátil que puede interactuar químicamente con los componentes minerales y orgánicos del suelo. Por lo tanto, se convierte en un elemento bastante inmóvil en los suelos y muestra una variación relativamente pequeña en el contenido total en los perfiles del suelo. La característica común de distribución es su acumulación en los horizontes superiores que refleja el aporte de las fuentes antropogénicas recientes del elemento. En este

sentido, se han reportado valores extremadamente elevados de cobre en suelo, provenientes de fuentes industriales y agrícolas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

La captación de cobre por las plantas difiere ampliamente con la especiación del metal ya que el metal antropogénico (agregado en forma de óxido de cobre) está más disponible que el de origen pedogénico para distintas especies. Las implicaciones más importantes están relacionadas con la deficiencia y la toxicidad del cobre. La deficiencia de cobre afecta los procesos fisiológicos y, por lo tanto, la producción vegetal mientras que, en concentraciones elevadas, pese a la elevada tolerancia general de las especies de plantas, este metal se considera altamente tóxico ya que disminuye la eficiencia fotosintética y el crecimiento (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

El cobre es un oligoelemento esencial para el hombre. Sin embargo, una mayor concentración de cobre en el organismo conduce a graves problemas toxicológicos como trastornos gastrointestinales (náuseas, vómitos, calambres estomacales, diarrea), ictericia, calambres y convulsiones.

El cobre ingerido a través de la dieta puede ser absorbido parcialmente en el estómago, donde el ambiente altamente ácido libera los iones de cobre de las partículas de alimentos parcialmente digeridas. Sin embargo, los principales sitios de absorción del metal son el duodeno y el íleon. El 90 % del cobre absorbido es incorporado a la ceruloplasmina plasmática y transportado al hígado a través de la vena porta. El cobre se deposita predominantemente en el hígado, los músculos y los huesos. (Krstic et al., 2018; Yao et al., 2010). El exceso de este metal es eliminado por vía biliar y excretado en las heces (National Research Council (US) Committee on Copper in Drinking Water, 2000).

El cobre también es una parte integral de las proteínas que están asociadas con la química del cuerpo y el sistema de transferencia de oxígeno (Krstic et al., 2018).

Debido a su función catalizadora, la deficiencia de cobre puede provocar anemia, neutropenia, anomalías óseas, hipopigmentación, trastornos del crecimiento, inmunodeficiencia, osteoporosis y anomalías en el metabolismo de la glucosa y el colesterol.

La intoxicación crónica por cobre no ocurre con frecuencia en los seres humanos, debido a los sistemas de transporte disponibles que regulan la absorción y facilitan su excreción. Las mutaciones de las proteínas de transporte de cobre pueden deshabilitar estos sistemas y conducir a la acumulación de este metal, lo que lleva a una cirrosis del hígado, conocida como enfermedad de Wilson.

II.1.3- Níquel

El níquel es un metal de transición con cinco estados de oxidación que puede formar una gran variedad de compuestos, siendo el estado de oxidación +2 el de mayor abundancia. De los compuestos de níquel, son los inorgánicos los que poseen los efectos tóxicos más relevantes (Schaumlöffel, 2012).

Este metal se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones cercanas al 0,01 %, formando sulfuros (NiS), arseniuros (NiAs), óxidos, fosfatos, carbonatos y silicatos. Las actividades geológicas naturales, como la meteorización y la actividad volcánica, han logrado generar una distribución de este metal en entornos naturales a niveles moderados, alcanzando valores comprendidos entre 0,2 mg y 450 mg por kg de suelo no contaminado (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

La liberación de níquel al medioambiente se genera a partir de una gran variedad de fuentes naturales y antropogénicas. Dentro de las fuentes industriales, una cantidad considerable deriva de la combustión del carbón, petróleo, y otros combustibles fósiles ya que la materia orgánica posee gran capacidad para captar este metal. También contribuyen a su acumulación en el medio la fabricación de aleaciones de níquel como el acero inoxidable ampliamente utilizado por su resistencia a la corrosión, los procesos de galvanoplastia, la incineración de residuos, la fabricación de catalizadores para distintos procesos industriales, la fabricación de baterías y las aguas residuales domiciliarias o industriales (Chatterjee et al., 2017; Olivares Arias et al., 2015; Raval et al., 2016).

Las partículas de níquel liberadas en los procesos de combustión pueden ingresar al ambiente a través del aire ya que se adhieren a pequeñas partículas de polvo que luego se depositan en los suelos o son removidas del aire por la lluvia o la nieve.

Además, este metal y sus compuestos llegan a los cursos de agua y al suelo en las emisiones generadas a nivel industrial o domiciliario. Por lo general, el níquel o sus compuestos liberados al medio ambiente se adsorben a los sedimentos o partículas del suelo y, por tanto, se inmovilizan, pudiendo ser captados por las plantas y, a través de los alimentos, movilizarse a lo largo de la cadena trófica. No obstante, en los suelos ácidos su movilidad aumenta debido a una mayor solubilidad pudiéndose filtrar a las aguas subterráneas. El hecho de que el níquel pueda llegar al medio ambiente a partir de una gran variedad de fuentes, hace que la mayoría de los organismos estén expuestos a sus efectos tóxicos en algún momento de su vida (Ahmad & Ashraf, 2011).

En general, la absorción de metales tóxicos por las plantas depende de la naturaleza física del suelo y la capacidad de absorción de cada especie vegetal (Amin et al., 2013; Li et al., 2012). Para el caso del níquel, se sabe que es un micronutriente esencial ya que interviene en múltiples funciones biológicas al actuar como cofactor de gran cantidad de enzimas; pero ejerce efectos perjudiciales cuando se encuentra presente en altas concentraciones en los suelos (Ahmad & Ashraf, 2011).

Los efectos tóxicos del níquel en el hombre dependen de factores tales como la especiación química, la forma física, la concentración o la fuente de exposición (Ahmad & Ashraf, 2011; Schaumlöffel, 2012). Para comprender la variabilidad del efecto tóxico de las especies de níquel, hay que comprender cómo y por qué ciertas formas de este metal son endocitadas por la célula, mientras que otras no lo son. Las especies hidrosolubles de níquel son expulsadas rápidamente a nivel tisular, por lo que su capacidad para penetrar en las células por medio de los transportadores de metales divalentes es limitada. El carbonilo de níquel, especie altamente tóxica, es soluble en lípidos lo que permite su paso a través de la membrana celular. Por otro lado, existen especies escasamente solubles en medios acuosos, como el sulfuro de níquel (Ni_3S_2), que ingresan por la vía endocítica, y que son de las formas más tóxicas y cancerígenas. Otras especies, también escasamente solubles en medio acuoso, como la forma amorfa del sulfuro de níquel (NiS), no penetran en la célula y como tal, tienen poca o ninguna importancia toxicológica (Muñoz & Costa, 2012).

Los estudios farmacocinéticos en humanos indican que el níquel se absorbe a nivel pulmonar, tracto gastrointestinal y la piel. La absorción pulmonar es la principal vía en referencia a la toxicidad inducida por níquel (Clancy & Costa, 2012).

El níquel ha sido clasificado dentro del nivel más peligroso de los carcinógenos del grupo 1, ya que existen evidencias en animales y humanos de que la exposición a este metal produce cáncer (Clancy & Costa, 2012). El níquel no es un agente altamente mutagénico del ADN, pero el ion níquel (Ni^{2+}) puede ser carcinogénico al unirse a componentes celulares, incluidas las proteínas nucleares y el ADN. (Clancy & Costa, 2012; Schaumlöffel, 2012). Este catión (Ni^{2+}) induce estrés oxidativo mediante la producción y acumulación de especies reactivas de oxígeno y de nitrógeno produciendo un desequilibrio redox celular, que puede estar relacionado con la estimulación oncogénica. Además, el níquel puede unirse a las enzimas de reparación del ADN y generar radicales libres de oxígeno que causen la degradación de la proteína *in situ*. Este daño irreversible de las proteínas implicadas en la reparación del ADN, la replicación, la recombinación y la transcripción, puede ser importante en los efectos tóxicos de este metal (Schaumlöffel, 2012).

II.1.4- Plomo

El plomo es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre. Su uso ha generado una importante contaminación del medio ambiente, un nivel considerable de exposición y graves problemas de salud pública (Jan et al., 2015; Tchounwou et al., 2012).

En la naturaleza este metal presenta propiedades altamente calcófilas y, por lo tanto, su forma primaria en el estado natural es la galena (PbS). El plomo se produce principalmente como ion plumboso (Pb^{+2}), aunque su estado de oxidación +4 también se conoce, y forma minerales que poseen un alto grado de insolubilidad en aguas naturales. Durante la intemperie, los sulfuros de plomo se oxidan lentamente y tienen la capacidad de formar carbonatos e incorporarse en minerales de arcilla, en óxidos de hierro y manganeso, y en materia orgánica. Las características geoquímicas del ion plumboso (Pb^{+2}) se asemejan al grupo divalente de metales alcalinotérreos; por lo tanto, el plomo tiene la capacidad de reemplazar al bario,

estroncio e incluso al calcio, tanto en minerales como en sitios de sorción (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Existen más de doscientos tipos de minerales que contienen plomo, siendo los más conocidos, por su interés comercial, la galena (PbS), cerusita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄).

El plomo es un tóxico altamente extendido debido a su relación con la actividad y desarrollo industrial, energético y de transporte. Entre las principales fuentes de contaminación ambiental se pueden señalar la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y naftas con plomo. Más de tres cuartas partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos. Sin embargo, este metal también se utiliza en muchos otros productos como pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos y medicamentos tradicionales. También puede contener plomo el agua potable canalizada a través de tuberías de plomo o con soldadura a base de este metal. La industria automotriz, hasta la década del 90, y el sector de la construcción han sido dos de las fuentes contaminantes más importantes llegando a emplear cerca del 60 % del plomo consumido (Jaishankar et al., 2014; Jan et al., 2015; Naiya et al., 2009; Tchounwou et al., 2012). Industrialmente los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo son los compuestos de plomo más importantes. El uso de lodos como fertilizantes en las tierras de cultivo es otra de las fuentes de contaminación ya que estos suelen contener grandes cantidades de metales tóxicos (Järup, 2003; Karrari et al., 2012).

Los suelos son los principales receptores de este xenobiótico y se los considera como uno de los reservorios más importantes dada su alta capacidad para retener a este metal. Esta retención es la primera barrera para la contaminación de la vegetación y de las aguas subterráneas. Sin embargo, esta capacidad es limitada y un aporte de contaminante no controlado podría convertir en tóxico al medio edáfico y, por tanto, pasar de ser un reservorio a ser fuente de contaminación de otros componentes del ecosistema.

El plomo no es un elemento esencial para el metabolismo de las plantas por lo que su presencia aún en concentraciones bajas indica contaminación de las mismas. En este sentido, el grado de contaminación en la biota es controlado por las características edáficas ya que el pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de intercambio catiónico y/o aniónico, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, entre otras, limitan el metal disponible para la vegetación. Varios estudios han demostrado que la mayor parte del plomo absorbido permanece en las raíces, lo que hace que la raíz sea la primera barrera para el desplazamiento de plomo a las partes de la planta (Prieto Mendez et al., 2009). El plomo no unido a la raíz se moviliza a través de los canales de calcio, acumulándose cerca de la endodermis.

Las principales vías de exposición de plomo en los mamíferos y los seres humanos es a través de la cadena alimentaria y del aire (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011). El plomo se bioacumula en los organismos, en particular, en la biota que se alimenta principalmente de partículas, pero la biomagnificación del contaminante en la cadena alimentaria acuática no es aparente, pues los niveles de plomo, así como los factores de bioacumulación, disminuyen en el nivel trófico. Esto se explica en parte por el hecho de que en los vertebrados, el plomo se almacena principalmente en el hueso (Papanikolaou et al., 2005), disminuyendo el riesgo de transmisión a otros organismos en la cadena alimentaria.

El plomo metálico causa toxicidad en las células vivas al seguir el mecanismo iónico y el del estrés oxidativo. Se ha demostrado que el estrés oxidativo en las células vivas es causado por el desequilibrio entre la producción de radicales libres y la generación de antioxidantes para desintoxicar los intermediarios reactivos o para reparar el daño resultante (Azcona-Cruz et al., 2015; Martínez et al., 2011). El mecanismo iónico de la toxicidad del plomo se produce principalmente debido a la capacidad de los iones metálicos del plomo para reemplazar otros cationes divalentes como el calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y hierro (II) (Fe^{2+}), y los cationes monovalentes como el sodio (Na^+) alterando el correcto funcionamiento de la célula. Este mecanismo ocasiona cambios significativos en diversos procesos biológicos, como la adhesión celular, la señalización intracelular e intercelular, el plegamiento

de proteínas, la maduración, la apoptosis, el transporte iónico, la regulación de enzimas y la liberación de neurotransmisores (Jaishankar et al., 2014).

La exposición a este tóxico puede afectar adversamente a los sistemas nervioso, inmunológico, reproductivo y cardiovascular. La absorción se produce principalmente por medio de los sistemas respiratorio y gastrointestinal; es mayor si hay deficiencias de hierro o calcio, en dietas ricas en grasas y durante la infancia (cuando es de 40 % a 50 %, mientras que en la edad adulta es de 10 %). Luego de la absorción, el 99 % permanece en la circulación sanguínea durante 30 a 35 días; luego se distribuye a otros sitios como hígado, riñón, médula ósea y sistema nervioso central, y finalmente difunde a los huesos donde al ser retenido, es inerte y no tóxico (Azcona-Cruz et al., 2015).

Los efectos de la exposición aguda al plomo se manifiestan con insuficiencia renal, encefalopatía y síntomas gastrointestinales; en la toxicidad crónica, que es más frecuente, se comprometen los sistemas hematopoyético, nervioso, gastrointestinal y reproductor. En niños de 3 a 5 años de edad se han reportado problemas emocionales, de conducta y aprendizaje que pueden perdurar hasta la etapa adulta en donde se observan otras afecciones como depresión, disminución del desempeño cognitivo e irritabilidad. Existen además complicaciones que pueden presentarse durante el embarazo en madres con plumbemia como preeclampsia, y anomalías en el recién nacido (Azcona-Cruz et al., 2015; Jaishankar et al., 2014).

La toxicidad del plomo se diagnostica a través de la plumbemia. Los niveles plasmáticos superiores a 10 $\mu\text{g/dL}$ (equivalente a 0,48 $\mu\text{mol/L}$) se consideran tóxicos y pueden causar trastornos neurológicos, alteraciones cognitivas e hipertensión (Tchounwou et al., 2012).

II.1.5- Zinc

El zinc se caracteriza por ser un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no es abundante, ya que representa sólo el 0,012 % de la corteza terrestre (Rubio et al., 2007). Se encuentra formando parte de las rocas magmáticas, máficas y ácidas.

La solubilidad de minerales de zinc a la intemperie produce el ion zinc (Zn^{2+}) móvil, especialmente en ambientes ácidos u oxidantes. Además, el zinc es fácilmente adsorbido por componentes minerales y orgánicos en los horizontes superficiales (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Las fuentes antropogénicas de zinc están relacionadas, en primer lugar, con la industria del metal ya que es empleado ampliamente para la galvanización del hierro y los aceros, y para la producción de latón, y en segundo lugar con las prácticas agrícolas (Carolin et al., 2017; Luna et al., 2010; Rubio et al., 2007).

La contaminación del suelo ha llevado a una acumulación de zinc extremadamente alta en las capas superiores de suelo en ciertas áreas. Los problemas adicionales relacionados con la contaminación por zinc son cambios en la especiación del metal, ya que se observa un incremento cercano al 21 % de las especies de zinc fácilmente disponible en suelos que han sido regados con aguas residuales que contienen este metal (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Las formas solubles de zinc están fácilmente disponibles para las plantas y la tasa de absorción difiere mucho entre las diferentes especies y los medios de crecimiento. La forma en que el zinc es absorbido por las raíces no se ha definido con precisión. Sin embargo, existe un acuerdo general sobre la captación predominante de zinc hidratado, Zn^{2+} y formando parte de iones complejos y quelatos. Con niveles excedentes de zinc en el suelo, este elemento se puede trasladar desde las raíces y acumularse en la parte superior de la planta. Experiencias indican que el zinc se concentra en cloroplastos y es probable que se acumule en los fluidos de la vacuola y en las membranas celulares de la organela (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Al igual que en todos los organismos vivos, la importancia del zinc para las plantas está relacionada con su capacidad de actuar como estabilizador de la estructura de las proteínas o como cofactor necesario para la activación de las enzimas involucradas en diferentes procesos metabólicos. En estos organismos, el zinc es necesario en el metabolismo de los ácidos nucleicos porque actúa como cofactor de las enzimas involucradas en la síntesis y expresión del ADN. Además, este metal es indispensable para que ocurra la fotosíntesis y se lleve a cabo el metabolismo de los carbohidratos. Por otra parte, el zinc forma parte de unas proteínas llamadas

chaperonas, responsables de la fijación del carbono atmosférico por las plantas (Amezcuca & Lara, 2017).

La toxicidad inducida por el zinc, y el desarrollo de tolerancia, en plantas presenta una especial preocupación debido al uso prolongado de fertilizantes con este elemento así como su aporte a partir de fuentes industriales (Amezcuca & Lara, 2017). Varias especies de plantas y genotipos tienen una gran tolerancia a zinc y una gran selectividad para absorber zinc de los suelos.

Los síntomas de toxicidad por zinc incluyen clorosis y crecimiento reducido de la planta; actúa inhibiendo la fijación de dióxido de carbono, el transporte de los hidratos de carbono en el floema y alteración en la permeabilidad de la membrana celular (Casierra-Posada & Poveda, 2005).

El zinc es un oligoelemento esencial para los humanos ya que forma parte de más de trescientas enzimas y un número aún mayor de proteínas, lo que enfatiza su papel indispensable para la salud humana. El metabolismo óptimo de ácidos nucleicos y proteínas, así como el crecimiento celular, la división y la función, requieren suficiente disponibilidad de zinc (Rubio et al., 2007; Vallee & Falchuk, 1993). Debido a su naturaleza como oligoelemento esencial, la absorción oral de pequeñas cantidades de zinc es indispensable para la supervivencia. La cantidad diaria recomendada es de 11 mg/día para los hombres y 8 mg/día para las mujeres. Se recomienda una menor ingesta de zinc para bebés (2-3 mg/día) y niños (5-9 mg/día) debido a su peso corporal promedio más bajo (Rubio et al., 2007; U.S. Department of Health and Human Services, 2005). Sin embargo, este metal es tóxico para los seres humanos a niveles de 100-500 mg/día (Mori et al., 2013; Volesky & Holan, 1995).

Hay tres rutas principales de entrada para el zinc en el cuerpo humano, por inhalación, a través de la piel o por ingestión. Cada tipo de exposición afecta partes específicas del cuerpo y permite la absorción de diferentes cantidades de zinc. La inhalación de humo que contiene zinc generalmente se origina en procesos industriales como la galvanización, que afecta principalmente a los trabajadores de fabricación. Además, las bombas de humo militares contienen óxido de zinc o cloruro de zinc, lo que hace que los soldados sean un grupo afectado por este

problema. La absorción dérmica de zinc ocurre, pero el número de estudios es limitado y el mecanismo aún no está claramente definido (U.S. Department of Health and Human Services, 2005).

Los síntomas inmediatos después de la captación de cantidades tóxicas de zinc incluyen dolor abdominal, náuseas y vómitos. Los efectos adicionales incluyen letargo, anemia y mareos. La ingesta de grandes dosis de zinc suplementario durante largos períodos de tiempo se asocia frecuentemente con la deficiencia de cobre. Esta correlación parece ser causada por la relación de absorción competitiva de zinc y cobre dentro de los enterocitos (Plum et al., 2010; Vallee & Falchuk, 1993).

II.2- Legislación sobre metales tóxicos

En la República Argentina, las actividades de generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos desarrollados por personas físicas y/o jurídicas quedan sujetos a las disposiciones de la Ley N° 24051 y del Decreto Reglamentario 831/93 (Ley N° 24051, 1993; Decreto N° 831, 1993).

El Anexo II del Decreto Reglamentario 831/93 establece los niveles guías de calidad de agua para consumo humano y para sistemas naturales de agua dulce y salada protegiendo de esta forma la vida acuática. Además, tiene en cuenta los diferentes usos del agua como irrigación, bebida de ganado, recreación, y para pesca industrial. La Tabla 3 muestra los valores máximos permitidos en la República Argentina para cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc en aguas dulces superficiales y aguas salobres para diferentes usos.

Tabla 3. Niveles guía de calidad de agua establecidos según Ley N° 24051 y Decreto Reglamentario 831/93 de la República Argentina.

Metal	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Cd(total)	5	0,2	5	5	10	20	-	-
Cu(total)	1000	2	4	50	200	1000	-	40
Ni(total)	25	25	-	100	200	1000	-	-
Pb(total)	50	1	10	10	200	100	-	-
Zn(total)	5000	30	0,2	170	2000	50	-	-

Referencias: Valores en µg metal/L de agua. (1) Para fuente de bebida humana con tratamiento convencional; (2) Para protección de vida acuática. Agua dulce superficial; (3) Para protección de vida acuática. Aguas saladas superficiales; (4) Para protección de vida acuática. Aguas salobres superficiales; (5) Agua para irrigación; (6) Para bebida de ganado; (7) Para recreación; (8) Para pesca industrial.

La legislación de la provincia de Entre Ríos sobre esta temática se encuentra dentro de la Ley N° 6260 de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental por parte de las industrias radicadas o a radicarse en la Provincia de Entre Ríos, y su Decreto Reglamentario N° 5837/91 (Ley N° 6260, 1976; Decreto N° 5837, 1991). En este decreto se legislan los valores máximos de los distintos parámetros de contaminación que se admiten en los efluentes líquidos de establecimientos industriales. Referido a metales tóxicos, sólo se detallan los valores de cadmio y plomo para descarga de efluentes a colectora cloacal o a curso de agua, siendo el límite permitido < 0,1 mg/L para ion cadmio y < 0,5 mg/L para plomo respectivamente.

II.3- Técnicas convencionales para el tratamiento de efluentes líquidos

Para remediar los daños ocasionados por el ingreso de metales tóxicos al medioambiente, provenientes de efluentes líquidos de procesos industriales, aguas residuales del tratamiento de residuos domiciliarios o actividades agrícolas, se han desarrollado distintas técnicas de remoción con ventajas y desventajas que determinan su aplicación en distintos casos.

La eliminación de contaminantes de las aguas residuales está controlada por protocolos particulares según las legislaciones ambientales de cada región y el tipo de compuesto a eliminar. El tratamiento de efluentes industriales constituye un desafío debido a la presencia de propiedades inhibitorias al tratar ciertos

compuestos, al alto rendimiento de eliminación necesario para cumplir con los requerimientos ambientales y la variabilidad típica de las aguas residuales industriales (Guieysse & Norvill, 2014). Sumado a este desafío, las industrias enfrentan cada vez más presiones para reducir simultáneamente la descarga de contaminantes, el uso del agua y el consumo de energía (Guieysse & Norvill, 2014).

A continuación, se describen las técnicas más comúnmente utilizadas, destacando su capacidad de captación, sus principales beneficios y usos más extendidos. Los métodos de remoción desarrollados a continuación pueden ser clasificados en tres categorías: física, química y biológica. La técnica de tratamiento seleccionada depende de la naturaleza de los metales tóxicos a eliminar o reducir. Cada una de las metodologías presentan ventajas y desventajas inherentes a cada proceso y la selección de una u otra dependerá tanto de factores operacionales como económicos (Fu & Wang, 2011). En la Tabla 4 se resumen las principales características de las técnicas utilizadas en la actualidad.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las principales técnicas de tratamiento de efluentes líquidos.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Coagulación/ floculación	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lodos de sedimentación ▪ Deshidratación 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gran consumo de productos químicos. ▪ Costoso
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simple ▪ Poco costoso ▪ La mayoría de los metales pueden ser removidos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se producen grandes cantidades de lodos. ▪ Problemas de disposición final.
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se producen pocos desechos sólidos. ▪ El consumo de químicos es bajo. ▪ Alta eficiencia >95 %. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Los costos iniciales y de mantenimiento son altos. ▪ El caudal empleado es bajo. ▪ La eficiencia se ve reducida por la presencia de otros metales.
Tratamientos electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta selectividad. ▪ No hay consumo de químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto costo de inversión. ▪ Alto costo de mantenimiento.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta regeneración de las membranas. ▪ Selectividad 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costoso ▪ Reducido número de metales pueden ser removidos.
Tratamientos biológicos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Poco costoso 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lento y poco efectivo

Procesos de oxidación avanzados	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rendimiento constante del proceso. ▪ No genera sólidos residuales. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Altos costos operativos y de mantenimiento.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diseño simple y flexible ▪ Facilidad de manejo ▪ No se ve afectado por contaminantes tóxicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necesidad de regeneración de los adsorbentes. ▪ Sólido cargado con contaminantes.

II.3.1- Coagulación-floculación

El proceso de coagulación consiste en la desestabilización de partículas coloidales por la adición de reactivos denominados coagulantes, los cuales, al neutralizar las fuerzas electrostáticas en el coloide, hacen que las partículas tiendan a unirse entre sí. Mientras que, en la floculación, se aglomeran las partículas que fueron previamente desestabilizadas formando flóculos de mayor tamaño. Estos flóculos tienden a sedimentar posibilitando su posterior remoción mediante una etapa de filtración (Carolin et al., 2017; Fu & Wang, 2011).

La eficacia de este proceso depende de los tipos de coagulante utilizados, la dosis de coagulante, el pH, la temperatura, la alcalinidad y las condiciones de mezcla (Carolin et al., 2017).

Esta técnica es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas y efluentes líquidos. Sin embargo, para el caso de la remoción de metales tóxicos no es eficiente por sí sola y debe combinarse con otras operaciones. Otra importante desventaja se genera debido a la presencia de un elevado volumen de lodos residuales y al alto costo operacional derivado del empleo de grandes cantidades de productos químicos. Una alternativa para la gestión de lodos es la recuperación, el reciclaje y la reutilización (Ahmad et al., 2016). Por otro lado, las sustancias agregadas como coagulantes o floculantes presentan baja reutilización y son perjudiciales tanto para el hombre como para el medioambiente.

II.3.2- Precipitación química

El método más común para la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales es la precipitación química. El principio general de esta técnica se basa en la baja solubilidad de los hidróxidos de metales tóxicos (Naja & Volesky, 2009).

En el caso de metales en agua, el agente precipitante agregado reacciona con los iones metálicos para formar sólidos insolubles, los cuales son separados del agua tratada por floculación y sedimentación o filtración. Dentro de este método, la estrategia más empleada es la precipitación con hidróxidos o sulfuros (Fu & Wang, 2011), ya que los metales tienen la propiedad común, siempre que no se encuentren formando complejos, de precipitar en forma de hidróxidos en una zona de pH característica para cada uno de ellos. Uno de los factores clave en la eficiencia del proceso es el pH del medio, ya que son necesarias condiciones básicas para alcanzar buenos rendimientos de remoción (Barakat, 2011). Asimismo, con el objeto de aumentar la capacidad de remoción de metales tóxicos, junto al agente precipitante suelen adicionarse sales de hierro o aluminio o polímeros orgánicos que actúan como coagulantes (Fu & Wang, 2011).

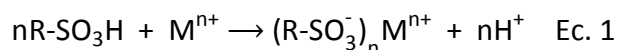
Si bien la precipitación química es uno de los métodos más utilizados para la remoción de metales contaminantes, presenta varias limitaciones relacionadas al costo y a la operación. Por un lado, resulta ineficiente cuando las concentraciones de los metales contaminantes son bajas. Por otro lado, la necesidad de emplear grandes cantidades de reactivos para disminuir la concentración de los tóxicos a niveles aceptables, y el tratamiento posterior de elevados volúmenes de lodos residuales, revela las limitaciones económico-ambientales de esta técnica (Fu & Wang, 2011; O'Connell et al., 2008).

II.3.3- Intercambio iónico

Los intercambiadores de iones son sustancias granulares insolubles que tienen en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden intercambiar, sin ninguna modificación en su apariencia física ni en su solubilidad, aniones o cationes fijados en estos radicales o con iones del mismo signo presentes en la solución en

contacto con ellos. Este proceso, conocido como intercambio iónico, permite modificar la composición iónica del líquido tratado sin alterar el número total de iones en la solución (Wang et al., 2017).

Como sustancias intercambiadoras de iones se utilizan comúnmente resinas sintéticas o naturales (Carolin et al., 2017). En este contexto, las resinas de intercambio catiónico son utilizadas para la remoción de cationes metálicos presentes en efluentes. Entre los materiales más utilizados en los procesos de intercambio iónico, las resinas sintéticas son preferidas dado que son más eficaces para eliminar iones metálicos en solución (Fu & Wang, 2011; Igwe, 2007). Los intercambiadores de cationes más comunes son resinas ácidas con grupos sulfónicos (-SO₃H) o carboxílicos (-COOH). Los protones de estos grupos ácidos actúan como iones intercambiables con los cationes metálicos según el siguiente mecanismo (Ecuación 1 y 2) (Bilal et al., 2013; Fu & Wang, 2011):



donde $nR-SO_3H$ y $nR-COOH$ representan las resinas antes del intercambio, $(R-SO_3^-)_n M^{n+}$ y $(R-COO^-)_n M^{n+}$ representan las resinas después del intercambio, M^{n+} es el metal disuelto y H^+ son los protones intercambiados. Además de las resinas sintéticas, las zeolitas y silicatos naturales también han sido utilizadas para remover metales tóxicos en solución debido al bajo costo y gran abundancia de estos materiales (Bilal et al., 2013; Fu & Wang, 2011).

Si bien este método cuenta con ventajas como ser la elevada eficiencia de remoción y cinética rápida, presenta como desventajas la necesidad de un pretratamiento de las aguas residuales para eliminar sólidos disueltos que puedan dañar las resinas, y la regeneración de las resinas cargadas con nuevos reactivos químicos causando problemas de contaminación secundarios. Es por esto, que este método se convierte en poco atractivo ya que presenta costos operativos y de materiales muy elevados (Jiménez et al., 2018; Volesky, 2001).

II.3.4- Extracción líquido-líquido

El proceso de extracción líquido-líquido es una operación básica que permite que un componente (solute) sea extraído de un líquido inerte por otro líquido conocido como solvente. El disolvente no debe ser miscible con uno de los dos compuestos presentes en la fase líquida homogénea. Esta operación se rige por leyes de transferencia de masa y es necesario determinar las características que favorecen el intercambio, como ser el área interfacial máxima, una gran diferencia de concentración como fuerza impulsora y un coeficiente de transferencia (o extracción) elevado (Wang et al., 2017).

Para el caso de iones metálicos, estos son puestos en contacto con determinados reactivos orgánicos conocidos como ligandos o agentes quelantes para así generar complejos ion-ligando denominados quelatos. Estos complejos formados son solubles en solventes orgánicos, pero no en agua, con lo cual pueden ser extraídos de la fase acuosa. De esta forma, los metales pueden ser transferidos a la fase orgánica y así ser removidos del medio acuoso (Igwe, 2007).

La aplicación de esta metodología se limita a pequeños sistemas ya que es un método que implica grandes costos económicos al requerir cantidades importantes de solventes extractores y concentraciones de metal elevadas en los efluentes (Igwe, 2007).

II.3.5- Filtración por membranas

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. La filtración a través de membranas ha recibido considerable atención para el tratamiento de efluentes inorgánicos ya que permite remover no solamente sólidos disueltos y compuestos orgánicos, sino también contaminantes tales como metales tóxicos (Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006).

En esta técnica, se separan las partículas en función de su tamaño, de la concentración de la solución, pH y presión aplicada. La membrana está formada por un material poroso específico que desempeña un papel importante en la eliminación

de metales del agua contaminada (Patil et al., 2016). El material de la membrana puede ser polimérico o cerámico, siendo este último el más utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales debido a su resistencia a los productos químicos (Mutamim et al., 2012). El principal inconveniente del material cerámico es su debilidad estructural y elevado costo constructivo (Mutamim et al., 2012).

Es una tecnología que presenta ventajas para la remoción de metales tóxicos debido a su eficiencia, fácil operación y menor espacio requerido (Fu & Wang, 2011) en comparación con otras tecnologías de purificación. Además, también es útil para eliminar sólidos suspendidos y compuestos orgánicos. Aunque posee ciertas ventajas, la filtración con membrana se limita a la remoción de metales tóxicos ya que involucra procesos complejos, se produce la saturación de la membrana que hace necesario realizar operaciones previas en el efluente, reemplazo periódico de la membrana y alto costo operativo ya que requiere elevadas presiones de trabajo (Fu & Wang, 2011; Naja & Volesky, 2009).

Dentro de los procesos de filtración por membrana a presión se encuentran la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis para el aislamiento de metales tóxicos de las aguas residuales dependiendo del tamaño de los metales a extraer (Carolin et al., 2017).

II.3.6- Métodos electroquímicos

En los procesos electroquímicos, se utiliza un potencial eléctrico para mover partículas cargadas en solución de un medio a otro (Wang et al., 2005). Por ejemplo, los cationes metálicos se pueden depositar sobre un cátodo electronegativo aplicando un potencial en una solución de electrolito. Al variar el potencial eléctrico, los metales se pueden depositar en forma selectiva.

Dentro de los métodos electroquímicos existen distintas técnicas como la electrodeposición, electrocoagulación, electrodiálisis y electrólisis por membrana (Carolin et al., 2017; Fu & Wang, 2011).

El tratamiento electroquímico tiene gran potencial en el tratamiento de aguas residuales debido a su versatilidad. La eficiencia del reactor electroquímico depende

del material del electrodo y de los parámetros de la celda como el transporte de masa, la densidad de corriente, la composición del agua, etc. (Almeida et al., 2014).

Este método es adecuado para varios tipos de contaminantes. Con métodos electrolíticos se han superado los problemas para eliminar metales, incluso en concentraciones por debajo de 200 mg/L, lo que brinda a las industrias las herramientas para reducir las concentraciones por debajo de las pautas gubernamentales (Naja & Volesky, 2009). Sin embargo, necesita elevado mantenimiento de las instalaciones y altos consumos de energía eléctrica para la operación. Además, estas tecnologías no son ampliamente difundidas ya que su aplicación se limita debido a la vida útil breve del material del electrodo, bajas tasas de transferencia de masa y aumento de la temperatura durante el proceso (Zhang et al., 2013).

II.3.7- Tratamientos biológicos

La eliminación biológica de metales tóxicos en aguas residuales implica el uso de técnicas biológicas para la eliminación de estos contaminantes. En este proceso, los microorganismos desempeñan un papel fundamental. Lodos activados, filtros de goteo y estanques de estabilización se utilizan ampliamente para tratar las aguas residuales. El lodo activado es la opción más común que utiliza microorganismos en el proceso de tratamiento para descomponer el material orgánico con aireación y agitación, y luego permite que los sólidos sedimenten. Las bacterias que contienen "lodos activados" se recirculan continuamente a la cuenca de aireación para aumentar la velocidad de descomposición orgánica. La mayor parte de la investigación sobre la eliminación de metales tóxicos en sistemas biológicos se ha dirigido hacia el proceso de lodos activados de crecimiento suspendido (Gunatilake, 2015).

Los estanques o lagunas de estabilización son un método biológico económico, pero resulta lento y relativamente ineficiente ya que las bacterias se ven inhibidas con altas concentraciones de contaminantes y tienen gran dificultad para degradar metales.

II.3.8- Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada se definen como procesos de oxidación que involucran la generación de radicales hidroxilos (OH^\cdot) en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua. Posteriormente, se ha extendido a los procesos oxidativos con radicales sulfatos ($\text{SO}_4^{2\cdot}$). A diferencia de los oxidantes comunes, como el cloro y el ozono, que tienen una doble función de descontaminación y desinfección, los procesos de oxidación avanzados se aplican principalmente para la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos en aguas residuales (Deng & Zhao, 2015).

Cuando se aplican estos métodos para el tratamiento de efluentes, se espera que los radicales generados, como un poderoso agente oxidante, destruyan los contaminantes de las aguas residuales y los transformen en productos con menor toxicidad e incluso no tóxicos, proporcionando así una solución definitiva para el tratamiento de estas aguas (Deng & Zhao, 2015).

Las tecnologías abarcan desde sistemas de luz UV combinados con ozono, peróxido de hidrógeno o catalizadores sólidos (fotocatálisis), hasta ultrasonidos y haces de electrones. Sin embargo, la selección de la tecnología más apropiada puede ser un desafío. Los diferentes métodos se desempeñan mejor en diferentes condiciones (por ejemplo, pH y temperatura) y sin una comprensión detallada de la química involucrada. Además, las limitaciones físicas hacen difícil seleccionar el método a utilizar para un agua residual determinada (Feitz, 2005).

II.3.9- Adsorción

La adsorción se refiere a la capacidad de ciertos materiales sólidos para retener moléculas (gases, iones metálicos, compuestos orgánicos, etc.) en su superficie mediante uniones físicas y/o químicas (Wang et al., 2017). El material sólido sobre cuya superficie queda retenida la sustancia se conoce como adsorbente y el material adsorbido se denomina adsorbato. Dadas las características de este proceso, la adsorción es utilizada en el tratamiento de aguas contaminadas con el objeto de remover especies disueltas en solución (Kurniawan et al., 2006; Wang et al., 2017).

Durante el proceso de adsorción se genera una transferencia de masa del adsorbato presente en la fase líquida o gaseosa a la superficie del adsorbente. El adsorbente sólido adquiere así propiedades superficiales (hidrófobas o hidrófilas) que pueden modificar el estado de equilibrio del medio (difusión, floculación) (Wang et al., 2017).

La capacidad de adsorción del sólido depende de la superficie específica del material, de la naturaleza del enlace adsorbato-adsorbente, en otras palabras, de la energía libre de interacción entre los sitios de adsorción y la parte de la molécula que está en contacto con la superficie, y del tiempo de contacto entre el sólido y los solutos. En el equilibrio, hay un intercambio dinámico entre las moléculas de la fase adsorbida y las que permanecen en solución.

La adsorción es considerada como un método efectivo y económico para el tratamiento de efluentes que contienen metales tóxicos. Esta estrategia ofrece flexibilidad de diseño y de operación, puede ser aplicada aún a bajas concentraciones de contaminantes y permite obtener aguas residuales tratadas con una elevada pureza. Asimismo, la reversibilidad del proceso permite la regeneración de los materiales utilizados como adsorbentes mediante procesos adecuados de desorción y su posterior reutilización (Fu & Wang, 2011).

El carbón activado ha sido el adsorbente más utilizado para el tratamiento de efluentes líquidos a nivel mundial (De Gisi et al., 2016). A pesar de su uso extensivo, éste es relativamente costoso y, muchas veces, requiere de agentes complejantes para mejorar el rendimiento de remoción (Babel & Kurniawan, 2003; Miretzky & Cirelli, 2010). Debido a ello, en los últimos años se ha extendido el interés en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo y fácilmente asequibles para reemplazar al carbón activado (De Gisi et al., 2016).

El costo de un adsorbente es función del grado de procesamiento requerido y de la disponibilidad local. En general, un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere escasas modificaciones, es abundante en la naturaleza o es un subproducto o material de desecho de alguna actividad industrial (Hegazi, 2013). En este sentido, numerosos materiales han sido empleados como adsorbentes de bajo costo, entre ellos pueden mencionarse materiales lignocelulósicos, algas, hongos y

bacterias, zeolitas, arcillas, etc. (Abdolali et al., 2014; Burakov et al., 2018; He & Chen, 2014; Mo et al., 2018; Park et al., 2010).

II.4- El proceso de sorción

Como se ha mencionado, la adsorción es un proceso de transferencia de masa que implica la acumulación de sustancias en la interfase de dos fases en contacto.

Este proceso se puede clasificar en fisorción o quimisorción según la energía involucrada. Si la interacción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas es de naturaleza física, el proceso se denomina fisorción. En este caso, las interacciones de atracción son fuerzas de Van der Waals o electroestáticas y, por ser uniones débiles, los resultados del proceso son reversibles.

En la fisorción, las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida. Este proceso puede ser lento o rápido según la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura. Al estar el proceso acompañado por una disminución de la energía libre y de la entropía del sistema, el mismo resulta exotérmico. Esta es una interacción de largo alcance, pero débil, y la cantidad de energía liberada cuando una molécula es fisorbida es del orden de la entalpía de condensación. El calor involucrado en la fisorción se puede determinar midiendo el aumento de temperatura y con frecuencia se observan cambios de entalpía menores a los $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Igwe, 2007).

Por otro lado, si las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida se deben a enlaces químicos, el proceso de adsorción se conoce como quimisorción. En este caso, las moléculas se adhieren a la superficie como resultado de la formación de un enlace químico generalmente covalente. Puede ocurrir a altas temperaturas y la energía de unión es mucho mayor que en la fisorción, siendo los valores típicos cercanos a los $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Igwe, 2007).

El elevado calor de adsorción se puede explicar por la naturaleza química de la interacción entre el adsorbente y las moléculas adsorbidas. La adsorción química es

muy específica y depende de las propiedades químicas de las moléculas de superficie y de las moléculas adsorbidas.

Además, el proceso de adsorción puede ser clasificado en función del tipo de proceso que se lleva a cabo y también en función de las fases de los componentes involucrados. La primera clasificación es la cobertura monocapa y multicapa. La monocapa muestra la saturación después de que una sola capa se haya adsorbido, mientras que en un proceso multicapa varias capas de adsorbato se encuentran adheridas sobre la capa originalmente adsorbida (Igwe, 2007).

El proceso de adsorción podría clasificarse en convencional y no convencional según el tipo de adsorbente utilizado. Los adsorbentes convencionales que se han utilizado ampliamente son carbón activado, gel de sílice, alúmina, zeolita y óxidos metálicos. En general, estos adsorbentes se caracterizan en términos de algunas propiedades físicas, como la densidad de empaquetamiento, el área de la superficie, los volúmenes de microporos y mesoporos y el ancho medio de poros (Ahmadpour et al., 1998).

Por otro lado, los adsorbentes no convencionales son aquellos adsorbentes que no eran usados regularmente pero que se han desarrollado para procesos de adsorción debido a una necesidad. La mayoría se obtiene a partir de materiales económicos que se encuentren altamente disponibles localmente. Otras veces se desarrollan a partir de desechos, que normalmente habrían sido un problema para el medio ambiente en términos de contaminación. En tal sentido, también se han utilizado biomasa de algas, hongos y bacterias.

II.4.1- Biosorción

La biosorción se puede definir simplemente como la eliminación de sustancias de la solución por medio de un material biológico. Dichas sustancias pueden ser orgánicas e inorgánicas, y en formas solubles o insolubles (Gadd, 2009). En la literatura, se analizan las propiedades de sorción de una amplia gama de biomásas naturales empleadas para el tratamiento de aguas residuales, especialmente cuando

la concentración de contaminante es inferior a 100 mg/L, y donde otros métodos de tratamiento resultan ineficaces y demasiado costosos (Schiewer & Volesky, 1995).

El término sorción es usado tanto para la absorción como para la adsorción, estos conceptos a menudo se confunden. La absorción es la incorporación de una sustancia en un estado a otro estado diferente (es decir, líquidos absorbidos por un sólido o gases absorbidos por el agua). La adsorción es la adherencia física o unión de iones y moléculas sobre la superficie del material sólido. En este caso, el material acumulado en la interfaz es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente (Gadd, 2009).

Este proceso de unión de iones de soluciones acuosas a grupos funcionales que están presentes en la superficie de la biomasa se desarrolla de forma rápida y reversible. La biosorción es independiente del metabolismo celular que se puede realizar en un amplio rango de valores de pH y temperatura. El estado de equilibrio tanto de la sorción como de la desorción se alcanza rápidamente (Michalak et al., 2013).

Esta técnica no requiere una elevada inversión de capital, por lo que los costos operativos son económicos. Además, los materiales biológicos a menudo son baratos y pueden obtenerse de la agricultura o de residuos industriales. Las características atractivas de la biosorción sobre los métodos de tratamiento convencionales incluyen: bajo costo, alta eficiencia, minimización de lodos químicos y/o biológicos, sin necesidad de nutrientes adicionales, regeneración de bioadsorbente y posibilidad de recuperación de metales (Kratochvil & Volesky, 1998).

En la Tabla 5 se describen las principales ventajas e inconvenientes que presenta la biosorción frente a las técnicas convencionales para remover contaminantes en medio líquido.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la biosorción frente a técnicas convencionales de tratamiento de efluentes líquidos.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tecnología de bajo costo, por el costo de los bioadsorbentes, la escasa necesidad de reactivos, y el reducido consumo energético del proceso. ▪ Elevada eficacia, especialmente cuando la concentración del metal en el agua residual es baja, situación en la que las técnicas convencionales se muestran ineficaces. ▪ Recuperación del metal tras el proceso de regeneración donde se obtiene una solución concentrada de éste. ▪ Regeneración de los bioadsorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de sorción-desorción. ▪ Ausencia de lodos químicos, siendo el único residuo del proceso el bioadsorbente agotado. ▪ Valorización de residuos que se utilizan como bioadsorbentes. ▪ Reducción del impacto ambiental al utilizar materiales residuales de diversa procedencia con o sin tratamiento previo. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Las técnicas convencionales se encuentran ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución. ▪ Interacciones de los metales de la disolución y de los bioadsorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. ▪ Caracterización adecuada de las aguas residuales a tratar para evitar interacciones indeseables. ▪ Selección de los materiales bioadsorbentes, debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de estos en cantidad, y reducido costo para conseguir una aplicación extendida a nivel industrial. ▪ Necesidad de activar física o químicamente ciertos bioadsorbentes para mejorar su capacidad de remoción.

II.4.2- Mecanismos implicados en la biosorción de metales tóxicos

El proceso de biosorción se ilustra en la Figura 2 en la cual se muestra las partículas de bioadsorbente en el interior de un reactor y la localización de las diferentes etapas del proceso (LeVan et al., 1997). Dichas etapas pueden clasificarse, atendiendo al lugar en el que se desarrollan, en aquellas que se producen en el seno de la disolución o en el interior de la partícula del material usado.

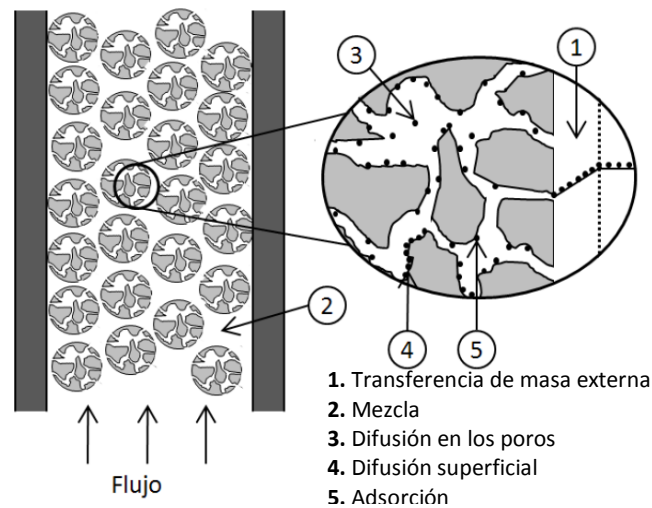


Figura 2. Esquema de los mecanismos involucrados en el proceso de biosorción (Adaptada de LeVan et al., 1997).

Las etapas que tienen lugar en el seno de la disolución se caracterizan por una transferencia de materia externa desde el seno de la disolución hasta la superficie de las partículas de bioadsorbente. En esta etapa la fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la interfaz sólido-líquido que rodea a cada partícula que, a su vez, depende de las condiciones hidrodinámicas externas. La falta de una mezcla adecuada del sistema por ausencia de agitación, puede generar un flujo global no uniforme con la posible aparición de zonas muertas en el interior del reactor.

Las etapas en el interior de la partícula pueden ocurrir por difusión a través de los poros, es decir, transportando el adsorbato por el interior de poros de gran tamaño o macroporos. La fuerza impulsora de esta etapa es el gradiente de concentración en el interior de los poros. Por otro lado, la difusión puede tener lugar en el interior de poros pequeños y se denomina difusión superficial. En ella, las moléculas de adsorbato se encuentran siempre bajo la influencia del campo de fuerza de la superficie del bioadsorbente. La difusión se produce por transferencias sucesivas de las moléculas entre centros activos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentraciones de las especies en su forma adsorbida. Finalmente, la adsorción es la última etapa del proceso de biosorción global y consiste en la retención de los metales en la superficie externa o en el interior de los poros del sólido.

La biosorción es un proceso complejo, por lo que la retención de los metales se produce por la coexistencia de distintos mecanismos de intercambio iónico, adsorción (física o química) y microprecipitación (Volesky, 2003). A continuación, se describen en forma breve estos mecanismos:

Intercambio iónico: consiste en la sustitución de iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran en el seno de la disolución. Este intercambio está gobernado por una reacción química reversible y estequiométrica.

Adsorción: acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue la fisorción, en la que la especie adsorbida mantiene su identidad y las fuerzas intervinientes son de tipo electrostático y de Van der Waals; y la quimisorción, en la que la especie adsorbida cambia su identidad como consecuencia de la interacción con el sólido. En general, en la adsorción física la velocidad del proceso global está controlada por las etapas de transferencia de materia ya que la retención es casi instantánea. En cambio, si la adsorción es de tipo químico en la cual existe formación de nuevos enlaces, la etapa de la reacción química puede ser lenta y, en consecuencia, controlar el proceso.

La adsorción física no es específica y las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles. Su energía de activación es menor que en la adsorción química y el aumento de la temperatura afecta negativamente a este tipo de adsorción. La quimisorción es específica y las fuerzas de atracción son de mayor magnitud que en la adsorción física. Las moléculas adsorbidas químicamente están unidas a la superficie del bioadsorbente por fuerzas similares a las que mantienen unidos a los átomos en las moléculas. Ejemplos de reacciones que pueden dar lugar a adsorción de tipo químico son las reacciones de formación de complejos superficiales y las reacciones de coordinación.

Microprecipitación: Consiste en la precipitación del metal sobre la superficie del sólido como consecuencia de un cambio en las condiciones locales como pueden ser las variaciones de pH puntuales ocasionados por la propia presencia de la superficie del sólido. Si se desea estudiar únicamente el proceso de sorción, debe controlarse que no se superen los límites de solubilidad de los metales incluso a nivel local, ya

que la microprecipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de bioadsorción del material. En cambio, desde el punto de vista de la aplicación industrial de la tecnología de bioadsorción, la aparición de la microprecipitación puede tener un efecto beneficioso al aumentar la eficacia de eliminación, incrementando el rendimiento de la operación.

II.4.3- Factores que afectan el proceso de biosorción de metales en solución

Aunque hay muchas variables que pueden influir en la biosorción de metales, los parámetros experimentales como el tipo y la cantidad de biomasa, el pH, el tiempo de contacto, la fuerza iónica y la competencia entre los iones metálicos pueden tener un efecto significativo en la unión de metales a distintos adsorbentes. Algunos de los factores más importantes que afectan la unión del metal se discuten a continuación.

II.4.3.1- Efecto del pH

Este parámetro presenta gran importancia en la sorción. Normalmente se acepta que la sorción de cationes metálicos se incrementa al aumentar el pH de la solución (El-Shafey, 2010; Kratochvil & Volesky, 1998; Tsezos & Volesky, 1981). Solo aquellos iones metálicos que pueden aparecer como complejos cargados negativamente o formar aniones en solución, pueden mostrar una disminución en la retención al aumentar el pH del medio (El-Shafey, 2007; Niu & Volesky, 2001).

Se pueden describir tres formas en las que este parámetro influye en la biosorción de metales. A continuación, se detalla cada una de ellas:

- Cambio en el estado de los sitios activos del bioadsorbente.

La tendencia general es que la captación del metal aumenta al aumentar el pH del medio. Cuando los grupos de unión son ácidos, la disponibilidad de sitios libres depende del pH; a un pH bajo los sitios activos están protonados y, por lo tanto, se produce una competencia entre protones y cationes metálicos por el sitio de sorción (Pagnanelli et al., 2003). Con un pH suficientemente bajo, prácticamente todos los sitios se protonan y es posible la desorción completa de los iones metálicos unidos

(Aldor et al., 1995), es por esto que el tratamiento con ácido es un método para la elución de metales y regeneración del material adsorbente.

- Daño en la estructura del material adsorbente por pH extremos.

Valores extremos de pH, ya sea empleados en la regeneración (desorción) del sólido o durante el proceso de preparación del bioadsorbente, pueden dañar la estructura del material empleado (Naja et al., 2010).

- La especiación del metal en solución presenta alta dependencia con el pH del medio.

Los metales en soluciones acuosas aparecen como cationes hidratados en capas de solvatación cuando el pH es bajo mientras que sus hidróxidos pueden formarse a un pH más alto, especialmente para cationes de alta carga y tamaño pequeño (Naja et al., 2010). La formación de complejos y precipitados de óxido e hidróxido de metal comúnmente se denomina hidrólisis ya que se produce la descomposición o conversión por agua.

La biosorción depende no solo de la atracción del adsorbato a la superficie sólida, sino también de su comportamiento liófilo (Pagenkopf, 1978). De esta manera, al disminuir la solubilidad, la sorción aumenta. El hecho de que la solubilidad de numerosos complejos metálicos en solución disminuye al aumentar el pH brindaría una posible explicación adicional de por qué la eficiencia del proceso es superior al aumentar el pH. Es importante destacar que, en el rango de pH en el cual los iones metálicos se hidrolizan, la remoción es especialmente mejorada. Otra explicación alternativa a este último evento se basa en que las especies hidrolizadas tienen un menor grado de hidratación, es decir, requieren menos energía para la eliminación o reorientación de las moléculas de agua hidratada después de la unión (Stumm & Morgan, 1970).

Con un aumento adicional del pH, la solubilidad de los complejos metálicos disminuye lo suficiente dando lugar a la precipitación. Aunque la precipitación puede contribuir a la eliminación general de los metales de la solución y, por lo tanto, sería deseable para las aplicaciones de eliminación de metales, hace que el estudio de la unión sortiva sea más complejo. Es por esto, que es recomendable estudiar la biosorción a valores de pH donde no se produzca precipitación.

II.4.3.2- Presencia de otros cationes en solución

Otros iones sorbibles presentes en la solución pueden competir con el ion metálico de interés por los sitios de sorción y la unión del ion metálico se reduce. Esta disminución en la retención del metal depende de la fuerza de unión de los iones respectivos a la biomasa. De las diferentes fuentes bibliográficas se puede concluir en general que los metales livianos (metales alcalinos y alcalinotérreos) se unen con menos fuerza que los iones de metales tóxicos o elementos radiactivos. Por lo tanto, los primeros no interfieren fuertemente con la unión de estos últimos (Naja et al., 2010).

II.4.3.3- Tipos de biomasa

Al seleccionar la biomasa, el factor principal a tener en cuenta es su disponibilidad y bajo costo (Vieira & Volesky, 2000; Volesky & Holan, 1995). Considerando estos factores, la biomasa puede provenir de desechos industriales disponibles sin costo, de organismos fácilmente obtenibles en grandes cantidades en la naturaleza, o de organismos que pueden cultivarse o propagarse rápidamente (Vieira & Volesky, 2000; Volesky & Holan, 1995).

Una amplia gama de materiales y microorganismos ha sido estudiada en diversas condiciones, pero no hay límites para la exploración de nuevos tipos de biomasa que reúnan las características anteriormente mencionadas.

Los bioadsorbentes se clasifican principalmente en las siguientes categorías: bacterias, hongos, algas, desechos industriales, desechos agrícolas, residuos naturales y otros biomateriales (Tabla 6). Dado que es imposible comparar cuantitativamente los cientos de bioadsorbentes informados en la literatura, en su lugar, se presentan artículos de revisión que han realizado comparaciones de las capacidades biosortivas de una gran variedad de los mismos para diferentes metales. Por ejemplo, Mustapha & Halimoon (2015), Holan & Volesky (1994), Lezcano *et al.* (2011), han realizado comparaciones exhaustivas de las capacidades biosortivas de varios tipos de bioadsorbentes bacterianos, fúngicos y algas. Otros investigadores compararon las capacidades biosortivas de diferentes desechos agrícolas, industriales y

forestales para la remoción de metales tóxicos en solución (Abdelfattah et al., 2016; Abdolali et al., 2015; Ali et al., 2016; Martín-Lara et al., 2012; Rosales et al., 2015; Tejada Tovar et al., 2015).

La composición y reactividad química de la superficie del bioadsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. Por otro lado, las propiedades físicas como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño y la forma de partícula condicionan su posible utilización en sistemas *batch* o continuos.

La caracterización de los centros activos del bioadsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción, facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de bioadsorción depende tanto de la cantidad de centros activos presentes en el material como de la accesibilidad, así como también de su estado químico y de la afinidad por el adsorbato.

Tabla 6. Tipos de biomasa utilizadas como bioadsorbentes (Park et al., 2010).

Categoría	Ejemplos
<i>Bacterias</i>	Bacterias Gram + (<i>Bacillus sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i>), bacterias Gram - (<i>Escherichia sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i>), cianobacterias (<i>Anabaena sp.</i> , <i>Synechocystis sp.</i>)
<i>Hongos</i>	Mohos (<i>Aspergillus sp.</i> , <i>Rhizopus sp.</i>), setas (<i>Agaricus sp.</i> , <i>Trichaptum sp.</i>) y levaduras (<i>Saccharomices sp.</i> , <i>Candida sp.</i>).
<i>Algas</i>	Microalgas (<i>Clorella sp.</i> , <i>Chlamydomonas sp.</i>), algas verdes (<i>Enteromorpha sp.</i> , <i>Codium sp.</i>), algas marinas (<i>Sargassum sp.</i> , <i>Ecklonia sp.</i>) y algas rojas (<i>Geildium sp.</i> , <i>Porphyra sp.</i>).
<i>Residuos Industriales</i>	Residuos de fermentación, residuos de alimentos y bebidas, lodos activados, lodos anaeróbicos.
<i>Residuos Agroindustriales</i>	Desechos de frutas y vegetales, cáscara de cereales y oleaginosas.
<i>Residuos Naturales</i>	Residuos de plantas, aserrín, cortezas de árboles, malezas.
<i>Otros</i>	Materiales derivados del quitosán y de la celulosa

II.4.3.4- Temperatura

El efecto de la temperatura sobre la bioadsorción depende de la variación de entalpía (ΔH) del proceso. Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico $\Delta H_{\text{adsorción}} < 0$, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico el $\Delta H_{\text{adsorción}} > 0$, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas.

La biomasa suele tener más de una clase de sitio activo para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la fijación del metal. Para la mayoría de los metales, la entalpía de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del adsorbente. Para la mayor parte de los metales tóxicos, el valor de $\Delta H_{\text{adsorción}}$ está comprendido entre 7 y 11 kJ/mol, y entre 2,5 y 6 kJ/mol para los metales ligeros (Naja et al., 2010).

A efectos prácticos, en el intervalo de temperatura en que se llevan a cabo los procesos de adsorción, la influencia de la temperatura es pequeña comparada con la del resto de los factores (Schiewer & Volesky, 1996).

II.4.3.5- Tiempo de contacto

La biosorción es un proceso que puede establecerse en varias etapas, por lo tanto, para cada sistema metal-bioadsorbente se establecen diferentes equilibrios y la velocidad dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de biosorción es necesario conocer el tiempo de equilibrio para el sistema en estudio, es decir, el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el bioadsorbente y el metal no se producirá mayor sorción.

La reacción de biosorción de metales tóxicos normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas. En ensayos de sorción de iones cadmio (Cd^{2+}) y níquel (Ni^{2+}) sobre cáscara de arroz se ha observado que el máximo de remoción se alcanza rápidamente en un rango de

tiempo cercano a los 10 minutos (Priyantha et al., 2015). Asuquo *et al.* (2017) determinaron que la sorción de cationes plomo (Pb^{2+}) y cadmio (Cd^{2+}) por carbón activado mesoporoso se produce en dos etapas, la primera rápida, dentro de los 30 minutos de contacto adsorbato-adsorbente, y la segunda lenta, desarrollándose dentro de los 40 a 180 minutos hasta alcanzar el estado de equilibrio. Paduraru *et al.* (2015) trabajaron en la biosorción de iones zinc (Zn^{2+}) a partir de residuos de colza y obtuvieron remociones superiores a los 3 mg/g a los 120 minutos.

II.4.3.6- Concentración inicial de adsorbato

Las concentraciones iniciales de metales tienen un fuerte efecto en la capacidad de sorción de varios materiales de desecho industriales. En general, la capacidad de sorción aumenta con el incremento de concentraciones iniciales de los metales, dado que esta variable proporciona una importante fuerza impulsora para superar la resistencia de transferencia de masa entre las fases acuosa y sólida.

Para conocer la efectividad de un bioadsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede remover. Los materiales bioadsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen, en todos los casos, de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura.

II.4.3.7- Efecto de la dosis del bioadsorbente

La relación de la cantidad de masa del bioadsorbente está completamente asociada a su eficacia en el proceso de remoción de un metal. Varios investigadores informan que los porcentajes de eliminación de iones metálicos aumentan con el aumento de las dosis de bioadsorbente empleada. Kumar *et al.* (2012) encontraron que la eliminación de iones cadmio (Cd^{2+}) aumenta rápidamente a medida que se incrementa la dosis de cáscara de nuez empleada. El porcentaje máximo de eliminación del ion divalente fue del 75,35 % para una dosis de 3 g/L. Los autores atribuyeron este comportamiento al mayor número de sitios de sorción disponibles.

Por otro lado, se ha encontrado que las capacidades de adsorción máximas de los bioadsorbentes disminuyen con el aumento de la dosis utilizada. Nadeem *et al.* (2016) investigaron la sorción de iones plomo (Pb^{2+}) en residuos de la producción de mango, variando la masa de bioadsorbente de 0,1 a 0,5 g. La mayor capacidad de retención se obtuvo con la dosis de 0,1 g mientras que se observó una tendencia decreciente con las dosis más altas ensayadas. Este comportamiento podría deberse a la mayor disponibilidad de sitios de sorción para una menor dosis de bioadsorbente, y a la superposición o agregación de estos para las dosis altas.

11.4.3.8- Efecto de las modificaciones físicas y químicas sobre los bioadsorbentes

Dado que el proceso de biosorción ocurre principalmente en la superficie de la biomasa, la modificación de esta puede alterar en gran medida su capacidad y función biosortiva (Gupta *et al.*, 2000; Wan Ngah & Hanafiah, 2008; Wang & Chen, 2009). En la literatura se han empleado varios métodos de modificación química o física para conseguir este objetivo. La Tabla 7 muestra distintas alternativas de pretratamiento para obtener bioadsorbentes con mejores capacidades sortivas.

Tabla 7. Métodos de modificación de bioadsorbentes naturales (Park *et al.*, 2010).

Categoría	Detalle del método
Modificaciones Físicas	Autoclave, vapor, secado térmico, liofilización, corte, desbaste, etc.
Modificaciones Químicas	<p>Pretratamiento (lavado)</p> <p>Ácidos (HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, ácido cítrico, etc.), álcalis (NaOH, KOH, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, etc.), disolventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, tolueno, formaldehído, epíclorhidrina, ácido salicílico, EDTA, L-cisteína, etc.) y otros productos químicos (NaCl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$, H_2O_2, NH_4CH_3COO, etc.)</p> <p>Mejora de los grupos funcionales disponibles para la unión</p> <p>Aminación del grupo hidroxilo, carboxilación del grupo hidroxilo, fosforilación del grupo hidroxilo, carboxilación del grupo amina, aminación del grupo carboxilo, saponificación del grupo éster, sulfonación, tiolación, halogenación, oxidación, etc.</p>

	Eliminación de grupos funcionales inhibidores	Decarboxilación/eliminación del grupo carboxilo, desaminación/eliminación del grupo amina, etc.
	Polimerización de injerto	Injertos con radiación de alta energía (mediante irradiación, radiación de microondas, radiación electromagnética, etc.), injerto fotoquímico e injerto de iniciación química (utilizando ion permanganato, nitrato de amonio ferroso / H ₂ O ₂ , KMnO ₄ / ácido cítrico, etc.)
Modificación celular (durante el crecimiento)	Optimización en el cultivo de las células	Optimización de las condiciones de cultivo para mejorar la capacidad biosortiva de las células.
	Ingeniería genética	Sobreexpresión de péptidos ricos en cisteína (glutación, fitoquelatinas, metalotioneínas, etc.); y expresión de proteínas híbridas en la superficie de las células.

Normalmente, la modificación física es muy simple y económica, pero generalmente es menos efectiva que la química. Entre los diversos métodos disponibles, el pretratamiento químico se prefiere debido a su simplicidad y eficiencia (Vijayaraghavan & Yun, 2008). En muchos casos, el lavado con ácido o bases puede mejorar la capacidad de los bioadsorbentes para retener metales catiónicos o colorantes básicos, mediante la extracción de componentes orgánicos o inorgánicos solubles de la biomasa natural. Sin embargo, algunos productos químicos pueden causar graves daños en la estructura del material que origina una reducción en la capacidad de sorción.

Se pueden obtener grandes mejoras en la capacidad biosortiva de los materiales empleados mediante la modificación de sus grupos funcionales (Vijayaraghavan & Yun, 2008; Wan Ngah & Hanafiah, 2008). Los grupos amino, carboxilo, hidroxilo, sulfonato, tiol y fosfato son sitios de unión conocidos para metales, por lo tanto, estos grupos pueden formarse de nuevo, o aumentar sus cantidades para mejorar la capacidad de biosorción (Wan Ngah & Hanafiah, 2008). La biomasa sin procesar también puede tener ciertos grupos que inhiben la biosorción de un contaminante objetivo, por lo tanto, la eliminación química de los grupos inhibidores genera un mejor bioadsorbente (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Otra forma eficiente de introducir grupos de unión en la superficie de un bioadsorbente es el injerto de largas cadenas de polímeros en la superficie de la biomasa natural, mediante inserción directa o mediante la polimerización de monómeros. Por último, en los casos que utilizan biomasa microbiana, la capacidad biosortiva puede mejorarse optimizando las condiciones de cultivo o utilizando técnicas de ingeniería genética en alguna etapa del cultivo. La manipulación genética sería factible, especialmente cuando se utilizan microorganismos genéticamente modificados en un proceso de fermentación (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

En resumen, se pueden preparar bioadsorbentes excelentes a partir de diversas biomazas naturales utilizando las técnicas mencionadas anteriormente. Sin embargo, las modificaciones aumentan el costo comercial de los bioadsorbentes por lo que se debe encontrar una relación de compromiso que logre mejorar la capacidad sortiva del material sin generar un aumento económico que haga prohibitivo su empleo.

II.4.4- Equilibrio de sorción

El proceso de biosorción de metales tóxicos puede estudiarse mediante la realización de experimentos en *batch* o en continuo. La información proporcionada por estas experiencias es diferente, de manera que las realizadas de forma discontinua están dirigidas a conocer sobre equilibrio de sorción y cinética del proceso, mientras que los experimentos en continuo pretenden evaluar la viabilidad de la aplicación de la tecnología. Además, los estudios en discontinuo permiten determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la masa de bioadsorbente óptima, la concentración inicial adecuada o el tiempo de contacto para el proceso de biosorción en un tiempo relativamente corto. Los ensayos consisten en poner en contacto el material bioadsorbente con la disolución que contiene el metal, en un recipiente cerrado con agitación continua. Estas experiencias pueden también ser utilizadas para determinar las capacidades de biosorción.

II.4.5- Isotermas de adsorción

La determinación de la cantidad de soluto retenido por el adsorbente se realiza a temperatura constante, y la relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en el equilibrio se conoce con el nombre de isoterma de adsorción.

La bibliografía consultada permitió advertir que muchos autores utilizan una clasificación de isotermas, originalmente establecida a partir del estudio de solutos orgánicos (Giles et al., 1974a, 1974b, 1960), como base para el análisis de iones metálicos contenidos en solución sobre superficies sólidas. En este sistema de clasificación las isotermas de adsorción son divididas en cuatro grupos principales denominados S, L, H y C de acuerdo a la pendiente de la porción inicial de la curva, y luego en subgrupos señalados como 1, 2, 3, 4 y 5 en función de la forma que adquieren las curvas al alejarse del origen. Esta clasificación se encuentra ilustrada en la Figura 3.

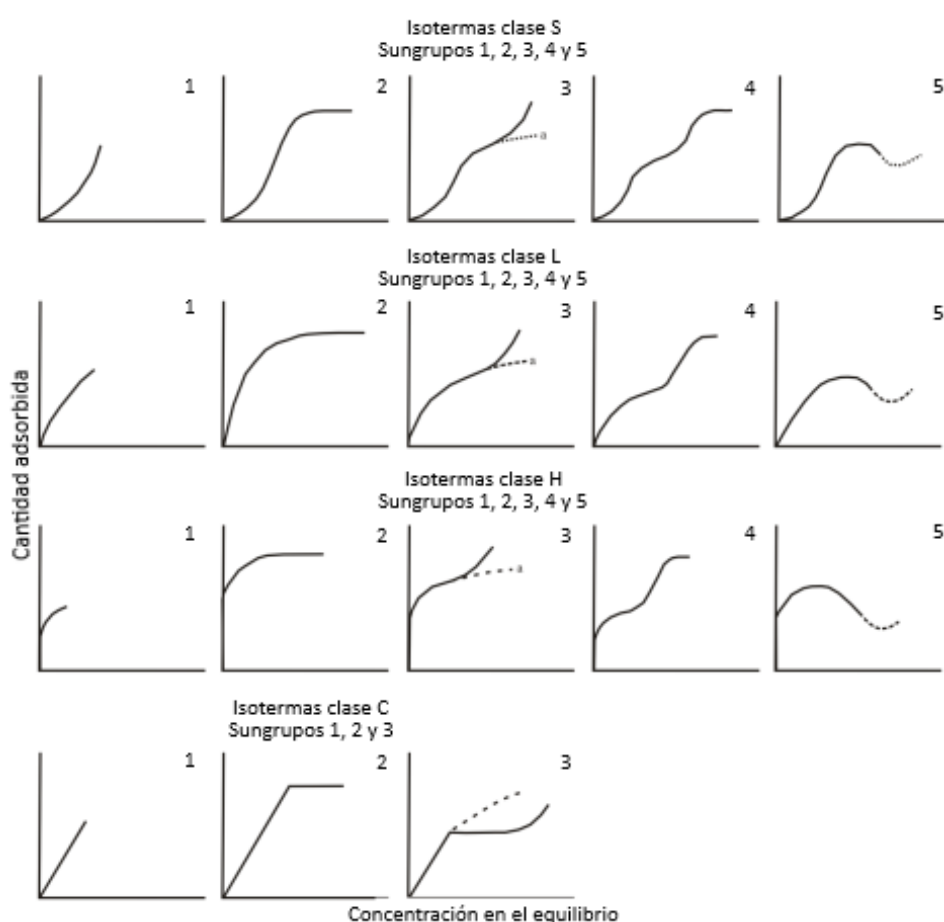


Figura 3. Clasificación de las isotermas según Giles et al., (1960).

La forma que adopta la isoterma se utiliza para realizar un diagnóstico del mecanismo de adsorción, brindando información cualitativa del proceso y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

Las curvas tipo S son cóncavas respecto al eje de ordenadas, esta forma señala que la adsorción se incrementa al ascender la concentración. En la práctica, estas gráficas se presentan usualmente cuando las moléculas de soluto tienen moderada atracción intermolecular y existe una fuerte competencia por sitios del sustrato entre moléculas del disolvente u otras especies adsorptivas.

Las isothermas tipo L son cóncavas respecto al eje de abscisas, la forma inicial de la curva muestra una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, la cual decrece paulatinamente a medida que aumenta la concentración en la fase líquida. Este tipo de isothermas, muy comunes en la práctica, se presentan cuando existe una fuerte atracción intermolecular entre las moléculas del adsorbato.

Las curvas clase H constituyen un caso especial de las isothermas L, donde el soluto tiene una alta afinidad tal que en una solución diluida es totalmente adsorbido o al menos no hay una cantidad mensurable remanente en la solución, por lo tanto, la parte inicial de la curva es prácticamente vertical. Las especies adsorbidas son generalmente iones simples que se intercambian con otros de menor afinidad por la superficie.

La curva tipo C se caracteriza por una partición constante de soluto entre solución y sustrato, llegando a un máximo de adsorción posible cuando ocurre un cambio abrupto a una meseta. Fundamentalmente, la linealidad muestra que el número de sitios de adsorción remanente es constante y cuanto más soluto es adsorbido más sitios deben ser creados. Esto ocurre cuando el soluto tiene una atracción mayor por el sustrato que por el solvente. El soluto puede romper luego uniones intra-sustrato más fácilmente que las que deshace el solvente, y si las dimensiones de las moléculas son las apropiadas, podría penetrar en la estructura del sustrato en regiones inaccesibles para el disolvente.

La mayoría de las curvas poseen una inflexión, aquellas que no la tienen como el subgrupo 1, están claramente incompletas lo que significa que no han alcanzado la saturación de la superficie y la monocapa no ha sido completada, probablemente debido a dificultades experimentales.

En los siguientes subgrupos puede identificarse una meseta que representa el primer grado de saturación de la superficie y la formación de la monocapa. El aumento posterior señala la formación de una segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El adsorbato en la primera capa se adhiere a la superficie del sólido mientras que, en la segunda capa se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas.

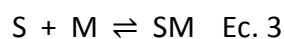
Una meseta larga puede indicar que una barrera de gran energía se venció antes de que ocurra una adsorción adicional en los nuevos sitios y después de que la superficie se saturó con una monocapa. El soluto tiene gran afinidad por el solvente, pero una pequeña afinidad por la capa de moléculas de solutos ya adsorbidas. Este es quizás el significado de por qué las adsorciones de iones metálicos dan curvas con amplias mesetas, cuando se ha cubierto la superficie del sólido existe una tendencia a repeler iones metálicos de la misma carga. Las mesetas cortas sugieren que las moléculas de soluto adsorbidas presentan una superficie con una afinidad por el soluto muy próxima a la que tiene la superficie original.

La formación de una segunda pendiente y una segunda meseta, subgrupo 3 y 4, se atribuye al desarrollo de una nueva superficie en la cual se produce adsorción. La segunda meseta presente en el subgrupo 4, representa la completa saturación de esta superficie, aunque este estado no siempre es posible y la curva toma la forma del subgrupo 3. Esta nueva superficie puede ser una parte expuesta de la capa ya presente o una nueva superficie, probablemente más regiones cristalinas en la estructura del sustrato en las cuales el soluto puede penetrar.

Un declive en la pendiente puede ocurrir ocasionalmente después de la primera inflexión lo que se observa en el subgrupo 5. Esto se debe probablemente a la asociación del soluto en solución, es decir, con el aumento en la concentración la atracción soluto-soluto se incrementa de forma más rápida que la atracción sustrato-soluto.

II.4.6- Modelado matemático del equilibrio de adsorción

Se han propuesto numerosos modelos para representar las isothermas de adsorción. La reacción de equilibrio de adsorción puede esquematizarse, de forma general, con la ecuación 3:



donde S representa los centros activos libres del sólido, M el soluto en la fase líquida y SM la especie adsorbida. La constante de equilibrio K , puede expresarse mediante la ley de acción de masa (ecuación 4):

$$K = \frac{[SM] \cdot \gamma_{SM,s}}{[S] \cdot [M] \cdot \gamma_S \cdot \gamma_M} \quad \text{Ec. 4}$$

siendo $\gamma_{SM,s}$, γ_M y γ_S los coeficientes de actividad de la especie en disolución y en la superficie del sólido, respectivamente. En los sistemas ideales los coeficientes de actividad son iguales a la unidad; sin embargo, en condiciones reales los coeficientes de actividad pueden ser distintos de la unidad, indicando que tanto la fase líquida como la fase sólida son no ideales. Teniendo en cuenta lo anterior, los modelos de equilibrio pueden clasificarse en dos grupos, modelos ideales y no ideales.

Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Estos modelos son ampliamente utilizados debido a su simplicidad, especialmente en aquellos casos en los que el mecanismo de enlace no es conocido. Algunos de los modelos ideales más utilizados en bioadsorción son el modelo de Langmuir, el de Freundlich, el de Dubinin-Radushkevich y el de Sips. Los parámetros de estos modelos suelen ser fuertemente dependientes de las condiciones en las que se realicen los ensayos y, como consecuencia, tienen una capacidad predictiva limitada. Son modelos que se han utilizado tanto para la adsorción en fase líquida como gaseosa, para compuestos orgánicos como para especies iónicas.

Los modelos ideales no incluyen el efecto de factores como el pH, la fuerza iónica o la presencia de otros iones. El más utilizado es el modelo de Langmuir que puede modificarse para incluir los efectos competitivos ocasionados por la presencia de

otros iones, dando lugar a modelos llamados de tipo Langmuir multicomponente (Volesky, 2003). Éstos pueden ser utilizados tanto para describir procesos en los que el intercambio iónico sea el mecanismo predominante como procesos en los que coexisten el intercambio iónico y la formación de enlaces covalentes.

Los modelos no ideales se subdividen según se considere la falta de idealidad en la fase líquida o en la fase sólida, o en ambas. Los modelos no ideales más conocidos son los modelos de complejación superficial, que consideran la no idealidad de ambas fases.

A continuación, se realiza una breve descripción de los modelos mencionados anteriormente.

II.4.6.1- Modelo de Langmuir

El modelo no lineal más ampliamente utilizado para representar la adsorción homogénea es el modelo de Langmuir. La ecuación de Langmuir (1918) se desarrolló inicialmente para estudiar la adsorción de gases sobre carbón activado (Ayawei et al., 2017; Gadd, 2009) y se ha usado para cuantificar y comparar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes (Abdolali et al., 2015; Herrera-Barros et al., 2020; Nag et al., 2018; Peng et al., 2018; Petrella et al., 2018). El modelo formulado por Langmuir plantea las siguientes hipótesis:

- La adsorción se produce en monocapa y tiene lugar en sitios homogéneos específicos en el adsorbente.
- Una vez que un contaminante se une en un sitio, no puede tener lugar más adsorción en ese sitio.
- La energía de adsorción es constante, el adsorbente tiene una capacidad finita para adsorber el contaminante.
- Todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos (Rangabhashiyam et al., 2014).

Sobre la base de estos supuestos, Langmuir representó la siguiente ecuación (ecuación 5).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 5}$$

donde C_e es la concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L), q_e denota la cantidad de metal adsorbido por gramo del adsorbente en el equilibrio (mg/g), q_m representa la capacidad de cobertura de la monocapa (mg/g) y b es la constante de Langmuir (L/mg).

La isoterma de adsorción de Langmuir se ha aplicado en forma lineal representada en la ecuación 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Ec. 6}$$

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse en términos del parámetro R_L , una constante adimensional, denominada factor de separación o parámetro de equilibrio (ecuación 7) (Gupta & Sen, 2017; Weber & Chakraborti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad \text{Ec. 7}$$

donde C_0 es la concentración inicial de adsorbato (mg/L), b es una constante relacionada con la energía de adsorción (constante de Langmuir). El valor de R_L indica la naturaleza de la adsorción, donde será desfavorable si $R_L > 1$, lineal si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ e irreversible si $R_L = 0$.

II.4.6.2- Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich (1907) es la primera relación conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, sin ser restringida a la formación de una monocapa. Este modelo empírico puede aplicarse a la adsorción multicapa, con distribución no uniforme del calor de adsorción y afinidades sobre la superficie heterogénea (Foo & Hameed, 2010). Históricamente, se desarrolló para estudiar la adsorción sobre carbón activado, demostrándose que la relación del adsorbato para una determinada masa de adsorbente no es constante a diferentes concentraciones de la solución. Con esta perspectiva, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción

en todos los sitios, donde los sitios de unión más fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completar el proceso de adsorción (Foo & Hameed, 2010).

El modelo está representado por la ecuación 8:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 8}$$

Las constantes de Freundlich son constantes empíricas que dependen de factores ambientales. El valor de $1/n$ se encuentra establecido en un rango comprendido entre 0 y 1 e indica el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción. Si el valor de $1/n$ es igual a 1, entonces la adsorción es lineal (Rangabhashiyam et al., 2014; Sadeek et al., 2015).

La forma lineal de la isoterma de Freundlich se muestra en la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Ec. 9}$$

donde K_f es la constante de isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n representa la intensidad de adsorción, C_e indica la concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo del adsorbente en el equilibrio (mg/g).

II.4.6.3- Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

La ecuación que describe la isoterma de D-R surge al estudiar el efecto de la estructura porosa de un material adsorbente. La ecuación 10 representa la expresión matemática de esta isoterma (Liu & Liu, 2008):

$$q_e = q_{DR} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \epsilon^2} \quad \text{Ec. 10}$$

En donde q_{DR} (mg/g) es una constante que representa la capacidad de saturación monocapa, K_{DR} (mol^2/J^2) es una constante asociada con la energía de sorción y ϵ es el potencial de Polanyi, relacionado con la concentración de adsorbato en equilibrio en la fase líquida.

La aproximación de sorción Polanyi asume un espacio de sorción con volumen fijo cerca de la superficie del adsorbente y la existencia de un potencial de sorción en estos espacios. El espacio de sorción en la proximidad de una superficie sólida se caracteriza por una serie de superficies equipotenciales. Este potencial de sorción es independiente de la temperatura, pero varía según la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. El potencial de Polanyi se define según ecuación 11:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ec. 11}$$

donde R es la constante de los gases ideales expresada en (J/mol.K), T la temperatura absoluta expresada en (K) y C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio en (mg/L).

Para realizar el ajuste de los datos experimentales, la ecuación 10 se linealiza aplicando logaritmo neperiano a ambos miembros de la igualdad obteniéndose la expresión descrita por la ecuación 12:

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Ec. 12}$$

Esta isoterma permite estimar la energía de la sorción en forma directa a partir de los datos experimentales. La energía se relaciona con el parámetro K_{DR} según la ecuación 13:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_{DR}}} \quad \text{Ec. 13}$$

Conocer la energía involucrada en la sorción resulta de utilidad para comprender los mecanismos comprendidos en la sorción en un determinado adsorbente. La energía de sorción media E, calculada a partir de la isoterma de D-R, proporciona información sobre la naturaleza de la sorción. Para $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ el mecanismo que domina el proceso de sorción es de naturaleza física, mientras que para E comprendida entre 8 y 16 kJ.mol^{-1} , el intercambio iónico es el factor dominante. Si $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la sorción es dominada por procesos químicos (Kumar et al., 2012; Rodriguez et al., 2018).

II.4.6.4- Modelo de Sips

La isoterma de Sips de tres parámetros es una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich y se representa mediante la expresión desarrollada en la ecuación 14. Este modelo surge al reconocer el problema del constante aumento de la cantidad adsorbida con el incremento en la concentración en la ecuación de Freundlich ya que, en este caso se presenta un límite finito cuando la concentración es suficientemente elevada.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{\beta_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{\beta_s}} \quad \text{Ec. 14}$$

donde K_s es la constante de Sips $(L/g)^{-\beta_s}$, β_s es el exponente de la isoterma de Sips y q_{\max} (mg/g) es la máxima capacidad de sorción. Cuando la constante $\beta_s = 1$, la ecuación se reduce a la ecuación de Langmuir. A valores muy altos de β_s , la ecuación se reduce a la ecuación de Freundlich.

Este modelo es adecuado para predecir la adsorción en superficies heterogéneas. Los parámetros del modelo de isoterma de Sips dependen de las condiciones del medio de reacción como ser pH, temperatura y concentración, y las constantes del modelo difieren según la linealización y regresión no lineal realizada.

II.4.7- Sistema de biosorción en discontinuo: cinética de adsorción

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad con que los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, se han propuesto numerosos modelos cinéticos para describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción. Este mecanismo es, en la mayor parte de los casos, bastante complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del adsorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos. Además, hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, como la transferencia de especies en el seno de la fase líquida, difusión del adsorbato de la fase líquida hacia la superficie del sólido, difusión en el interior de los macroporos o microporos (Ho et al., 2001).

Es por esto que, para analizar las cinéticas de adsorción se emplearon dos modelos cinéticos diferentes: de Pseudo-primer orden y de Pseudo-segundo orden. Las ecuaciones de velocidad de reacción fueron inicialmente diseñadas para describir las reacciones químicas en sistemas homogéneos; sin embargo, han sido empleadas frecuentemente para la descripción de las cinéticas de adsorción desestimando los mecanismos de difusión (El-Sikaily et al., 2007).

II.4.7.1- Modelo cinético de Lagergren- reacción de orden 1

Lagergren (1898) propuso la siguiente ecuación para la adsorción de solutos de una solución líquida (ecuación 15):

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_{(t)}) \quad \text{Ec. 15}$$

donde q_e y $q_{(t)}$ son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, en (mg/g), y k_1 es la constante de velocidad de Pseudo-primer orden min^{-1} .

Integrando la expresión entre las condiciones límites $t = 0$; $q_{(t)} = 0$; y $t = t$; $q_{(t)} = q_{(t)}$ se obtiene la ecuación 16:

$$\log\left(\frac{q_e - q_{(t)}}{q_e}\right) = \frac{-k_1}{2,303} \cdot t \quad \text{Ec. 16}$$

Al representar gráficamente los valores de $\log(q_e - q_{(t)})$ vs. t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad de reacción k_1 a partir de la pendiente.

II.4.7.2- Modelo cinético de Ho - reacción de orden 2

Ho (2006) desarrolló un modelo cinético que utiliza la ecuación de segundo orden que se presenta en la ecuación 17:

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_{(t)})^2 \quad \text{Ec. 17}$$

Al integrar la expresión anterior considerando $q_{(0)}=0$ se obtiene la ecuación 18:

$$q_{(t)} = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad \text{Ec. 18}$$

Esta puede ser linealizada de la siguiente manera resultando la ecuación 19.

$$\frac{t}{q_{(t)}} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Ec. 19}$$

donde q_e (mg/g), la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_2 [g/(mg·min)], la constante de velocidad de Pseudo-segundo orden, pueden obtenerse a partir de la pendiente y de la ordenada al origen de la recta $t/q_{(t)}$ vs. t .

II.5- Materiales lignocelulósicos empleados como adsorbentes

Las biomásas residuales de las industrias agroalimentarias están constituidas en su mayoría por tres polímeros principales, en diferentes proporciones, que son: celulosa, hemicelulosa y lignina (Neris et al., 2019), por ello, reciben el nombre general de materiales lignocelulósicos. Estos materiales poseen características adecuadas para adsorber iones de metales ya que cuentan en su estructura con grupos funcionales que constituyen los sitios de unión a la superficie en donde se produce la interacción adsorbente-contaminante.

Los polímeros naturales antes mencionados, junto con los polifenoles, pectinas y proteínas presentes en cantidades más pequeñas, son responsables del proceso de adsorción que se produce de los iones metálicos en soluciones acuosas (Laszlo & Dintzis, 1994).

La estructura de la celulosa está formada por moléculas de glucosa interconectadas linealmente por enlaces β -(1,4)-glucosídicos. Hay tres hidroxilos reactivos en cada unidad de anhidroglucosa (Demirbas, 2008; Rojas, 2016), que serían los responsables de la elevada reactividad química de los materiales lignocelulósicos (Klemm et al. 2005).

A diferencia de la celulosa, la estructura química de la hemicelulosa se basa en una mezcla de unidades de pentosa (xilosa y arabinosa) con una unidad de hexosa (glucosa, galactosa y manosa) y, por lo tanto, se define como un heteropolímero. Por

lo general, se clasifica en cuatro tipos diferentes de hemicelulosa, dependiendo de las unidades de azúcar principales que la componen (xilanos, xiloglucanos, mananos y mezclas de β -glucanos) (Neris et al., 2019).

Entre los tres polímeros naturales más abundantes presentes en los materiales lignocelulósicos, la lignina cuenta con una estructura química compleja. Debido a su variada composición, los grupos funcionales presentes en su estructura son carbonilo, carboxilo, hidroxilo, etileno, metoxilo y diferentes grupos éster (Demirbas, 2008). Sus funciones se basan en proporcionar resistencia estructural, sellar el sistema de conducción de agua que une las raíces con las hojas y proteger las plantas contra la degradación (Demirbas, 2008).

La hemicelulosa y la lignina contienen ramificaciones en sus cadenas poliméricas, y por lo tanto, sus estructuras no presentan ningún grado de cristalinidad, definiéndose como amorfas, lo que las hace susceptibles a la hidrólisis (Neris et al., 2019). La celulosa también presenta zonas amorfas. Sin embargo, al ser un polímero lineal, puede presentar zonas con diferentes grados de cristalinidad dependiendo de la matriz original, lo que le confiere una mayor resistencia a la hidrólisis (Rojas, 2016).

Los grupos funcionales presentes en los materiales lignocelulósicos se pueden identificar mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. Diferentes adsorbentes lignocelulósicos no modificados: cáscara de mandarina y hojas de té (Abdolali et al. 2016), cáscara de castaña (Vázquez et al., 2009), corteza de eucalipto, cáscara de coco, cáscara de cacao (Luzardo et al., 2015), residuos de colza (Paduraru et al., 2015), cáscara de arroz (Vieira et al., 2012), cáscara de nuez (Kumar et al., 2012), café y cáscara de café (Rodriguez et al., 2018), poseen bandas de absorción comunes en valores comprendidos entre 3600-3000, 1750-1500, y 1125-900 cm^{-1} , características de O-H y C=O que se encuentran en ácidos carboxílicos, ésteres o iones carboxilato y C-O que presentes en ésteres, éter o alcoholes, respectivamente.

La alta reactividad de estos polímeros naturales ha llevado al desarrollo de métodos para modificar los materiales lignocelulósicos y de esta forma potenciar sus capacidades de adsorción. El tratamiento alcalino de estos materiales provoca una disminución de la cristalinidad de la celulosa y causa la disolución de la hemicelulosa

y la lignina debido a la hidrólisis de los ésteres de ácido urónico y ácido acético (Hashim et al., 2017; Jackson, 1977). El tratamiento ácido también provoca la hidrólisis de la hemicelulosa y la lignina, sin embargo, la cantidad de celulosa presente en el material no cambia considerablemente debido a su elevada cristalinidad, que no se ve muy afectada por este tipo de tratamiento (Rahman et al., 1997).

Varios estudios han informado sobre la eficacia de los tratamientos alcalinos y ácidos en materiales lignocelulósicos que resultan en un aumento de la capacidad de adsorción del material (Melo et al., 2014; Melo et al., 2016; Moreira et al., 2015; Sousa et al., 2007; Manna et al., 2017, Abdolali et al., 2015; Ofomaja, 2010).

Además de lograr mejoras en las capacidades de adsorción, las modificaciones químicas buscan introducir cambios en ciertas propiedades de los bioadsorbentes lignocelulósicos como ser su carácter hidrófilo o hidrófobo, elasticidad, capacidad de absorción de agua, resistencia al ataque microbiológico y resistencia térmica (O'Connell et al., 2008).

II.5.1- Ventajas de la utilización de materiales lignocelulósicos como bioadsorbentes

La principal ventaja de estos adsorbentes sobre otros convencionales es su fuerte afinidad y alta selectividad hacia los metales tóxicos debido a la abundante disponibilidad de grupos de unión en la superficie de los materiales lignocelulósicos (Banerjee et al., 2012). Además, estos bioadsorbentes suelen ser de bajo costo debido a que se generan a partir de materiales de origen agrícola de fácil adquisición y abundancia (Marín-Rangel et al., 2012). Asimismo, pueden ser procesados, aplicados y recuperados fácilmente sin generar impactos adversos en el medio ambiente. Es probable que estas características de los materiales lignocelulósicos desempeñen un papel fundamental en las aplicaciones industriales y, por lo tanto, se conviertan en superiores a los adsorbentes convencionales.

Por último, se cree que el reciclaje de residuos y subproductos agrícolas para el tratamiento de metales tóxicos reduce los desechos de una manera ecológica en

concordancia con los conceptos de gestión de residuos eficiente, innovadora y sostenible (Okoro & Okoro, 2011).

II.5.2- Selección de los materiales lignocelulósicos

Distintos investigadores han desarrollado criterios de selección con el fin de identificar fácilmente el material adsorbente que reúna las mejores características. Según Park *et al.* (2010), la disponibilidad y el bajo costo son factores clave en la elección para la aplicación práctica. Por otro lado, Chojnacka (2010) sostiene que la capacidad de adsorción debe considerarse como el factor decisivo en dicho proceso de selección. La mayoría de los investigadores coinciden en que los materiales lignocelulósicos seleccionados para la biosorción deben cumplir con varios requisitos, incluida una disponibilidad abundante, alta rentabilidad, fácil desorción, alta capacidad de regeneración, liberación insignificante de compuestos inesperados en soluciones acuosas (Nguyen et al., 2013).

II.5.3- La Cáscara de Arroz

El proceso industrial de producción de arroz comienza con una limpieza preliminar en la que se utilizan diferentes máquinas para extraer tallos, polvo, piedras y otras impurezas de distintos tamaños. Luego, los granos de arroz se transportan a los secadores, donde se secan por convección natural o forzada. Antes de ingresar al proceso de descascarillado, el arroz se somete a un nuevo proceso de limpieza utilizando un limpiador de zaranda y succión para eliminar las impurezas y aumentar la capacidad y la eficiencia de las operaciones posteriores. Durante el proceso de descascarillado, el grano pierde su revestimiento superficial. En este punto del proceso, se obtiene arroz descascarillado o "marrón" y uno de los principales subproductos de la industria, la cáscara de arroz (Pelozo et al., 2018).

La cáscara de arroz representa aproximadamente el 20 % del arroz integral (Daifullah et al., 2003). Con una producción anual estimada de arroz de 510 millones de toneladas en los países en desarrollo, alrededor de 100 millones de toneladas de cáscara de arroz se encuentran disponibles anualmente para su utilización en estos

países (FAO, 2018). En Argentina, la producción de este sub-producto alcanzó valores cercanos a 1,3 millones de toneladas en el año 2018.

La cáscara de arroz es un biosólido de bajo costo y que se presenta en grandes cantidades con numerosos usos sin explotar. Consiste principalmente en un 35 % de celulosa, un 25 % de hemicelulosa, un 20 % de lignina, un 17 % de ceniza y un 3 % de proteína cruda (Chauhan, 2015). La ceniza mineral es predominantemente sílice (dióxido de sílice, SiO₂, 96,34 % aproximadamente) (Chuah et al., 2005).

La cáscara de arroz es abundante en las áreas productoras de arroz, y ha planteado problemas para su eliminación adecuada, en parte debido a su alto contenido de cenizas minerales (Chuah et al., 2005). La cáscara de arroz es insoluble en agua, tiene una alta estabilidad química y resistencia mecánica debido a su alto contenido de sílice, aunque su densidad aparente (0,73 g/cm³) es sorprendentemente baja (Chuah et al., 2005). El área superficial (275 m²/g) (Chuah et al., 2005) y su estructura granular facilitan los sitios de adsorción efectiva tanto para los cationes inorgánicos como para los colorantes.

Los grupos funcionales presentes en forma mayoritaria en la biomatriz de la cáscara de arroz son: silanol (-SiOH), siloxano (-Si-O-Si) junto con los grupos funcionales carboxílicos (-COOH), -OH y >C=O (Basnet et al., 2016; Krishnani et al., 2008; Srivastava et al., 2006). Varios estudios han demostrado que las reacciones de intercambio iónico y de complejación ocurren entre los sitios funcionales en la cáscara de arroz y los cationes metálicos (Khalid et al., 2000; Srivastava et al., 2006; Teixeira Tarley & Zezzi Arruda, 2004). Una de las vías posibles considera que los sitios de dióxido de silicio (SiO₂) se hidrolizan fácilmente para formar grupos -SiOH en la superficie de la cáscara, dando como resultado una superficie ácida con un pKa = 6-8 (Dugger et al., 1964). Estos grupos funcionales [x(-SiOH)] experimentan reacciones de intercambio iónico de catión/protón con iones metálicos (Mⁿ⁺) como se muestra en la ecuación 20 (Dugger et al., 1964; Srivastava et al., 2006):



Además, los sitios fenólicos (-OH), carboxílicos (-COOH), amino (-NH₂) y carbonilo (>C=O) en la lignina, celulosa y hemicelulosa, así como siloxano (Si-O-Si) en restos de

sílice de la cáscara de arroz podrían formar complejos con cationes metálicos mediante coordinación (Basnet et al., 2016; Teixeira Tarley & Zezzi Arruda, 2004). Es por esto que la cáscara de arroz tiene capacidades de sorción de metales para remediar los sitios contaminados.

La capacidad de retención de metales por cáscara de arroz rica en materiales lignocelulósicos fue revisada por Chuah *et al.* (2005) y Wan Ngah y Hanafiah (2008). Teixeira Tarley y Zezzi Arruda (2004) demostraron la capacidad de eliminar iones aluminio (Al^{3+}), plomo (Pb^{2+}), así como cadmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) de las soluciones de efluentes. Srivastava *et al.* (2006) estudiaron la adsorción de cadmio (Cd^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) a pH 6,0 por la ceniza de cáscara de arroz. Krishnani *et al.* (2008) informaron sobre la adsorción de metales divalentes a la cáscara de arroz con tratamiento alcalino, y demostraron la utilidad del bioadsorbente estudiado para adsorber estos elementos, así como su capacidad para reducir las especies tóxicas de cromo hexavalente a trivalente, menos tóxica. En otro estudio, se utilizó cáscara de arroz activada con ácido fosfórico para la retención de iones cobre (Cu^{2+}) obteniendo resultados promisorios (Zhang et al., 2014). La eliminación de cadmio (Cd^{2+}) de soluciones acuosas por la cáscara de arroz fue demostrada por Kumar *et al.* (2006).

Este subproducto agrícola también es utilizado como combustible en varias industrias para generar energía (Ninduangdee & Kuprianov, 2018) y ha comenzado a utilizarse como reemplazo en materiales de base cementicia (Pakravan et al., 2018).

II.6- Incorporación de biomasa residual en materiales de construcción

Los avances tecnológicos se desarrollan a favor de conseguir una mayor eficiencia productiva y de minimizar el impacto ambiental. No obstante, es inevitable la generación de nuevos residuos que constituyen el último eslabón de cualquier actividad o proceso industrial. Valorar estos nuevos residuos o mitigar su impacto es la clave para lograr un desarrollo sustentable.

Como se describió anteriormente, la cáscara de arroz puede ser utilizada para remediar ambientes contaminados con metales tóxicos mediante su utilización como bioadsorbente, proceso cuyo análisis constituye la temática principal de este trabajo de Tesis. Este proceso alternativo para el tratamiento de efluentes líquidos, genera un nuevo residuo constituido por la cáscara cargada con los metales contaminantes.

El sector cerámico, al igual que el cementero, es capaz de asimilar flujos de materiales de diverso origen sin necesidad de modificaciones significativas en el proceso productivo, y sin efectos negativos sobre las propiedades del producto final. Esto logra reducir la disponibilidad en el ambiente de sustancias potencialmente tóxicas y/o peligrosas, el agotamiento de recursos naturales y en algunos casos el consumo energético, así como las emisiones de contaminantes (Romero et al., 2008).

Desde hace varios años se han utilizado residuos de biomasa, entre ellos la cáscara de arroz o las cenizas generadas luego de su combustión, como adiciones en morteros de hormigón o para la elaboración de materiales cerámicos. Bories *et al.* (2015) estudiaron la incorporación de paja de trigo, residuos de la cosecha de girasol y olivo en matrices cerámicas. Las pruebas tecnológicas realizadas en los ladrillos de arcilla obtenidos mostraron el impacto de los aditivos sobre las propiedades del material. Se observó un aumento de la porosidad, de la absorción de agua y del aislamiento térmico, correlacionados con una disminución de la densidad aparente y la resistencia a la flexión del producto.

Muchos materiales orgánicos, entre ellos biomásas residuales, han sido utilizados para la formación de poros en materiales cerámicos. Generalmente el mayor porcentaje agregado que produce porosidad sin perjuicio de las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas es de hasta 10 % en volumen (Pelozo et al., 2018; Quaranta et al., 2018, 2016; Simón et al., 2019).

Görhan y Şimşek (2013) incorporaron cáscara de arroz en la fabricación de ladrillos cerámicos, obteniendo un porcentaje de reemplazo óptimo del 10 % en peso para lograr piezas con características y propiedades físicas acordes a la normativa establecida para materiales de construcción. Simón *et al.* (2019) utilizaron aserrín de

pino proveniente de procesos de adsorción de zinc para incorporar a la mezcla cerámica. Los ladrillos cerámicos fabricados con la inclusión de la biomasa cargada con el metal contaminante presentaron buenas propiedades fisicoquímicas y mecánicas con valores de porosidad, resistencia mecánica y pérdida de peso por calcinación dentro de los requisitos del mercado para estos productos.

Quaranta *et al.* (2018) estudiaron la producción de piezas cerámicas mediante la incorporación de cáscara de maní. Los productos obtenidos con 5 % y 10 % de residuo agregado y tratados a 950 °C presentaron buenas propiedades físicas y mecánicas.

La incorporación de cáscara de arroz a morteros fue estudiada por Mafla (2009). El dióxido de silicio presente en la cáscara de arroz presentó buenas propiedades como material puzolánico. Pakravan *et al.* (2018) utilizaron cáscara de arroz molida en combinación con alcohol polivinílico para producir compuestos de cemento híbridos de bajo costo y alta calidad.

Si bien numerosos trabajos utilizan materiales de biomasa para la retención de contaminantes con muy buenos resultados, no se han encontrado en la literatura opciones claras para disponer de forma segura estos nuevos residuos de proceso.

II.7- Proceso de producción de cerámicos

El campo de la ciencia e ingeniería de los materiales a menudo se define por la interrelación entre cuatro áreas: síntesis y procesamiento, estructura y composición, propiedades y rendimiento. Para entender el comportamiento y las propiedades de cualquier material, es esencial comprender su estructura considerando los diferentes niveles de organización. A nivel subatómico se encuentra la configuración electrónica, que afecta a propiedades como el color, la conductividad eléctrica y el comportamiento magnético. La disposición de los electrones en un átomo influye en cómo se unirá a otro átomo y esto, a su vez, impacta en la estructura cristalina (Carter & Norton, 2007).

También puede ser considerada la disposición de los átomos o iones en el material. Las cerámicas cristalinas tienen una disposición atómica regular, mientras

que en las cerámicas no cristalinas o amorfas (por ejemplo, vidrios de óxido) no hay un orden de largo alcance, aunque localmente se pueden identificar poliedros similares. Tales materiales a menudo se comportan de manera diferente. No solo deben considerarse las configuraciones perfectas y las estructuras ideales, sino también la presencia de defectos estructurales que son inevitables en todos los materiales, incluso los amorfos. Ejemplos de tales defectos incluyen las impurezas y dislocaciones.

Las cerámicas policristalinas tienen una estructura que consta de muchos granos. El tamaño, la forma y la orientación de los granos juegan un papel clave en muchas de las propiedades macroscópicas de estos materiales, por ejemplo, la resistencia mecánica. En la mayoría de las cerámicas, hay más de una fase, y cada fase tiene su propia estructura, composición y propiedades. El control del tipo, tamaño, distribución y cantidad de estas fases dentro del material proporciona un medio para controlar las propiedades. La microestructura de una cerámica es a menudo el resultado de la forma en que se procesó (Carter & Norton, 2007). Por ejemplo, las piezas cerámicas prensadas en caliente a menudo tienen muy pocos poros, este puede no ser el caso en materiales sinterizados.

II.7.1- El proceso cerámico

Las características y tipos de análisis de los materiales cerámicos se encuentran íntimamente ligados a los procesos de fabricación empleados, ya que sus propiedades dependen de la tecnología utilizada durante esta etapa. Los procesos de fabricación determinan la estructura interna y las características superficiales de las piezas cerámicas, que influirán en las propiedades finales. Es así que, mediante el control adecuado de las materias primas utilizadas y los parámetros del proceso de fabricación, se pueden obtener materiales cerámicos con propiedades ingenieriles específicas (Rahaman, 2003).

En la Figura 4 se detalla el diagrama de flujo para la obtención de piezas cerámicas:

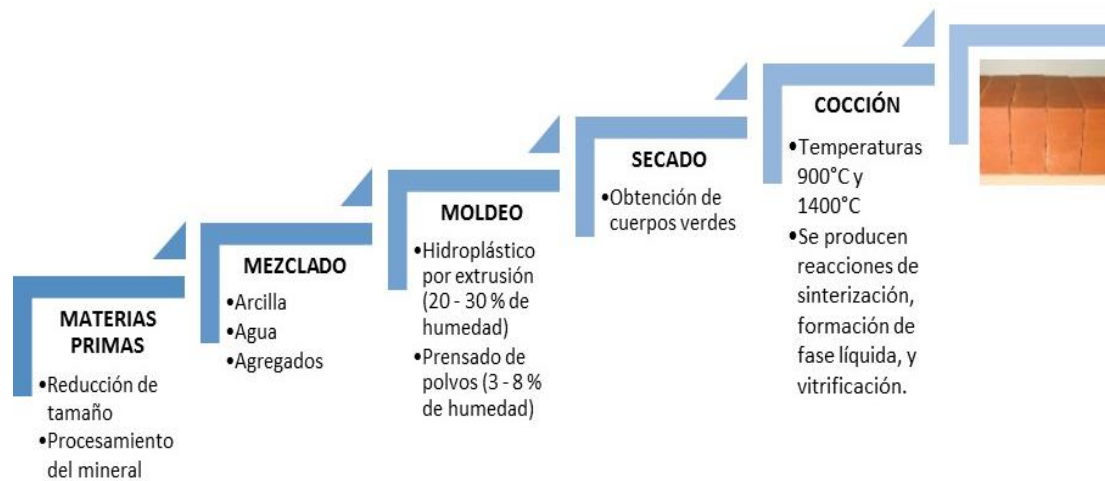


Figura 4. Diagrama de flujo para la producción de piezas cerámicas.

II.7.1.1- Acondicionamiento de las materias primas

La preparación de las materias primas es la fase inicial del ciclo de producción de los diversos productos cerámicos. Esta fase se considera una de las más importantes, ya que determina las características básicas del producto y tiene implicancia en las etapas posteriores.

Los minerales son sometidos a dos operaciones principales para su acondicionamiento, por un lado, la reducción del tamaño de las partículas y por otro, el procesamiento propiamente dicho con el fin de purificar el mineral original.

- Reducción del tamaño de las partículas:

Esta etapa tiene por finalidad conseguir una mezcla uniforme, aumentar la superficie expuesta con el fin de acelerar las reacciones químicas que tienen lugar durante el tratamiento térmico y mejorar los tratamientos de purificación.

Existe gran variedad de sistemas para reducir el tamaño de los minerales. Ellos se basan en la desintegración mecánica mediante compresión, choque, abrasión o corte, según la dureza y otras características del mineral. Para ello, se utilizan trituradoras o quebrantadoras que pueden ser de mandíbulas, de cono excéntrico, de percusión, etc., y diferentes tipos de molinos (de rodillos, de martillos, muelas,

anillos, centrífugos, pendulares, de bolas, de barras, etc.), para moliendas en seco o en húmedo.

La operación de molienda es seguida por una clasificación, para separar las partículas según su tamaño y densidad. Esta clasificación se basa, por lo general, en la diferencia de velocidad de las partículas en un medio fluido, que puede ser líquido o gaseoso. Existen varios tipos de sistemas, los más simples son los tamices, que pueden usarse en forma manual, o incorporados a sistemas mecánicos.

La molienda intenta lograr una buena distribución de los tamaños de las partículas tal que las más pequeñas llenen los huecos entre las más grandes, disminuyendo la porosidad del producto y facilitando el sinterizado.

- Procesamiento del mineral:

La finalidad de estas operaciones es concentrar la especie mineralógica que interesa, haciendo que las otras que la acompañan sean eliminadas o reducidas a un mínimo aceptable para conseguir la composición adecuada a utilizarse en el proceso cerámico. En ciertas ocasiones la molienda y la clasificación sirven para reducir algunos componentes indeseables, que quedan en las fracciones más finas o gruesas. En otros casos, es necesario llevar a cabo operaciones específicas de purificación, como por ejemplo separación gravitacional, lavado simple o en mesas vibratorias, separación magnética, separación electrostática, flotación, etc.

II.7.1.2- Mezclado

La mezcla de las materias primas ya sea en seco o con agua (humectación), es una operación de gran importancia, en particular para los procesos posteriores de sinterizado, donde las fallas de un mal mezclado no pueden ser corregidas. El mezclado tiene como finalidad obtener la máxima homogeneidad en la composición y distribución de los tamaños de partículas, dependiendo de las características deseadas en el producto final.

La humectación o mezclado con agua presenta distintas características según el proceso de conformado a utilizar. Esto se debe a que la pasta debe tener un comportamiento reológico acorde con el proceso de conformado. La eficacia de los distintos sistemas utilizados para moldear la pasta cerámica, dependen directamente de la combinación de presiones y humedades relativas. Generalmente, los procesos de conformado comienzan con una mezcla en seco de la materia prima.

II.7.1.3- Moldeado o conformado

El conformado transforma una mezcla de polvo no consolidada en un cuerpo coherente y consolidado que tiene una geometría elegida. La selección de una operación de conformación para un producto particular depende en gran medida del tamaño y las tolerancias dimensionales del producto, las características microestructurales requeridas, los niveles de reproducibilidad, las consideraciones económicas y la forma de las piezas (Carter & Norton, 2007).

Las dimensiones geométricas requeridas y las cantidades a producir son decisivas para determinar el proceso de conformación a aplicar. La contracción causada por el proceso de cocción posterior está sujeta a las fluctuaciones de la densidad verde y las tolerancias dimensionales. La reproducibilidad de estos tamaños y evitar los defectos durante la sinterización posterior deciden la economía del proceso de conformación respectivo, aparte de los costos de inversión y de personal.

Durante el conformado o moldeado se da forma a la pieza. Este proceso debe otorgar al cerámico la resistencia suficiente para que permanezca intacto durante el transporte hasta el lugar de secado, y posteriormente, de cocción.

Muchos métodos de conformación se utilizan para productos cerámicos y se pueden agrupar en tres categorías básicas:

- Compactación del polvo: prensado en seco, prensado en caliente, prensado isostático en frío, etc.
- Colado: utilización de un molde con la cerámica como conteniendo o un líquido o suspensión.

- Conformado plástico: extrusión, moldeo por inyección, etc. usando presión para dar forma a la cerámica verde.

La compactación de polvo es simplemente el prensado de un polvo de flujo libre. El polvo puede ser prensado en seco (es decir, sin la adición de un aglutinante) o prensado con la adición de una pequeña cantidad de un aglutinante adecuado. La presión se aplica de forma uniaxial o isostática. La elección del método de prensado depende de la forma del producto final. Las formas simples se logran aplicando presión uniaxial, mientras que las formas más complejas requieren un prensado isostático.

La cerámica de fundición se lleva a cabo a temperatura ambiente, y generalmente, requiere que las partículas de polvo cerámico se suspendan en un líquido. La suspensión resultante se vierte en un molde poroso, que elimina el líquido (por difusión a través del molde) y deja una partícula compacta en el molde. Este proceso se conoce como fundición por deslizamiento.

La conformación plástica consiste en mezclar el polvo cerámico con una fracción de gran volumen de un líquido para producir una masa que es deformable (plástica) bajo presión. Tales procesos fueron desarrollados y utilizados originalmente para arcilla y desde entonces se han adaptado a materiales poliméricos. Para las cerámicas tradicionales a base de arcilla, el líquido es principalmente agua. Para los sistemas cerámicos que no se basan en arcilla, se puede usar un líquido orgánico además de agua.

Los porcentajes de agua utilizados para obtener las pastas que se conforman por extrusión son relativamente altos, entre 20 y 30 %. Las presiones utilizadas en este proceso son menores o iguales a 25 MPa.

En el moldeo por compresión de polvos, la cantidad de agua agregada es significativamente menor, trabajando en un rango de 3 a 8 % de humedad. Este proceso consiste en compactar polvos ligeramente húmedos a una presión lo suficientemente alta que permita formar una pieza compacta y resistente. El tamaño y forma de las piezas que pueden producirse por compresión de polvos es limitado, en general se emplean para producir ladrillos, tejas, refractarios, etc. Las

presiones de compactación utilizadas son muy diversas y está en relación directa al tipo de producto a fabricar, por ejemplo, en la fabricación de materiales refractarios de alta alúmina se utilizan presiones altas, de aproximadamente 70 MPa. La densidad del artículo compactado aumenta con la presión, hasta una determinada presión, denominada presión crítica (P_c), a partir de la cual no se notará el efecto sobre la densidad.

II.7.1.4- Secado

Después de dar forma a las piezas cerámicas, estas pasan a la etapa de secado. El proceso de secado elimina el agua y permite el aumento de la densidad y resistencia de las piezas.

Antes de comenzar el secado, las partículas que han estado rodeadas por más o menos agua, según las técnicas de conformado, se acercan y el cuerpo verde se hace más pequeño, lo que se denomina contracción. Los cuerpos conformados y secos, pero no cocidos aún, reciben el nombre de cuerpos verdes, o cuerpos en verde. La contracción finaliza tan pronto como las partículas del material cerámico se toquen entre sí. El agua restante debe abandonar el sistema a través de los poros pequeños o canales presentes en la pieza.

Inicialmente la velocidad de secado es rápida, y se produce un considerable encogimiento. Es importante controlar esta etapa cuidadosamente, en atmósferas de humedad y temperatura constantes para evitar que el producto se retuerza o agriete.

Cuando se ha evaporado suficiente agua, de manera que las partículas del material se encuentran en contacto, el movimiento del agua residual se restringe, y la velocidad de secado disminuye generando una contracción mínima. Es muy importante controlar la cantidad inicial de agua ya que, a mayor cantidad, las piezas tendrán contracciones mayores y las deformaciones serán más frecuentes.

II.7.1.5- Cocción

El proceso de cocción es la etapa final en la producción del material cerámico. Allí, el cuerpo seco se vuelve más denso por calentamiento a una temperatura elevada. El rango de temperatura comúnmente empleado se encuentra entre 900 °C y 1400 °C, dependiendo de la composición y de las propiedades buscadas en el producto final.

Durante el proceso de cocción pueden tener lugar diversas reacciones, tales como la sinterización, formación de fase líquida, y vitrificación.

Mediante la sinterización se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión en estado sólido. Este proceso se ocasiona a través de fenómenos de transporte de masa, en muchas ocasiones a escala atómica, incrementando la resistencia al transformarse un producto poroso en otro compacto y consistente. El proceso de sinterización es una técnica ampliamente utilizada para la producción de materiales cerámicos. La temperatura máxima empleada suele encontrarse en el rango de 900 °C - 1200 °C, obteniéndose un producto más denso debido a la reconfiguración que sufren algunas especies al ser sometidas a un ciclo térmico (Erol *et al.*, 2008). Este proceso se caracteriza por la formación de “cuellos” entre las partículas sólidas, principalmente en los bordes de grano.

Es común también que, al aumentar la temperatura, se produzca la formación gradual de fase líquida que va llenando los poros. La formación de esta fase depende de la temperatura, del tiempo y de la composición química de la pasta cerámica. Este proceso suele estar acompañado de contracción de la pieza ya que los espacios interpartícula se llenan de manera más adecuada. Al enfriar la pieza, esta fase líquida forma una matriz vítrea resultando así un cuerpo fuerte y denso, en un proceso de vitrificación. El término sinterizado es de origen metalúrgico, y se lo aplica también a todos los procesos que consisten en conglomerar un material en polvo sin alcanzar la temperatura de fusión, eventualmente con el auxilio de sustancias ligantes.

El tratamiento térmico es el factor más importante del proceso de cocción, y se efectúa según un programa preestablecido específico para cada material o mezcla de materiales, teniendo en cuenta las velocidades de calentamiento, las

temperaturas a alcanzar y el tiempo que deben permanecer a estas temperaturas. El proceso de enfriamiento posterior también debe ser programado cuidadosamente según el material.

Es evidente que para que se formen los cuellos entre partículas y para que se densifique el material, es necesario el movimiento de los átomos o moléculas en el interior del sólido, y se ha encontrado que el transporte de masa puede efectuarse principalmente por dos mecanismos: difusión en la red cristalina y difusión superficial evaporación-condensación. El mecanismo presente dependerá del cerámico en cuestión.

Durante el proceso de cocción los materiales modifican en forma muy importante sus estructuras y propiedades, dando lugar a los productos cerámicos típicos: resistentes al agua, duros y con fractura frágil, resistentes a los productos químicos, y de diversas características mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas.

Si bien se habla de formación de líquido en el proceso de sinterizado o sinterización, sólo una pequeña cantidad de material se encuentra en este estado. Cuando se refiere a la formación de líquido y vitrificación como método de cocción, se trata de cantidades importantes de fase líquida. Se entiende por vitrificación, la densificación del material en presencia de un líquido viscoso. Este proceso difiere del sinterizado, principalmente por la cantidad de líquido presente. Pueden hallarse porcentajes de 30 % a 40 % de fase líquida. El porcentaje de líquido no debe superar el 40 % para evitar distorsiones de las piezas.

En este método de cocción es necesario controlar cuidadosamente tanto la temperatura de calentamiento como la de enfriamiento. Al enfriar, la fase líquida se solidifica en forma de vidrio y aumenta el enlace entre las partículas para dar lugar a un sólido con baja porosidad.

Cualquiera sea el método de cocción que se utilice, para que las zonas centrales de la pieza alcancen la temperatura requerida, se deben tener en cuenta factores tales como la capacidad calorífica y la conductividad térmica del material, de tal forma que se garantice el transporte eficiente de energía entre las piezas y la

atmósfera del horno. Ésta requiere también de un estricto control en cuanto a su composición, temperatura, flujo y posibles reacciones químicas con el material.

Objetivos

Como se mencionó anteriormente, la presencia de metales tóxicos en el ambiente constituye una amenaza para la salud humana debido principalmente a la toxicidad intrínseca, bioacumulación, y persistencia en la naturaleza.

Las técnicas de remoción convencionales de metales en solución son, a menudo, costosas o poco efectivas en presencia de bajas concentraciones del contaminante. En contraste, la biosorción es un procedimiento alternativo, competitivo y costo-efectivo.

El uso de residuos, originados en las industrias agrícola, forestal y alimenticia, como bioadsorbente tiene una ventaja dual respecto a la reutilización y al bajo costo del material. Además, la posibilidad de utilizar el descarte resultante (biomasa-contaminante) como materia prima de reemplazo en mezclas de arcillas para la fabricación de materiales cerámicos representa un aspecto beneficioso adicional del proceso, al minimizar la toxicidad ambiental del contaminante a través de la inmovilización.

En base a lo expuesto, el objetivo de esta tesis fue analizar la utilización de un residuo de biomasa, cáscara de arroz, como material bioadsorbente de metales tóxicos presentes en efluentes líquidos industriales, y la incorporación del descarte resultante en matrices cerámicas.

El estudio consistió en:

- Selección de la cáscara de arroz como biomasa de estudio por ser un residuo agrícola abundante en Entre Ríos. De esta manera, se dispone de un material bioadsorbente de bajo costo económico, y se contribuye, paralelamente, a disminuir el impacto ambiental producido por la acumulación de este tipo de desecho.
- Caracterización del material lignocelulósico utilizado como adsorbente, en su forma natural y modificada químicamente.
- Determinación del comportamiento adsorbente de la biomasa frente a los metales tóxicos presentes en los efluentes industriales (cadmio, cobre,

níquel, plomo y zinc), a través de la optimización del proceso de sorción teniendo en cuenta factores tales como masa del bioadsorbente, pH, concentración inicial del metal, temperatura y tiempo de contacto.

- Análisis de los mecanismos involucrados en la unión del contaminante a la biomasa, de la cinética que gobierna el proceso y del equilibrio de biosorción.
- Diseño de las piezas cerámicas considerando aspectos químicos, morfológicos y comportamiento térmico de las materias primas (arcilla comercial y biomasa-contaminante).
- Obtención de las piezas cerámicas, utilizando las temperaturas de sinterización empleadas en la industria cerámica, y caracterización de los materiales según las normas IRAM correspondientes.

Materiales y Métodos

III- MATERIALES Y MÉTODOS

III.1- Protocolos de sorción

III.1.1- Bioadsorbentes utilizados en los ensayos de sorción

Las experiencias fueron realizadas utilizando cáscara de arroz obtenida de la Cooperativa Arroceros de Villa Elisa (Entre Ríos), luego del descascarillado del grano de arroz. La misma no sufrió modificación física antes de llegar al laboratorio. A partir de la cáscara de arroz natural se prepararon tres 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. El residuo en estas condiciones fue empleado en los ensayos de sorción o modificado químicamente para generar las otras alternativas estudiadas.

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 (relación 1:10) y se calentó a ebullición durante 30 minutos. La mezcla se dejó en reposo durante la noche. Luego, la cáscara activada fue filtrada y lavada con agua destilada y ácido clorhídrico 2,5 M para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se secó a 80 °C durante 24 h y se reservó en un recipiente hermético para los ensayos de sorción.

Cáscara de arroz con activación ácida empleando ácido fosfórico (CA-H₃PO₄): la cáscara de arroz natural se mezcló con una cantidad suficiente de solución de ácido fosfórico 1 M y se agitó durante 24 h. Posteriormente, la cáscara activada se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH superior a 4 utilizando anaranjado de metilo como indicador. Finalmente, se secó en estufa a 80 °C y se reservó en un recipiente hermético para su posterior uso.

III.1.2- Preparación de soluciones de metales

Las soluciones mono-metal que contienen los metales divalentes (M^{2+} : cobre, cadmio, plomo, níquel y zinc) se prepararon disolviendo una cantidad adecuada de sulfato cúprico, cloruro de cadmio, nitrato plumboso, cloruro níqueloso o sulfato de zinc en agua destilada.

Se usaron soluciones 1 M de hidróxido de sodio (NaOH) o de ácido clorhídrico (HCl) para ajustar manualmente el pH. En todos los casos se emplearon reactivos de grado analítico.

III.1.3- Determinación de los parámetros fisicoquímicos del proceso de sorción

Se realizó un análisis dinámico con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando los siguientes parámetros: pH, tiempo de contacto, concentración inicial de metal en solución, temperatura y masa de bioadsorbente.

La cantidad de metal sorbido por los bioadsorbentes estudiados se calculó a partir de la concentración del metal en la disolución inicial y en el filtrado luego de los ensayos de sorción. El porcentaje de remoción (%) se determinó mediante la siguiente ecuación 21:

$$\% \text{remoción} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \% \quad \text{Ec. 21}$$

donde C_i es la concentración inicial del metal en la disolución (mg/L) y C_e es la concentración del metal en el equilibrio (mg/L).

La cantidad de metal retenida en la cáscara de arroz (q_e) se obtuvo a partir de los datos experimentales utilizando la ecuación 22:

$$q_e = V \times \frac{(C_i - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 22}$$

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

Durante todos los experimentos se llevó un control del pH debido a la marcada influencia que tiene este parámetro en los mecanismos 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 espectroscopia de absorción atómica (Buck 210 VCG, USA) utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 283,3 nm para el plomo, 213,9 nm para el zinc, 232,0 nm para el níquel, 324,7 nm para el cobre y 228,8 nm para el cadmio.

Todos los ensayos se realizaron como mínimo por triplicado. Los resultados se expresaron como la media \pm error estándar de la media. De acuerdo al diseño experimental, se realizó el análisis estadístico utilizando el test “*t*” de Student o el análisis de la varianza de un factor. Las comparaciones “a posteriori” se realizaron mediante el test de Dunnett. En todos los casos, $p < 0,05$ fue considerado significativo.

III.1.3.1- Efecto de la masa de bioadsorbente

Los experimentos de sorción se realizaron en discontinuo a 20 ± 4 °C y no se modificó el pH de las soluciones, por lo que se trabajó a pH cercanos a 5.

Para determinar el efecto de la relación masa-volumen de bioadsorbente, se estudiaron diferentes cantidades de bioadsorbente (0,05 - 2,50 g) y se mezclaron con 0,05 L de una solución mono-metal (M^{2+}) de concentración inicial constante (50 mg/L). Las muestras se agitaron en un agitador orbital durante 1 h antes de ser filtrarlas para eliminar el bioadsorbente.

Para continuar con el análisis de los factores que influyen en el proceso de sorción (pH, temperatura, tiempo de contacto y concentración inicial de M^{2+}), se seleccionó para cada metal la masa de bioadsorbente para la cual la remoción fue cercana al 50 %.

III.1.3.2- Efecto del pH

Para determinar el pH óptimo de sorción, es decir, el pH al cual se produce la máxima retención sobre el sólido natural o modificado químicamente, se ajustaron

muestras de 0,05 L de solución 50 mg/L de M^{2+} a diferentes valores de pH (1 - 8). Las mezclas (M^{2+} - bioadsorbente) se mantuvieron en un agitador mecánico durante 1 h antes de ser filtradas para separar el bioadsorbente. La temperatura durante los ensayos se mantuvo en 20 ± 4 °C.

III.1.3.3- Efecto del tiempo de contacto

Con el fin de determinar el tiempo de contacto necesario para llegar al equilibrio se prepararon distintos erlenmeyers conteniendo una cantidad de bioadsorbente determinada en el punto III.1.3.1 y 0,05 L de solución 50 mg/L de M^{2+} . Las mezclas resultantes se agitaron durante distintos tiempos: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 y 180 minutos. Las experiencias se realizaron a temperatura 20 ± 4 °C y al pH óptimo para cada metal.

III.1.3.4- Efecto de la concentración inicial del metal

Con el fin de evaluar la capacidad de remoción de los M^{2+} por la biomasa natural o modificada químicamente, se prepararon diferentes concentraciones de soluciones mono-metal (10 - 400 mg/L). El pH de trabajo fue el óptimo determinado para cada caso, y la temperatura se mantuvo en 20 ± 4 °C. Las mezclas (M^{2+} - bioadsorbente) se agitaron, posteriormente se filtraron y se procedió a la determinación de M^{2+} remante en solución.

III.1.3.5- Efecto de la temperatura del medio

Para valorar el efecto de la temperatura en el proceso de sorción de M^{2+} en solución se prepararon series conteniendo una determinada masa de cáscara de arroz, al natural o modificada químicamente, y 0,05 L de solución mono-metal de 50 mg/L de M^{2+} . El pH de trabajo fue el óptimo para cada proceso de sorción y la temperatura del medio de reacción (22 °C - 70 °C) se fijó utilizando una placa calefactora. Las mezclas se agitaron durante 1 h. Posteriormente, se filtraron y se determinó la concentración del metal en equilibrio.

III.1.4- Estudios de equilibrio en discontinuo. Isotherma de adsorción de un solo componente

Para obtener las isothermas de equilibrio de biosorción para los metales estudiados se llevaron a cabo experiencias en donde se variaron las concentraciones iniciales de las soluciones mono-metal de 10 a 400 mg/L. Se puso en contacto una masa fija de CA, CA-KOH o CA-H₃PO₄ con 0,05 L de solución M²⁺, y la mezcla se agitó continuamente durante 4 h. Transcurrido el tiempo de equilibrio se filtraron las soluciones para recuperar los sólidos, y se determinó la concentración remanente del metal en solución. El pH del medio fue el óptimo para el proceso de adsorción de cada metal y la temperatura se fijó en 20 ± 4 °C.

Las isothermas de biosorción son gráficos de la capacidad de biosorción de equilibrio (q_e) versus la concentración de equilibrio del M²⁺ remanente en la solución (C_e).

III.1.5- Efecto de competencia en la sorción de soluciones multimetal conteniendo cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc

Las experiencias de sorción competitiva se realizaron empleando soluciones multimetal preparadas a partir de nitrato plumboso, nitrato cúprico, nitrato níqueloso, nitrato de zinc y nitrato de cadmio para evitar la precipitación del contraión. Las concentraciones iniciales de cada metal se evaluaron en un rango comprendido entre 2,5 mg/L y 50 mg/L.

Se fijó una dosis de adsorbente de 1,0 g, 0,2 g y 2,5 g para CA, CA-KOH y CA-H₃PO₄ respectivamente. El pH de trabajo fue el óptimo para cada proceso de sorción y la temperatura del medio de reacción se fijó en 20 ± 4 °C utilizando una placa calefactora. Las mezclas se agitaron durante 4 h. Posteriormente, se filtraron y se determinó la concentración de los metales en equilibrio.

III.1.6- Estudio de la cinética del proceso de biosorción en discontinuo

Los experimentos cinéticos de biosorción se realizaron empleando 0,05 L de soluciones 50 mg/L mono-metal con una dosis fija de bioadsorbente (CA, CA-KOH o

CA-H₃PO₄) en condiciones de pH óptimo para cada metal. La suspensión se agitó continuamente y se tomaron muestras a distintos tiempos durante el experimento de 120 minutos. Las concentraciones remanentes de M²⁺ se midieron en un espectrofotómetro de absorción atómica.

III.2- Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes y de la arcilla utilizada en matrices cerámicas

Para llevar a cabo la caracterización de los bioadsorbentes y de la arcilla, utilizada luego en las piezas cerámicas, se emplearon diferentes técnicas de análisis: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis dispersivo de energía de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), espectroscopia infrarroja (IR), pérdida de peso por calcinación (PPC), determinación del pH en el punto de carga cero, distribución granulométrica, ecotoxicidad y lixiviados.

III.2.1- Microscopía óptica (MO)

La microscopía óptica permite realizar observaciones microscópicas de las muestras y analizar la morfología y microestructura de las partículas permitiendo, si no se utilizan filtros de luz, visualizar las coloraciones reales de las distintas fases o cristales que componen la muestra.

En este estudio se utilizó un microscopio Zeiss-Axiotech con una cámara anexada marca Donpisha 3CCD y digitalizador de imágenes. Se obtuvieron micrografías con distintas magnificaciones hasta 1000x.

III.2.2- Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo

Conocer la estructura de los materiales es de utilidad para lograr interpretar y establecer relaciones entre la estructura de los sólidos y sus propiedades fisicoquímicas. La microscopía electrónica, al igual que la microscopía óptica,

permite la observación y el análisis de los aspectos morfológicos de los distintos materiales.

En este trabajo se utilizó un equipo Philips 515, con analizador dispersivo de energía de rayos X (EDX), marca EDAX-Phoenix. Las muestras fueron recubiertas previamente con una fina película de oro y paladio para otorgar mayor conductividad y obtener mejor definición en las imágenes registradas. Se obtuvieron micrografías con diversas magnificaciones hasta 2000x.

Se empleó un analizador dispersivo de rayos X anexo al MEB, para obtener resultados semicuantitativos de la composición elemental de diferentes áreas de la muestra, expresados como porcentaje en peso de los elementos.

III.2.3- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es considerada una de las técnicas de mayor utilidad en la caracterización de materiales cristalinos, como metales, compuestos intermetálicos, cerámicos, minerales, polímeros, plásticos. Brinda información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos de un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina posee un diagrama de difracción único, siendo posible la identificación de las fases presentes. Además, aporta detalles del estado físico de la muestra, como tamaño de grano, textura e imperfecciones cristalinas (Pecharsky & Zavalij, 2009).

Los análisis de DRX fueron llevados a cabo sobre muestras de los bioadsorbentes con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$). Las condiciones experimentales fueron: voltaje 40 kV, corriente 40 mA y rango de medición $10 - 80^\circ$ (2θ).

Los difractogramas han sido analizados teniendo en cuenta la base de datos PCPDFWIN - International Centre for Diffraction Data - 2000.

III.2.4- Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas interaccionan con la radiación electromagnética en la región del infrarrojo produciendo transiciones vibracionales y rotacionales de los grupos funcionales desde su estado electrónico basal a un estado excitado.

En este trabajo de tesis, se empleó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en la región del IR comprendida entre 4000 y 650 cm^{-1} para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la cáscara de arroz y las modificaciones sufridas luego de las activaciones químicas. Además, se utilizó esta técnica para detectar las interacciones que ocurren entre los adsorbatos (metales tóxicos) y los adsorbentes (CA, CA-KOH y CA- H_3PO_4). Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer 1605 y se emplearon discos de bromuro de potasio (KBr) en la preparación de las muestras de bioadsorbentes.

III.2.5- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

En la técnica ATD se realiza la medición de la diferencia de temperatura generada entre la muestra en estudio y un material de referencia, el cual es inerte y no sufre modificaciones cuando se lo somete a un programa de calentamiento/enfriamiento. En el proceso de calentamiento, tanto la muestra como la referencia se encuentran a la misma temperatura hasta que ocurre alguna transformación química o física en la muestra, que genera una disminución o aumento de la temperatura de la misma respecto a la referencia (cambio exotérmico o endotérmico, respectivamente). Estas transformaciones que la muestra sufre se ven reflejadas en la aparición de picos exotérmicos o endotérmicos en el termograma que son utilizados para determinar los procesos que tienen lugar.

Asimismo, la termogravimetría (TG) permite determinar la pérdida o ganancia de masa de la muestra cuando es sometida a un programa de calentamiento en una atmósfera controlada. Actualmente, los equipos disponibles pueden medir simultáneamente el ATD y el TG, lo cual permite asignarles a los picos del ATD las modificaciones de masa correspondientes a esas transformaciones, y diferenciar

también las transiciones de fases, ya que ocurren sin modificación de masa asociada. Además, si se realiza la derivada del TG (DTG) pueden obtenerse las temperaturas a las cuales ocurren las correspondientes variaciones de masa.

Los ensayos de ATD-TG se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu DTA-50, TGA-50 con analizador TA-50 WSI, utilizando velocidades de calentamiento de 10 °C/min, en el rango de temperaturas ambiente - 1000 °C. En todos los casos, se utilizó soporte de Pt y atmósfera de aire.

III.2.6- Determinación del pH en el punto de carga cero

El punto de carga cero se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. Este parámetro es de gran utilidad para determinar la afinidad de un determinado adsorbente por un adsorbato específico (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013).

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}) se prepararon suspensiones de 25 g/L del bioadsorbente (CA, CA-KOH o CA- H_3PO_4) que se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (1 a 8), y fuerza iónica ajustada a 0,03 M (KNO_3). Las suspensiones se agitaron por 24 h a 250 rpm. El cambio de pH (ΔpH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pH_{pzc} se identificó como el pH inicial cuyo valor de $\Delta\text{pH} = 0$ (Fiol & Villaescusa, 2009).

III.2.7- Análisis de lixiviados

Los materiales residuales pueden contener componentes tóxicos solubles. El proceso de disolución y transporte de estos contaminantes se denomina lixiviación. La cantidad total de un componente en una muestra no tiene una relación directa con el impacto medioambiental que puede generar, pero la concentración máxima potencialmente lixiviable, y su grado de peligrosidad, es relevante en dicha evaluación.

El agua (superficial, subterránea o de lluvia) puede ser responsable de los procesos de lixiviación que pueden ocurrir en los materiales depositados en el exterior. El análisis de lixiviados refleja la factibilidad de transferencia de compuestos hacia los suelos, acuíferos superficiales o subterráneos en caso de deposición de los residuos en vertederos o en rellenos sanitarios. Es por esto que, los ensayos de lixiviación son indispensables para la caracterización ambiental de los residuos.

Los ensayos de lixiviación se realizaron según el método EPA 1310B (EPA 1310B, 2004). El procedimiento consistió en utilizar agua destilada para extraer los componentes solubles de los bioadsorbentes cargados con metales tóxicos o de las piezas cerámicas obtenidas. Para ello, se colocó una cantidad adecuada de material junto al solvente de extracción. Las muestras fueron utilizadas con un tamaño de partícula pasante a través del tamiz 9,5 mm, y la cantidad de agua destilada utilizada fue 16 veces el peso del sólido. El agua se mantuvo a un pH de $5 \pm 0,2$ mediante el agregado de ácido acético 5 N. La mezcla se agitó durante 24 h a una temperatura entre 20 °C y 40 °C, y el pH de la solución se monitoreó durante el transcurso del ensayo. Posteriormente, se separó el sólido del líquido mediante filtración y se procedió a la cuantificación de los metales en el lixiviado por espectroscopia de absorción atómica, utilizando una llama de aire-acetileno a la longitud de onda especificada para cada metal.

III.2.8- Análisis de ecotoxicidad

La aplicación de ensayos de ecotoxicidad al estudio de materiales residuales es una visión relativamente nueva. Los métodos biológicos, que emplean organismos acuáticos (bacterias luminiscentes, algas, etc.) o de suelos (plantas, semillas, invertebrados, etc.), pueden ser usados para el análisis de la ecotoxicidad de un residuo, a partir de lixiviados, elutriados y/o del propio residuo sólido. La cuantificación de los efectos biológicos contribuye en la evaluación del peligro potencial del uso de estos materiales en suelos, o de la presencia de lixiviados en vertederos (Schultz et al., 2002).

Cuando el contenido de metales tóxicos en los suelos alcanza niveles que superan los límites máximos permitidos se producen efectos inmediatos como la inhibición del crecimiento normal y del desarrollo de las plantas, disturbio funcional en otros componentes del ambiente, así como la disminución de las poblaciones microbianas edáficas (Prieto-Méndez et al., 2009).

El método utilizado en el presente estudio para evaluar la toxicidad de los residuos se efectuó teniendo en cuenta los antecedentes en el tema recomendados por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico-OECD (OECD, 2006), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency-USEPA: manual de toxicidad, Apéndice 8) (USEPA, 1989), y algunas consideraciones contenidas en la Norma IRAM 29114: 2008 (IRAM 29114, 2008).

Inicialmente se utilizaron semillas de *Lactuca sativa* (lechuga), especie recomendada por la USEPA e IRAM, sin agregado de elutriados o residuos con el fin de encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo del ensayo. Al no obtener resultados satisfactorios, ya que el porcentaje de germinación de las muestras control no superó el 50 %, se decidió emplear otras especies recomendadas por la OECD: *Daucus carota* (zanahoria), *Allium cepa* (cebolla), *Glycine max* (soja) y *Lolium perenne* (raigrás). Esta última fue la especie que mejor respondió al ensayo obteniéndose un porcentaje de germinación mayor al 90 % en todas las réplicas. Además, se ajustaron otras variables tales como temperatura y cantidad de solución. A partir de este conjunto de pruebas se definieron las condiciones de germinación a utilizar para los ensayos de ecotoxicidad de los residuos en estudio.

En primer lugar, se obtuvo un elutriado a partir de la muestra de residuo por suspensión de la misma en agua destilada en una relación 1:4. La mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente antes de ser filtrada para la obtención del elutriado inicial. Los ensayos se realizaron por triplicado utilizando concentraciones correspondientes a 6, 12, 25, 50 y 100 % del elutriado inicial.

El procedimiento consistió en colocar 20 semillas de la especie *Lolium perenne* (raigrás) en cajas de Petri de 90 mm, sobre dos papeles de filtro (tipo Whatman 1) y se agregó 3,5 mL de la solución a evaluar. Las cajas se taparon y mantuvieron en

condiciones de oscuridad durante 120 h a 24 °C. Los controles de referencia se llevaron a cabo con agua destilada.

Al finalizar el período de exposición, las muestras se extrajeron de la incubadora y se midió cuidadosamente la radícula (raíz) y el hipocótilo (tallo verde) de las semillas que germinaron, así como el porcentaje de germinación en cada caso, que sirve de control de la reproducibilidad de los ensayos.

Los resultados se expresaron como el porcentaje de inhibición del crecimiento de la radícula (% IR), en relación a las muestras de referencia o control mediante la ecuación 23:

$$\% IR = \frac{RC-RM}{RC} \quad \text{Ec. 23}$$

donde RM es el promedio de la elongación de la radícula de cada muestra ensayada y RC es el promedio de la elongación de la radícula de la muestra control.

La elección de este tipo de ensayo se debe a que 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.

III.3- Piezas cerámicas

III.3.1- Diseño de mezclas

III.3.1.1- Determinación del porcentaje de reemplazo de residuo y de la temperatura de cocción.

Para determinar la cantidad de residuo a agregar y la temperatura de cocción óptima de los ladrillos, se elaboraron 12 muestras de prueba con cáscara de arroz natural. Para esto, se prepararon mezclas arcilla - cáscaras de arroz en una proporción del 5 % y 10 % en volumen del residuo, y se trataron térmicamente a 900 °C, 950 °C y 1000 °C.

A partir de los resultados obtenidos, se definió la realización de los ladrillos con un reemplazo del 10 % en volumen de cáscaras de arroz, debido a que no se observaron diferencias significativas entre las dos concentraciones utilizadas, y además, para lograr un mayor aprovechamiento de los residuos. La temperatura de cocción elegida fue 1000 °C ya que a esta temperatura se alcanzó una mayor sinterización de la matriz de los ladrillos.

III.3.1.2- Conformado de las piezas y tratamiento térmico

Una vez definida la temperatura de cocción y el reemplazo a realizar, se decidió confeccionar piezas cerámicas con los residuos obtenidos de los procesos de sorción donde se utilizó el bioadsorbente CA-KOH ya que fue el material que presentó la mayor capacidad para remover los contaminantes estudiados.

A partir de los resultados de sorción se prepararon las mezclas arcilla-cáscara de arroz contaminada conformando piezas cerámicas de dos tipos, por un lado, aquellas conteniendo las biomasas contaminadas con plomo y zinc, y por el otro, las contaminadas con níquel, cobre y cadmio. Esta diferenciación se basó en la capacidad de retención similar observada para los metales analizados.

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 de arcilla comercial-cáscara de arroz con metal adsorbido (reemplazo al 10 % en volumen), con 8 % en peso de agua en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando en ladrillos de 15 mm de espesor aproximadamente.

Las piezas fueron secadas a 100 °C durante 24 h, obteniéndose las denominadas piezas en verde. Posteriormente, las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000 °C siguiendo curvas de cocción similares a las utilizadas por la industria cerámica. Paralelamente y siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon ladrillos a partir de muestras de arcilla sin residuo adicionado como control.

III.3.2- Caracterización de piezas cerámicas

La caracterización de los ladrillos cerámicos, así como de las materias primas utilizadas arcilla y biomasa, se realizó a través de técnicas descritas anteriormente (sección III.2.1, III.2.2, III.2.7 y III.2.8) y otras que se detallan a continuación.

III.3.2.1- Análisis granulométrico

Esta determinación consiste en establecer la distribución de tamaños de partícula presentes en el material, con el fin de evaluar el empleo del mismo en las condiciones naturales o la necesidad de un proceso de molienda previo a su utilización.

Este análisis se realizó en un banco vibratorio con superposición de tamices estandarizados y ordenados de mayor a menor abertura de malla. Esta técnica permite la separación y distribución de las partículas presentes en el material por su tamaño. Los datos obtenidos son de gran importancia ya que permiten seleccionar las relaciones óptimas de tamaños de partículas para lograr una mejor densificación y homogeneidad en el producto final (Kingery et al., 1976; Singer & Singer, 1976). Este ensayo se realizó tanto a la biomasa como a la arcilla utilizada. Es importante mencionar que la cáscara de arroz se ha utilizado en su granulometría original para las experiencias de adsorción y para los ensayos de caracterización como adsorbente.

Previo al análisis granulométrico, se mezcló homogéneamente el material (cáscara o arcilla) y se secó en estufa a 100 °C. Luego se tomó una cantidad determinada del material seco (un kilo de muestra) que fue depositada en la criba superior de la serie de tamices limpios. Se hizo vibrar el conjunto de tamices durante 10 minutos, y finalmente, se registraron los pesos de material retenido en cada tamiz.

Los resultados se expresaron como porcentaje de material retenido en cada malla, calculado como peso retenido por 100, dividido por el peso total de la muestra.

III.3.2.2- Pérdida de peso por calcinación - PPC

La pérdida de peso por calcinación determina si existe una pérdida de material durante el tratamiento térmico tanto de las materias primas como de las muestras compactas. Esta pérdida puede deberse a la combustión de componentes orgánicos, descomposición y/o evaporación de otros compuestos.

Un aumento de peso en las probetas podría ocurrir durante la calcinación debido a reacciones entre el material compacto y el medio que lo rodea. Este hecho no ocurre en las materias primas utilizadas para la producción de los ladrillos, ya que ambos materiales contienen compuestos orgánicos que combustionan durante el tratamiento térmico.

El análisis de la PPC en las muestras de biomasa y arcilla se realizó en un horno a 800 °C durante 2 h. El valor de PPC se determinó, a temperatura ambiente, a través de la diferencia de peso entre la muestra original seca, y luego del tratamiento térmico.

Para el caso de los compactos producidos, el valor de PPC se determinó, a temperatura ambiente, por la diferencia de peso entre el producto en verde y el mismo producto luego de sometido al tratamiento térmico.

III.3.2.3- Variación volumétrica permanente - VVP

Mediante este ensayo se determina la variación lineal, en las tres direcciones, sufrida por las probetas de manera permanente. Este análisis es de importancia ya que generalmente valores altos de dilatación o contracción se hallan relacionados de forma directa con la presencia de tensiones o puntos críticos de formación de grietas o fracturas. Los valores pequeños de variación volumétrica permanente del material indican una mayor probabilidad de homogeneidad en los tamaños de las piezas de producto obtenidas.

Por otra parte, una contracción de las piezas durante la cocción debido a la formación de fase vítrea conduce a cuerpos más densos con porosidades inferiores. Altos valores de contracción están relacionados con elevados valores de densidad y

por consiguiente, bajos valores de porosidad abierta. Los ladrillos cerámicos de alta calidad presentan valores de contracción por debajo del 8 % (Lin, 2006; Shih et al., 2004).

El inicio de este ensayo se realizó luego de obtener los cuerpos en verde. A partir de las piezas conformadas y secas, se registraron las medidas geométricas necesarias para determinar el volumen de la pieza (alto, ancho y espesor), con un calibre digital de precisión, en cinco puntos para cada dimensión, que se promedian para el cálculo. Luego de los tratamientos térmicos correspondientes se repitieron las mismas medidas sobre los cuerpos compactos sinterizados a temperatura ambiente.

III.3.2.4- Porosidad y absorción de agua

El ensayo de porosidad determina el espacio vacío en un material, describiendo la fracción del volumen de los huecos sobre el volumen total, entre 0 y 1, o expresado como porcentaje entre 0 y 100 %. El espacio ocupado por los poros está estrechamente relacionado con el tratamiento térmico y la porosidad total, abierta y cerrada. Esta característica influye en la mayoría de las propiedades del material (Mari, 1998), y está íntimamente vinculada al grado de sinterización de las piezas. La porosidad abierta está relacionada con todas las propiedades físicas de los productos cerámicos y, además, se ha demostrado su efecto negativo sobre la durabilidad del mismo (Cultrone et al., 2005) así como la reducción de la resistencia mecánica.

La porosidad abierta permite acumular agua en el interior del cuerpo cerámico favoreciendo la aparición de eflorescencias (sales solubles en la superficie de la pieza cerámica) pudiendo llegar a la rotura de la pieza. Por otro lado, está relacionada con otro tipo de propiedades como el comportamiento térmico/acústico del ladrillo (Andrés et al., 2009).

Para la realización del ensayo se siguió la Norma IRAM 12510 diseñada para materiales refractarios (IRAM, 1973). Se cortaron trozos de ladrillos cocidos, se colocaron en estufa a 100 °C y se determinó el peso de las muestras en seco. Luego los fragmentos fueron colocados en un recipiente con agua hirviendo durante 2 h, suspendidos con alambres de cobre para evitar el contacto entre ellos y la superficie

del recipiente. Posteriormente, los trozos se enfriaron hasta temperatura ambiente y aún sumergidos se determinó el peso sumergido utilizando un dispositivo adaptado a la balanza. Finalmente, se determinó el peso húmedo luego de sacar las piezas del baño y secarlas superficialmente con un paño. Estos valores se relacionaron utilizando la Ecuación 24.

Esta norma presenta además las relaciones necesarias a partir de estos datos para poder calcular la absorción de agua y el peso específico de la muestra.

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{P \text{ húmedo} - P \text{ seco}}{P \text{ húmedo} - (P \text{ sumergido} - P \text{ alambre)}} \quad \text{Ec. 24}$$

III.3.2.5- Resistencia a la flexión

El módulo de rotura (MOR) es una propiedad importante como criterio de durabilidad y para entender el mecanismo de falla de piezas cerámicas cuando se hallan sometidas a determinados esfuerzos, como por ejemplo tejas, pisos y en menor proporción mampuestos cerámicos. Este ensayo determina la resistencia mecánica del material ante causas de agresiones sufridas debido a cargas dinámicas y estáticas, rodaduras o impactos, relacionando las dimensiones de longitud y ancho respecto al grosor.

El ensayo de resistencia a la flexión se realizó colocando la muestra en un soporte con apoyo en ambos extremos, se aplicó una carga central entre los dos puntos de apoyo hasta que la muestra falló. Se registró la carga de rotura y se obtuvo el módulo de rotura, utilizando la Ecuación 25.

$$\text{MOR} = \frac{3WL}{2bd^2} \quad \text{Ec. 25}$$

donde W representa la carga máxima de rotura en N (o kgf), L la distancia entre los soportes en mm, b el ancho de la muestra en el plano de falla en mm y d el espesor de la muestra en el plano de falla en mm.

Los ensayos realizados sobre las muestras compactas cocidas obtenidas en este trabajo se llevaron a cabo con un equipo de testeo universal DIGIMESS- MODEL TG

100L, a una velocidad de 20 mm/min con capacidad de la celda de 500 kg. Este ensayo fue realizado teniendo en cuenta el dispositivo soporte y las determinaciones establecidas por las normas IRAM 12587 (ladrillos y bloques cerámicos para muros) (IRAM, 1982) e IRAM 11827 (cerámicos para revestimientos de pisos y paredes) (IRAM, 1996). Estas normas no establecen valores requeridos de resistencia, por lo que los resultados se interpretan según la norma ASTM C410-60 (ladrillo para piso industrial) (ASTM, 1997).

Resultados y Discusión

IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1- Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes

Con el objetivo de caracterizar los bioadsorbentes utilizados y obtener información sobre las posibles interacciones entre los contaminantes en solución y los sólidos, se llevaron a cabo diferentes estudios sobre la cáscara de arroz natural (CA) y activada químicamente con hidróxido de potasio (CA-KOH) o ácido fosfórico (CA-H₃PO₄), que se detallan a continuación.

IV.1.1- Aspecto macroscópico

Las características macroscópicas de los bioadsorbentes estudiados antes de ser utilizados en los procesos de sorción se muestran en la Figura 5.



Figura 5. Materiales utilizados como bioadsorbentes.

En todos los casos los adsorbentes mantuvieron la estructura ondulada convexa, propia de la cáscara de arroz con su superficie levemente irregular. Luego del tratamiento químico del residuo agroindustrial, se observó un cambio de coloración superficial, siendo muy notorio para el caso del adsorbente CA-KOH.

IV.1.2- Aspecto microscópico

El aspecto microscópico de los bioadsorbentes se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 6 se muestran las imágenes obtenidas para la cáscara de arroz natural mientras que en la Figura 7 se observan los cambios superficiales presentados luego de las activaciones químicas.

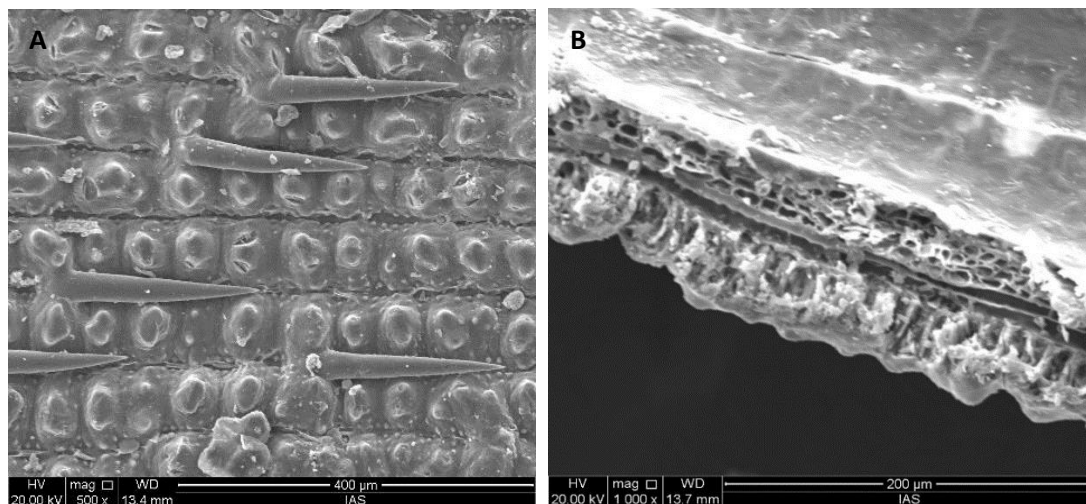


Figura 6. Micrografías electrónicas de la cáscara de arroz sin activar. **A)** cara externa de la cáscara de arroz (magnificación 500x) y **B)** cara interna y vista lateral (magnificación 1000x).

En las micrografías presentadas en la Figura 6, se observa la diferencia que se presenta entre la rugosidad de la epidermis externa de la cáscara de arroz, área con el mayor porcentaje de sílice (Della et al., 2001), y la apariencia suave de la película interna, que es el área con el mayor contenido de celulosa y lignina, principales compuestos orgánicos de la cáscara.

La microestructura de la cáscara de arroz muestra un patrón globular bien organizado del epicarpio, o cara más externa, con estructura corrugada homogénea. La superficie se compone de granos esféricos regulares de tamaño similar que aparecen en filas paralelas. Además, se observan estructuras alargadas, aciculares, que se asemejan a “pelos”, típicas de las estructuras fibrosas de ciertos cereales. Estas características morfológicas del cereal han sido descritas previamente en la bibliografía (Batteggazzore et al., 2014; De Souza do Pradoa & Da Silva Spinacé, 2015).

El material en su forma natural posee un perfil morfológico adecuado para retener iones metálicos debido a la irregularidad superficial, así como a la alta concentración de sílice presente en la epidermis externa de la cáscara (Teixeira Tarley & Zezzi Arruda, 2004; Vieira et al., 2012).

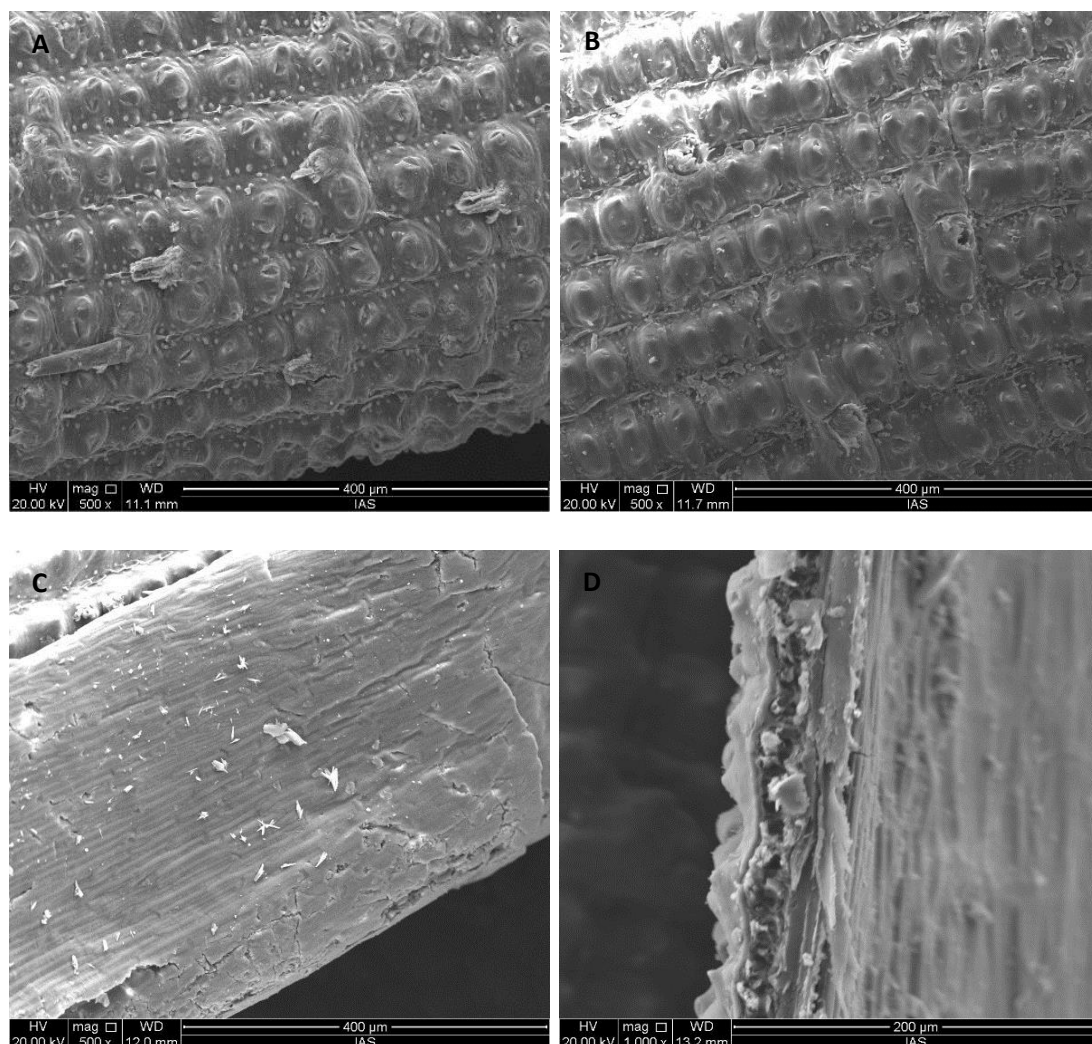


Figura 7. Micrografías electrónicas de **A)** cara externa CA-H₃PO₄, **B)** cara externa CA-KOH, **C)** cara interna CA-H₃PO₄ (magnificación 500x) y **D)** vista lateral de la CA- H₃PO₄ (magnificación 1000x).

El efecto de los tratamientos químicos en la morfología de la cáscara de arroz se verificó en las micrografías obtenidas para CA-KOH y CA-H₃PO₄. En la Figura 7 A y B se observan algunas imperfecciones en la superficie de la pared vegetal que involucra el desprendimiento de las estructuras aciculares, en algunos casos desde su raíz. Además, en la Figura 7 C se observa un agrietamiento de la cara interna del

sólido como consecuencia de la alteración superficial del material adsorbente después del tratamiento ácido. Por otro lado, en la Figura 7 D puede observarse el colapso de la estructura interna de la cáscara luego de la activación con ácido fosfórico.

IV.1.3- Análisis químico semicuantitativo

En la Tabla 8 se presenta el análisis químico semicuantitativo realizado sobre los sólidos adsorbentes. Los elementos mayoritarios encontrados fueron carbono, silicio y oxígeno. La presencia de sílice y lignina proporciona la rigidez, abrasividad y resistencia propia de este tipo de material.

Tabla 8. Análisis químico mediante EDX de los bioadsorbentes expresado en porcentaje en peso de sus componentes.

	C	O	P	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti
CA	30,7	25,9	0,9	--	2,3	31,9	0,5	0,1	7,7	--
CA-KOH	38,9	20,7	3,1	--	0,3	35,8	0,2	--	0,9	0,1
CA-H ₃ PO ₄	39,6	13,3	3,0	0,1	0,2	42,0	--	--	1,8	--

Por otra parte, en la muestra donde se utilizó H₃PO₄ como agente de pretratamiento químico se encontraron partículas granulares blanquecinas con alta concentración de fósforo como puede observarse en la Figura 8. Estas partículas presentan concentraciones de fósforo cercanas al 10 %, valores mayores a los hallados en el análisis general, lo que podría indicar que parte de este elemento no fue removido con el lavado del adsorbente luego de la activación química.

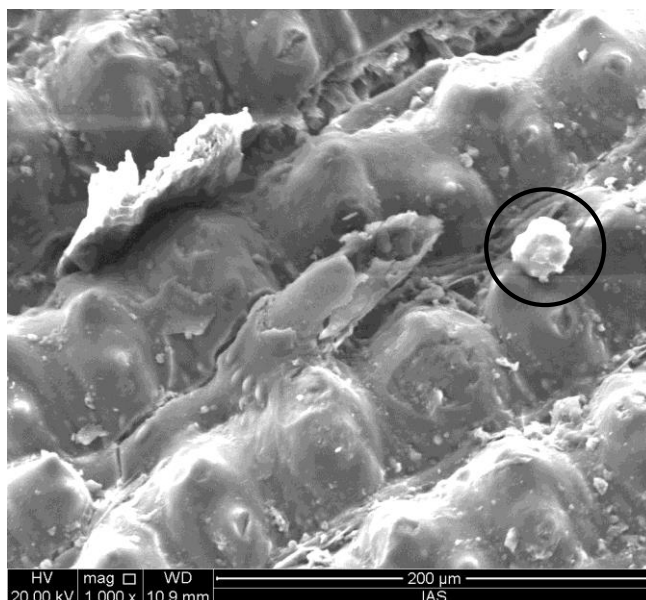


Figura 8. Micrografías electrónicas de CA-H₃PO₄ con presencia de partícula rica en fósforo (área circular marcada). Magnificación 1000x.

IV.1.4- Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})

El punto de carga cero determina la carga superficial del biomaterial a un pH dado y su conocimiento informa sobre las posibles interacciones electrostáticas entre el bioadsorbente y las especies químicas del metal (Fiol & Villaescusa, 2009). Teniendo en cuenta esto, se llevó a cabo la determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}) para los distintos sistemas en estudio.

Como se muestra en la Figura 9, el valor de pH_{pzc} obtenido fue de 6,36; 7,71 y 4,34 para la CA, CA-KOH, CA-H₃PO₄ respectivamente. Por lo tanto, a pH muy bajos la superficie de los materiales estudiados se encontraría cargada positivamente, situación desfavorable para la atracción electrostática de especies catiónicas como las estudiadas. Por el contrario, para valores de pH más altos y superiores al pH_{pzc} la carga superficial negativa de los biomateriales favorecería este tipo de interacción entre adsorbato y adsorbente.

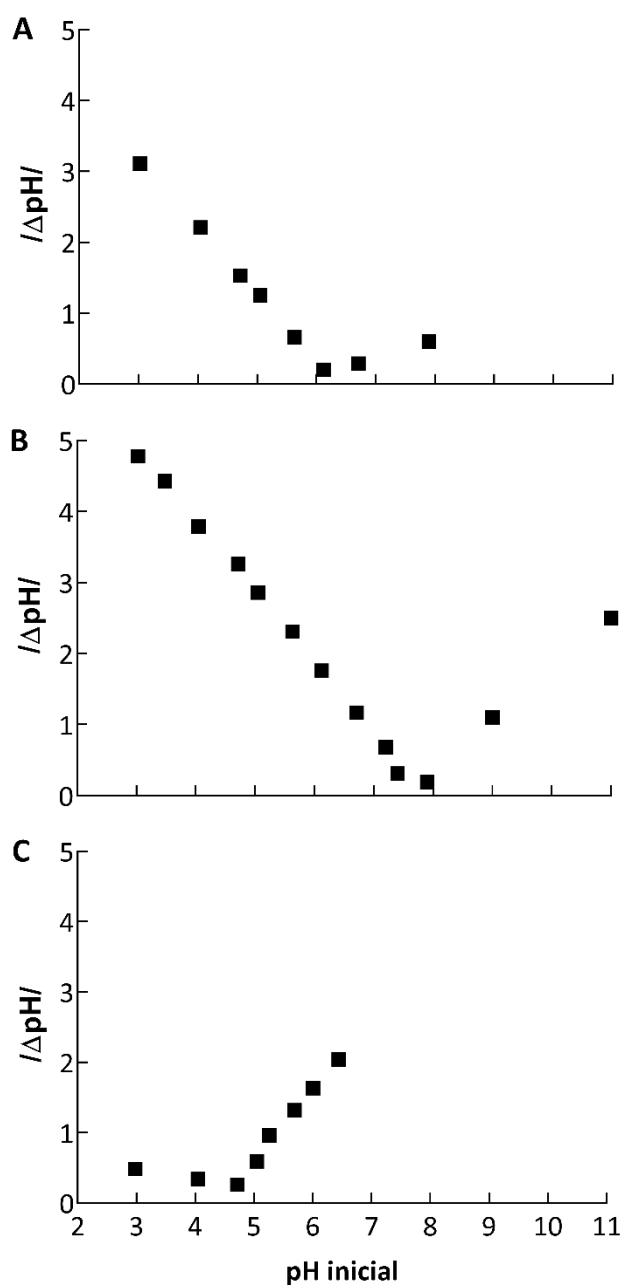


Figura 9. Determinación del punto de carga cero para A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H₃PO₄.

IV.1.5- Espectroscopia infrarroja (IR)

La identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes que podrían participar en el proceso de sorción, se realizó por espectroscopia infrarroja. Los espectros IR de la cáscara de arroz natural, activada con KOH y con H₃PO₄ se muestran en la Figura 10 A, 10 B y 10 C respectivamente.

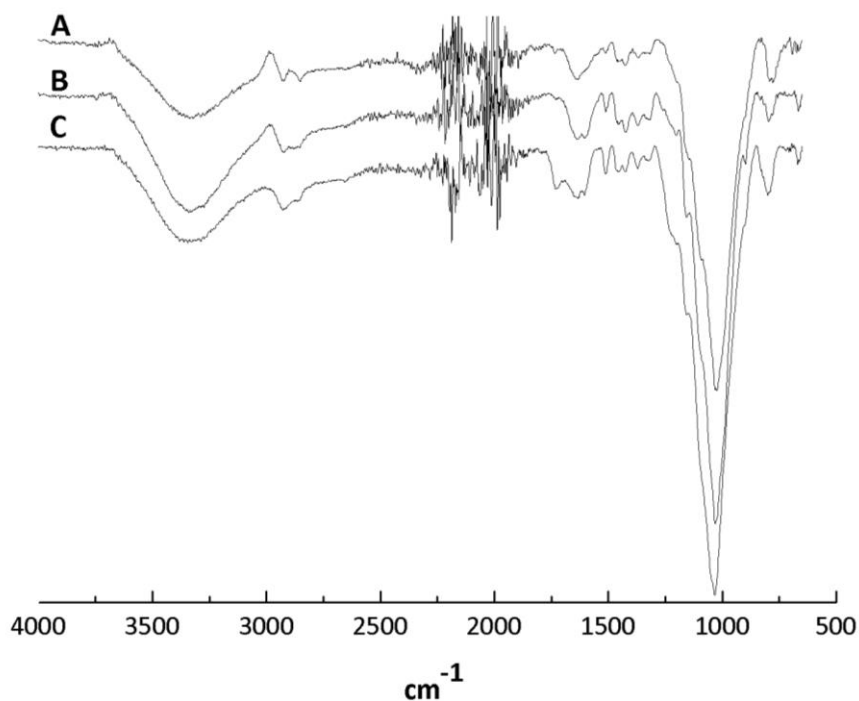


Figura 10. Espectros infrarrojos de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H₃PO₄.

En los espectros se visualiza una banda intensa centrada alrededor de 3330 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos de los enlaces O–H. Este grupo se encuentra presente en la estructura de los tres principales componentes de la cáscara, lignina, celulosa y hemicelulosa. Además, los grupos hidroxilos presentes en estos biomateriales tendrían un importante rol en la sorción de iones en solución (Alexander et al., 2017; Azeez et al., 2020). Las bandas que aparecen a 1734 cm^{-1} (Fig. 10 A), 1732 cm^{-1} (Fig. 10 B) y 1731 cm^{-1} (Fig. 10 C), se deben a las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O. La presencia de compuestos con esta funcionalidad en las cáscaras de arroz también contribuirían a la unión del ligando (Alexander et al., 2017; Azeez et al., 2020). En 2930 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al estiramiento alifático de los grupos metileno $-\text{CH}_2$ en la lignina, y entre $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda que podría pertenecer a la vibración de enlaces C=C en compuestos aromáticos, los cuales se encuentran en la estructura de la lignina. Asimismo, se visualiza entre 1031 cm^{-1} y 790 cm^{-1} las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento y de flexión de los enlaces Si–O–Si. Se ha reportado que los grupos siloxano presentes en la cáscara de arroz podrían participar en el proceso de sorción (Alexander et al., 2017). Cabe destacar que, como se observa en la Figura

10, los espectros IR de los bioadsorbentes modificados químicamente no presentan cambios significativos respecto al de la cáscara de arroz natural.

IV.1.6- Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 11 se presentan los difractogramas de los sólidos empleados como bioadsorbentes. El patrón de difracción para CA exhibe un pico amplio, entre $15,8^\circ$ y 35° de alta intensidad centrado en $21,9^\circ$, que muestra la naturaleza amorfa de la sílice (Fig. 11 A) (Seliem et al., 2016; Vieira et al., 2012). Este patrón es característico de materiales amorfos que por naturaleza poseen un arreglo de átomos al azar con un eventual orden de corto alcance (Rivas et al., 2016). Además, se observan picos correspondientes a la estructura semicristalina de celulosa ($2\theta = 16,0^\circ$, $21,9^\circ$, $34,7^\circ$ y $46,4^\circ$). Las muestras de CA-KOH y CA- H_3PO_4 presentan espectros similares (Fig. 11 B y 11 C).

En el caso de CA se observa la presencia de un pico alrededor de $26,6^\circ$ que puede ser asociado a pequeñas cantidades de sílice cristalina (Martínez Ángel et al., 2010), estructura cuarzo. Los tratamientos posteriores de la biomasa estarían afectando este orden original.

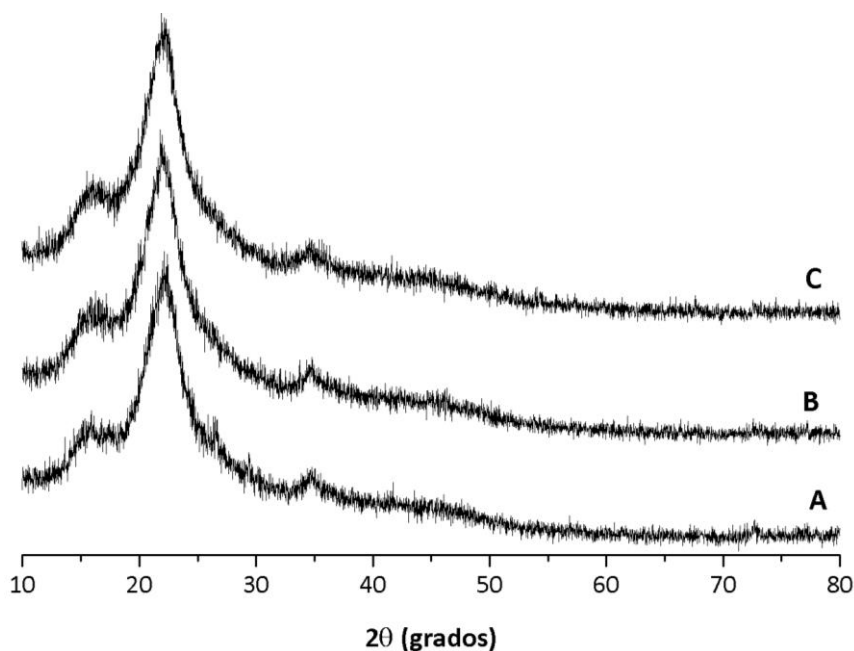


Figura 11. Patrón de difracción de **A)** CA, **B)** CA-KOH y **C)** CA- H_3PO_4 .

IV.1.7- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

Este estudio se realizó para analizar la estabilidad térmica de la cáscara de arroz natural y modificada químicamente. Para esto, se sometieron las muestras a un proceso de calentamiento controlado que causa alguna transformación química o física en las mismas, generando una disminución o aumento de la temperatura respecto a la referencia. Las transformaciones sufridas por los adsorbentes se vieron reflejadas en la aparición de picos exotérmicos o endotérmicos en el termograma (Figura 12).

En todos los casos se produjo una pérdida de peso inicial a temperaturas inferiores a los 100 °C, independientemente del tratamiento químico. Este cambio inicial se atribuyó a la vaporización del agua debido al carácter hidrofílico de los materiales lignocelulósicos. La reducción de peso dependió del contenido de humedad inicial de la muestra analizada, siendo del 7,9 %, 5,6 % y 6,8 % para CA, CA-KOH y CA-H₃PO₄ respectivamente.

Para el caso de la cáscara de arroz sin pretratamiento químico, se observan varios picos exotérmicos en la curva ATD que fueron asignados a la descomposición por combustión de los biopolímeros presentes en la biomasa. La muestra de CA presenta un primer pico pronunciado a 326 °C con pérdida de peso, seguido de otros picos pequeños a 332 °C, 343 °C y 356 °C, y finalmente otro pico amplio y pronunciado a 441 °C, con pérdida de peso continua (Fig. 12 A). Este comportamiento corresponde a la presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina. Dado que estos compuestos están íntimamente relacionados en toda la estructura, la descomposición térmica de cada uno no puede analizarse individualmente. Sin embargo, debe esperarse que la descomposición de la lignina ocurra a la temperatura más alta, mientras que la degradación de la hemicelulosa se produzca a la temperatura más baja. La hemicelulosa resulta la de más fácil combustión, debido a su estructura polimérica lineal, con cadenas cortas laterales. Por su parte, la celulosa presenta arreglos de cadenas asociadas unas con otras que hacen que su combustión se produzca a mayores temperaturas, y la lignina, con una estructura más cerrada de polímeros aromáticos, resulta un material más fuerte y resistente a la temperatura.

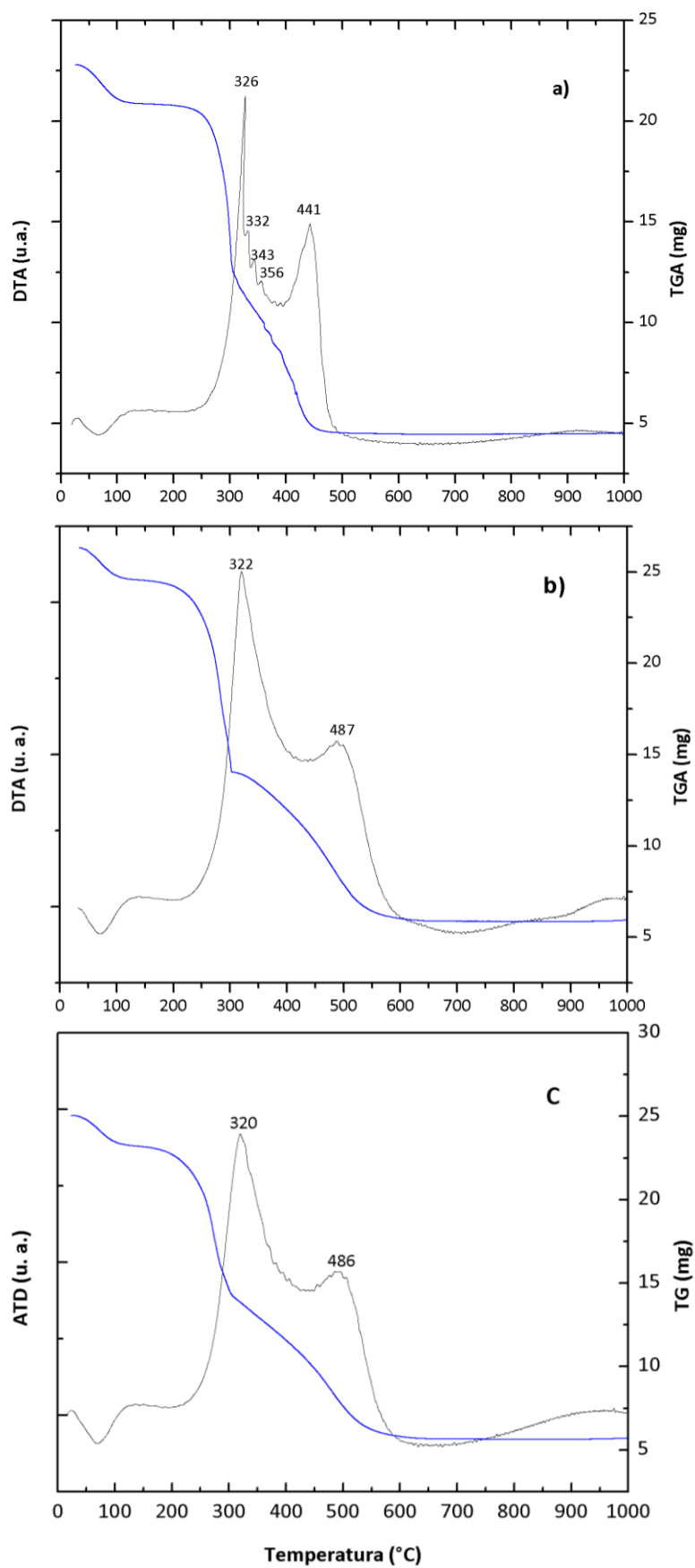


Figura 12. Perfil ATD-TG de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H₃PO₄.

El hecho de presentar combustiones en un rango de temperaturas, y no de manera brusca a una temperatura determinada, hace que la cáscara de arroz resulte adecuada para su incorporación en mezclas con arcilla para la fabricación de ladrillos, debido a que al combustionar la difusión de los productos gaseosos se producirá de manera lenta, evitando la formación de grietas en las piezas durante la cocción.

Para los sólidos tratados químicamente, el pico asignado a la lignina se desplazó hacia temperaturas más altas, lo que sugiere que el tratamiento alcalino o ácido realizado aumentó la estabilidad térmica de los materiales (Fig. 12 B y C).

La pérdida de peso total fue mayor para CA, obteniéndose un porcentaje de pérdida de peso cercano al 80 %, mientras que para CA-KOH y CA-H₃PO₄ fue del 77 % y 76 % respectivamente. Al quemarse las muestras, la celulosa, hemicelulosa y lignina fueron eliminadas y se generaron cenizas compuestas mayoritariamente por sílice amorfa (Della et al., 2001).

IV.2- Optimización del proceso de sorción a través del análisis de factores fisicoquímicos

Se realizó un análisis con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando diferentes parámetros como, pH, tiempo y temperatura de contacto, masa de bioadsorbente y concentración del contaminante en solución.

IV.2.1- Efecto del tratamiento químico y masa de adsorbente

Inicialmente, para los materiales sin modificar y tratados químicamente se analizó el efecto de la masa en la remoción de metales divalentes en solución (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺). Para ello, se estableció un rango de masa comprendido entre 0,05 a 2,50 g.

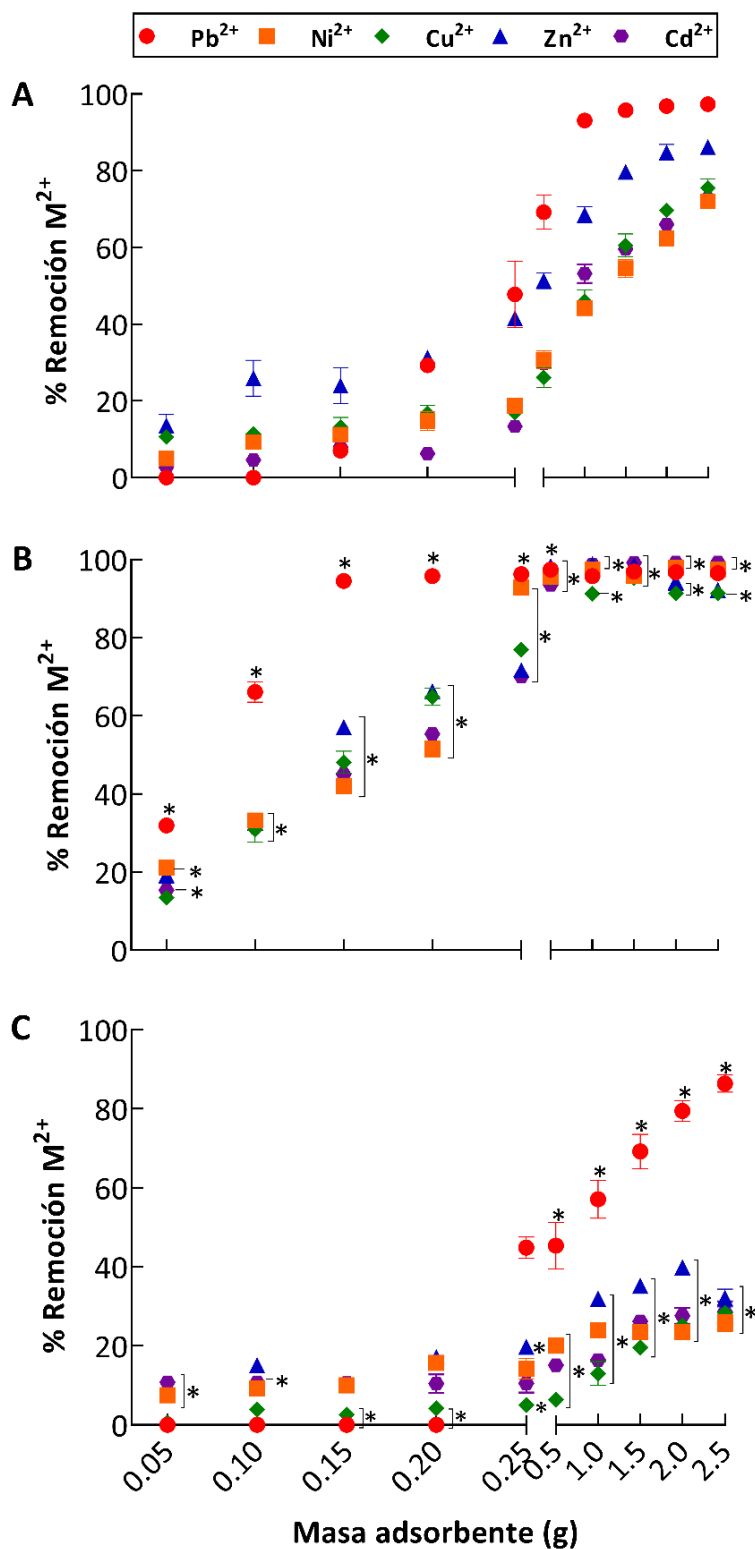


Figura 13. Efecto de la masa de bioadsorbente en la remoción de Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺ (M²⁺), en **A:** cáscara de arroz natural, CA; **B:** cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; **C:** cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA-H₃PO₄. Condiciones del ensayo: pH del medio sin modificar (aproximadamente 5), temperatura 20 ± 4 °C, tiempo de contacto 1 h y concentración inicial de la solución monometal 50 mg/L. Se representa la media ± error estándar de la media (n=3). *p < 0,05 vs. el valor correspondiente en CA.

Como puede observarse, para valores de masa de cáscara de arroz sin activar entre 0,05 y 0,20 g la sorción de los metales fue menor al 30 %. Sin embargo, cuando se trabajó con masas mayores a 0,50 g se visualizó un incremento significativo en el porcentaje de remoción del tóxico, alcanzándose los mejores resultados al utilizar 1,50 y 2,50 g del bioadsorbente. El empleo de dosis superiores del biomaterial no produjo un mayor aumento en el porcentaje de remoción de los contaminantes (Fig. 13 A).

El residuo modificado químicamente con hidróxido de potasio (CA-KOH) presentó una mayor eficiencia de remoción de los contaminantes respecto al material sin tratar, alcanzándose porcentajes de remoción cercanos al 95 % para dosis del bioadsorbente igual o mayor a 0,5 g (Fig. 13 B). Por el contrario, el análisis de los valores de remoción obtenidos para la cáscara de arroz modificada con ácido fosfórico (CA-H₃PO₄) mostró que, para el rango de masas ensayado, no se produjo una mejora en la sorción de los metales estudiados (Fig. 13 C) respecto al material sin tratar.

Como puede observarse, en general, al incrementar la masa del bioadsorbente se logró una mayor eliminación de los contaminantes. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando aumenta el número de sitios de sorción o el área de superficie activa del material. En este sentido, el incremento de la dosis de adsorbente proporciona una mayor área de superficie y, por lo tanto, aumenta la disponibilidad de sitios de unión para la biosorción (Ali et al., 2016; Gupta & Bhattacharyya, 2006; Sobhanardakani et al., 2013).

En el caso del plomo, los porcentajes de sorción más altos se obtuvieron con el uso de masas de bioadsorbente más pequeñas, lo que sugiere una mayor afinidad de la cáscara de arroz por este metal (Fig. 13).

El porcentaje de sorción de los iones metálicos para los tres bioadsorbentes estudiados se puede ordenar de la siguiente manera $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} \approx Ni^{2+} \approx Cd^{2+}$. Distintos autores relacionan esta tendencia con la diferencia entre la energía y el radio de hidratación de los cationes estudiados (Ali et al., 2016; Kavand et al., 2014; Ricordel et al., 2001). La energía de hidratación es un parámetro importante a tener en cuenta ya que la hidrólisis de los iones metálicos se produce mediante la

sustitución de los ligandos de agua, en la esfera interna de coordinación, por los grupos hidroxilos (OH^-). De esta manera, la sorción podría estar relacionada directamente con la pérdida de las esferas de hidratación externa que precede a la hidrólisis. Según el valor de este parámetro, los iones $\text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})}$ tendrían una mayor accesibilidad a la superficie de ciertos sitios que los restantes iones metálicos, lo que conduciría a una mayor sorción. Por otro lado, la menor capacidad en la sorción de Cd^{2+} con respecto a Pb^{2+} podría deberse a su poder de polarización inferior. En este sentido, las fuerzas de interacción biomasa- Cd^{2+} serían más débiles que las correspondientes a las de biomasa- Pb^{2+} y, de esta manera, el Cd^{2+} se retendría sólo en aquellos sitios superficiales con una densidad de carga negativa mayor que la necesaria para la unión del Pb^{2+} (Kavand et al., 2014). Finalmente, otros autores han encontrado el mismo orden de sorción de los contaminantes divalentes analizados utilizando diferentes materiales como carbón activado (Kavand et al., 2014), escorias de alto horno y cenizas volantes (Nguyen et al., 2017) o cáscara de maní (Ricordel et al., 2001).

Aunque los resultados obtenidos han demostrado que la cáscara de arroz es un adsorbente eficaz para la eliminación de iones cadmio, plomo, níquel, cobre y zinc en solución acuosa, el tratamiento previo con hidróxido de potasio mejoró su capacidad de sorción natural (Fig. 13 A-B). La modificación química del material (CA-KOH) causó un aumento significativo de $60,21 \pm 4,46$ % a $97,45 \pm 0,29$ %; $30,76 \pm 2,40$ % a $95,57 \pm 0,40$ %; $26,09 \pm 2,58$ % a $95,35 \pm 0,09$ %; $51,40 \pm 2,10$ % a $98,30 \pm 0,50$ % y $29,89 \pm 1,74$ % a $93,58 \pm 0,12$ % en la sorción de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} respectivamente, a temperatura ambiente y una masa de 0,5 g (n=3). Esto podría deberse al hecho de que, a altas concentraciones de hidróxido de potasio, se produce la exfoliación de los grupos terminales, la hidrólisis alcalina y la degradación y descomposición de los polisacáridos disueltos. Esta exfoliación podría favorecer el proceso de sorción al liberar nuevos sitios de unión. Además, durante el tratamiento con álcalis se produce el crecimiento de la estructura lignocelulósica a través de reacciones de solvatación y saponificación, lo que permitiría una mejor difusión y optimizaría la modificación química de los grupos funcionales. Asimismo, otro aspecto que favorecería la remoción de los contaminantes catiónicos en el material

modificado es el cambio de la estructura nativa de celulosa hacia una forma más densa y termodinámicamente más estable (Miretzky & Cirelli, 2010; Velazquez-Jimenez et al., 2013).

El tratamiento ácido también provoca modificaciones en la estructura del material lignocelulósico. Sin embargo, la elevada cristalinidad de la celulosa presente en la cáscara de arroz sería la causa principal por la cual este componente no es afectado cuantitativamente por este tipo de tratamiento (Neris et al., 2019). De este modo, para el caso de la activación ácida de la cáscara (CA-H₃PO₄), no se lograron resultados promisorios que superen los valores de remoción obtenidos con el uso de la cáscara al natural (Fig. 13 A-C).

IV.2.2- Efecto del pH del medio

La influencia del pH como factor determinante en el proceso de sorción puede ser analizada a nivel del adsorbente, del adsorbato y de la interacción adsorbente/adsorbato.

En primer lugar, a nivel del adsorbente se sabe que la biomasa contiene una gran variedad de grupos ácidos activos (Schiewer & Volesky, 1996) cuya disponibilidad depende del pH.

En relación al adsorbato, el pH del medio determina la especiación del metal. En la Figura 14 se muestran los diagramas de especiación para los metales estudiados (Krishnan et al., 2011; Powell et al., 2013, 2011, 2009, 2007). Se visualiza que las especies M²⁺ y M(OH)⁺ son las predominantes para valores de pH inferiores a 7 y superiores pero cercanos a la neutralidad, respectivamente. Asimismo, estos metales precipitan, en la forma de M(OH)₂, para medios alcalinos (pH ≥ 8) (Fig. 14).

Finalmente, la interacción adsorbente-adsorbato es influenciada por el pH ya que este parámetro afecta el comportamiento hidrofóbico del adsorbato. En este sentido, se ha demostrado que la disminución de la solubilidad de los complejos derivados de numerosos metales favorece la sorción al aumentar el pH, especialmente, en un rango estrecho de este parámetro en el cual el metal es hidrolizado (Naja et al., 2010). Este hecho se atribuye, en parte, a que las especies

hidrolizadas poseen un menor grado de hidratación que favorece la unión al adsorbente.

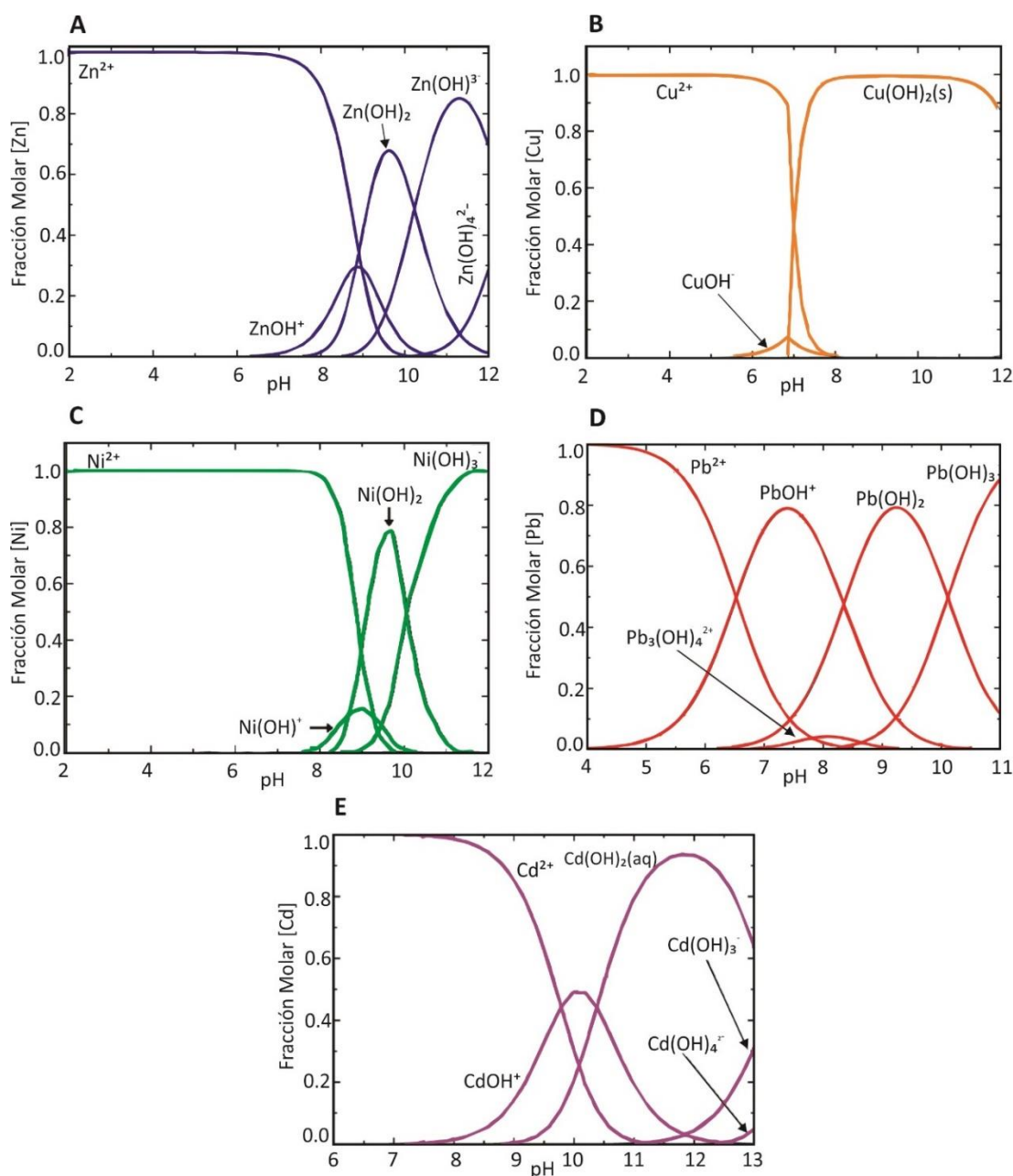


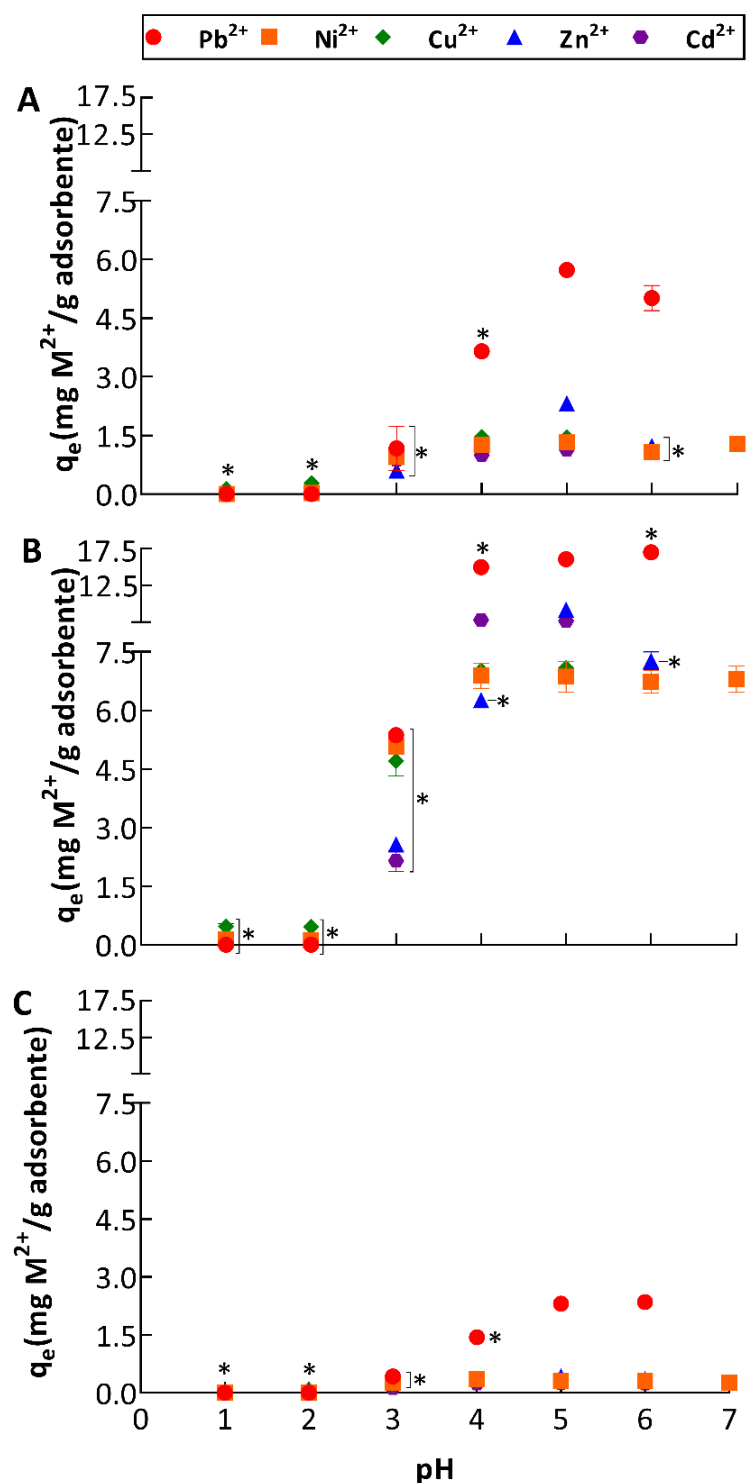
Figura 14. Diagramas de especiación de zinc (A); cobre (B); níquel (C); plomo (D) y cadmio (E) en solución en función del pH del medio.

En la Figura 15 se muestra la capacidad de sorción de los contaminantes metálicos para los biomateriales estudiados en función del pH del medio. Para los ensayos se utilizó un rango de pH comprendido entre 1 y 7, basándose en la distribución de

especies metálicas descrita en la Figura 14. En este sentido, para el análisis del metal Cu^{2+} se representaron los niveles de sorción hasta pH 5, para Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} hasta pH 6, y para el caso de Ni^{2+} hasta pH 7. En cada caso, a pH superiores a los mencionados se observó la aparición de precipitado en la solución inicial de metal, probablemente debido a la formación del hidróxido correspondiente (Adebowale et al., 2006; Gupta & Bhattacharyya, 2006). Este último fenómeno dificulta la evaluación de la eficiencia del proceso de sorción a estos pH, ya que la disminución de los niveles del metal divalente en solución no podría atribuirse solamente a la interacción del metal con el bioadsorbente, sino también a la formación del precipitado.

Para los distintos metales se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que aumentó el pH del medio (Fig. 15). Esto puede justificarse en base a que 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 et al., 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 del metal divalente. En este sentido, los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) presentes en los materiales biológicos son importantes para la absorción de metales (Kratochvil & Volesky, 1998). A un pH mayor de 3-4, estos grupos funcionales se encuentran desprotonados y cargados negativamente, hecho que aumentaría la atracción de iones metálicos con carga positiva (Pérez-Marín et al., 2007).

En general, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron a pH cercanos a 5 para todos los metales y biosorbentes evaluados, alcanzándose valores de capacidad de sorción (q_e) para CA de $5,73 \pm 0,11$ mg/g para Pb^{2+} , $1,32 \pm 0,06$ mg/g para Ni^{2+} , $1,45 \pm 0,17$ mg/g para Cu^{2+} , $2,32 \pm 0,01$ mg/g para Zn^{2+} y $1,14 \pm 0,09$ mg/g para Cd^{2+} . Para la CA-KOH se registraron valores de q_e de $16,09 \pm 0,14$ mg/g para Pb^{2+} , $6,86 \pm 0,39$ mg/g para Ni^{2+} , $7,08 \pm 0,07$ mg/g para Cu^{2+} , $9,20 \pm 0,02$ mg/g para Zn^{2+} y $7,66 \pm 0,10$ mg/g para Cd^{2+} . Por último, para la CA- H_3PO_4 se registraron valores de q_e de $2,31 \pm 0,02$ mg/g para Pb^{2+} , $0,31 \pm 0,02$ mg/g para Ni^{2+} , $0,32 \pm 0,02$ mg/g para Cu^{2+} , $0,43 \pm 0,02$ mg/g para Zn^{2+} y $0,25 \pm 0,03$ mg/g para Cd^{2+} .



La mayor capacidad de retención de plomo a estos pH podría deberse, entre otros factores, a que este metal se sorbería tanto en su forma Pb^{2+} como a través de la especie monovalente $Pb(OH)^+$, mientras que los metales cobre, cadmio, zinc y níquel serían sorbidos solamente en su forma divalente (Ayari et al., 2007). En la Figura 14 D se observa que al pH de trabajo donde se registraron las mayores remociones de plomo, este metal se encuentra en las formas Pb^{2+} y $Pb(OH)^+$, ambas solubles y con distinta carga neta. Los cationes Pb^{2+} migrarían con mayor facilidad del seno del líquido hacia la superficie del bioadsorbente, no obstante, si esta especie resultara insuficiente para contrarrestar las cargas opuestas del sólido también el $Pb(OH)^+$ cumpliría esta función, siendo necesario un mayor número para lograr neutralizar el sustrato, lo que implica el aumento de plomo transferido. Se desestima que la eliminación del plomo se produzca por precipitación debido a que en los ensayos realizados no se observó la formación del hidróxido de plomo (II) ($Pb(OH)_2$).

IV.2.2.1- Relación entre el pH óptimo del proceso de sorción y el pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})

En estudios mostrados anteriormente para la caracterización de los distintos sistemas estudiados se registró el pH en el punto de carga cero para los bioadsorbentes utilizados (Fig. 9). Los resultados obtenidos fueron 6,36; 7,71 y 4,34 para la CA, CA-KOH, CA- H_3PO_4 respectivamente.

La baja sorción observada a valores de pH menores a 2,00 podría ser atribuida a diferentes factores tales como repulsión entre la carga positiva del adsorbente y el adsorbato, competencia entre protones y cationes metálicos por los sitios activos, menor formación de complejos con los iones M^{2+} debido a la protonación de grupos funcionales superficiales, o bien, a una combinación de estos factores (Fiol & Villaescusa, 2009).

Por otra parte, los valores máximos de sorción para CA- H_3PO_4 se obtuvieron a un pH inicial (5,00) superior al pH_{pzc} (4,34), mientras que para CA y CA-KOH se alcanzaron a pH iniciales (4,00 - 5,00) inferiores al pH_{pzc} (6,36 y 7,71). En el caso de CA- H_3PO_4 , las atracciones electrostáticas entre la superficie cargada negativamente

de este material y los iones M^{2+} podrían contribuir a la sorción. Sin embargo, este último fenómeno no podría explicar el comportamiento observado para los restantes sistemas dado que las superficies de estos adsorbentes no estarían cargadas negativamente a los valores de pH óptimos del proceso de sorción.

No obstante, el pH de la solución inicial no constituye un parámetro único para explicar el comportamiento de la sorción de metales. La evolución del mismo después del contacto con el material podría afectar la biosorción a través de cambios en la especiación química del metal como en la carga superficial del adsorbente (Fiol & Villaescusa, 2009). En la literatura, se ha reportado que, durante la sorción el pH inicial puede cambiar creando un ambiente apropiado en el que la microprecipitación sobre la superficie del adsorbente podría estar favorecida (Taty-Costodes et al., 2003). Además, otros mecanismos tales como intercambio iónico, desplazamiento de protones, complejación o quelación podrían participar en el comportamiento observado (Michalak et al., 2013).

IV.2.3- Efecto del tiempo de contacto

El conocimiento de la velocidad a la que tiene lugar el proceso de sorción es relevante al diseñar experimentos *batch*. En consecuencia, es importante establecer la dependencia temporal de tales sistemas en diversas condiciones de proceso. En la Figura 16 se muestra el efecto del tiempo en la sorción de M^{2+} para los bioadsorbentes estudiados. Se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 180 minutos.

Los resultados observados revelaron que el equilibrio de sorción para todos los iones metálicos 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.

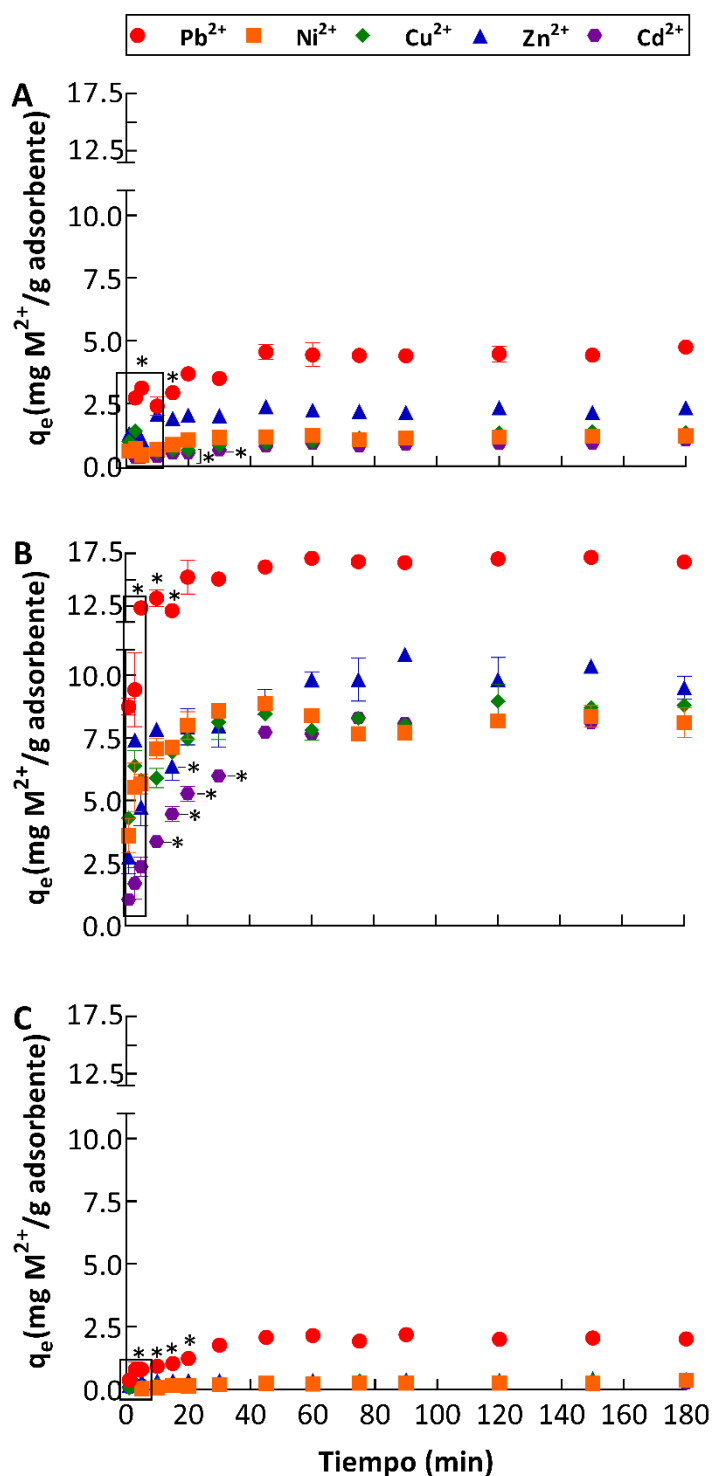


Figura 16. Efecto del tiempo de contacto en la sorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} (M^{2+}), en **A:** cáscara de arroz natural, CA; en **B:** cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; en **C:** cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4 . Condiciones del ensayo: masa de adsorbente, en **A:** Pb^{2+} : 0,25 g; Cu^{2+} : 0,50 g; Cd^{2+} : 1,00 g; Ni^{2+} : 1,00 g y Zn^{2+} : 0,50 g; en **B:** Pb^{2+} : 0,10 g; Cu^{2+} : 0,15 g; Cd^{2+} : 0,15 g; Ni^{2+} : 0,20 g y Zn^{2+} : 0,15 g; en **C:** Pb^{2+} : 0,50 g; Cu^{2+} : 2,50 g; Cd^{2+} : 2,50 g; Ni^{2+} : 2,50 g y Zn^{2+} : 2,50 g; pH del medio aproximadamente 5, temperatura 20 ± 4 °C, y concentración inicial de la solución monometal 50 mg/L. Se representa la media \pm error standard de la media ($n=3$). * $p < 0,05$ vs. el valor a 60 min.

IV.2.4- Efecto de la concentración inicial de adsorbato (M^{2+})

Los iones metálicos pueden transportarse desde el seno de la solución líquida a la superficie de CA, CA-KOH y CA- H_3PO_4 debido a una fuerza impulsora generada por la concentración inicial del metal (Sahmoune et al., 2011). Consecuentemente, se estudió cómo afecta la concentración inicial de los metales en la capacidad de remoción de los mismos, ensayándose valores comprendidos entre 10 y 400 mg/L (Fig. 17).

Es muy frecuente encontrar que la capacidad máxima de sorción (q_e máxima) de un bioadsorbente específico aumenta a medida que se incrementa la concentración inicial de metal. Por el contrario, un aumento en la concentración inicial del metal generalmente conduce a una disminución en la remoción del contaminante.

En este estudio, se observó un aumento en la capacidad de sorción cuando la concentración inicial de iones metálicos se incrementó entre 100 y 150 mg/L mientras que, para valores superiores de concentración no se produjeron cambios en el q_e (Fig. 17). Este comportamiento puede ser resultado de una probable saturación superficial del adsorbente.

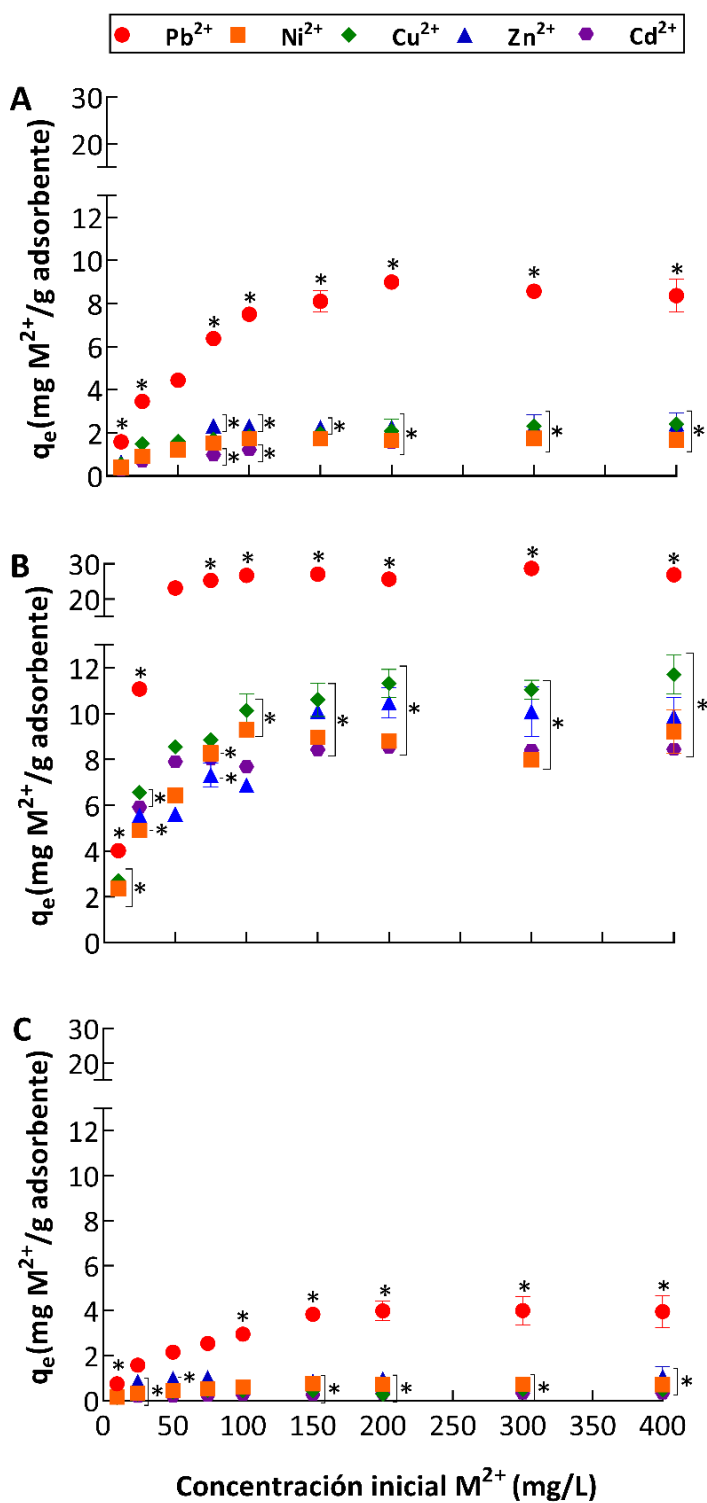


Figura 17. Efecto de la concentración inicial de adsorbato M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) en la cantidad de metal sorbido, en **A**: cáscara de arroz natural, CA; **B**: cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; **C**: cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4 . Condiciones del ensayo: masa de adsorbente, en **A**: Pb^{2+} : 0,25 g; Cu^{2+} : 0,50 g; Cd^{2+} : 1,00 g, Ni^{2+} : 1,00 g y Zn^{2+} : 0,50 g; en **B**: Pb^{2+} : 0,10 g; Cu^{2+} : 0,15 g; Cd^{2+} : 0,15 g, Ni^{2+} : 0,20 g y Zn^{2+} : 0,15 g, en **C**: Pb^{2+} : 0,50 g; Cu^{2+} : 2,50 g; Cd^{2+} : 2,50 g, Ni^{2+} : 2,50 g y Zn^{2+} : 2,50 g; temperatura 20 ± 4 °C, pH= 5 y tiempo de contacto 4 h. Se representa la media \pm error standard de la media (n=3). * $p < 0,05$ vs. el valor correspondiente a 50 mg/L.

IV.2.5- Efecto de la temperatura del medio de reacción

El análisis del efecto de la temperatura en el proceso de sorción es complejo debido a que se encuentran involucrados múltiples mecanismos. En la bibliografía se hallan opiniones contrapuestas respecto a la tendencia observada en la capacidad de sorción en función de la temperatura del medio. Por ejemplo, Park y col. (2010) indican que la temperatura generalmente incrementa la remoción de los contaminantes al aumentar la actividad superficial y la energía cinética del adsorbato. Sin embargo, valores muy extremos, dañan la estructura física o química del adsorbente. Por el contrario, Alomá y col. (2012) proponen que la capacidad de biosorción aumenta al disminuir la temperatura debido a que la mayoría de las reacciones son exotérmicas.

Termodinámicamente, la dependencia del proceso con la temperatura está gobernada por la energía libre de Gibbs de sorción, que posee un término entrópico y uno entálpico (Ecuación 26) (Naja et al., 2010).

$$K=e^{\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}=e^{\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^0}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 26}$$

Para analizar el efecto de este parámetro en la sorción de los metales divalentes estudiados, se ensayaron valores de temperatura comprendidos entre 22 °C y 80 °C para el medio de reacción (Figura 18). Como puede notarse, al aumentar la temperatura del medio se incrementó la capacidad de retención. En este sentido, se observó que al variar la temperatura de 22 °C a 50 °C se produjo un incremento porcentual en la retención de los contaminantes del 35 % al 50 % para la CA (Fig. 18 A) mientras que para los bioadsorbentes modificados estuvo comprendido entre el 10 % y el 25 % (Fig. 18 B y C). Estos resultados sugieren que existiría un balance de energía positivo para las reacciones involucradas en la sorción porque un aumento en la temperatura del medio de reacción favoreció el proceso. De esta manera y considerando que la energía libre de Gibbs de sorción debe ser menor que cero (ecuación 26), la naturaleza endotérmica del proceso de remoción analizado iría acompañado de un aumento de la entropía total del sistema.

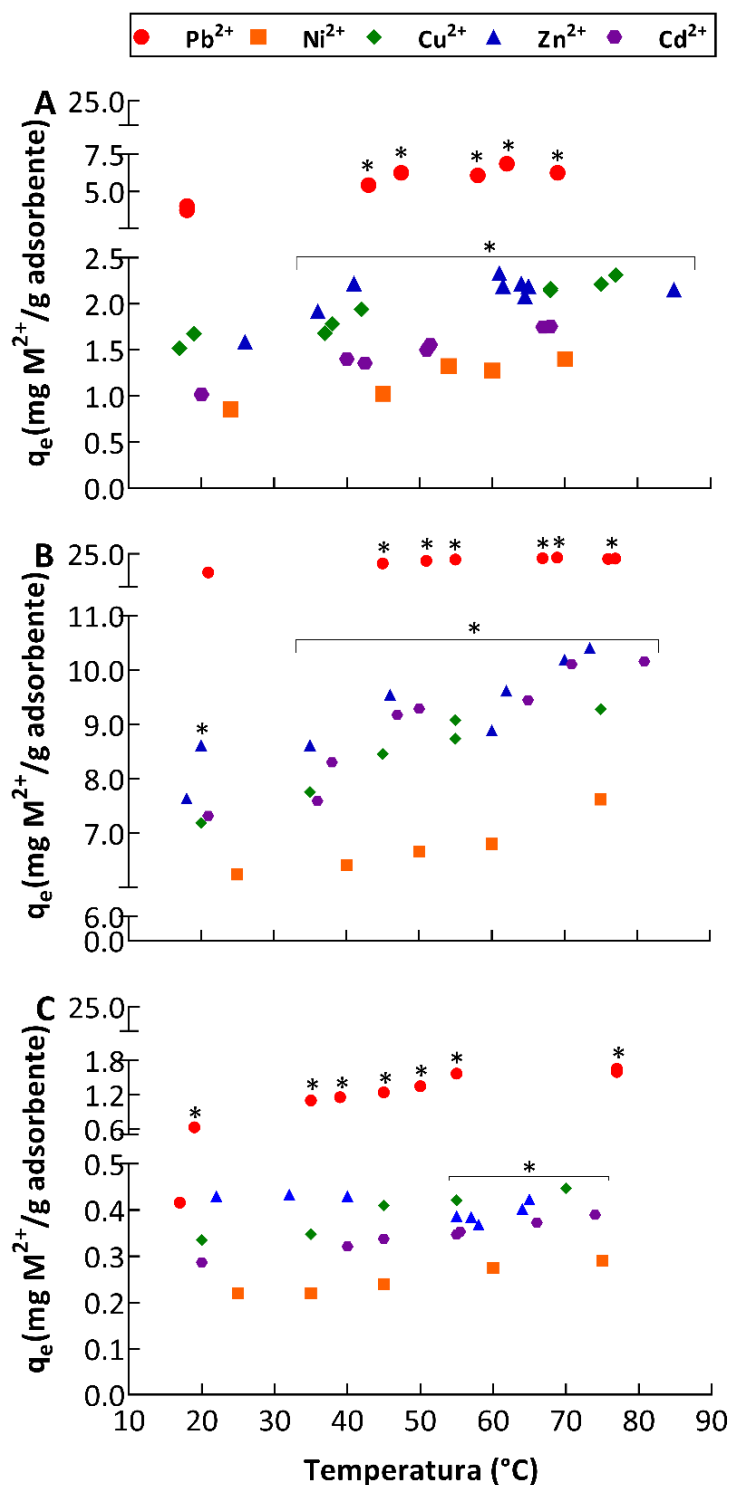


Figura 18. Efecto de la temperatura del medio de reacción en la cantidad de metal M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) removido por gramo de bioadsorbente, en **A:** cáscara de arroz natural, CA; **B:** cáscara de arroz tratada con hidróxido de potasio, CA-KOH; **C:** cáscara de arroz tratada con ácido fosfórico, CA- H_3PO_4 . Condiciones del ensayo: masa de adsorbente, en **A:** Pb^{2+} : 0,25 g; Cu^{2+} : 0,50 g; Cd^{2+} : 1,00 g, Ni^{2+} : 1,00 g y Zn^{2+} : 0,50 g; en **B:** Pb^{2+} : 0,10 g; Cu^{2+} : 0,15 g; Cd^{2+} : 0,15 g, Ni^{2+} : 0,20 g y Zn^{2+} : 0,15 g; en **C:** Pb^{2+} : 0,50 g; Cu^{2+} : 2,50 g; Cd^{2+} : 2,50 g, Ni^{2+} : 2,50 g y Zn^{2+} : 2,50 g; temperatura 20 ± 4 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, concentración inicial de la solución monometal 50 mg/L y tiempo de contacto 1 h. Se representa la media \pm error estándar de la media ($n=3$). * $p < 0,05$ vs. el valor correspondiente a la primera medición de cada metal.

IV.2.6- Efecto de competencia en la sorción de soluciones multimetal conteniendo cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc

Las aguas residuales generalmente contienen múltiples iones metálicos, que pueden causar interferencia y efectos de competencia por los sitios de unión en un adsorbente, dependiendo de la concentración inicial del contaminante. Sin embargo, la mayoría de los estudios sobre adsorbentes de bajo costo se han realizado utilizando una solución única o binaria de iones metálicos (Moreira et al., 2015).

Es por esto que, para analizar el efecto de la presencia de otros cationes divalentes en solución sobre la sorción de cada metal, se utilizaron soluciones multimetal conteniendo los cinco metales estudiados. Estas soluciones se prepararon a partir de nitrato de plomo, nitrato de cobre (II), nitrato de níquel (II), nitrato de zinc y nitrato de cadmio para evitar la precipitación. Se evaluaron concentraciones iniciales para cada metal en solución en un rango comprendido entre 2,5 mg/L y 50 mg/L.

En las Figuras 19, 20 y 21 se presentan las capacidades de sorción en los adsorbentes estudiados para las distintas concentraciones iniciales de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} , en soluciones monometal y multimetal. Como puede observarse en todos los casos, la sorción del ión metálico obtenida fue significativamente menor en la solución multimetal (sorción competitiva) respecto a la monometal.

Si se considera el caso del ion plomo, para la CA se observa que la cantidad de metal retenido por gramo de adsorbente se redujo aproximadamente un 75 % en el rango de concentraciones iniciales ensayado. En cambio, para el caso de la CA-KOH la disminución en la retención del metal en la solución multimetal fue menor respecto a la obtenida para la CA, y se acentuó al aumentar la concentración inicial de plomo. Por ejemplo, la disminución en la retención fue del 50 % y 70 % para concentraciones iniciales de 2,5 - 5 mg/L y 50 mg/L respectivamente. En el caso de CA- H_3PO_4 , la reducción en la capacidad de retención para concentraciones de 2,5 y 5 mg/L fue del 80 % mientras que, para 50 mg/L fue cercana al 95 %.

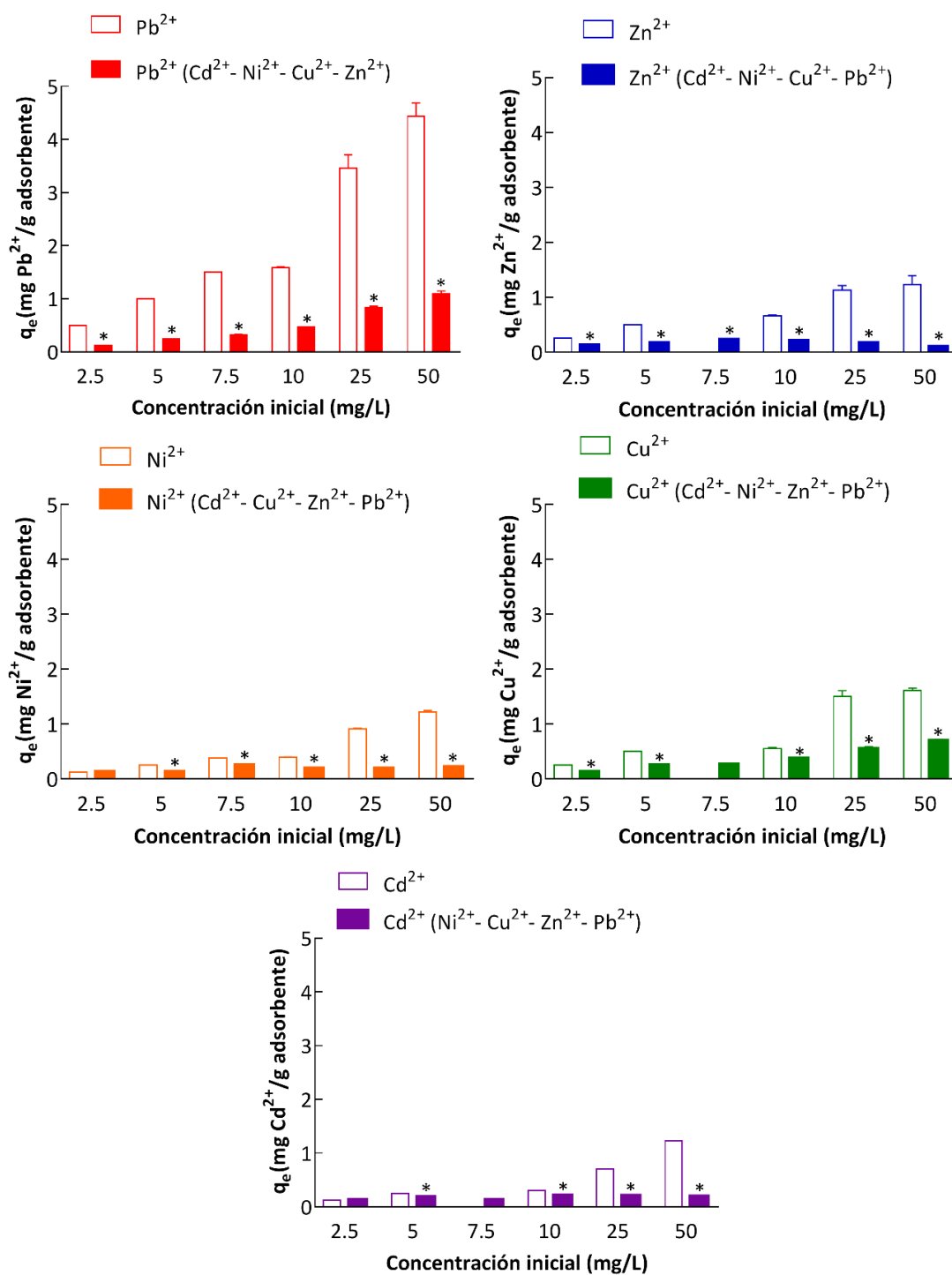


Figura 19. Isotermas de sorción y sorción competitiva para Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺ en cáscara de arroz (CA). Condiciones de ensayo: rango de concentración inicial 2,5-50 mg/L, tiempo de contacto 4 h, dosis de adsorbente 1,0 g, temperatura 20 ± 4 °C. Se representa la media ± error estándar de la media (n=3). *p<0,05 vs. el valor correspondiente para la sorción monometal.

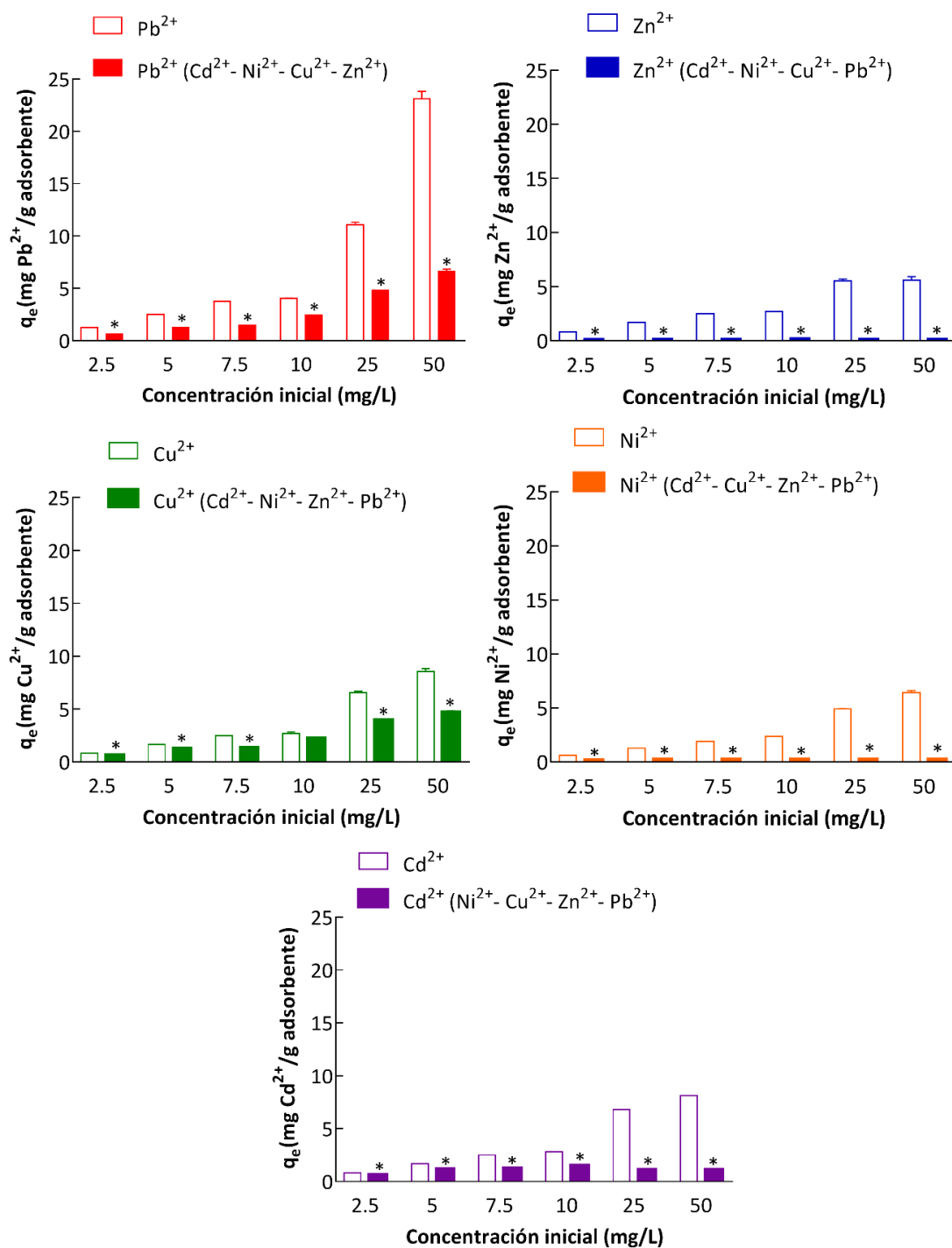


Figura 20. Isotermas de sorción y sorción competitiva para Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺ en cáscara de arroz activada con hidróxido de potasio (CA-KOH). Condiciones de ensayo: rango de concentración inicial 2,5-50 mg/L, tiempo de contacto 4 h, dosis de adsorbente 0,2 g, temperatura 20 ± 4 °C. Se representa la media ± error estándar de la media (n=3).

*p<0,05 vs. el valor correspondiente para la sorción monometal.

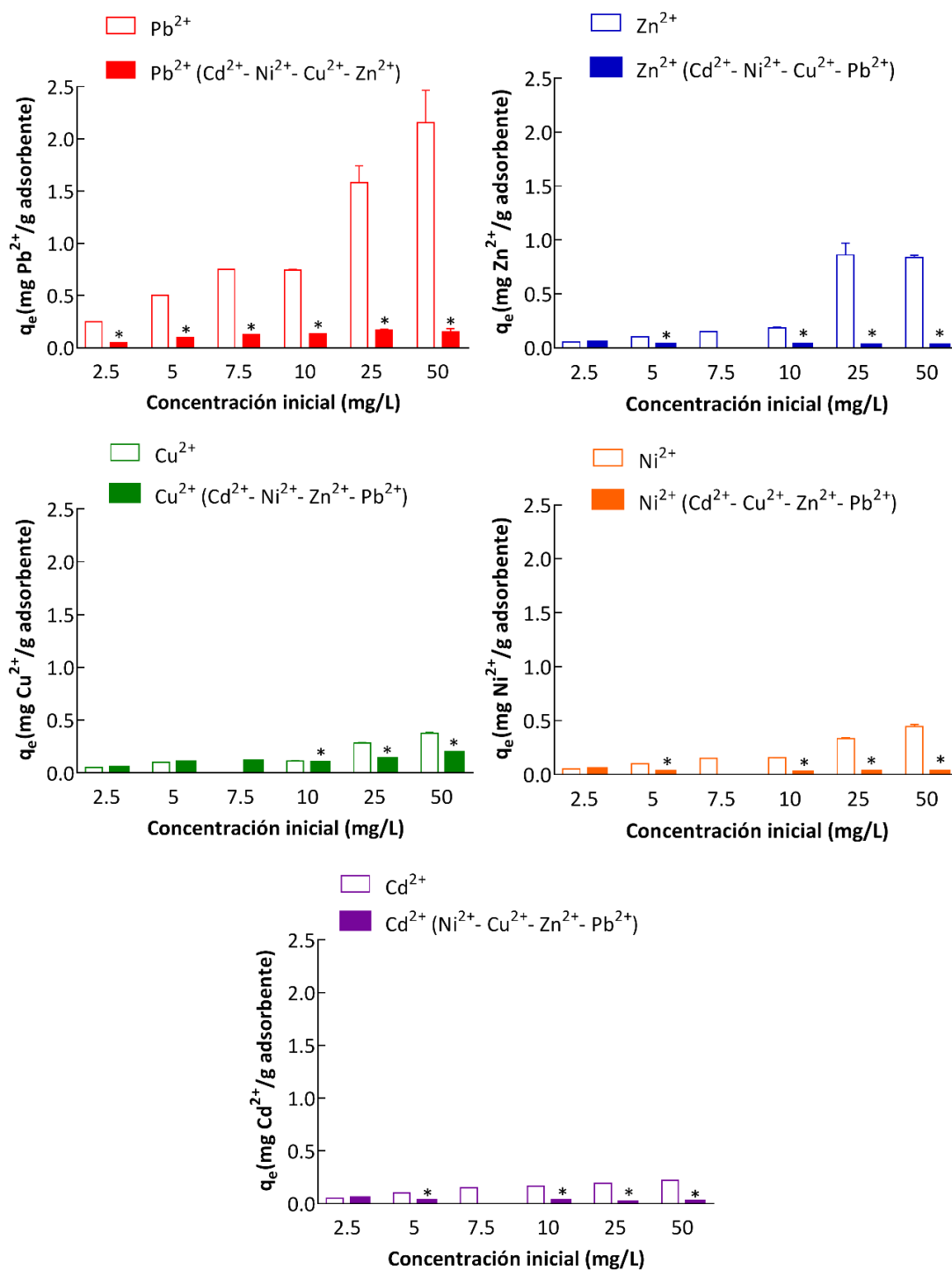


Figura 21. Isothermas de sorción y sorción competitiva para Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺ en cáscara de arroz activada con ácido fosfórico (CA-H₃PO₄). Condiciones de ensayo: rango de concentración inicial 2,5-50 mg/L, tiempo de contacto 4 h, dosis de adsorbente 2,5 g, temperatura 20 ± 4 °C. Se representa la media ± error estándar de la media (n=3).

*p<0,05 vs. el valor correspondiente para la sorción monometal.

Al analizar los iones metálicos Ni²⁺, Cd²⁺ y Zn²⁺, se observa que la capacidad de retención de los contaminantes en la solución multimetal disminuyó al incrementar

la concentración inicial del contaminante estudiado. En el caso de CA-H₃PO₄, para una concentración inicial de 2,5 mg/L las retenciones fueron idénticas, mientras que para concentraciones iniciales de 10 mg/L la capacidad de retención disminuyó a valores inferiores al 15 % respecto a las obtenidas para soluciones monometal. Una tendencia similar para estos iones metálicos se observó al analizar los resultados para CA-KOH (Fig. 20).

Para el caso del ion cúprico, la disminución en la capacidad de retención en la solución multimetal frente a la monometal fue menor que la observada para los restantes metales estudiados, registrándose reducciones inferiores al 50 % (Fig. 19-21).

En los casos analizados donde no se observaron diferencias importantes en el q_e , para bajas concentraciones iniciales del contaminante, podría atribuirse a que un gran número de sitios de sorción se encuentran disponibles para los iones metálicos, y el proceso puede considerarse independiente de la concentración. En contraste, las diferencias significativas observadas a medida que se incrementó la concentración inicial de los metales indicarían que todos los iones en solución compiten por los mismos sitios activos lográndose la saturación de la superficie del adsorbente.

Para los metales níquel, cadmio y zinc presentes en solución multimetal, puede observarse que el equilibrio se alcanza cuando se trabaja con concentraciones iniciales comprendidas entre 7,5 y 10 mg/L. Un incremento en la concentración inicial de las soluciones favorece la fuerza impulsora por una mayor disponibilidad de iones en solución, sin embargo, no causó un aumento en la capacidad de retención. Este hecho podría deberse a que los sitios capaces de atrapar estos iones estarían ocupados o su acceso impedido por la presencia de otras uniones.

IV.3- Estudios cinéticos y de equilibrio

IV.3.1- Isothermas monometal

El equilibrio de sorción se describe mediante el uso de isothermas que proporcionan información sobre la distribución del soluto sorbible entre las fases líquida y sólida a diferentes concentraciones de equilibrio.

Para determinar el modelo teórico de isoterma de sorción que mejor ajusta a cada equilibrio, se realizaron experiencias a distintas concentraciones iniciales de los metales contaminantes. Se estableció un tiempo de contacto adecuado para que los sistemas estudiados alcancen el equilibrio. Una vez establecido el mismo, se tomó una muestra de la fase líquida y se determinó la concentración del sorbato para luego calcular la cantidad de contaminante sorbido en la fase sólida.

La distribución de equilibrio de M^{2+} entre el sólido y la solución es importante no solo para determinar la capacidad máxima de sorción del adsorbente para cada metal divalente sino también para comprender el mecanismo de sorción. Los parámetros de las ecuaciones y las consideraciones termodinámicas de los modelos de equilibrio proporcionan una interpretación sobre el mecanismo de sorción, las características superficiales y la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

En las Tablas 9-11 se resumen los parámetros de las isothermas utilizadas y la bondad de ajuste de cada modelo mediante el coeficiente R^2 para los metales divalentes y las tres alternativas de adsorbentes. En todos los casos, la isoterma de Langmuir ajustó de mejor manera los datos experimentales obtenidos, esto permite concluir que el proceso de sorción de los adsorbatos estudiados en CA, CA-KOH y CA- H_3PO_4 se produjo mediante una monocapa.

Al analizar un conjunto de datos experimentales, un aumento en el número de parámetros de regresión en los modelos utilizados genera una disminución en los grados de libertad y en la suma de cuadrados de error. Por lo tanto, modelos que presentan mayor número de parámetros de regresión tienden a presentar mayores valores del parámetro de determinación (R^2). Es por esto que, para evitar cometer este error al comparar modelos matemáticos con distintos números de parámetros,

se debe aplicar una penalización en aquellos que incluyan mayor número de parámetros de ajuste (El-Khaiary & Malash, 2011).

Teniendo en cuenta esto, si bien el modelo de Sips presentó buenos valores de R^2 para los tres adsorbentes analizados y, además, mostró una concordancia entre los datos experimentales y la curva teórica, se optó por el modelo (ajuste) de Langmuir debido a que se trata de un modelo con sólo 2 parámetros en lugar de 3 como es el caso del modelo de Sips.

Tabla 9. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz natural.

		Plomo	Zinc	Cobre	Níquel	Cadmio
Langmuir	q_m (mg/g)	8,464	3,516	2,453	1,724	1,982
	b (L/mg)	0,093	0,037	0,061	0,253	0,044
	$R_L(10-400$ $mg/L)$	0,518- 0,026	0,732- 0,064	0,620- 0,039	0,283- 0,010	0,693- 0,050
	R^2	0,995	0,986	0,993	0,998	0,978
Freundlich	n	3,903	3,127	4,221	4,031	3,623
	K_f	2,184	0,567	0,658	0,423	0,411
	R^2	0,964	0,945	0,848	0,924	0,951
D-R	$q_{DR}(mg/g)$	6,646	2,677	1,927	1,538	1,338
	$K_{DR}(mol^2/J^2)$	$4,70 \times 10^{-8}$	$2,01 \times 10^{-5}$	$9,06 \times 10^{-7}$	$8,72 \times 10^{-7}$	$1,85 \times 10^{-7}$
	$E(kJ/mol)$	3,261	0,157	0,743	0,757	1,645
	R^2	0,684	0,652	0,897	0,882	0,717
Sips	q_m (mg/g)	11,788	5,577	2,941	1,799	6,646
	K_s	0,171	0,087	0,272	0,219	0,069
	β_s	0,502	0,496	0,451	0,868	0,308
	R^2	0,923	0,931	0,904	0,949	0,899

El parámetro q_m del modelo de Langmuir está asociado al adsorbato necesario para constituir la monocapa. Al analizar los datos obtenidos por el modelo para el adsorbente CA la cobertura máxima de la superficie de la biomasa es 8,464 mg/g para Pb, 3,516 mg/g para Zn, 2,453 mg/g para Cu, 1,724 para Ni y 1,982 mg/g para

Cd (Tabla 9). De esta manera, puede establecerse que la capacidad de sorción sigue un orden establecido de la siguiente forma: $Pb^{+2} > Zn^{2+} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{2+}$.

Sin embargo, esta tendencia no se cumple al analizar el parámetro b del modelo que se conoce como constante de afinidad y establece la afinidad adsorbato-adsorbente. Para este parámetro se evidencia una afinidad decreciente establecida de la siguiente manera $Ni^{+2} > Pb^{2+} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{2+}$.

Tabla 10. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz modificada con hidróxido de potasio.

		Plomo	Zinc	Cobre	Níquel	Cadmio
Langmuir	q_m (mg/g)	27,450	11,899	9,616	8,855	8,488
	b (L/mg)	0,614	0,052	0,527	0,366	0,515
	R_L (10-400 mg/L)	0,140-0,004	0,658-0,046	0,160-0,005	0,215-0,007	0,163-0,005
	R^2	0,998	0,983	0,996	0,992	0,999
Freundlich	n	4,055	5,843	6,188	4,996	0,205
	K_f	8,153	4,057	4,403	3,776	3,500
	R^2	0,880	0,921	0,872	0,893	0,960
D-R	q_{DR} (mg/g)	25,998	8,134	8,802	8,232	7,729
	K_{DR} (mol ² /J ²)	$2,77 \times 10^{-7}$	$2,45 \times 10^{-8}$	$4,84 \times 10^{-8}$	$1,45 \times 10^{-6}$	$6,86 \times 10^{-8}$
	E (kJ/mol)	1,343	4,518	4,545	0,587	2,699
	R^2	0,961	0,633	0,927	0,708	0,932
Sips	q_m (mg/g)	27,276	14,311	10,047	9,277	8,512
	K_s	0,616	0,059	0,951	0,387	1,300
	B_s	1,083	0,749	0,569	0,766	0,709
	R^2	0,983	0,838	0,978	0,739	0,989

Al analizar los parámetros del modelo de Langmuir para el adsorbente CA-KOH puede observarse que el valor de la capacidad máxima de sorción (q_m) mantiene una relación similar a la mostrada para el adsorbente sin activar. La cobertura máxima de monocapa se establece en 27,50 mg/g para Pb, 11,899 mg/g para Zn, 9,616 mg/g para Cu, 8,855 para Ni y 8,488 mg/g para Cd (Tabla 10).

Las constantes de afinidad (b), al igual que para CA, no comparten la tendencia que marca la capacidad de sorción (q_m). Para este parámetro, los valores mayores se obtienen para el ion plomo, luego presenta valores similares para níquel y cobre, disminuye para el ion cadmio hasta alcanzar el menor valor para el ion zinc.

Al comparar los valores de capacidad de sorción máxima del adsorbente generado a partir de la cáscara natural (CA) y el obtenido luego de la activación básica (CA-KOH) puede concluirse que el tratamiento químico incrementó para todos los metales la capacidad de retención en valores mayores al 300 %, por ejemplo para $Cd^{2+} > 400$ %; $Ni^{2+} > 500$ %; Pb^{2+} y Zn^{2+} cercana al 320 %; y para Cu^{2+} aproximadamente igual a 400 %.

Para el caso del adsorbente CA- H_3PO_4 el modelo propuesto por Langmuir proporcionó la mejor correlación de los datos experimentales. Para este sólido, la capacidad máxima de sorción registrada fue de 4,219 mg/g para Pb, 0,638 mg/g para Zn, 0,450 mg/g para Cu, 0,699 para Ni y 0,278 mg/g para Cd (Tabla 11). La relación decreciente para este parámetro presentó el siguiente orden $Pb^{+2} > Ni^{2+} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{2+}$, mientras que para la constante de afinidad adsorbato-adsorbente fue $Zn^{+2} > Ni^{2+} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{2+}$.

Al comparar los valores de capacidad máxima de formación de monocapa entre el adsorbente natural (CA) y el adsorbente obtenido luego de la activación ácida (CA- H_3PO_4), se observa que la capacidad de retención disminuye considerablemente luego del tratamiento ácido de la cáscara de arroz.

Los datos experimentales fueron ajustados pobremente por la isoterma de Dubinin-Radushkevich, por lo que no es posible inferir el mecanismo de sorción involucrado mediante este tratamiento teórico.

Tabla 11. Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Sips al utilizar como bioadsorbente cáscara de arroz modificada con ácido fosfórico.

		Plomo	Zinc	Cobre	Níquel	Cadmio
Langmuir	q_m (mg/g)	4,219	0,638	0,450	0,699	0,278
	b (L/mg)	0,051	0,755	0,083	0,121	0,156
	$R_L(10-400$ $mg/L)$	0,662- 0,047	0,117- 0,003	0,546- 0,029	0,452- 0,020	0,391- 0,016
	R^2	0,991	0,969	0,935	0,994	0,987
Freundlich	n	3,460	2,933	3,484	3,597	12,821
	K_f	0,832	0,107	0,129	0,174	0,173
	R^2	0,974	0,803	0,858	0,893	0,812
D-R	$q_{DR}(mg/g)$	2,948	0,736	0,383	0,615	0,313
	$K_{DR}(mol^2/J^2)$	$2,81 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$7,55 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-4}$
	$E(kJ/mol)$	1,335	0,183	1,151	0,705	0,066
	R^2	0,679	0,652	0,8595	0,732	0,7159
Sips	q_m (mg/g)	6,490	0,645	0,426	0,771	634,031
	K_s	0,117	$1,34 \times 10^{-6}$	0,229	0,178	$2,32 \times 10^{-4}$
	β_s	0,470	5,999	1,048	0,714	0,137
	R^2	0,933	0,958	0,723	0,908	0,712

En las Figuras 22 - 26 se muestran los datos experimentales obtenidos y el ajuste conseguido por modelo para cada metal en los bioadsorbentes analizados.

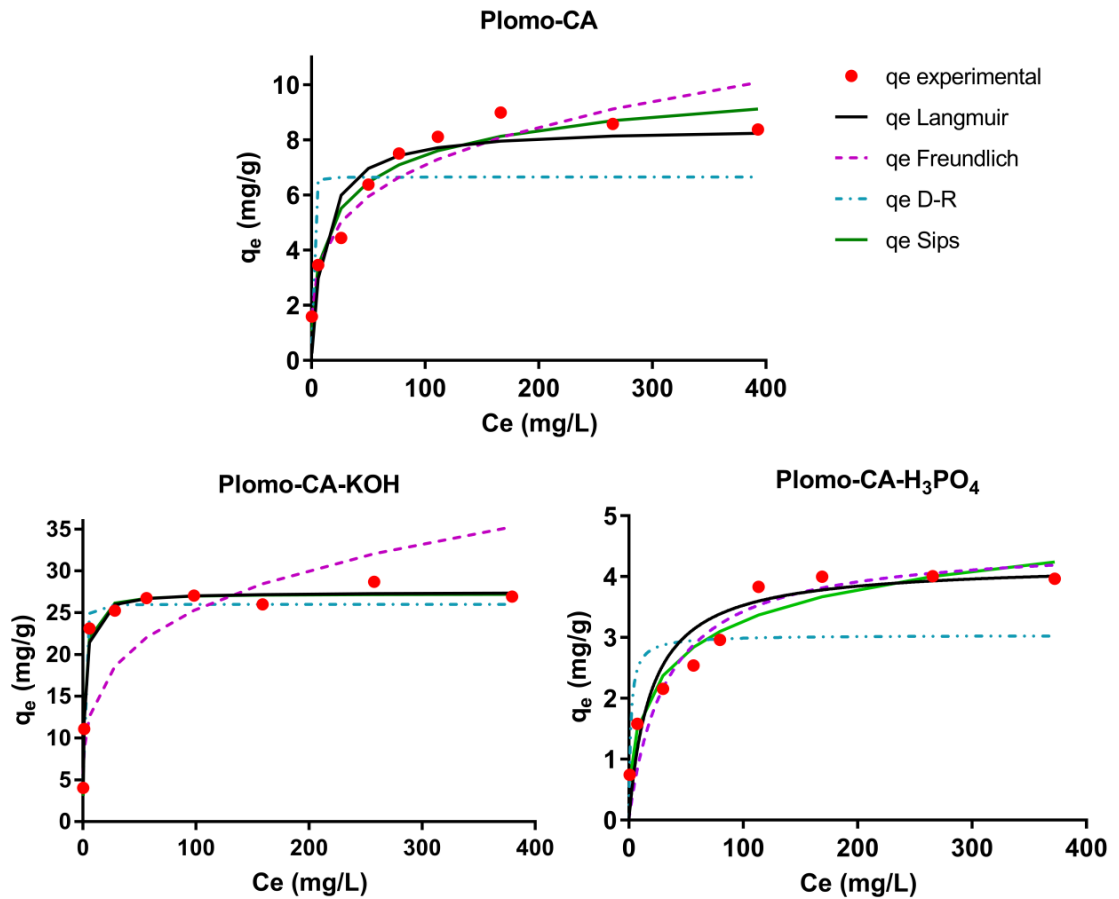


Figura 22. Isothermas de sorción del ion plomo para los distintos adsorbentes. Condiciones de ensayo: concentración inicial de Pb^{2+} 10 mg/L a 400 mg/L, temperatura: 20 ± 4 °C, tiempo de contacto: 4 h, pH cercano a 5, masa de bioadsorbente: CA= 0,25 g, CA-KOH= 0,1 g y CA-H₃PO₄= 0,5 g.

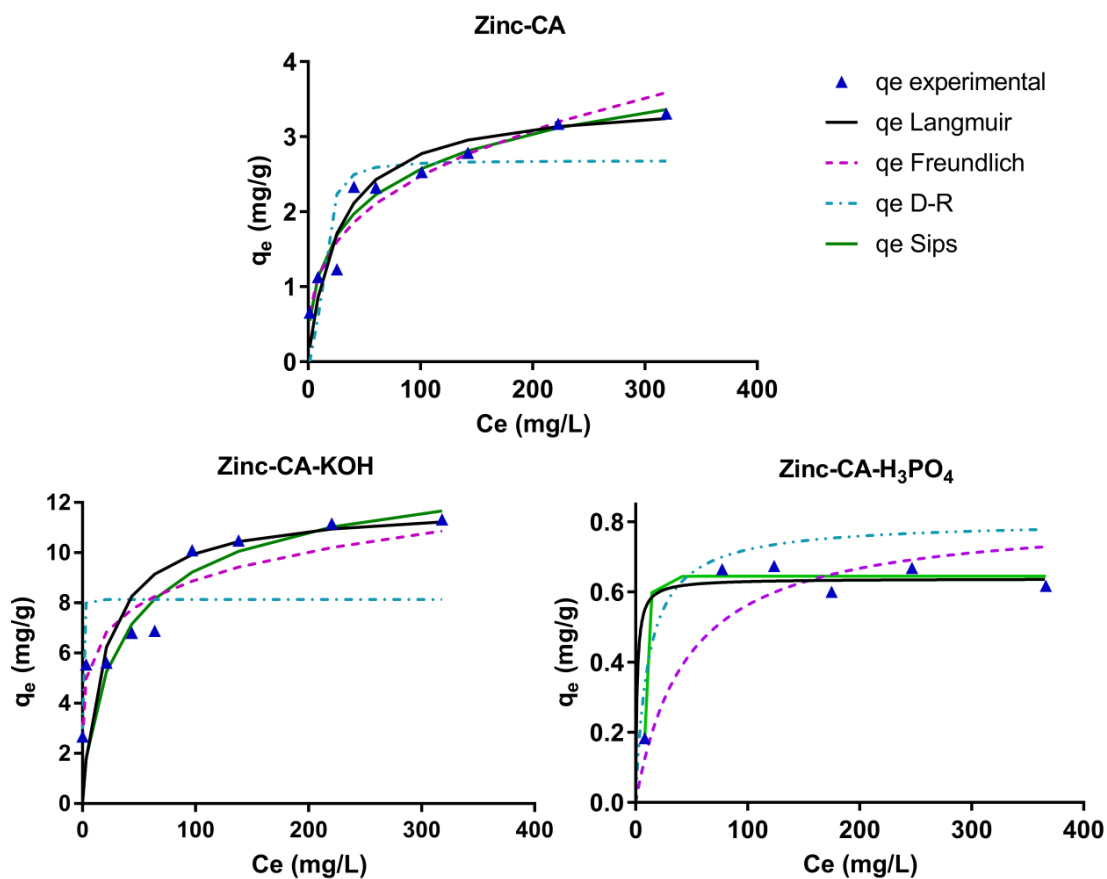


Figura 23. Isothermas de sorción del ion zinc para los distintos adsorbentes.

Condiciones de ensayo: concentración inicial de Zn^{2+} 10 mg/L a 400 mg/L, temperatura: 20 ± 4 °C, tiempo de contacto 4 h, pH cercano a 5, masa de bioadsorbente: CA= 0,5 g, CA-KOH= 0,15 g y CA-H₃PO₄= 2,5 g.

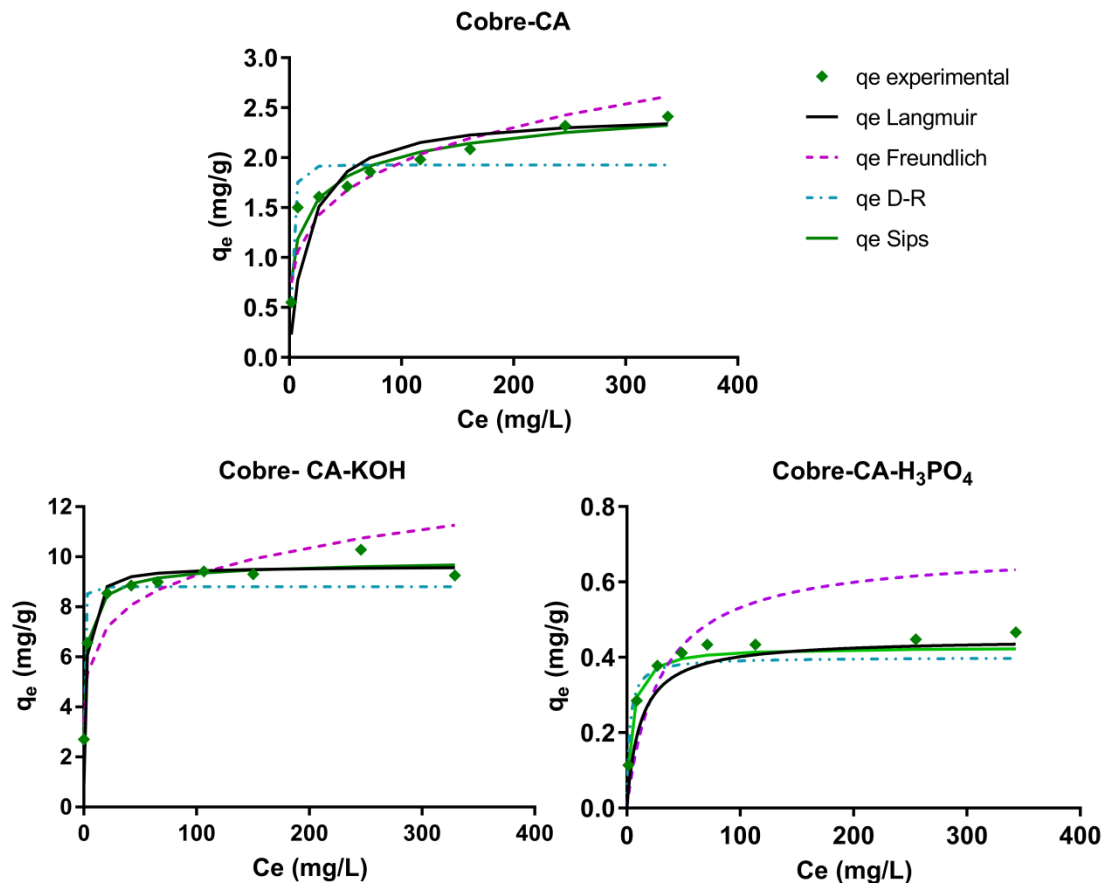


Figura 24. Isothermas de sorción del ion cobre para los distintos adsorbentes. Condiciones de ensayo: concentración inicial de Cu^{2+} 10 mg/L a 400 mg/L, temperatura: 20 ± 4 °C, tiempo de contacto 4 h, pH cercano a 5, masa de bioadsorbente: CA= 0,5 g, CA-KOH= 0,15 g y CA-H₃PO₄= 2,5 g.

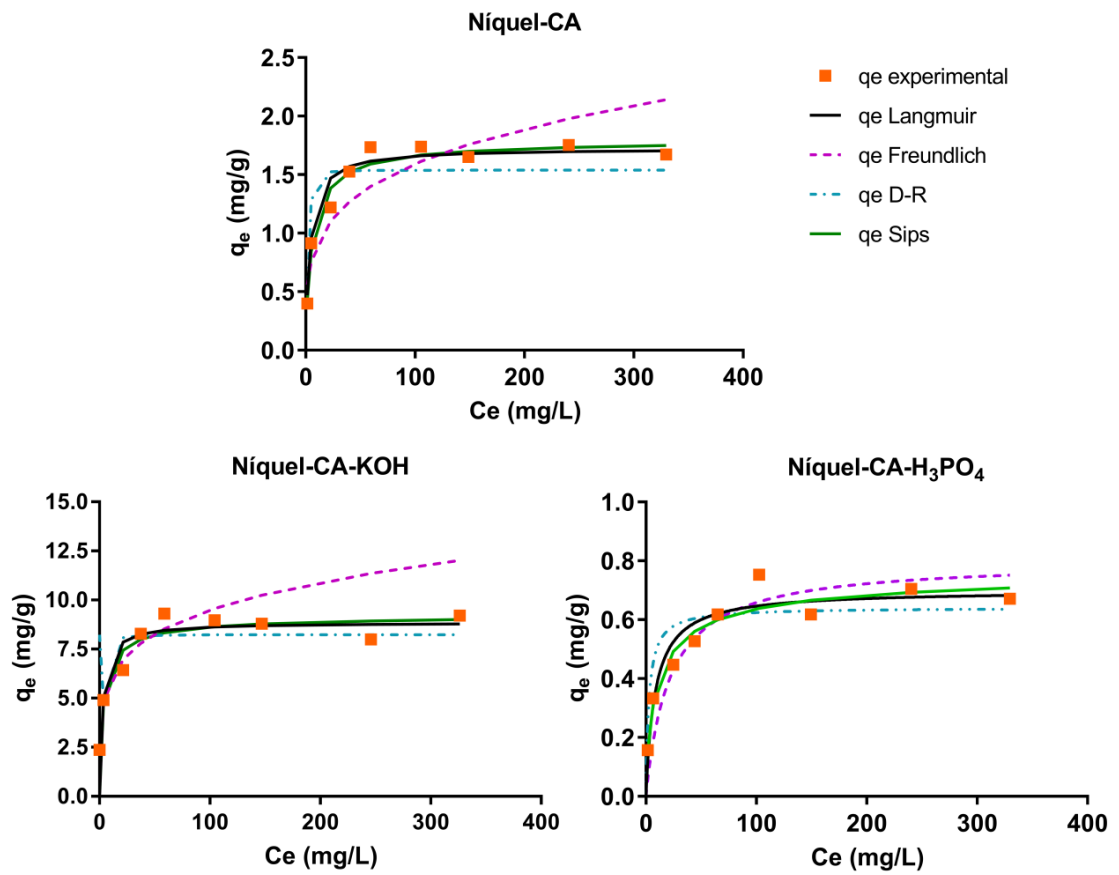


Figura 25. Isothermas de sorción del ion níquel para los distintos adsorbentes. Condiciones de ensayo: concentración inicial de Ni^{2+} 10 mg/L a 400 mg/L, temperatura: 20 ± 4 °C, tiempo de contacto 4 h, pH cercano a 5, masa de bioadsorbente: CA= 1,0 g, CA-KOH= 0,20 g y CA-H₃PO₄= 2,5 g.

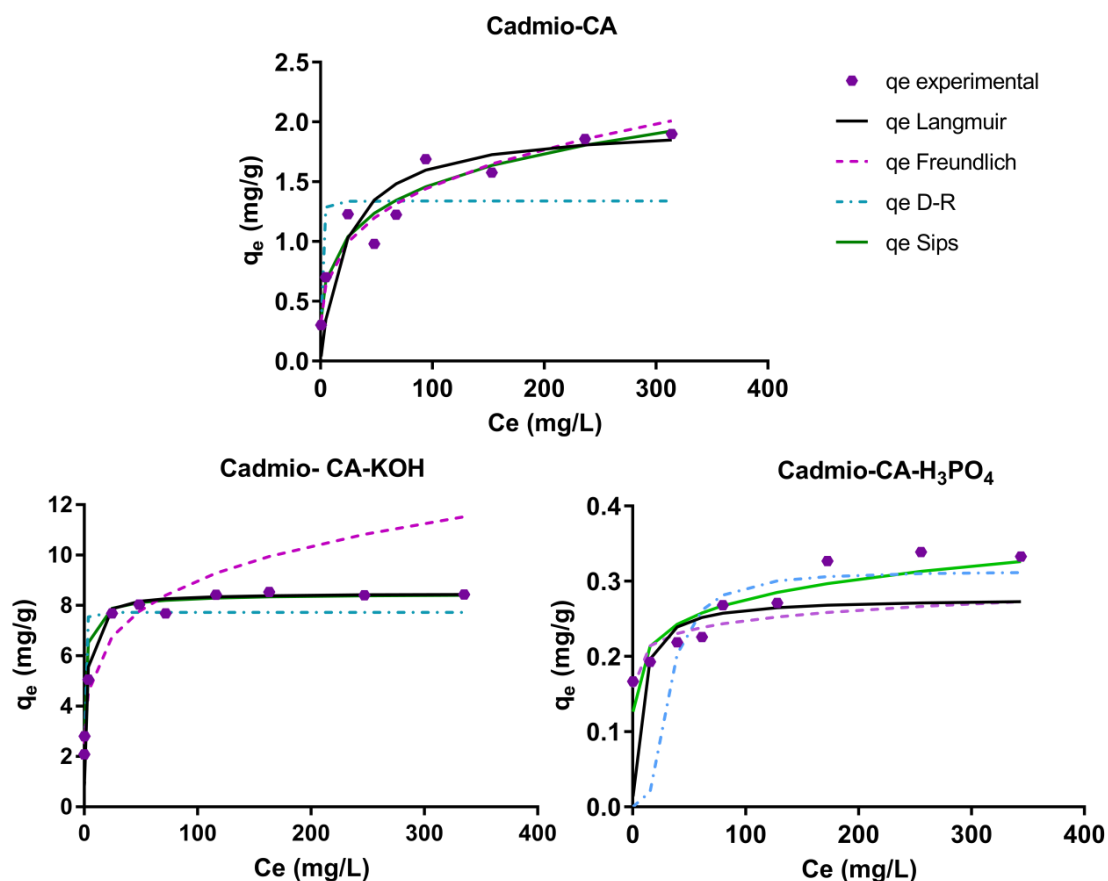


Figura 26. Isothermas de sorción del ion cadmio para los distintos adsorbentes.

Condiciones de ensayo: concentración inicial de Cd^{2+} 10 mg/L a 400 mg/L, temperatura: 20 ± 4 °C, tiempo de contacto 4 h, pH cercano a 5, masa de bioadsorbente: CA= 1,0 g, CA-KOH= 0,15 g y CA-H₃PO₄= 2,5 g.

Las curvas que presentan los diferentes adsorbentes para los metales divalentes analizados adoptan la clasificación tipo L, establecida por Giles (Giles et al., 1974, 1960) como se describió en el *Capítulo II.4.5*. De esta manera, la forma inicial de las isothermas permite inferir que existe gran afinidad de los cationes por la superficie de los adsorbentes a bajas concentraciones. A medida que los iones metálicos se depositan sobre las mismas, los sitios vacantes disminuyen, y por lo tanto, la sorción decrece generando el aplanamiento de la curva debido probablemente a la saturación de la superficie.

El factor de separación (R_L) es característico del modelo de Langmuir y puede calcularse a partir de la ecuación 7. R_L está relacionado con la forma de la isoterma, y para la sorción de los metales divalentes en los adsorbentes estudiados se encontró

comprendido entre 0,732 - 0,005 (Tabla 9-11) lo cual indicaría una retención favorable de las especies de interés (Foo & Hameed, 2010).

Los valores de capacidad de sorción máxima (q_m) obtenidos para los bioadsorbentes estudiados fueron comparados con residuos lignocelulósicos reportados en la literatura (Tabla 12).

Tabla 12: Capacidades máximas de sorción para distintos materiales lignocelulósicos reportados en la literatura.

Bioadsorbente (modificación)	Metal	q_m (mg/g)	pH	T (K)	Referencia
Residuos de té, hojas de arce y cáscara de mandarina (natural)	Cd ²⁺	3,20	5,5	298	(Abdolali et al., 2015)
	Cu ²⁺	6,40			
	Pb ²⁺	9,02			
	Zn ²⁺	2,88			
Residuos de té, hojas de arce y cáscara de mandarina (NaOH, CaCl ₂ , etanol)	Cd ²⁺	11,63			
	Cu ²⁺	11,69			
	Pb ²⁺	13,75			
	Zn ²⁺	10,33			
Bagazo de agave (natural)	Cd ²⁺	13,27			
	Pb ²⁺	35,60			
	Zn ²⁺	7,84			
Bagazo de agave (NaOH)	Cd ²⁺	18,32	5,0	298	(Velazquez-Jimenez et al., 2013)
	Pb ²⁺	50,12			
	Zn ²⁺	20,54			
Bagazo de agave (HNO ₃)	Cd ²⁺	7,58			
	Pb ²⁺	32,01			
	Zn ²⁺	10,56			
Cáscara de arroz (natural)	Cd ²⁺	0,55	6,9	298	(Alexander et al., 2017)
	Cu ²⁺	1,06			
	Pb ²⁺	1,99			
	Zn ²⁺	0,30			
Carozo de aceituna (natural)		6,32	5,0	298	(Martín-Lara et al., 2013)
Carozo de aceituna (H ₂ SO ₄)		15,15			
Carozo de aceituna (HNO ₃)	Pb ²⁺	49,45			
Carozo de aceituna (NaOH)		38,02			
Biomasa residual de la producción de aceite de oliva	Cd ²⁺	10,50	6,0	298	(Petrella et al., 2018)
	Ni ²⁺	5,04			
	Pb ²⁺	22,40			
Hojas de jaca (natural)		20,37	6,0	303	(Nag et al., 2018)
Hojas de mango (natural)	Cd ²⁺	16,35			
Hojas de gomero (natural)		15,53			

Bagazo de palma + Al₂O₃	Cd ²⁺	17,40	6,0	298	(Herrera-Barros et al., 2020)
	Ni ²⁺	16,00			
Cáscara de mijo (natural)	Cd ²⁺	12,48	5,0	298	(Peng et al., 2018)
	Zn ²⁺	10,59			
	Cu ²⁺	11,89			
Cáscara de naranja (natural)	Cd ²⁺	4,54	5,0	295	(Romano et al., 2020)
Cáscara de naranja (KOH)		9,51			

Como se observa en la Tabla 12, los valores de q_m alcanzados al emplear las cáscaras de arroz natural y activada químicamente (CA-KOH y CA-H₃PO₄) fueron comparables con los resultados registrados en la bibliografía. Si bien, para algunos residuos las capacidades de sorción máxima fueron superiores a las reportadas en este trabajo, no es posible efectuar una comparación rigurosa puesto que, en muchos casos, las condiciones de los ensayos de sorción variaron según el biomaterial empleado.

IV.3.2- Modelos cinéticos

Con el fin de lograr un diseño y/o un control adecuado del proceso de biosorción, las experiencias de equilibrio deben ser complementados con estudios cinéticos. En este caso se emplearon dos modelos basados en la capacidad de sorción de la fase sólida que son ampliamente utilizados para describir el proceso de biosorción, el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren y el modelo de pseudo-segundo orden. En la Tabla 13 se resumen los valores de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos al ajustar los datos experimentales a estos modelos.

Tabla 13: Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la remoción de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} (50 mg/L) en cáscara de arroz natural (CA), modificada con hidróxido de potasio (CA-KOH) o ácido fosfórico (CA- H_3PO_4) a 25 °C.

Bioadsorbente	Metal	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
		k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
CA	Pb^{2+}	0,014	1,336	0,551	0,039	4,738	0,996
	Zn^{2+}	0,022	0,685	0,491	0,157	2,308	0,996
	Cu^{2+}	0,025	1,065	0,560	0,180	1,219	0,997
	Ni^{2+}	0,022	0,408	0,706	0,046	1,422	0,974
	Cd^{2+}	0,013	0,596	0,817	0,063	1,051	0,990
CA-KOH	Pb^{2+}	0,056	7,071	0,970	0,022	17,190	0,999
	Zn^{2+}	0,043	4,309	0,714	0,024	10,200	0,994
	Cu^{2+}	0,021	2,612	0,783	0,030	8,899	0,998
	Ni^{2+}	0,021	2,336	0,765	0,108	8,216	0,998
	Cd^{2+}	0,051	7,007	0,953	0,009	8,837	0,996
CA- H_3PO_4	Pb^{2+}	0,043	1,561	0,978	0,058	2,161	0,992
	Zn^{2+}	0,027	0,077	0,613	0,731	0,390	0,991
	Cu^{2+}	0,022	1,358	0,949	0,228	0,366	0,980
	Ni^{2+}	0,019	0,150	0,684	0,126	0,310	0,970
	Cd^{2+}	0,022	0,153	0,801	0,321	0,276	0,990

En base a los coeficientes de correlación obtenidos, los sistemas de sorción estudiados seguirían una cinética de pseudo-segundo orden, la cual se basa en el supuesto que el paso limitante de la velocidad es la quimisorción que involucra uniones covalentes entre adsorbente y adsorbato, además de mecanismos de complejación, coordinación, y/o quelación, en lugar de fisorción.(Ho & McKay, 1999).

De acuerdo a la bibliografía, la mayor parte de los procesos de biosorción muestran un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden (Abdolali et al., 2016; Beni & Esmaili, 2020; Chen et al., 2018; Peng et al., 2018).

IV.4- Inmovilización de los metales tóxicos en matrices cerámicas

El uso de la cáscara de arroz natural o modificada químicamente como adsorbente de contaminantes metálicos constituye, luego del proceso de sorción, un

residuo biomasa-contaminante, que actualmente no cuenta con alternativas viables y de bajo costo para su disposición final. Debido a esto, se analizó la incorporación de estos descartes como materia prima en mezclas con arcilla, para la fabricación de materiales cerámicos con el fin de inmovilizar los contaminantes.

Para la elaboración de las piezas cerámicas se utilizó como agregado a la arcilla comercial la cáscara de arroz activada con hidróxido de potasio, recuperada luego de las experiencias de sorción en las condiciones óptimas de proceso para cada metal analizado (CA-KOH-M²⁺). Esta alternativa de adsorbente fue la seleccionada ya que presentó la mayor eficiencia en la retención de los contaminantes estudiados.

IV.4.1- Caracterización fisicoquímica de las materias primas

El residuo resultante biomasa-contaminante seco, así como el material arcilloso que se utilizó como materia prima en la fabricación de piezas cerámicas se caracterizaron mediante análisis granulométrico y separación por tamaño de partículas, morfología, microestructura y análisis químico semicuantitativo, identificación de fases cristalinas, análisis térmicos, lixiviados, ecotoxicidad y pérdida de peso por calcinación.

El análisis de la CA-KOH-M²⁺ se llevó a cabo, además, para establecer la presencia de los metales pesados en el material y la capacidad de conservar la unión M²⁺-biomasa. A partir de estas determinaciones, se estudió la peligrosidad del residuo considerando la posibilidad de su disposición, finalizado el proceso de sorción, y la inclusión en las piezas cerámicas.

IV.4.1.1- Aspecto macroscópico

La arcilla utilizada para la elaboración de las piezas cerámicas presentó las características típicas de este tipo de material con presencia de partículas de morfología irregular, y tamaños variados. Las partículas de mayor tamaño, en general, fueron formadas por aglomeración de otras pequeñas que, en contacto con el agua durante el mezclado, se disgregan con buena integración a las mezclas.

La cáscara de arroz activada con hidróxido de potasio cargada con plomo, zinc, cobre, cadmio y níquel fue recuperada por filtración, finalizado el proceso de sorción. La biomasa obtenida no presentó cambios morfológicos respecto a la cáscara activada que se describió en el *Capítulo IV.1*.

IV.4.1.2- Distribución granulométrica

La determinación de la distribución granulométrica en seco de la arcilla empleada se presenta en la Figura 27. Los resultados mostraron una mayor proporción de partículas del material comprendidas entre un tamaño de 88 μm y 250 μm . Es importante aclarar que las partículas de mayor tamaño se disgregan fácilmente en contacto con agua, lo que ocurrirá durante el proceso de formación de las mezclas húmedas.

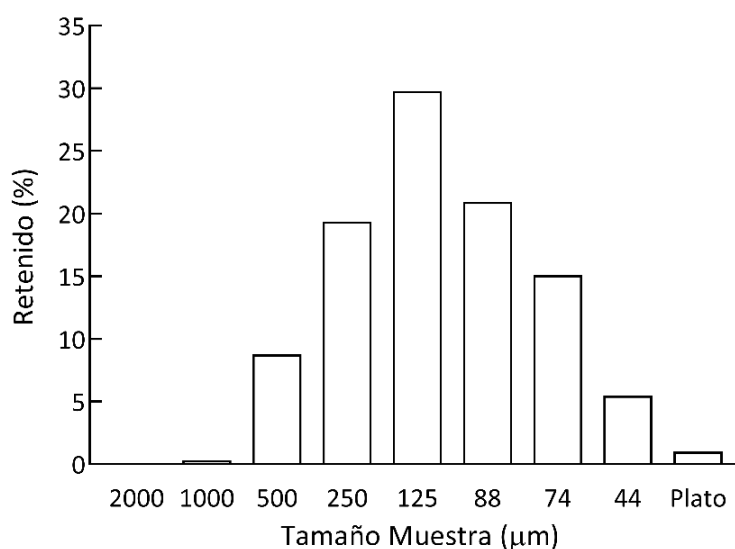


Figura 27. Distribución granulométrica de la arcilla comercial.

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 con el fin de obtener una distribución homogénea en las piezas conformadas.

IV.4.1.3- Aspecto microscópico

El resultado del análisis químico realizado mediante EDX a la arcilla comercial, expresado en % en peso de cada elemento, mostró que el material contiene 15,6 % de C que podría estar formando parte de materia orgánica, o inorgánica del tipo carbonatos. El mayor porcentaje como era de esperar es el de O (40,7 %), que se halla formando parte de óxidos y de los silicoaluminatos típicos de la arcilla, y además se determinaron 23,8 % de Si, 8,8 % de Al, 5,5 % de Fe, 2,0 % de K, 1,2 % de Mg, 1,3 % de Ca y 1,1 % de Na.

En la Figura 28 se observa una micrografía MEB obtenida para la arcilla. Morfológicamente, el material presentó una estructura homogénea de partículas finas y gruesas, siendo estos últimos aglomerados de partículas pequeñas.

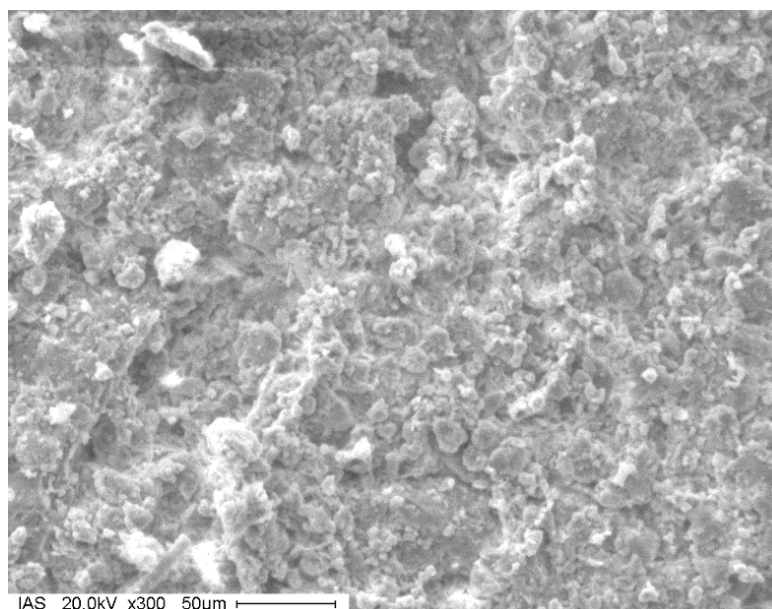


Figura 28. Micrografía MEB de la arcilla comercial. Magnificación 300x.

Para el caso de las muestras de CA-KOH-M²⁺, inicialmente se intentó determinar la presencia de los metales sorbidos directamente, analizando en el microscopio electrónico de barrido por EDX las cáscaras cargadas con los distintos metales. La detección no fue posible debido al bajo porcentaje de metal con que se trabajó, y por el límite de detección propio de la técnica analítica.

Por este motivo, se procedió a calcinar la cáscara cargada con los metales contaminantes para eliminar el material orgánico que constituye alrededor del 80 % de la muestra. En la Figura 29 se muestran las micrografías de las cenizas de CA-KOH cargada con metales pesados.

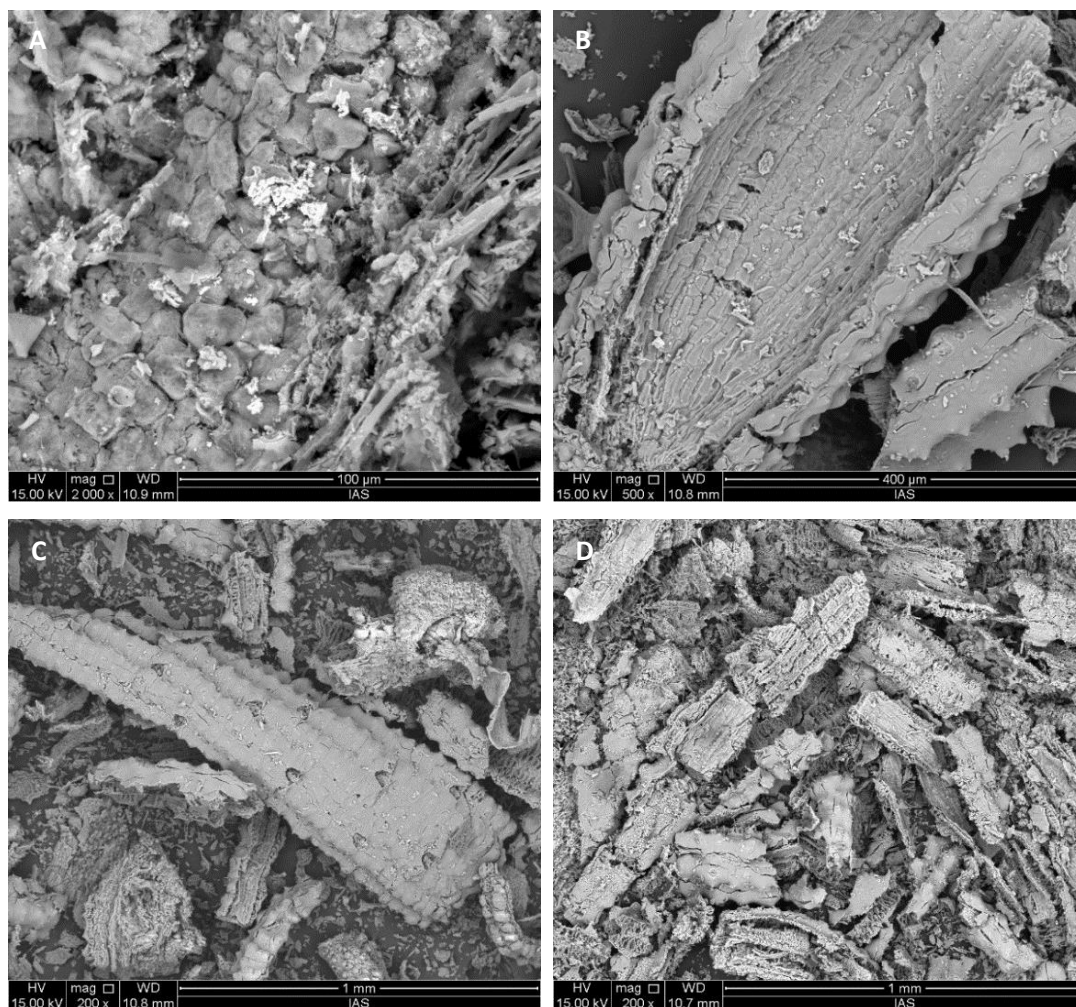


Figura 29. Micrografías electrónicas de cenizas en **A:** CA-KOH-Cu²⁺ (magnificación 2000x), **B:** CA-KOH-Zn²⁺ (magnificación 500x), **C:** CA-KOH-Ni²⁺ (magnificación 200x) y **D:** CA-KOH-Pb²⁺ (magnificación 200x).

Las cenizas obtenidas por la calcinación de CA-KOH-M²⁺ conservan la morfología globular descrita para la cáscara de arroz. Este hecho se debe a que la estructura del material se encuentra delineada por un esqueleto rígido, rico en silicio, que permanece inalterado. La zona que presenta mayor densidad es la exterior donde se distinguen las ondulaciones propias de la cáscara de arroz con baja porosidad (Fig.

29 A y C). En contraste, se observa la zona interna con elevada porosidad generada al eliminarse por combustión los biopolímeros que la constituyen predominantemente (Fig. 29 B y D).

Mediante mapeo de las muestras no se observó una zona preferencial de unión biomasa-contaminante, sino que se visualizó una distribución homogénea de los contaminantes tanto en la zona interna como externa de las cenizas.

En la Tabla 14 se detallan los resultados de análisis puntuales realizados en distintas áreas de las micrografías expresados en porcentaje en peso. Si bien los porcentajes de cada elemento variaron entre los distintos puntos analizados en cada muestra, en todos los casos se logró determinar la presencia de los metales sorbidos.

Tabla 14. Análisis químico de las cenizas de CA-KOH-M²⁺ mediante EDX, expresado en porcentaje (%) en peso de sus componentes.

Ceniza CA-KOH-Cu²⁺										
Elemento	C	O	Si	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu
%	10,9	31,7	43,8	0,5	0,4	0,4	2,6	0,5	1,0	8,2
Ceniza CA-KOH-Zn²⁺										
Elemento	C	O	Si	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Zn
%	7,7	34,4	44,4	0,6	0,6	0,8	4,6	0,9	1,7	4,3
Ceniza CA-KOH-Ni²⁺										
Elemento	C	O	Si	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Ni
%	7,6	36,2	45,6	0,5	0,4	0,6	4,3	0,6	0,9	3,3
Ceniza CA-KOH-Pb²⁺										
Elemento	C	O	Si	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Pb
%	13,9	38,3	43,3	0,3	0,4	0,4	1,0	0,7	1,1	0,5

En el momento del análisis no se contó con cenizas de la muestra CA-KOH-Cd²⁺, por lo que no se detectó la presencia de este metal mediante esta técnica.

IV.4.1.4. Pérdida de peso por calcinación

Para el caso de la arcilla se determinó la pérdida de peso por calcinación luego de un tratamiento térmico a 800 °C durante 3 horas, partiendo de 100 g de muestra. La

PPC resultó de 1,12 %. Este valor relativamente bajo permitió inferir que los ladrillos también presentarían una pérdida de peso baja, y por lo tanto, era de esperar que no se produzcan grietas durante la cocción de los mismos en piezas sin reemplazo de biomasa.

La pérdida de peso por calcinación del residuo (CA-KOH) a la temperatura de estudio fue de 77,17 %. Este valor representa el porcentaje de material orgánico que combustiona presente en la muestra.

Estos resultados confirmaron la imposibilidad de utilizar un porcentaje de agregado elevado de residuo en las piezas cerámicas. La utilización de grandes cantidades de cáscara en los ladrillos generaría, durante la cocción de las piezas, una pérdida de peso elevada que se traducirá en fisuras, grietas y deformaciones, además de altos valores de porosidad, que disminuirían sus propiedades mecánicas.

IV.4.1.5- Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma para la arcilla se presenta en la Figura 30. Se observó la presencia de óxido de hierro en estructura hematita, óxido de silicio en estructura cuarzo, feldespato de potasio ($x\text{AlSiO}_3$), hierro (Fe) y óxido de aluminio (Al_2O_3).

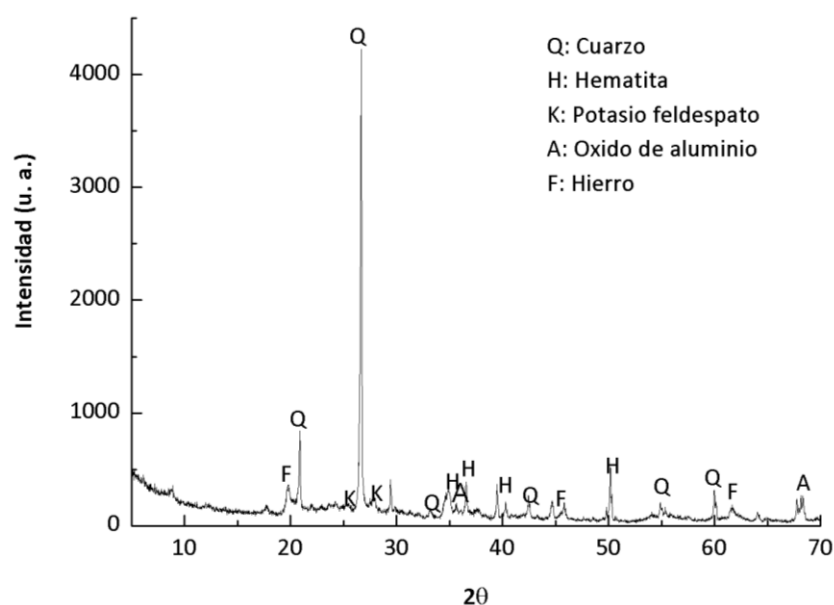


Figura 30. DRX arcilla comercial.

Cabe resaltar que los difractogramas obtenidos para las muestras de CA-KOH-M²⁺ (no mostrados) no difieren del obtenido al analizar la cáscara tratada con hidróxido de potasio (Fig. 10 B), previo al proceso de sorción de los contaminantes.

IV.4.1.6- Análisis térmicos - ATD-TG

El análisis ATD-TG de la arcilla se muestra en la Figura 31. La muestra presentó una curva típica para este tipo de material, con una pérdida de peso continua entre 200 °C y 700 °C. En este intervalo de temperatura se produjeron diversas reacciones, hasta 400 °C una reacción endotérmica lenta de deshidroxilación de la arcilla, y hasta 700 °C la combustión del material orgánico presente. En el rango 850 °C - 950 °C se registró un pico en la curva ATD, sin pérdida de peso, que corresponde a la reacción de transformación de fase de los aluminosilicatos presentes en la muestra, que como pudo observarse en la curva de enfriamiento del ensayo, es una reacción reversible.

Los valores de pérdida de peso que fueron calculados a partir de esta curva, se encuentran acordes a los determinados anteriormente en el ensayo de PPC.

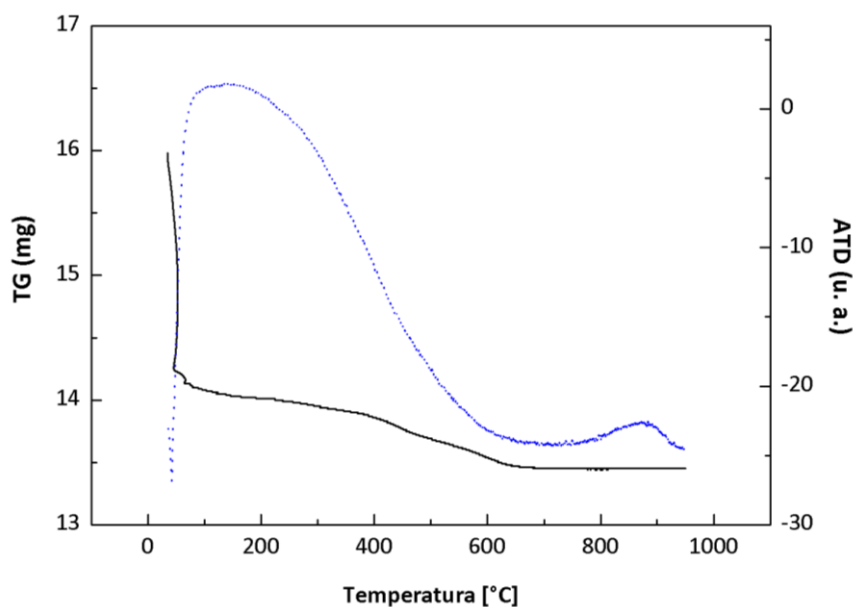


Figura 31. Curva ATD-TG para la arcilla comercial.

Cabe resaltar que los termogramas obtenidos para las muestras de CA-KOH-M²⁺ (no mostrados) no presentaron diferencias respecto al obtenido al analizar la cáscara tratada con hidróxido de potasio (Fig. 12 B), previo al proceso de sorción de los contaminantes.

IV.4.1.7- Análisis de lixiviados

Una vez finalizadas las experiencias de sorción en las condiciones óptimas del proceso para cada metal divalente, se determinó la cantidad de metal retenido por el bioadsorbente CA-KOH. Estos resultados se observan en la Tabla 15.

Tabla 15. Cantidad de metal retenido por el bioadsorbente CA-KOH (q_e).

	Pb²⁺	Zn²⁺	Ni²⁺	Cu²⁺	Cd²⁺
q_e[mg M²⁺/g]	16,09 ± 0,14	9,83 ± 0,39	6,89 ± 0,39	7,81 ± 0,40	7,66 ± 0,06

Los materiales residuales, como en este caso los bioadsorbentes con metales sorbidos, pueden contener componentes tóxicos solubles. El proceso de disolución y transporte de estos compuestos se denomina lixiviación. Este fenómeno puede ocurrir por acción del agua de lluvia, del agua superficial o de aguas subterráneas en los materiales aplicados en el exterior. Si la concentración de un componente tóxico lixiviado es muy elevada, se produce una amenaza potencial en el medioambiente. Debido a esto, los ensayos de lixiviación son indispensables para la caracterización de residuos y materiales de la construcción (Hidalgo & Alonso, 2005).

En términos del comportamiento frente a la lixiviación, se distinguen dos tipos de productos: materiales monolíticos y granulares. Los materiales monolíticos, a menudo, presentan un mecanismo de liberación de componentes controlado por difusión, mientras que los materiales granulares, como es el caso de las muestras que se analizaron en este trabajo, suelen presentar un mecanismo controlado por la infiltración y percolación de agua a través del producto (Hidalgo & Alonso, 2005).

De esta manera, para determinar la peligrosidad del proceso de lixiviación, se analizaron los resultados teniendo en cuenta las definiciones y límites establecidos en el Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley 24051 sobre régimen de desechos peligrosos (Decreto Reglamentario 831/93, 1993). En el Anexo IV del mismo, se identifica un residuo como peligroso en base a sus características de riesgo: inflamabilidad, corrosividad, reactividad, lixivabilidad y toxicidad, entre otras. En relación a la característica analizada denominada lixivabilidad, en el mencionado documento se presenta una lista de 25 elementos y compuestos, cuyas concentraciones límites se detallan en el Anexo VI de dicha normativa.

En la Tabla 16 se presenta el análisis de los líquidos de lixiviación que se obtuvieron de las muestras de CA-KOH-M²⁺ según la Norma EPA 1310. Mediante este ensayo se analizó la posibilidad de que algunos elementos se transfieran hacia los suelos en caso de deposición de este residuo en terrenos, constituyendo una vía de traspaso hacia acuíferos superficiales o subterráneos.

Tabla 16. Análisis de lixiviados generados por CA-KOH-M²⁺.

	Níquel	Cobre	Cadmio	Plomo	Zinc
Concentración (mg/L)	38,5	19,8	19,2	1,5	66,1

Teniendo en cuenta las Tablas 15 y 16, es posible observar que el ion Pb²⁺, que registró la mayor cantidad sorbida por gramo de biomasa tratada, en las pruebas de lixiviado mostró las concentraciones más bajas. Esto podría indicar una excelente retención en la biomasa, con uniones químicas de naturaleza fuerte. Por otro lado, el ion Zn²⁺ presentó la mayor lixivabilidad, lo que podría indicar la presencia de uniones de naturaleza más débil entre la biomasa y el contaminante. Con el mismo criterio, los iones Cd²⁺ y Cu²⁺ exhibieron comportamientos similares, tanto en sorción como en lixiviación, mientras que el ion Ni²⁺, que se comportó de manera similar a estos en la sorción, se lixivió con mayor facilidad.

Desde el punto de vista ambiental, al analizar los valores obtenidos y compararlos con los límites máximos establecidos por la ley, las muestras de CA-KOH que

contenían cadmio, níquel y plomo superaron los valores límites establecidos en el Decreto Reglamentario 831/93, Anexo VI. Asimismo, las muestras que contenían zinc y cobre no superaron los valores límites establecidos, pero sí los valores para calidad de agua. Estos resultados indican que el residuo generado luego del proceso de sorción se comporta como peligroso y debe ser tratado adecuadamente antes de su disposición final.

Teniendo en cuenta estos resultados, la inclusión del residuo cargado con los metales contaminantes en ladrillos, uso mencionado en este trabajo, podría ser útil para inmovilizar los contaminantes para luego disponerlos en vertederos sin ocasionar riesgos ambientales.

IV.4.1.8- Análisis de ecotoxicidad

El impacto que tienen los compuestos químicos en la biota está relacionado con la lixiviación, la exposición y la absorción de los mismos por parte de los seres vivos, y por sus efectos sobre las funciones biológicas críticas. Por lo tanto, la evaluación de riesgos debe incluir además de las pruebas de lixiviación, las pruebas de ecotoxicidad (Schultz et al., 2002).

La prueba de ecotoxicidad determina la toxicidad de los químicos solubles en agua para las semillas de ciertas especies. La evaluación del efecto sobre el alargamiento de la radícula de las plántulas permite determinar el efecto tóxico de los compuestos solubles, presentes en una concentración tan baja que no son suficientes para inhibir la germinación pero que, sin embargo, pueden retrasar o inhibir por completo los procesos de alargamiento de la radícula.

En la Figura 32 se muestra un esquema del ensayo de ecotoxicidad realizado.

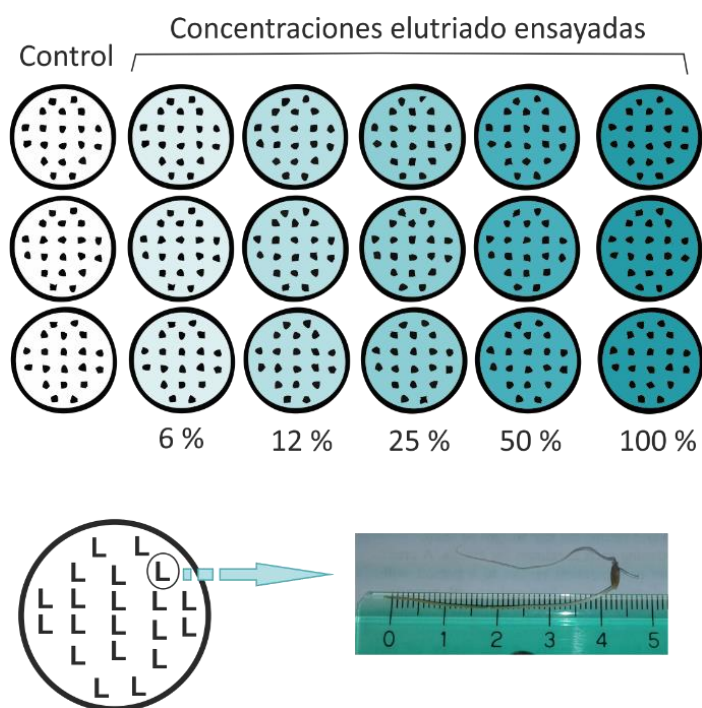


Figura 32. Esquema del ensayo de ecotoxicidad.

En la Tabla 17 se presentan los resultados de este ensayo realizado a la cáscara contaminada con los metales Ni, Cu y Cd por un lado, y con Pb y Zn por otro, a diferentes concentraciones de elutriado. Para establecer la combinación de la CA-KOH cargada con Cd, Cu y Ni o con Pb y Zn, se tuvieron en cuenta los resultados de la Tabla 15. Dado que las cantidades de cada contaminante retenido fueron diferentes, se decidió combinar la cáscara residual de esta forma ya que los valores retenidos por cada grupo fueron similares. Con este mismo criterio se empleó el residuo cuando se utilizó, como reemplazo, en las matrices cerámicas.

Tabla 17. Análisis de ecotoxicidad de la cáscara contaminada.

		Concentración elutriado [%]				
		6	12	25	50	100
Inhibición del crecimiento [%]	CA-KOH + Ni-Cu-Cd	5,6	8,2	11,4	18,6	27,2
	CA-KOH + Pb-Zn	1,3	13,2	16,1	28,6	61,4

Al analizar los resultados obtenidos en las dos combinaciones, se observó que a medida que aumenta la concentración del elutriado del residuo cáscara-contaminante, se incrementa la inhibición en el crecimiento de la radícula. Esta tendencia fue más marcada para el caso de la combinación de CA-KOH-Pb²⁺ y CA-KOH-Zn²⁺, donde para una concentración de elutriado del 100 % se inhibió el crecimiento en un 61,4 % mientras que, para la combinación de CA-KOH-Cu²⁺, CA-KOH-Ni²⁺ y CA-KOH-Cd²⁺, la inhibición fue del 27,2 %.

IV.4.2- Caracterización de los productos cocidos

IV.4.2.1- Aspecto macroscópico

En la Figura 33 se muestra la apariencia macroscópica de los ladrillos obtenidos con arcilla comercial (AC) y con la adición de 10 % en volumen de CA-KOH con Ni-Cu-Cd (BNCC) por un lado, y Pb-Zn (BPZ), por el otro.

Puede observarse que, finalizado el tratamiento térmico, los productos presentaron una coloración rojiza homogénea debido a la presencia de óxido de hierro y una estructura bien definida sin desgranamiento. Esto implica una ventaja desde el punto de vista estético y comercial.

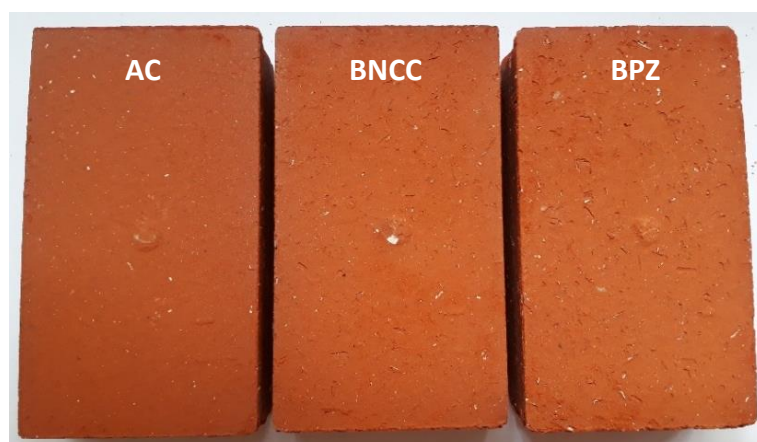


Figura 33. Productos cerámicos sinterizados de arcilla y con remplazo del 10 % de CA-KOH-M²⁺.

En general, las muestras con contenidos del 10 % de biomasa presentaron buenas características macroscópicas, con mantenimiento de aristas, bordes y ángulos bien definidos lo que indicaría un grado de sinterización adecuado, que fue verificado luego con las observaciones microscópicas y la determinación de propiedades físicas.

IV.4.2.2- Aspecto microscópico

El análisis mediante microscopía óptica de los productos obtenidos mostró una buena integración de los materiales de partida. En la Figura 34 se presentan micrografías representativas de los cuerpos cocidos obtenidos a partir de arcilla comercial y reemplazo del 10 % de biomasa.

En todos los casos se observó homogeneidad en las piezas que permite inferir una buena integración de las mezclas, sin segregación de fases específicas durante la cocción de los ladrillos.

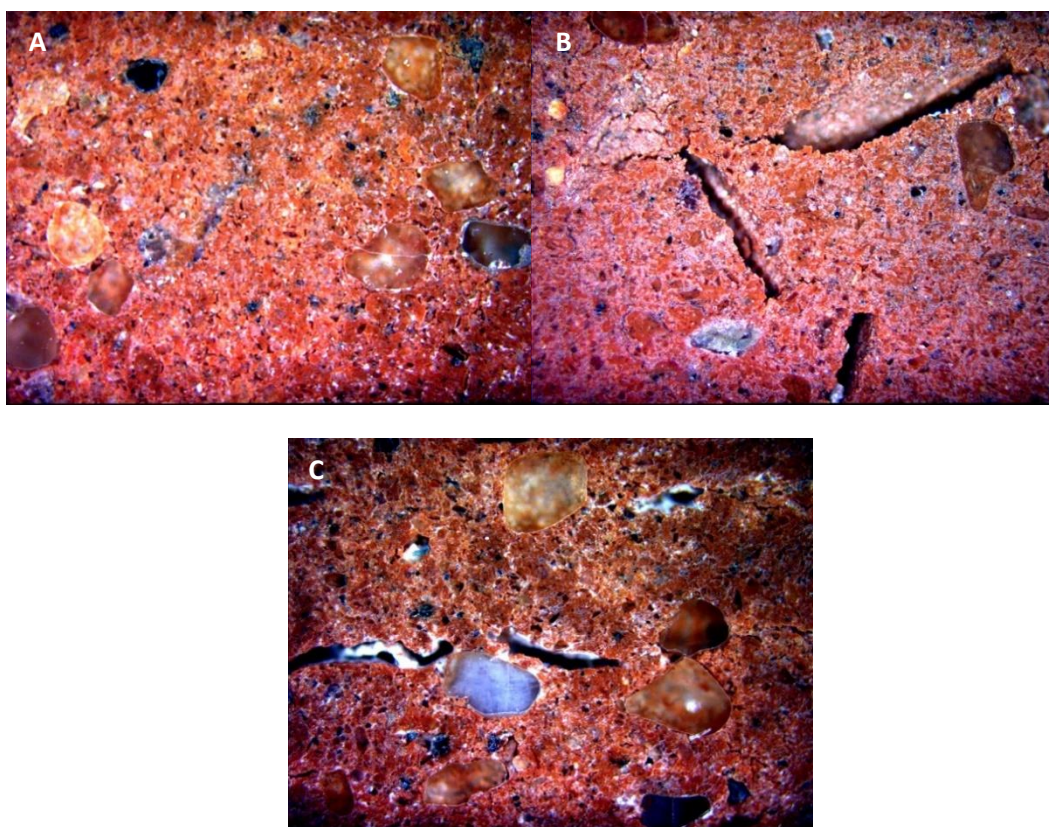


Figura 34. Micrografías ópticas de los compactos cocidos. **A:** ladrillo arcilla comercial (AC), **B:** ladrillo con biomasa cargada con Ni-Cu-Cd (BNCC) y **C:** ladrillo con biomasa cargada con Pb-Zn (BPZ). Magnificación 50x.

Como se observa en la Figura 34 B y C, los ladrillos con residuo de biomasa agregada, presentaron poros en su estructura. El tamaño (< 1 mm) y la forma alargada de los poros producidos reflejan las características morfológicas de la cáscara utilizada. De esta manera, el proceso de sinterización comienza antes o simultáneamente a la combustión de la fracción orgánica de la cáscara, manteniéndose en el ladrillo el lugar ocupado originalmente por la misma.

Los silicoaluminatos presentes en la materia prima arcilla se identificaron en las micrografías como partículas claras que forman parte de la matriz del ladrillo. Estas se observaron con una distribución homogénea en las piezas.

En las piezas con reemplazo de cáscara de arroz no se observó la presencia de cenizas y metales contaminantes en los poros debido a que el contenido de biomasa original empleado es bajo (10 %).

IV.4.2.3- Análisis de propiedades físicas

Las propiedades analizadas en los productos cerámicos obtenidos: pérdida de peso por calcinación (PPC), variación volumétrica permanente (VVP), porosidad, absorción de agua y módulo de rotura, se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Propiedades de los productos cerámicos obtenidos.

	AC	BNCC	BPZ
PPC [%]	5,2	8,7	8,4
VVP [%]	-10,6	-10,0	-9,6
Porosidad [%]	29,0	35,0	32,0
Absorción de agua [%]	16,0	21,0	18,0
MOR [MPa]	7,0	5,2	5,2

Las muestras con agregado de cáscara de arroz presentaron valores de pérdida de peso por calcinación superiores (mayor al 50 %) en comparación con las muestras de arcilla comercial, sin agregado de residuo. Estos valores fueron acordes a los obtenidos para las PPC de las materias primas a 800 °C.

El residuo presentó pérdidas de peso elevadas en relación a la arcilla, y aunque la arcilla se encuentra en mayor proporción en los ladrillos, la variación de peso se atribuye principalmente al proceso de combustión de la biomasa presente. Esta disminución del peso se generaría por la degradación térmica de la materia orgánica, por pérdida del agua remanente en las probetas en verde, y/o por la pérdida de agua de cristalización presente en algunos compuestos.

En cambio, la variación volumétrica permanente para las tres muestras de ladrillo se encontró alrededor del mismo rango, presentando una diferencia del 10 % en la muestra BPZ y del 5 % para la muestra BNCC con respecto a la de arcilla comercial. Este hecho permite concluir que durante el proceso de cocción de los ladrillos, se produce la combustión de la cáscara de arroz generando poros en la estructura que no causan contracciones. Esto concuerda además con los valores de porosidad registrados para las muestras, donde se observa un incremento de aproximadamente el 20 % en la muestra BNCC, y del 10 % para la muestra BPZ.

La absorción de agua se relaciona en el ensayo a la porosidad abierta al exterior y a la presencia de capilares o microgrietas, y es un valor importante al momento de determinar el agarre de los materiales a las bases de aplicación. En este caso, se observa que los valores de absorción de agua determinados se relacionan de manera directa a la porosidad de las muestras, con cocientes absorción/porosidad similares (0,55; 0,6 y 0,56 para AC, BNCC y BPZ respectivamente). Este cociente refleja de manera indirecta la característica de permeabilidad de los ladrillos.

Si bien no se dispone de una definición básica general que permita establecer una relación entre la porosidad y sus efectos sobre las propiedades y comportamiento de piezas cerámicas, resulta claro que la porosidad resultante en un material cerámico compacto está fuertemente relacionada al grado de empaquetamiento, de unión entre las partículas o de sinterización de las piezas. Además los poros, así como otras imperfecciones microscópicas actúan como entallas o puntos de tensión, reduciendo en general las propiedades mecánicas de los materiales.

En el caso de las muestras en estudio, la resistencia a la flexión es menor en las muestras con residuo agregado. Este comportamiento puede relacionarse con el

aumento en la porosidad que afecta la cohesión y reduce la resistencia del material a la fractura.

Las características mecánicas de las piezas cerámicas obtenidas se encuentran dentro de los valores establecidos por el mercado y por la norma ASTM C410-60 para ladrillos para piso industrial, donde se establece un valor mínimo para el MOR de 5,2 MPa.

IV.4.2.4- Pruebas de lixiviado y ecotoxicidad

En la Figura 35 se muestran los resultados de las pruebas de ecotoxicidad realizadas en los ladrillos cerámicos. Se observó que, para bajas concentraciones, los porcentajes de inhibición del crecimiento de la raíz no difieren significativamente de los obtenidos en la CA-KOH con metales sorbidos. Sin embargo, a partir de niveles más altos (50 %), el efecto inhibitorio de los ladrillos es menor en comparación con el obtenido en presencia de la cáscara de arroz contaminada.

Por otro lado, el análisis de los líquidos lixiviados de las piezas cerámicas con CA-KOH se realizó empleando espectroscopía de absorción atómica. Los valores medidos se hallaron por debajo del límite de detección del método y, en consecuencia, los niveles de los contaminantes analizados son inferiores a los valores establecidos por la normativa vigente.

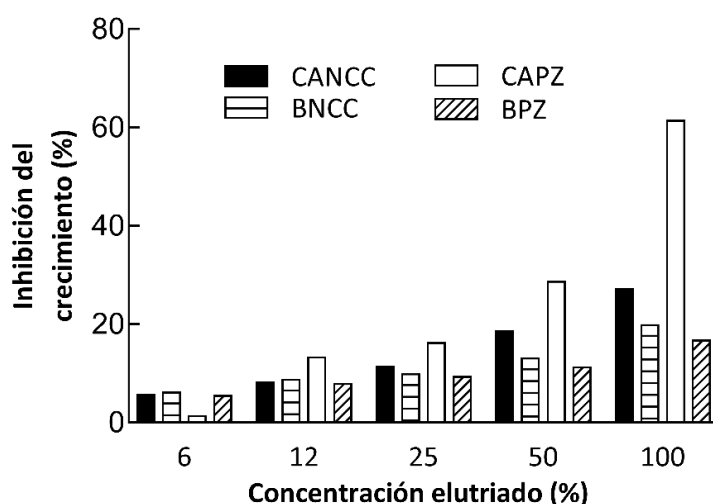


Figura 35. Análisis de ecotoxicidad para CA-KOH-M²⁺ y para los ladrillos obtenidos.

Los resultados de las pruebas de ecotoxicidad y lixiviación realizadas en los productos finales sugieren la viabilidad de incorporar cáscaras de arroz con metales pesados sorbidos, en matrices cerámicas para lograr la fijación de estos por la estructura.

Conclusiones

V- CONCLUSIONES

En este capítulo se muestran las conclusiones que dan respuesta a los objetivos de este trabajo de Tesis, obtenidas a partir de los resultados presentados y discutidos en el Capítulo IV. Con el propósito de facilitar la interpretación del contenido, se organizó de manera similar a este último.

V.1- Caracterización de los bioadsorbentes

Se evaluaron tres materiales como adsorbentes de metales tóxicos. Éstos procedieron de la cáscara de arroz, un residuo lignocelulósico abundante en la provincia de Entre Ríos. La cáscara fue utilizada sin tratamiento químico (CA) y además funcionalizada con hidróxido de potasio (CA-KOH) y ácido fosfórico (CA-H₃PO₄) para estudiar su comportamiento como bioadsorbente.

La caracterización morfológica de los materiales mostró buenas cualidades superficiales para la retención de contaminantes debido a la rugosidad de la epidermis externa de la cáscara de arroz. Además, el análisis químico semicuantitativo indicó la presencia de carbono, silicio y oxígeno como principales componentes de estos adsorbentes. El alto contenido de sílice otorga a estos materiales elevada resistencia y abrasividad.

La caracterización de los materiales lignocelulósicos mediante difracción de rayos X, evidenció la estructura amorfa de la sílice y la estructura semicristalina de la celulosa. El análisis mediante ATD-TG mostró que los tratamientos químicos aumentan la estabilidad térmica de los adsorbentes ya que la temperatura de descomposición de los biopolímeros que constituyen la cáscara se desplazó hacia valores más elevados respecto al material natural.

La caracterización por espectroscopia infrarroja de los adsorbentes mostró que los espectros IR de la cáscara de arroz natural y activada químicamente no difieren significativamente. La presencia de la banda Si-OH sugiere que este grupo podría jugar un papel importante en el intercambio catiónico. Además, se identificaron otros grupos funcionales como Si-O-Si, -OH y restos carbonilo que también participarían en la biosorción de los contaminantes.

Para analizar la carga superficial de los adsorbentes se determinó el pH en el punto de carga cero. El valor de pH_{pzc} obtenido fue de 6,36; 7,71 y 4,34 para la CA, CA-KOH y CA-H₃PO₄, respectivamente. Estos resultados pusieron en evidencia que a pH muy bajos la superficie de los materiales estudiados se encontraría cargada positivamente, situación desfavorable para la retención de especies cargadas positivamente como las estudiadas.

V.2- Proceso de sorción

Si bien la cáscara de arroz natural demostró ser un adsorbente eficaz para la eliminación de iones cadmio, plomo, níquel, cobre y zinc en solución acuosa, el tratamiento previo con hidróxido de potasio mejoró su capacidad de sorción natural. Esto no se observó con el empleo de la activación ácida ya que no presentó valores de sorción que superen los valores obtenidos con la cáscara de arroz sin activar.

El porcentaje de sorción de los iones metálicos para los tres bioadsorbentes estudiados se ordenó de la siguiente manera $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} \approx Ni^{2+} \approx Cd^{2+}$. La mayor retención de plomo puede atribuirse a la diferencia presentada en la energía y radio de hidratación de los cationes estudiados en este trabajo.

En todos los casos, un aumento en la dosis de adsorbente empleado favoreció el porcentaje de sorción al aumentar el número de sitios disponibles en los sólidos. Para la CA, la remoción alcanzó valores cercanos al 30 % al emplear dosis comprendidas entre 0,05 y 0,20 g, mientras que aumentó significativamente al trabajar con masas superiores a 0,5 g. Para el biosorbente modificado con KOH, se obtuvo una mayor eficiencia de remoción respecto al material sin tratamiento químico, lográndose porcentajes de remoción cercanos al 95 % para dosis de biosorbente iguales o superiores a 0,5 g. Por otro lado, el empleo del adsorbente obtenido luego de la activación ácida de la cáscara no produjo una mejora en la retención de los metales contaminantes.

El pH del medio de reacción presentó una fuerte dependencia respecto a la capacidad de remoción. Para los distintos metales se registró un incremento en los porcentajes de adsorción en la medida que aumentó el pH del medio. En general, el

pH óptimo del proceso de sorción se alcanzó para valores cercanos a 5 para los distintos metales y bioadsorbentes estudiados.

Al analizar el tiempo de contacto, se encontró que el equilibrio de sorción para los sistemas evaluados se alcanzó rápidamente alrededor de los 30 minutos.

La capacidad de sorción se incrementó al aumentar las concentraciones iniciales del adsorbato hasta un valor de 150 mg/L. Al utilizar concentraciones superiores, no se registraron cambios en la remoción debido posiblemente a la saturación superficial de los sólidos adsorbentes.

El aumento de la temperatura del medio de reacción ocasionó un incremento en la retención para los metales analizados y los adsorbentes empleados. De esta forma, puede concluirse que el balance energético de las reacciones involucradas en la sorción es positivo evidenciando la naturaleza endotérmica del proceso global.

Al analizar la sorción competitiva entre los metales divalentes se observó, en general, que la sorción del ion metálico fue significativamente menor en la solución multimetal respecto a la monometal, ya que los cationes compiten por los mismos tipos de sitios de sorción.

Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos puso de manifiesto que la isoterma de Langmuir fue la que mejor describió el equilibrio de sorción de los metales divalentes empleados sobre los adsorbentes estudiados. Las curvas presentadas adoptaron una clasificación de isoterma tipo L, lo que permitió inferir que existe gran afinidad de los cationes por la superficie de los adsorbentes a bajas concentraciones. Al incrementarse la concentración, los sitios vacantes sobre los sólidos disminuyen lo que se ve reflejado en el aplanamiento de la curva de sorción.

Los valores de capacidad de retención máxima obtenidos para CA, CA-KOH y CA-H₃PO₄ fueron comparables con resultados registrados en bibliografía.

Al analizar la cinética del proceso de sorción, se determinó que los sistemas siguen una cinética de pseudo segundo orden, donde el paso limitante de la velocidad de reacción sería la quimisorción mediante uniones covalentes contaminante-biomasa y mecanismos de complejación, coordinación y/o quelación.

V.3- Inmovilización de los contaminantes en las matrices cerámicas

Para la fabricación de las piezas cerámicas se utilizó arcilla comercial y biomasa CA-KOH-M²⁺, obtenidas luego de las experiencias de sorción en las condiciones óptimas del proceso. La elección de este residuo se basó en la mayor retención de contaminantes de la cáscara activada con álcali.

Mediante el empleo de MEB-EDX se determinó la presencia de los metales contaminantes en el residuo de biomasa. La distribución de los metales sobre la muestra fue homogénea, sin observarse una sorción preferencial sobre algún sector de la biomasa.

Se realizaron análisis de ecotoxicidad y lixiviados al residuo del proceso de sorción y a los ladrillos cerámicos obtenidos a partir del reemplazo del 10 % en volumen con CA-KOH+Pb²⁺-Zn²⁺ (BPZ) por un lado y CA-KOH+Ni²⁺-Cu²⁺-Cd²⁺ (BNCC) por el otro.

Los resultados del análisis de los líquidos lixiviados para las muestras de CA-KOH cargadas con plomo, níquel y cadmio superaron los límites máximos establecidos por la ley, mientras que las que contenían zinc y cobre fueron superiores a los límites establecidos para calidad de agua. De esta manera, se consideró al residuo obtenido del proceso de sorción como peligroso, debiendo ser tratado adecuadamente para su disposición final segura. Al realizar estas pruebas para las piezas cerámicas, los valores de los metales tóxicos se encontraron por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente.

Los análisis de ecotoxicidad realizados a las muestras de biomasa cargada y luego a los ladrillos obtenidos mostraron que a niveles altos de concentración del elutriado, la inclusión de la biomasa contaminada en la matriz arcillosa disminuyó significativamente la inhibición del crecimiento de la raíz de las plántulas.

Las probetas compactas obtenidas en el laboratorio con el reemplazo del 10 % en volumen de biomasa presentaron buenas propiedades macroscópicas con mantenimiento de aristas y bordes bien definidos, sin desgranamiento de la estructura por contacto y manipulación, y coloraciones homogéneas. Estas características generales mostraron una adecuada sinterización de las piezas que se corroboró posteriormente por los análisis microscópicos realizados.

La VVP de las piezas con biomasa incluida fue similar a la obtenida con 100 % de arcilla (AC), mientras que la porosidad de BPZ y BNCC se incrementó en un 10 % y un 20 % respectivamente. Esto se debió a que durante la cocción de las piezas se produjo la combustión del material residual dejando poros en la estructura cerámica. Consecuentemente, la resistencia a la flexión fue menor en las muestras con residuo agregado.

En función de las distintas etapas del proceso de investigación, los resultados obtenidos permiten sugerir que la cáscara de arroz, natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio constituye un bioadsorbente útil en la remoción de ambientes contaminados con metales tóxicos. Los contaminantes retenidos en el residuo del proceso de sorción pueden ser inmovilizados al utilizar matrices cerámicas. Las piezas resultantes presentan una estructura con bordes definidos y tonalidad homogénea, buen grado de sinterización y propiedades adecuadas para su uso en servicio.

Bibliografía

VI- BIBLIOGRAFÍA

- Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Al Sayed, F., Almedolab, A., & Aboelghait, K. M. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 6, 176-183. doi:10.1016/j.enmm.2016.10.007
- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57-66. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.037
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Lu, S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., Zhang, X., Wang, J., & Wu, Y. (2016). A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment*, 542, 603-611. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.095
- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Du, B., Wei, Q., Wang, X. C., & Nguyen, P. D. (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology*, 193, 477-487. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.123
- Adebowale, K. O., Unuabonah, I. E., & Olu-Owolabi, B. I. (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
- Ahmad, M. S. A., & Ashraf, M. (2011). Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants. En D.M. Whitacre (ed.), *Toxicolog Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (pp. 126-147). Springer. doi:10.1007/978-3-319-20013-2
- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2016). Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, 124, 1-13. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.073
- Ahmadpour, A., King, B. A., & Do, D. D. (1998). Comparison of Equilibria and Kinetics of High Surface Area Activated Carbon Produced from Different Precursors and by Different Chemical Treatments. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(4), 1329-1334. doi:10.1021/ie970448h
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36-59. doi:10.1016/j.cis.2011.04.005
- Akar, S. T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T. A., & Gedikbey, T. (2009). Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. *Hydrometallurgy*, 97, 98-104. doi:10.1016/j.hydromet.2009.01.009
- Aldor, I., Fourest, E., & Volesky, B. (1995). Desorption of cadmium from algal

- biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4), 516-522. doi:10.1002/cjce.5450730412
- Alexander, D., Ellerby, R., Hernandez, A., Wu, F., & Amarasiriwardena, D. (2017). Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchemical Journal*, 135, 129-139. doi:10.1016/j.microc.2017.08.001
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.03.015
- Almeida, C., Costa, P., Melo, M., Santos, E., & Martínez-Huitle, C. (2014). Application of Electrochemical Technology for Water Treatment of Brazilian Industry Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 276-286. Recuperado en <http://www.scielo.org.mx/scielo.php>
- Alomá, I., Martín-Lara, M. A., Rodríguez, I. L., Blázquez, G., & Calero, M. (2012). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 275-281. doi:10.1016/j.jtice.2011.10.011
- Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27-36. Recuperado en <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5344979>
- Amezcuca, R., & Lara, M. (2017). El Zinc en las Plantas. *Ciencia*, 68(3), 28-35. Recuperado de <http://www.smart-fertilizer.com/es/articles/zinc-in-plants>
- Amin, N. U., Hussain, A., Alamzeb, S., & Begum, S. (2013). Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chemistry*, 136(3-4), 1515-1523. doi:10.1016/j.foodchem.2012.09.058
- Andrés, A., Díaz, M. C., Coz, A., Abellán, M. J., & Viguri, J. R. (2009). Physico-chemical characterisation of bricks all through the manufacture process in relation to efflorescence salts. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1869-1877. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.015
- Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (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
- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., & Fan, X. (2017). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 679-698. doi:10.1016/j.jece.2016.12.043
- ASTM C410-60 (1997). *Standard Specification for Industrial Floor Brick*. ASTM International, West Conshohocken.

- Awual, R., Ismael, M., Khaleque, A., & Yaita, T. (2014). Ultra-trace copper (II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2332-2340. doi:10.1016/j.jiec.2013.10.009
- Awual, R., Yaita, T., El-Safty, S. A., Shiwaku, H., & Suzuki, S. (2013). Copper (II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 221, 322-330. doi:10.1016/j.cej.2013.02.016
- Ayari, F., Srasra, E., & Trabelsi-Ayadi, M. (2007). Removal of Lead, Zinc and Nickel Using Sodium Bentonite Activated Clay. *Asian Journal of Chemistry*, 19(5), 3325-3339. doi:10.30958/ajs.4-1-4
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11. doi:10.1155/2017/3039817
- Azcona-Cruz, M. I., Ramírez-Ayala, R., & Vicente-Flores, G. (2015). Efectos tóxicos del plomo. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 20(1), 72-77. Recuperado de <http://www.who.int/ipcs/features/lead.pdf>
- Azeez, L., Adejumo, A. L., Asaolu, S. S., Adeoye, M. D., & Adetoro, R. O. (2020). Functionalization of Rice Husks with Ortho-Phosphoric Acid Enhanced Adsorptive Capacity for Anionic Dye Removal. *Chemistry Africa*, 3(2), 457-467. doi:10.1007/s42250-020-00142-7
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 219-243. doi:10.2989/10220110509485863
- Banerjee, K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., Nidheesh, P. V., & Bharathi, K. S. (2012). A Novel Agricultural Waste Adsorbent, Watermelon Shell for the Removal of Copper from Aqueous Solutions. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 3(2), 143-156. doi:10.5829/idosi.ijee.2012.03.02.0396
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-77. doi:10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- 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 Advances*, 4(97), 54703-54712. doi:10.1039/c4ra05991c
- Basnet, P., Amarasiriwardena, D., Wu, F., Fu, Z., & Zhang, T. (2016). Investigation of tissue level distribution of functional groups and associated trace metals in rice seeds (*Oryza sativa* L.) using FTIR and LA-ICP-MS. *Microchemical Journal*, 127, 152-159. doi:10.1016/j.microc.2016.02.020
- Beni, A. A., & Esmaili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 1-43. doi:10.1016/j.eti.2019.100503
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H., & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322-333.

doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.071

- Bories, C., Aouba, L., Vedrenne, E., & Vilarem, G. (2015). Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization. *Construction and Building Materials*, *91*, 158-163. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.05.006
- Bradl, B. (Ed). (2005). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Londres, Inglaterra: H. Bradl, Ed.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*(August 2017), 702-712. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.11.034
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(3), 2782-2799. doi:10.1016/j.jece.2017.05.029
- Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. New York: Springer Science + Business Media.
- Casierra-Posada, F., & Poveda, J. (2005). Manganese and zinc toxicity reduce dry matter production, leaf pigment and fruit quality in strawberries (*Fragaria sp. cv. Camarosa*). *Agronomia Colombia*, *23*(2), 283-289. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/agc/v23n2/v23n2a13.pdf>
- Chatterjee, S., Sivareddy, I., & De, S. (2017). Adsorptive removal of potentially toxic metals (cadmium , copper , nickel and zinc) by chemically treated laterite: Single and multicomponent batch and column study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(4), 3273-3289. doi:10.1016/j.jece.2017.06.029
- Chauhan, S. (2015). Rice husk as a potential adsorbent for removal of metal ions - A review. *Der Chemica Sinica*, *6*(6), 90-93. doi:10.1016/j.ijnurstu.2006.03.004
- Chen, Y., Wang, H., Zhao, W., & Huang, S. (2018). Four different kinds of peels as adsorbents for the removal of Cd (II) from aqueous solution: Kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *88*, 146-151. doi:10.1016/j.jtice.2018.03.046
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, *36*(3), 299-307. doi:10.1016/j.envint.2009.12.001
- Chuah, T. G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., & Thomas Choong, S. Y. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: An overview. *Desalination*, *175*(3), 305-316. doi:10.1016/j.desal.2004.10.014
- Clancy, H. A., & Costa, M. (2012). Nickel: a pervasive carcinogen. *Future Oncology*, *8*(12), 1507-1509. doi:10.2217/fon.12.154
- Cultrone, G., Sebastián, E., & y de la Torre M.J. (2005). Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives. *Construction and Building Materials*, *19*, 39-48. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.035

- Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S., & Gad, H. M. H. (2003). Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters*, 57(11), 1723-1731. doi:10.1016/S0167-577X(02)01058-3
- Decreto N° 831 (1993). Reglamentación de la Ley N° 24051. http://www2.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_93.ht
- Decreto N° 5837 (1991). Reglamentación de la Ley N° 6260. Boletín Oficial de Entre Ríos, 26 de diciembre de 1991.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40. doi:10.1016/j.susmat.2016.06.002
- Della, V. P., Kühn, I., & Hotza, D. (2001). Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova*, 24(6), 778-782. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000600013.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220-229. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.024
- Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M. T., & Kobya, M. (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 148, 480-487. doi:10.1016/j.cej.2008.09.027
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176. doi:10.1007/s40726-015-0015-z
- De Souza do Pradoa, K., & Da Silva Spinacé, M. A. (2015). Characterization of Fibers from Pineapple's Crown, Rice Husks and Cotton Textile Residues. *Materials Research*, 18(3), 530-537. doi:10.1590/1516-1439.311514
- Dugger, D. L., Stanton, J. H., Irby, B. N., Mcconnell, B. L., Cummings, W. W., & Maatman, R. W. (1964). The Exchange of Twenty Metal Ions with the Weakly Acidic Silanol Group of Silica Gel. *Journal of Physical Chemistry*, 68(4), 757-760.
- El-Khaiary, M. I., & Malash, G. F. (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, 105, 314-320. doi:10.1016/j.hydromet.2010.11.005
- El-Shafey, E. I. (2007). Sorption of Cd (II) and Se (IV) from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 546-555. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.051
- El-Shafey, E. I. (2010). Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 319-327. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.006
- El-Sikaily, A., Nemr, A. E., Khaled, A., & Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated

- carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 216-228. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.146
- Erol, M., Küçükbayrak, S., & Ersoy-Meriçboyu, A. (2008). Characterization of sintered coal fly ashes. *Fuel*, 87, 1334-1340. doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.002
- FAO. (2018). *Seguimiento del Mercado del arroz de la FAO*. Recuperado de <http://www.fao.org/3/l8317ES/i8317es.pdf>
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043-5053. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.030
- Feitz, A. J. (2005). Advanced oxidation processes and industrial wastewater treatment. *Water*, 32(8), 59-65.
- Figuroa, E. B. (2008). Are more restrictive food cadmium standards justifiable health safety measures or opportunistic barriers to trade? An answer from economics and public health. *Science of the Total Environment*, 389, 1-9. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.015
- Fiol, N., & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7(1), 79-84. doi:10.1007/s10311-008-0139-0
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- Freundlich, H. (1907). Ueber Die Adsorption in Loesungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 13-28. doi:10.1002/jctb.1999
- Gao, J., Liu, F., Ling, P., Lei, J., Li, L., Li, C., & Li, A. (2013). High efficient removal of Cu (II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. *Chemical Engineering Journal*, 222, 240-247. doi:10.1016/j.cej.2013.02.055
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal Chemical Society*, 14, 3973-3993. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973>
- Giles, C. H., D'Silva, A. P., & Easton, I. A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), 766-778. doi:10.1016/0021-

9797(74)90253-7

- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765. doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5
- Görhan, G., & Şimşek, O. (2013). Porous clay bricks manufactured with rice husks. *Construction and Building Materials*, 40, 390-396. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.110
- Guieysse, B., & Norvill, Z. N. (2014). Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 142-152. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.016
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12-18. Recuperado de www.jmess.org
- Gupta, N., & Sen, R. (2017). Kinetic and equilibrium modelling of Cu (II) adsorption from aqueous solution by chemically modified Groundnut husk (*Arachis hypogaea*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4274-4281. doi:10.1016/j.jece.2017.07.048
- Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R. K., & Mohapatra, H. (2000). Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science*, 78(8), 967-973.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2006). Adsorption of Ni (II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(1), 21-32. doi:10.1016/j.jcis.2005.07.073
- Harvey, L. J., & Mcardle, H. J. (2008). Biomarkers of copper status: a brief update. *British Journal of Nutrition*, 99, 10–13. doi:10.1017/S0007114508006806
- Hashim, M. Y., Amin, A. M., Faizan Marwah, O. M., Othman, M. H., Yunus, M. R. M., & Huat, N. C. (2017). The effect of alkali treatment under various conditions on physical properties of kenaf fiber. *Journal of Physics: Conference Series*, 914, 1-15. doi:10.1088/1742-6596/914/1/012030
- He, J., & Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67-78. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.068
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 125-140. doi:10.1016/j.jtemb.2005.02.010
- Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center Journal*, 9(3), 276-282. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004
- Herrera-Barros, A., Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, A., González-Delgado, A. D., & Benitez-Monroy, J. (2020). Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al₂O₃ nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 1-7. doi:10.1016/j.scp.2020.100216

- Hidalgo, A., & Alonso, C. (2005). *Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento*. En Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Ed.), *I Jornadas de Investigación en Construcción* (pp. 571-581). Madrid, España.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, *34*, 451-465. doi:10.1021/acs.oprd.7b00090
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2001). Removal of Lead (II) From Effluents By Sorption on Peat Using Second-Order Kinetics. *Separation Science and Technology*, *36*(2), 241-261. doi:10.1081/SS-100001077
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, *136*(3), 681-689. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- Holan, Z. R., & Volesky, B. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, *43*(11), 1001-1009. doi:10.1002/bit.260431102
- Igwe, J. (2007). A Review of Potentially Low Cost Sorbents for Heavy Metal Removal and Recovery. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, *1*(2), 60-69. Recuperado de <http://www.globalsciencebooks.info/Online/GSBOOnline.pdf>
- IRAM 29114 (2008). *Método de ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L)*. Buenos Aires, Argentina.
- IRAM 12510 (1973). *Materiales refractarios. Métodos de determinación de la porosidad total, porosidad aparente, porosidad cerrada, absorción de agua, densidad aparente en aire y densidad aparente en agua*. Buenos Aires, Argentina.
- IRAM 12587 (1982). *Ladrillos y bloques cerámicos para muros. Métodos de determinación de las características físicas. Ensayo a la flexión*. Buenos Aires, Argentina.
- IRAM 11827 (1996). *Cerámicos para revestimientos de pisos y paredes. Determinación de la resistencia a la flexión*. Buenos Aires, Argentina.
- Jackson, M. G. (1977). Review article: the alkali treatment of straws. *Animal Feed Science and Technology*, *2*, 105-130. doi.org/10.1016/0377-8401(77)90013-X
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, *7*(2), 60-72. doi:10.2478/intox-2014-0009
- Jan, A. T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., & Haq, Q. M. (2015). Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*, *16*(12), 29592-29630. doi:10.3390/ijms161226183
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, *68*, 167-182. doi:10.1093/bmb/ldg032
- Järup, L., Berglund, M., Elinder, C. G., Nordberg, G., & Vahter, M. (1998). Health effects of cadmium exposure - a review of the literature and a risk estimate.

- Scand J Work Environ Health*, 24(1), 1-51.
- Jiménez, S., Micó, M. M., Arnaldos, M., Medina, F., & Contreras, S. (2018). State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, 192, 186-208. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.139
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149. doi:10.1016/j.geoderma.2004.01.004
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants* (3rd ed.). Florida: CRC Press LLC.
- Karrari, P., Mehrpour, O., & Abdollahi, M. (2012). A systematic review on status of lead pollution and toxicity in Iran; Guidance for preventive measures. *DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20(1), 1-17. doi:10.1186/1560-8115-20-2
- Kavand, M., Tahereh, K., & Soleimani, M. (2014). Optimization of parameters for competitive adsorption of heavy metal ions (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2}) onto activated carbon *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 692-700. doi:10.1007/s11814-013-0280-8
- Khalid, N., Ahmad, S., Toheed, A., & Ahmed, J. (2000). Potential of rice husks for antimony removal. *Applied Radiation and Isotopes*, 52(1), 31-38. doi:10.1016/S0969-8043(99)00115-3
- Kingery, W., Bowen, H., & Uhlmann, D. (1976). *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(22), 3358-3393. doi:10.1002/anie.200460587
- Koedrith, P., Kim, H., Weon, J., Rok, Y., & Seo, Y. (2013). Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216(5), 587-598. doi:10.1016/j.ijheh.2013.02.010
- Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16(7), 291-300. doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9
- Krishnani, K. K., Meng, X., Christodoulatos, C., & Boddu, V. M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1222-1234. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.113
- Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. G., & Baiju, R. S. (2011). Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, 102, 10239-10247. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.069
- Krstic, V., Urošević, T., & Pešovski, B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192, 273-287. doi:10.1016/j.ces.2018.07.022
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., Murugesan, A., &

- Sivanesan, S. (2012). Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(6), 756-768. doi:10.1007/s11814-011-0259-2
- Kumar, U., & Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.027
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lake, T., Li, Y., Zhou, S., Jia, Z., Ge, L., Mei, L., & Sui, X. (2018). Influence of Industrialization and Environmental Protection on Environmental Pollution: A Case Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 1-12. doi:10.3390/ijerph15122628
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Laszlo, J. A., & Dintzis, F. R. (1994). Crop residues as Ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(4), 531-538. doi:10.1002/app.1994.070520408
- LeVan, M. D., Carta, G., & Yon, C. M. (1997). Adsorption and Ion Exchange. En R. H. Perry & D. W. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers Handbook* (7th Edition, p. 16.1-16.65). New York: McGraw-Hill.
- Ley Nº 6260 (1978). Prevención y control de la contaminación por parte de las industrias. Boletín Oficial de Entre Ríos, 9 de noviembre de 1978.
- Ley Nº 24051 (1993). Residuos Peligrosos. Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-24051-450/texto>. Fecha de consulta: 22/10/2020.
- Lezcano, J. M., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A., & García-Balboa, C. (2011). Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from an eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2666-2674. doi:10.1016/j.jenvman.2011.06.004
- Li, Q. S., Chen, Y., Fu, H. B., Cui, Z. H., Shi, L., Wang, L. L., & Liu, Z. F. (2012). Health risk of heavy metals in food crops grown on reclaimed tidal flat soil in the Pearl River Estuary, China. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 148-154. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.023
- Lin, K.L. (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1810-1816. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.027
- Liu, Y., & Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics.

- Separation and Purification Technology*, 61(3), 229-242.
doi:10.1016/j.seppur.2007.10.002
- Luna, A. S., Costa, A. L., da Costa, A. C., & Henriques, C. A. (2010). Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, 101(14), 5104–5111. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.138
- Luzardo, F. H. M., Velasco, F. G., Alves, C. P., Correia, I. K., & Cazorla, L. L. (2015). Chemical characterization of agroforestry solid residues aiming its utilization as adsorbents for metals in water. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(1), 77-83. doi:10.1590/1807-1929/agriambi.v19n1p77-83
- Mafla, A. (2009). Uso de la cascarilla de arroz como material alternativo en la construcción. *Inventum. Facultad de Ingeniería Uniminuto*, 4(6), 74-78. doi:10.26620/uniminuto.inventum.4.6.2009.74-78
- Manahan, S.E. (2007). Introducción a la química ambiental. Barcelona, España: Reverté.
- Manna, S., Saha, P., Chowdhury, S., & Thomas, S. (2017). Alkali treatment to improve physical, mechanical and chemical properties of lignocellulosic natural fibers for use in various applications. In K. Arindam & S. Vinay (Eds.), *Lignocellulosic Production and Industrial Applications* (pp. 47-63). Scrivener Publishing LLC. doi:10.1002/9781119323686.ch3
- Mari, E. A. (1998). Los materiales cerámicos. Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos. Buenos Aires, Argentina: Editorial Alsina.
- Marín-Rangel, V. M., Cortés-Martínez, R., Cuevas Villanueva, R. A., Garnica-Romo, M. G., & Martínez-Flores, H. E. (2012). As (V) biosorption in an aqueous solution using chemically treated lemon (*Citrus aurantifolia* Swingle) residues. *Journal of Food Science*, 71(1), 10-14. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02466.x
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I. L., & Calero, M. (2012). Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1006-1012. doi:10.1016/j.jiec.2011.11.150
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., & Calero, M. (2013). Development and Characterization of Biosorbents to Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 10809-10819. dx.doi.org/10.1021/ie401246c
- Martínez Ángel, J. D., Pineda Vásquez, T. G., López Zapata, J. P., & Betancur Vélez, M. (2010). Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en sílice. *Revista Facultad de Ingeniería*, (51), 97-104.
- Martinez, S. A., Cancela, L. M., & Virgolini, M. B. (2011). El estrés oxidativo como mecanismo de acción del plomo. Implicancias terapéuticas. *Acta Toxicología*

Argentina, 19(2), 61-79.

- Melo, D. Q., Vidal, C. B., Medeiros, T. C., Raulino, G. S. C., Dervanoski, A., Pinheiro, M. C., & Nascimento, R. F. (2016). Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (*Mauritia flexuosa*): experimental design and mathematical modeling. *Environmental Technology*, 37(17), 2157-2171. doi:10.1080/09593330.2016.1144796
- Melo, D. Q., Vidal, C. B., Da Silva, A. L., Teixeira, R. N. P., Raulino, G. S. C., Medeiros, T. C., ... Nascimento, R. F. (2014). Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(20), 1-12. doi:10.1002/app.40883
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416. doi:10.1007/s12010-013-0269-0
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.060
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., & Zhang, Z. (2018). A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 227, 395-405. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.069
- Morais, S., Garcia, F., & Pereira, M. (2012). Heavy Metals and Human Health. En J. Oosthuizen (Ed.), *Environmental Health-Emerging Issues and Practice* (pp. 227-246). Croacia: Intech.
- Moreira, S. A., Melo, D. Q., Alves de Lima, A. C., Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Oliveira, A. H. B., & Nascimento, R. F. (2015). Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57, 10462-10475. doi:10.1080/19443994.2015.1037355
- Mori, C., Maldonado, G. Guzman, L., Eyras, M., Bernardelli, C., Viera, M., & Donati, E. (2013). Estudio cinético e isotérmico de la biosorción de Zinc (II) y Cadmio (II) para un sistema monometálico-bimetálico por *Undaria pinnatifida* sp. *Revista peruana de química e ingeniería química*, 16(2), 39-46. Recuperado de <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/104176>
- Muñoz, A., & Costa, M. (2012). Elucidating the mechanisms of nickel compound uptake: A review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 260(1), 1-16. doi:10.1016/j.taap.2011.12.014
- Mustapha, M. U., & Halimoon, N. (2015). Microorganisms and Biosorption of Heavy Metals in the Environment: A Review Paper. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 7(5), 253-256. doi:10.4172/1948-5948.1000219
- Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., & Olsson, G. (2012). Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination*, 305, 1-11.

doi:10.1016/j.desal.2012.07.033

- Nadeem, R., Manzoor, Q., Iqbal, M., & Nisar, J. (2016). Biosorption of Pb (II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 185-194. doi:10.1016/j.jiec.2015.12.030
- Nag, S., Mondal, A., Roy, D. N., Bar, N., & Das, S. K. (2018). Sustainable bioremediation of Cd (II) from aqueous solution using natural waste materials: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, toxicity studies and GA-ANN hybrid modelling. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 83-104. doi:10.1016/j.eti.2018.04.009
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., & Das, S. K. (2009). The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 1254-1264. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.119
- Naja, G. M., & Volesky, B. (2009). Treatment of metal-bearing effluents: Removal and recovery. En C. J & W. L (Eds.), *Heavy Metals in the Environment* (1 ed, pp. 247-292). CRC Press. doi:10.1201/9781315117423
- Naja, G., Murphy, V., & Volesky, B. (2010). Biosorption, Metals. En M. C. Flickinger (Ed), *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, (pp.1-29). doi:10.1002/9780470054581.eib166
- National Research Council (US) Committee on Copper in Drinking Water. (2000). Health Effects of Excess Copper. doi:10.17226/9782
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién*, 16(3), 140-147. Recuperado de <https://www.medigraphic.com/pdfs/arcneu/ane-2011/ane113f.pdf>
- Neris, J. B., Luzardo, F. H. M., da Silva, E. G. P., & Velasco, F. G. (2019). Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 357, 404-420. doi:10.1016/j.cej.2018.09.125
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., Li, Q., & Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585. doi:10.1016/j.biortech.2013.08.124
- Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Kandasamy, J., Naidu, R., & Vigneswaran, S. (2017). Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20430-20438. doi:10.1007/s11356-017-9610-4
- Ninduangdee, P., & Kuprianov, V. I. (2018). 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, 73-84. doi:10.1016/j.biombioe.2018.02.016
- Niu, H., & Volesky, B. (2001). Biosorption of anionic metal complexes. En: V.S.T. Ciminelli and J.O. Garcia (Eds.), *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology*

- and Sustainable Development. Part B - Biosorption and Bioremediation (pp. 189-197). Amsterdam, Alemania: Elsevier Science.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49. doi.org/10.1038/338047a0
- Nursita, A. I., Singh, B., & Lees, E. (2009). Cadmium bioaccumulation in *Proisotoma minuta* in relation to bioavailability in soils. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 72(6), 1767-1773. doi:10.1016/j.ecoenv.2009.05.009
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.036
- OECD. Organization for Economic Cooperation and Development. Guidelines for the testing of chemicals. Terrestrial plants test: seedling emergence and seedling growth test (2006).
- Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B., & Modise, S. J. (2010). Biosorption of copper (II) and lead (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of Environmental Management*, 91, 1674-1685. doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.005
- Okoro, I. A., & Okoro, S. O. (2011). Agricultural By Products As Green Chemistry Absorbents for the Removal and recovery of metal ions from waste-water environments. *Continental Journal of Water, Air and Soil Pollution*, 2(1), 15-22.
- Olivares Arias, V., Valverde Som, L., Quiros Rodríguez, V., García Romero, R., Muñoz, N., Navarro Alarcón, M., & Cabrera Vique, C. (2015). Nickel in food and influencing factors in its levels, intake, bioavailability and toxicity: a review, CYTA. *Journal of Food*, 13(1), 87-101. doi:10.1080/19476337.2014.917383
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., & Toma, O. (2015). Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 94(December), 18-29. doi:10.1016/j.psep.2014.12.003
- Pagenkopf, G. P. (1978). *Introduction to natural water chemistry*. New York: Marcel Dekker.
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., & Veglió, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research*, 37(3), 627-633. doi:10.1016/S0043-1354(02)00358-5
- Pakravan, H. R., Jamshidi, M., & Asgharian Jeddi, A. A. (2018). Combination of ground rice husk and polyvinyl alcohol fiber in cementitious composite. *Journal of Environmental Management*, 215, 116-122. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.035
- Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N., & Tsatsakis, A. M. (2005). Lead toxicity update. A brief review. *Medical Science Monitor*, 11(10), 329-336.
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of

- biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102. doi:10.1007/s12257-009-0199-4
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468-487. doi:10.1016/j.jece.2015.11.028
- Pecharsky, V.K., & Zavalij P.Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.
- 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 *33rd International Conference on Solid Waste Technology and Management* (pp. 744-751). Annapolis, Washington DC, U.S.A.: Ed. Widener University.
- Peng, S. H., Wang, R., Yang, L. Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165, 61-69. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.08.084
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.008
- Petrella, A., Spasiano, D., Acquafredda, P., De Vietro, N., Ranieri, E., Cosma, P., Rizzi, V., Petruzzelli, V., & Petruzzelli, D. (2018). Heavy metals retention (Pb (II), Cd (II), Ni (II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations. *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 79-90. doi:10.1016/j.psep.2017.12.010
- Plum, L. M., Rink, L., & Hajo, H. (2010). The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(4), 1342-1365. doi:10.3390/ijerph7041342
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., & Wanner, H. (2007). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 2: The $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 79(5), 895-950. doi:10.1351/pac200779050895
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., & Wanner, H. (2009). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 81(12), 2425-2476. doi:10.1351/pac200577040739
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A. K., ... Wanner, H. (2011). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 83(5), 1163-1214. doi:10.1351/PAC-REP-13-06-03
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A. K., ... Wanner, H.

- (2013). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The $Zn^{2+} + OH^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 85(12), 2249-2311. doi:10.1351/PAC-REP-13-06-03
- Prieto Mendez, J., Gonzáles Ramírez, C. A., Román Gutiérrez, A. D., & Prieto Garcia, F. (2009). Plant Contamination and Phytotoxicity Due To Heavy Metals From Soil and Water. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44. doi:1870-0462
- Priyantha, N., Navaratne, A. N., & Kulasoorya, T. P. K. (2015). Adsorption of Heavy Metal Ions on Rice Husk: Isotherm Modeling and Error Analysis. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 8(2), 346-352.
- Quaranta, N., Caligaris, M., Pelozo, G., Unsen, M., & Cristóbal, A. (2016). The characterization of brewing waste and feasibility of its use for the production of porous ceramics. En C.A. Brebbia (Ed.), *Waste Management and The Environment* (pp. 299–310). WIT Editorial. doi:10.2495/wm160271
- Quaranta, N., Caligaris, M., Pelozo, G., Césari, A., & Cristóbal, A. (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
- Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic processing and sintering* (2nd Ed). New York: Marcel Dekker. doi:10.1179/095066096790151286
- Rahman, I. A., Ismail, J., & Osman, H. (1997). Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8), 1505-1509. doi:10.1039/a700823f
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 398-414. doi:10.1016/j.jece.2014.01.014
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management*, 179, 1-20. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.045
- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., & Dorange, G. (2001). Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology*, 24, 389-401. doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00139-3
- Rivas, A., Vera, G., Palacios, V., Rigail, A., & Cornejo Martínez, M. H. (2016). Characterization of Rice Husk and the Crystallization Process of Amorphous Silica from Rice Husk Ash. En *14th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Engineering Innovations for Global Sustainability"* (pp. 1-9). San José, Costa Rica. doi:10.18687/laccei2016.1.1.093
- Rodriguez, M. H., Yperman, J., Carleer, R., Maggen, J., Dadi, D., Gryglewicz, G., ... Otero, A. (2018). Adsorption of Ni (II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1161-

1170. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>
- Rojas, O. J. (Ed.). (2016). *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials* (Vol. 271). London: Springer. doi:10.1007/978-3-319-26015-0
- Romano, M., S., Corne, V., Azario, R. R., & García, M. C. (2020). Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos regionales para la remoción de cadmio en solución. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 11(3), 11-22. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7545062>
- Romero, M., Andrés, A., Alonso, R., Viguri, J., & Rincón, J. M. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments. *Ceramics International*, 34(8), 1917-1924. doi:10.1016/j.ceramint.2007.07.002
- Rosales, E., Ferreira, L., Sanromán, M. Á., Tavares, T., & Pazos, M. (2015). Enhanced selective metal adsorption on optimised agroforestry waste mixtures. *Bioresource Technology*, 182, 41-49. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.094
- Rubio, C., González, D., Martín-Izquierdo, R. E., Revert, C., Rodríguez, I., & Hardisson, A. (2007). Alimentos funcionales. El zinc: oligoelemento esencial. *Nutrición Hospitalaria*, 22(1), 101-107.
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H., & Abdel Wahab, M. M. (2015). Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400-409. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031
- Saha, S. K., & Kim, K. (2013). Long-Term Variations of Airborne Cadmium (Cd) Concentrations in Major Urban Areas of Korea between 1991 and 2010. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1078-1089. doi:10.4209/aaqr.2012.10.0268
- Sahmoune, N. M., Louhab, K., & Boukhiar, A. (2011). Advanced Biosorbents Materials for Removal of Chromium from Water and Wastewaters. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 284-293. doi:10.1002/ep.10473
- Saratug, S., Garrett, S. H., Sens, M. A., & Sens, D. A. (2011). Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Ciência & Saúde Coletiva*, 16(5), 2587-2602. doi:10.1289/ehp.0901234
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(1), 1-6. doi:10.1016/j.jtemb.2012.01.002
- Schiewer, S., & Volesky, B. (1995). Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science and Technology*, 29(12), 3049-3058. doi:10.1021/es00012a024
- Schiewer, S., & Volesky, B. (1996). Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology*, 30(10), 2921-2927. doi:10.1021/es950800n
- Schultz, E., Vaajasaari, K., Joutti, A., & Ahtiainen, J. (2002). Toxicity of industrial wastes and waste leaching test eluates containing organic compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52(3), 248-255. doi:10.1006/eesa.2002.2183

- Shih, P.H., Wu, Z.Z., & Chiang, H.L. (2004). Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management*, 24(10), 1043-1047. doi.org/10.1016/j.wasman.2004.08.006
- Simón, D., Quaranta, N., Medici, S., Costas, A., & Cristóbal, A. (2019). Immobilization of Zn (II) ions from contaminated biomass using ceramic matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 687-697. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.03.123
- Singer, F., & Singer, S. (1976). *Cerámica industrial*. Volumen 1 Tomo 9, Volumen 2 Tomo 10. Editorial Urmo.
- Seliem, M. K., Komarneni, S., & Abu Khadra, M. R. (2016). Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 51-57. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.011
- Sousa, F. W., Moreira, S. A., Oliveira, A. G., Cavalcante, R. M., Nascimento, R. F., & Rosa, M. F. (2007). The use of green coconut shells as adsorbents in the removal of toxic metals. *Quimica Nova*, 30(5), 1153-1157.
- Sobhanardakani, S., Parvizmosaed, H., & Olyaie, E. (2013). Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5265-5271. doi:10.1007/s11356-013-1516-1
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 257-267. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.052
- Stern, B. R. (2010). Essentiality and Toxicity in Copper Health Risk Assessment: Overview, Update and Regulatory Considerations. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 73, 114-127. doi:10.1080/15287390903337100
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1970). *Aquatic chemistry*. New York: Wiley.
- Tariq, S. R., Shah, M. H., Shaheen, N., Khalique, A., Manzoor, S., & Jaffar, M. (2006). Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management*, 79, 20-29. doi:10.1016/j.jenvman.2005.05.009
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Delacroix, A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142. doi:10.1016/j.jhazmat.2003.07.009
- Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., & Sutton D.J. (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
- Teixeira Tarley, C. R., & Zezzi Arruda, M. A. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54(7), 987-995. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.001

- Tejada Tovar, C., Ruiz Paternina, E., Gallo Mercado, J., & Moscote Bohorquez, J. (2015). Evaluación de la biosorción con bagazo de palma africana para la eliminación de Pb (II) en solución. *Prospectiva*, 13(1), 59-67. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692
- Tsezos, M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hidrometallurgy*, 59, 821-824.
- Tsezos, M., & Volesky, B. (1981). Biosorption of uranium and thorium by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 583-604. doi.org/10.1002/bit.260230309
- USEPA-SW-846 (2004). Test Method 1310B: Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1310b.pdf>. Fecha consulta: 23/10/2020.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency (1989). Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste sites 600/3-88/029.
- U.S. Department of Health and Human Services. (2005). *Toxicological Profile for Zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2013/286524>
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi:10.1016/j.cej.2016.09.029
- Vallee, B. L., & Falchuk, K. H. (1993). The biochemical basis of zinc physiology. *Physiological reviews*, 73, 79-118. doi:10.1152/physrev.1993.73.1.79
- Vázquez, G., Freire, S. M., González-Alvarez, J., & Antorrena, G. (2009). Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell. *Desalination*, 249(2), 855-860. doi:10.1016/j.desal.2009.09.007
- Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43(1), 200-206. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.049
- Veltman, K., Huijbregts, M. A. J., & Hendriks, A. J. (2008). Cadmium bioaccumulation factors for terrestrial species: Application of the mechanistic bioaccumulation model OMEGA to explain field data. *Science of the Total Environment*, 406(3), 413-418. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.05.049
- Vieira, M. G. A., Almeida Neto, A. F., Da Silva, C. M. G., Nóbrega, C. C., & Melo Filho, A. A. (2012). Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(3), 619-633. doi:10.1590/S0104-66322012000300019
- Vieira, R., & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, 3(1), 17-24.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption.

- Biotechnology Advances*, 26(3), 266-291.
doi:10.1016/j.biotechadv.2008.02.002
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216. doi:10.1016/S0304-386X(00)00160-2
- Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. St. Lambert, Québec: BV Sorbex.
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol*, 11, 235-250. doi.org/10.1021/bp00033a001
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-3948. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
- Wang, J. Y., Zhang, D. S., Stabnikova, O., & Tay, J. H. (2005). Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3), 139-146. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.04.036
- Wang, M. H. S., Wang, L. K., & De Michele, E. (2017). BOD determination, cleaning solution preparation, and waste disposal in laboratories. En *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Management* (pp. 797-807). doi:10.1201/9781315117423
- Weber, T.W., & Chakraborti, R. K. (1974). Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbents. *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, 20(2), 228-238. doi:10.1002/aic.690200204
- World Health Organization. (2000). *Air Quality Guidelines for Europe* (2nd ed.)
- Yao, Z. Y., Qi, J. H., & Wang, L. H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 137-143. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.027
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455-467. doi:10.1016/j.cej.2013.05.033
- Zhang, Y., Zheng, R., Zhao, J., Ma, F., Zhang, Y., & Meng, Q. (2014). Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper (II) from Aqueous Solution. *BioMed Research International*, 2014, 1-8. doi:10.1155/2014/496878