

## Estudio de la biosorción de zinc sobre cáscara de arroz natural y modificada químicamente

### Study of zinc biosorption on natural and chemically modified rice husks

DOI: 10.34188/bjaerv5n1-010

Recebimento dos originais: 25/11/2021

Aceitação para publicação: 03/01/2022

#### **Melisa Soledad Romano**

Doctora en Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional  
Institución: Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay-  
Universidad Tecnológica Nacional.  
Dirección: Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay – Entre Ríos, Argentina.  
Correo electrónico: romanom@frcu.utn.edu.ar

#### **Valeria Corne**

Doctora en Química de la Universidad Nacional de Rosario  
Institución: Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay-  
Universidad Tecnológica Nacional.  
Dirección: Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay – Entre Ríos, Argentina.  
Correo electrónico: cornev@frcu.utn.edu.ar

#### **Leonardo Consiglio**

Especialista en Ingeniería Ambiental de la Universidad Tecnológica Nacional  
Institución: Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay-  
Universidad Tecnológica Nacional.  
Dirección: Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay – Entre Ríos, Argentina.  
Correo electrónico: ittoconsigliodiez@gmail.com

#### **Ricardo Azario**

Magister en Salud Ambiental de la Universidad Nacional del Litoral  
Institución: Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay-  
Universidad Tecnológica Nacional.  
Dirección: Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay – Entre Ríos, Argentina.  
Correo electrónico: azricardo@gmail.com

#### **María del Carmen García**

Doctora de la Universidad de Buenos Aires  
Institución: Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay-  
Universidad Tecnológica Nacional.  
Dirección: Ingeniero Pereyra 676, Concepción del Uruguay – Entre Ríos, Argentina.  
Correo electrónico: mcgcarmin@gmail.com

## RESUMEN

La contaminación por metales pesados constituye uno de los mayores riesgos para los cursos de agua ya que estos tóxicos son de difícil eliminación dada su naturaleza no biodegradable y persistente. Numerosas tecnologías han sido desarrolladas para tratar esta problemática ambiental, siendo la biosorción una de las alternativas más utilizadas debido a su eficiencia, bajo costo y posibilidad de utilizar materiales naturales como biosorbentes. Los residuos agrícolas constituyen una fuente importante de biomasa que puede ser empleada en este tipo de procesos. Por ello, el objetivo del presente estudio fue analizar los factores fisicoquímicos que afectan la sorción de zinc en solución empleando como biosorbente cáscara de arroz natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio o ácido fosfórico. Este es un residuo altamente disponible en la provincia de Entre Ríos, Argentina.

Los sorbentes fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y mediante la determinación del pH en el punto de carga de cero.

El tratamiento químico con hidróxido de potasio mejoró significativamente la remoción del contaminante, mientras que la activación ácida no arrojó mejoras respecto al uso de la cáscara natural. Los niveles de remoción se favorecieron al incrementar el pH hasta 5 y la dosis del biosorbente, mientras que disminuyeron al aumentar la concentración de adsorbato.

Para los sistemas evaluados el equilibrio del proceso se alcanzó rápidamente, ajustándose a una cinética de pseudo-segundo orden. Para los biosorbentes empleados se presentaría una sorción en monocapa con sitios de unión homogéneos.

**Palabras claves:** zinc, biosorción, cáscara de arroz, activación básica.

## ABSTRACT

Heavy metal contamination is one of the greatest risks to water courses because these pollutants are difficult to eliminate due to their non-biodegradable and persistent nature. Numerous technologies have been developed to solve this environmental problem, being biosorption one of the most widely used alternatives due to its efficiency, low cost and the possibility of using natural materials as biosorbents. Agricultural residues are an important source of biomass that can be used in this type of process. Therefore, the objective of this study was to analyze the physicochemical factors that affect the sorption of zinc in solution using rice husk as biosorbent, either natural or chemically modified with potassium hydroxide or phosphoric acid. This is a highly available residue in the province of Entre Ríos, Argentina.

Sorbents were characterized by infrared spectroscopy and by determining the pH at the point zero charge.

The chemical treatment with potassium hydroxide improved significantly the removal of the pollutant, while the acid activation did not show improvements regarding to the use of the natural husk. The removal levels were favoured by the increase in pH up to 5 and biosorbent dosage, while they decreased by the rise in zinc concentration.

For the systems being evaluated it was found that the equilibrium of the process was reached quickly and adjusted to pseudo-second order kinetics. For the adsorbents used, a monolayer sorption with homogeneous binding sites would be presented.

**Keywords:** zinc, biosorption, rice husk, alkali activation.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales han incrementado el contenido de metales bajo su forma iónica que son descargados a los cursos de agua. Esto se debe a que grandes volúmenes de efluentes con metales tóxicos tales como cadmio, cobre, plomo, cromo y zinc son desechados (Luna et al., 2010).

El zinc es utilizado en numerosas industrias como, por ejemplo, en la fabricación de pigmentos y pinturas, en la confección de baterías y pilas y en galvanoplastia. Este metal es esencial para los animales y los seres humanos debido a que participa en procesos metabólicos y estimula el funcionamiento del sistema inmunológico. Sin embargo, se convierte en tóxico en niveles comprendidos entre 100-500 mg/día ya que puede provocar daños en el hígado, riñones y páncreas e incluso efectos carcinogénicos (Luna et al., 2010; Volesky & Zolan, 2005). A raíz de ello, existe un estricto control y regulación de los niveles de este elemento metálico en agua. En tal sentido, en Argentina la Ley N° 24.051 y el Decreto Reglamentario 831/1993 establecen un valor máximo de zinc en agua de bebida de 30 µg/L. Estos hechos han incentivado la búsqueda de nuevas técnicas de remoción de metales basadas principalmente en factores tales como bajo costo, eficiencia y fácil implementación. Dentro de estas metodologías se destaca la biosorción, la cual ha sido considerada como una de las tecnologías más prometedoras para tal fin ya que permite remover contaminantes de las aguas residuales en concentraciones inferiores a los 100 ppm (Wang & Chen, 2009; Park et al., 2010). Esta técnica se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas para unir y concentrar iones o moléculas de soluciones acuosas.

La biosorción utilizando biomasa muerta se basa principalmente en la afinidad entre el sorbente y sorbato (Volesky, 2007). Este proceso utiliza biomateriales, tales como algas marinas, hongos y residuos provenientes de procesos industriales o biológicos, que tienen bajo costo y que son abundantes en la naturaleza (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

La cáscara de arroz es un subproducto agrícola importante de la región de Entre Ríos, Argentina, que tiene gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado (Schiewer & Ming, 1999; Lata & Samadder, 2014). La presencia de compuestos tales como celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice con sitios de unión capaces de secuestrar metales, permiten sugerir el uso potencial de este residuo en la detoxificación de ambientes contaminados con zinc, de una forma ambientalmente amigable y costo-efectiva.

En base a lo anteriormente mencionado, el objetivo de este trabajo consistió en analizar los factores fisicoquímicos que afectan la sorción de zinc en solución y el efecto de los pretratamientos químicos sobre el biosorbente, empleando cáscara de arroz natural y modificada químicamente mediante una activación ácida y básica.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

La cáscara de arroz (CA) fue lavada previa a la modificación química con hidróxido de potasio o ácido fosfórico.

Modificación química con hidróxido de potasio (CA-KOH): la cáscara de arroz se puso en contacto con KOH 1 % m/m, se llevó a ebullición durante 30 minutos y se dejó en reposo durante una noche. Se filtró y se lavó con agua destilada y ácido clorhídrico al 10 % para alcanzar un pH de 5. Finalmente, se secó en estufa a 100 °C.

Modificación química con ácido fosfórico (CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): la cáscara de arroz se trató con una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M y se agitó durante 24 horas. Se filtró y lavó con agua destilada y fue secada en estufa a 70 °C.

Los grupos funcionales presentes en los biosorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (Perkin Elmer 1605), utilizando discos de KBr para preparar las muestras. El rango espectral varió de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>) se prepararon suspensiones de 25 g/L de cada biosorbente y se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (1 a 10) y fuerza iónica ajustada (0,03 M KNO<sub>3</sub>). Las suspensiones se agitaron por 24 horas. El cambio de pH ( $\Delta$ pH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pH<sub>pzc</sub> se identificó como el pH inicial cuyo valor de  $\Delta$ pH=0 (Fiol & Villaescusa, 2009).

Protocolo de sorción: Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones *batch* (50 mL) variando la relación sólido/líquido (1-50 g/L), el pH del medio (1 a 7), el tiempo de contacto (1 a 180 minutos) y la concentración inicial de zinc (10 a 400 mg/L). Finalizadas las experiencias de sorción, las muestras fueron filtradas y se procedió a la cuantificación del metal residual en la solución recolectada. La determinación de zinc se realizó por espectroscopía de absorción atómica (Buck 210 VCG) utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 213,9 nm. El porcentaje de remoción se calculó según la siguiente ecuación (ec.1):

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

Donde C<sub>i</sub> es la concentración inicial de zinc y C<sub>f</sub> es la concentración del metal finalizado el protocolo de sorción.

La cantidad de metal retenida en los biosorbentes (q<sub>e</sub>) se obtuvo a partir de los datos experimentales utilizando la ecuación 2 (ec. 2):

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

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

Los resultados fueron expresados como la media  $\pm$  el error standard de la media (n=3). De acuerdo con el diseño experimental, se realizó el análisis estadístico utilizando 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.

Las soluciones de zinc fueron preparadas a partir de sulfato de zinc heptahidratado. El pH inicial fue ajustado con ácido clorhídrico 0,1 N o hidróxido de sodio 0,1 N.

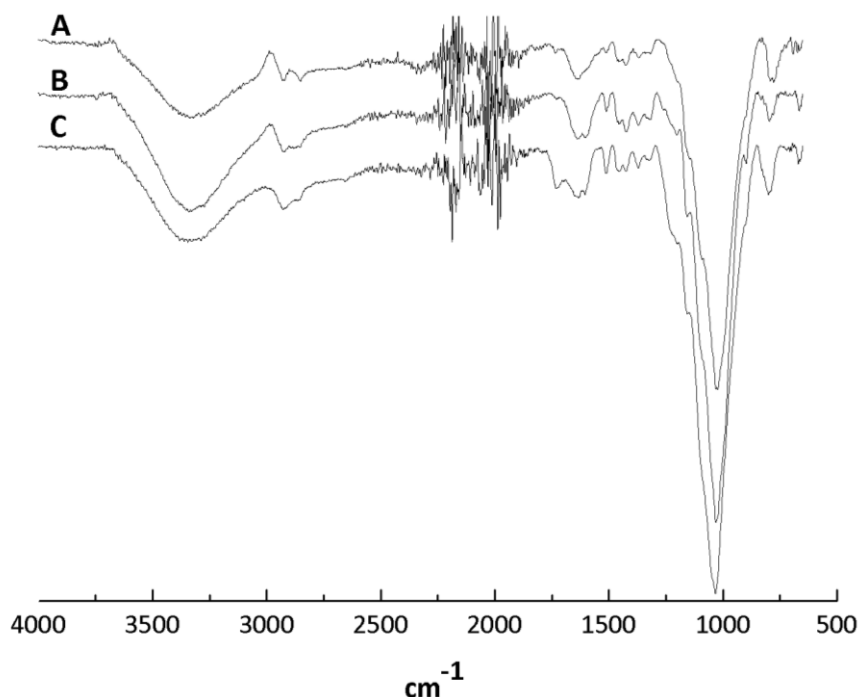
### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Caracterización de los biosorbentes

La identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los sólidos sorbentes 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se muestran en la Figura 1 A, 1 B y 1 C respectivamente.

En los espectros se visualiza una banda intensa centrada alrededor de 3330 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> (Fig. 1 A), 1732 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1 B) y 1731 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1 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<sup>-1</sup> se observa la señal correspondiente al estiramiento alifático de los enlaces C-H de la lignina, y entre 1500-1600 cm<sup>-1</sup> aparece una banda que podría pertenecer a la vibración de enlaces C=C de compuestos aromáticos, los cuales se encuentran en la estructura de la lignina. Asimismo, se visualiza entre 1031 y 790 cm<sup>-1</sup> 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 1, los espectros IR de los biosorbentes modificados químicamente no presentan cambios significativos respecto al de la cáscara de arroz natural.

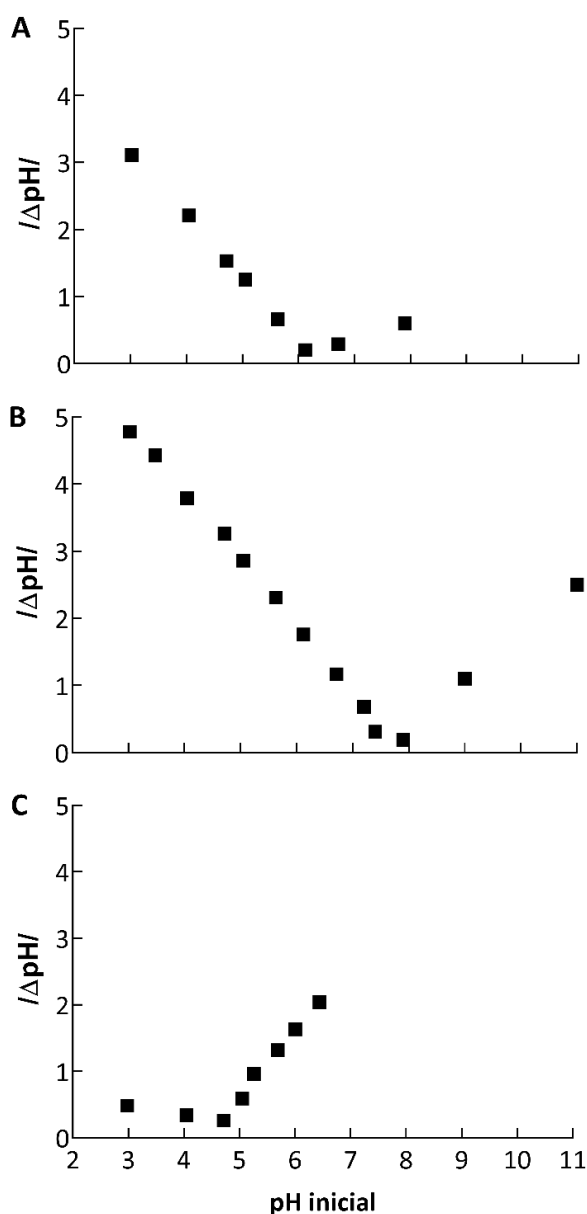
Figura 1. Espectros infrarrojos de A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



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 biosorbente 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<sub>pzc</sub>) para los distintos sistemas en estudio.

Como se muestra en la Figura 2, el valor de pH<sub>pzc</sub> obtenido fue de 6,36; 7,71 y 4,34 para la CA, CA-KOH, CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 la estudiada. Por el contrario, para valores de pH más altos y superiores al pH<sub>pzc</sub> la carga superficial negativa de los biomateriales favorecería este tipo de interacción entre adsorbato y adsorbente.

Figura 2. Determinación del punto de carga cero para A) CA, B) CA-KOH y C) CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



### Análisis de factores fisicoquímicos que regulan el proceso de sorción

Inicialmente, para la cáscara sin modificar y tratada químicamente se analizó el efecto de la masa en la remoción del metal. Se estudiaron relaciones sólido/líquido comprendidas entre 1-50 g/L (Figura 3).

Los resultados obtenidos en los ensayos de sorción al utilizar cáscara de arroz natural (CA), en un rango de masa comprendido entre 0,05 y 2,5 g, mostraron una adsorción de zinc ([Zn]= 50 ppm) máxima del 86 %, mientras que el pretratamiento químico del biosorbente con hidróxido de potasio (CA-KOH) produjo, en el mismo rango de masa, un incremento del porcentaje de adsorción cercano al 98 %. La modificación química de la cáscara de arroz con ácido fosfórico (CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

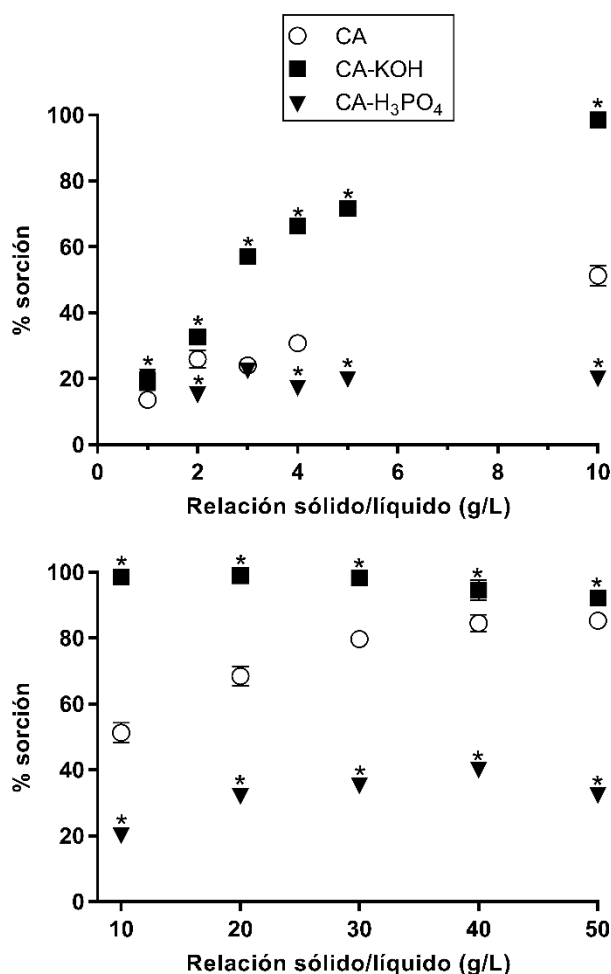
produjo una disminución significativa de la remoción del metal, alcanzándose valores inferiores al 40 % para la mayor dosis de sorbente utilizada (Figura 3).

Es importante mencionar que, para el caso de la activación ácida, la sorción se vio acompañada por un descenso del pH final. Esto podría estar indicando que los protones presentes en la superficie del biosorbente activado se liberan al medio a través de un intercambio iónico acidificando el medio de reacción, lo que haría disminuir la captación del metal (El-Shafey, 2007).

Para la cáscara natural y modificada con KOH se observó un aumento en la remoción del contaminante al incrementar la masa de biosorbente utilizada. Este aumento en la remoción se registró en el rango de masa comprendido entre 0,05 - 1,5 g para la cáscara sin modificar y de 0,05 - 0,5 g para la cáscara con activación alcalina. Incrementos en la dosis de biosorbente superiores a los valores mencionados no produjeron un aumento significativo en la remoción del metal.

Para el caso de la cáscara activada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, los incrementos en la masa de biosorbente no produjeron mejoras significativas en el proceso para el rango de masa estudiado.

Figura 3. Efecto de la relación sólido/líquido en la remoción de Zn<sup>2+</sup>. Tiempo = 1 h, temperatura = 20 ± 4 °C, pH = 5,00 y [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 50 mg/L. Se representa la media ± error estándar de la media (n=3). \*p < 0,05 vs. el valor correspondiente en CA.





Si bien la cáscara natural constituyó un sorbente eficaz para la eliminación de iones zinc en solución, el tratamiento previo con hidróxido de potasio mejoró su capacidad de sorción. Este hecho podría explicarse ya que a altas concentraciones de KOH se produce la exfoliación de los grupos terminales, la hidrólisis alcalina, la degradación y descomposición de los polisacáridos disueltos. Esta exfoliación podría favorecer el proceso de sorción al liberar nuevos sitios de unión sobre el sorbente. 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 del contaminante catiónico 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 pH del medio de reacción es un parámetro determinante que controla los procesos de sorción de metales en diferentes sorbentes. Esto se debe, por un lado, al hecho de que los iones hidrógeno constituyen un adsorbato fuertemente competitivo y, por otro lado, a la influencia del pH en la especiación química del metal. Es por esto que se realizó la evaluación de este parámetro en un rango de pH comprendido entre 1 y 7 (Figura 4). A pH superiores a los fijados comienza a observarse la formación del hidróxido del metal que precipita en el medio de reacción (Abdolali et al., 2014; Abdolali et al., 2016; Navarro et al., 2006).

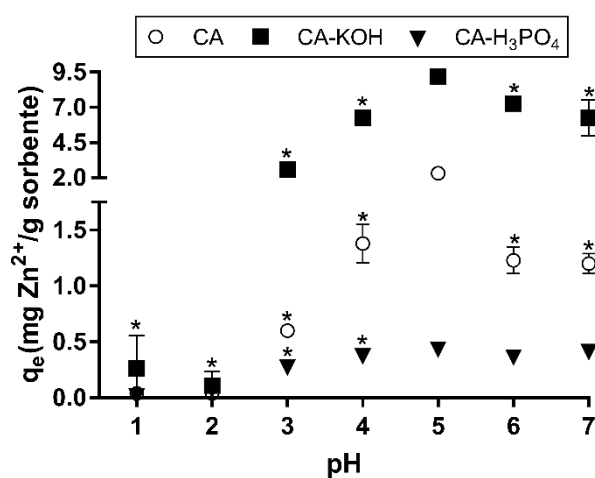
Para los sistemas estudiados, los resultados obtenidos muestran que la capacidad de retención de zinc aumenta al disminuir la concentración de protones, alcanzándose un máximo para pH próximos a 5. La baja sorción del metal observada a valores de pH inferiores a 2 podría atribuirse a diferentes factores como la repulsión entre la carga positiva del sorbente y el sorbato, la competencia entre  $H^+$  y cationes metálicos por los sitios activos, la menor formación de complejos con los iones  $Zn^{2+}$  debido a la protonación de grupos funcionales superficiales, o a una combinación de los mismos (Fiol & Villaescusa, 2009).

Por otra parte, los valores máximos de sorción para CA- $H_3PO_4$  se obtuvieron a un pH inicial (5) superior al  $pH_{pzc}$  (4,34), mientras que para CA y CA-KOH se alcanzaron a pH iniciales (5) 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  $Zn^{2+}$  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 de este después del contacto con el material

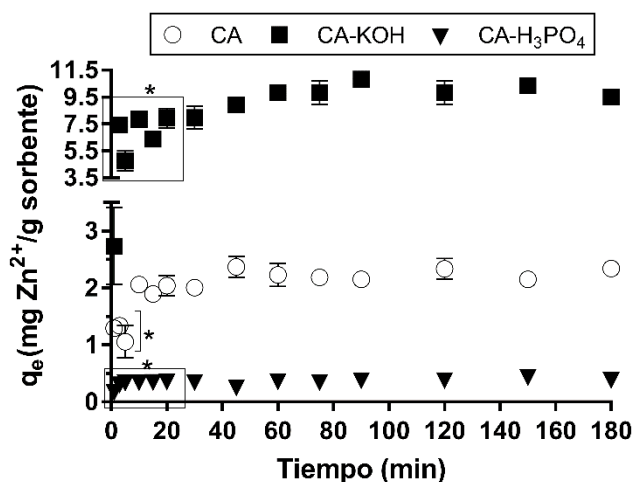
podría afectar la biosorción a través de cambios en la especiación química del metal como en la carga superficial del adsorbente (Fiol & Villaescusa, 2009). En la literatura se ha reportado que, durante la sorción el pH inicial puede cambiar creando un ambiente apropiado en el que la microprecipitación 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).

Figura 4. Influencia del pH en la capacidad de sorción de  $Zn^{2+}$  en CA, CA-KOH, CA- $H_3PO_4$ . Tiempo = 1 h, temperatura =  $20 \pm 4$  °C,  $[Zn^{2+}]_0 = 50$  mg/L, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CA- $H_3PO_4 = 50$  g/L. Se representa la media  $\pm$  error estándar de la media (n=3). \*p < 0,05 vs. el valor correspondiente a pH=5.



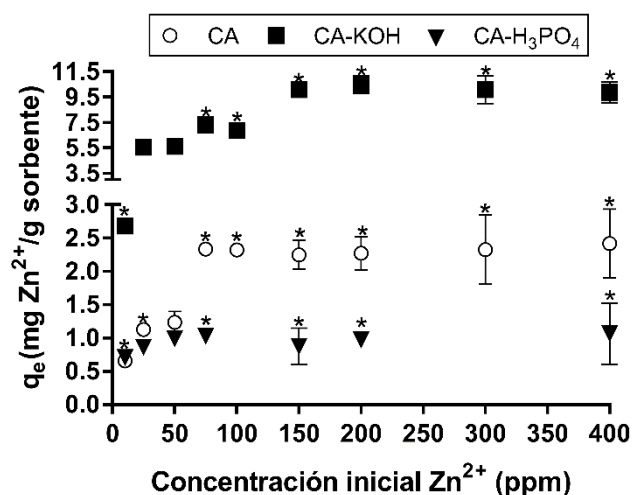
Por otro lado, se analizó si el tiempo de contacto modifica el porcentaje de sorción. Para ello, se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 180 minutos, como se muestra en la Figura 5. Como puede apreciarse, la remoción de zinc en solución no se modifica al incrementarse el tiempo más allá de los 30 minutos para los tres sistemas evaluados.

Figura 5. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de sorción de  $Zn^{2+}$  en CA, CA-KOH, CA- $H_3PO_4$ . Temperatura =  $20 \pm 4$  °C,  $[Zn^{2+}]_0 = 50$  mg/L, pH= 5,00, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CA- $H_3PO_4 = 50$  g/L. Se representa la media  $\pm$  error standard de la media (n=3). \* $p < 0,05$  vs. el valor a 60 min.



Finalmente, se estudió el efecto de la concentración inicial de zinc en la capacidad de remoción de este, ensayándose valores comprendidos entre 10 y 400 mg/L como se muestra en la Figura 6.

Figura 6. Efecto de la concentración inicial de sorbato en la capacidad de sorción de  $Zn^{2+}$  en CA, CA-KOH, CA- $H_3PO_4$ . Temperatura =  $20 \pm 4$  °C, tiempo = 1 hora, pH = 5,00, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CA- $H_3PO_4 = 50$  g/L. Se representa la media  $\pm$  error standard de la media (n=3). \* $p < 0,05$  vs. el valor correspondiente a 50 mg/L.



Para el rango de concentraciones iniciales de zinc evaluadas, se observó que la capacidad sortiva en la CA-KOH fue significativamente superior respecto a la obtenida con los restantes biosorbentes.

Para los sólidos evaluados, se registró un aumento en la capacidad de remoción para concentraciones iniciales del tóxico comprendidos entre 10 y 150 mg/L mientras que, para valores

superiores (200 - 400 mg/L) no se observaron cambios en el  $q_e$  obtenido. Este comportamiento podría deberse a una saturación superficial del sorbente.

### Equilibrio de biosorción

Se han propuesto numerosos modelos para representar las isotermas de sorción. Para determinar el modelo teórico de isoterma de sorción que mejor ajusta a cada sistema evaluado, se realizaron experiencias a distintas concentraciones iniciales de zinc y se estableció un tiempo de contacto adecuado para que los sistemas alcancen el equilibrio. Los datos obtenidos fueron modelados con las isotermas de Langmuir, Freundlich o Dubini-Radushkevich (D-R) cuyas principales características se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Expresiones no lineales de los modelos de isoterma utilizados

Isoterma	Forma no lineal	Parámetros	Referencias
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$q_m$ (mg/g) capacidad de sorción máxima de monocapa $b$ constante de Langmuir	(Langmuir, 1918)
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$K_f$ capacidad de sorción (mg/g) $n$ intensidad de sorción.	(Freundlich, 1907)
D-R	$q_e = q_{DR} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2}$	$q_{DR}$ (mg/g) capacidad de saturación monocapa $K_{DR}$ ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) asociada con la energía de sorción $\varepsilon$ potencial de Polanyi, donde $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e)$	(Dubinin & Radushkevich, 1947)

En las Tablas 2 se resumen los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los modelos de isoterma y la bondad de ajuste de cada modelo mediante el coeficiente  $R^2$  para las tres alternativas de sorbentes. En todos los casos, los coeficientes de correlación sugerirían que la isoterma de Langmuir es un modelo adecuado para representar los sistemas de sorción estudiados. Este modelo asume una sorción en monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios homogéneos e independientes entre sí.

Tabla 2: Parámetros y coeficientes de las isotermas de Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich, aplicadas a la sorción de  $\text{Zn}^{2+}$  en CA y CA-KOH y CA- $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Sorbente	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$q_{DR}$ (mg/g)	$K_{DR}$ ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$
CA	3,516	0,037	0,986	3,127	0,567	0,945	2,677	$2,01 \times 10^{-5}$	0,157	0,652
CA-KOH	11,899	0,052	0,983	5,843	4,057	0,921	8,134	$2,45 \times 10^{-8}$	4,518	0,633
CA- $\text{H}_3\text{PO}_4$	0,638	0,755	0,969	2,933	0,107	0,803	0,736	$1,49 \times 10^{-5}$	0,183	0,652

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.

Los valores de  $q_m$  alcanzados al emplear las cáscaras de arroz natural y activada químicamente (CA-KOH y CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) fueron comparables con los resultados registrados en la bibliografía para otros biosorbentes (Abdolali et al., 2015, Velazquez-Jimenez et al., 2013, Alexander et al., 2017, Nag et al., 2018, Herrera-Barros et al., 2020, Peng et al., 2018, Romano et al., 2020). 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.

### Cinética de Biosorción

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-primero orden de Lagergren y el modelo de pseudo-segundo orden (Asuquo *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018; Ho & McKay, 1999). En su forma lineal, el primer modelo puede expresarse como  $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t/2,3$ , mientras que el segundo como  $t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$ , donde  $t$  es el tiempo de contacto en minutos,  $q_t$  y  $q_e$  representan la cantidad de sorbato adsorbido a tiempo  $t$  y en el equilibrio, y  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de velocidad correspondientes.

En la Tabla 3 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 3: Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la remoción de Zn<sup>2+</sup> (50 mg/L) en cáscara de arroz al natural y modificada químicamente a 25 °C.

Sorbente	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
CA	0,022	0,685	0,491	0,157	2,308	0,996
CA-KOH	0,043	4,309	0,714	0,024	10,200	0,994
CA-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,027	0,077	0,613	0,731	0,390	0,991

En base a los coeficientes de correlación obtenidos, los sistemas analizados 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 sorbente y sorbato, además de mecanismos de complejación, coordinación, y/o quelación, en lugar de fisisorción (Ho & McKay, 1999).

#### 4 CONCLUSIONES

En el presente estudio, se llevó a cabo la optimización de los parámetros involucrados en la remoción de zinc en solución mediante biosorción utilizando cáscara de arroz natural y modificada químicamente.

El pH óptimo de sorción fue de aproximadamente 5 y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se estableció rápidamente para los distintos sistemas estudiados (tiempos menores a 30 minutos). Respecto al tratamiento químico de la cáscara, la activación básica mejoró significativamente la retención del metal, alcanzando valores cercanos al 98 % para bajas dosis de biosorbente modificado, mientras que la activación ácida de la cáscara no produjo mejoras en el proceso respecto a la cáscara natural en el rango de masa estudiado.

Asimismo, pudo observarse que el aumento en la relación sorbente/solución mejoró la remoción del contaminante, mientras que el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en la capacidad de retención. Además, los sistemas de sorción estudiados seguirían una cinética de pseudo-segundo orden. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos puso de manifiesto que la isoterma de Langmuir es la que mejor describe los equilibrios de sorción de  $Zn^{2+}$  sobre la cáscara de arroz natural y modificada químicamente con hidróxido de potasio o ácido fosfórico.

Finalmente, los resultados presentados permiten proponer a la cáscara de arroz natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio como un biomaterial potencialmente útil en la remoción de ambientes contaminados con zinc.

## REFERENCIAS

Abdolali A., Ngo H., Guo W., Lee D., Tung K., Wang X. Development and Evaluation of a New Multi-Metal Binding Biosorbent. *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 98-106.

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.

Abdolali A., Ngo H., Guo W., Lu S., Chen S., Nguyen N., Zhang X., Wang J., Wu Y. A Breakthrough Biosorbent in Removing Heavy Metals: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and Mechanism Analyses in a Lab-Scale Study. *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 603-611.

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 J.*, 135, 129-139.

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. *J. Environmental Chemical Engineering*, 5, 679-698.

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

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. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 88, 146-151.

Dubin, M.M. & Radushkevich, L.V. (1947) The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.

El-Shafey, E. Sorption of Cd (II) and Se (IV) from Aqueous Solution Using Modified Rice Husk. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 546-55.

Fiol, N. & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 79-84.

Freundlich, H. (1907). Ueber Die Adsorption in Loesungen. *Z. Physik. Chem.*, 57, 385-470.

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 1-7.

Ho, Y.S. & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *J. of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Lata S., Samadder S. Removal of Heavy Metals Using Rice Husk : A Review. *J. Environ. Res. Develop.* 4 (2014) 165-170.

Luna A., Costa A., da Costa A., Henriques C. 2010. Competitive Biosorption of cadmium (II) and zinc (II) Ions from Binary Systems by *Sargassum Filipendula*. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5104-



5111.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process - a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. (1993). Decreto 831/93 Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos, Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática. Anexo II, tabla 2. Agua dulce superficial, Buenos Aires.

Miretzky, P. & Cirelli, A.F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J. Hazardous Materials*, 180 (1-3), 1-19.

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 and Innovation*, 11, 83-104.

Navarro, A., Ramos K., Campos K., Maldonado H. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biolorímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 7 (2006) 113-126.

Park D., Yun Y., Park J. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15 (2010) 86-102.

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.

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>

Schiewer S., Ming H. Metal Binding Stoichiometry and Isotherm Choice in Biosorption. *Environ. Sci. Technol.*33 (1999) 3821-3828.

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*. *J. Hazardous Materials*, 105, 121-142.

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, 200-206.

Vijayaraghavan, K., R. Balasubramanian. Is Biosorption Suitable for Decontamination of Metal-Bearing Wastewaters? A Critical Review on the State of the Art of Biosorption Processes and Future Directions. *J. Environ. Manage.* 160 (2015) 283-296.

Volesky B., Zolan Z.R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol* 11 (2005) 235-50.

Volesky, B. Biosorption and Me. *Water Res.* 41 (2007) 4017-29.

Wang J., Chen C. Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnol. Adv* 27 (2009) 195-226.