

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

**M.S. Romano**, V. Corne, N.E. Eggs, R.R. Azario, M.C. García  
*Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay – Universidad Tecnológica Nacional. meliromano.06@gmail.com.*

### Resumen

La contaminación por metales pesados constituye uno de los mayores riesgos para los cursos de agua ya que estos contaminantes 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 cinéticos que afectan la adsorción de cinc en solución empleando como bioadsorbente cáscara de arroz, residuo altamente disponible en la provincia de Entre Ríos, al natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio o ácido fosfórico. Se estudió la biosorción de cinc considerando los siguientes parámetros: pH, tiempo de contacto, masa del bioadsorbente, temperatura de incubación y efecto del pretratamiento químico.

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 al natural. El análisis cinético sugiere que el proceso fue favorable cuando se trabajó a pH cercanos 5; se alcanzó rápidamente el equilibrio alrededor de los 30 minutos y el aumento de la temperatura redujo la retención del tóxico para los sistemas estudiados.

**Palabras claves:** cinc, biosorción, cáscara de arroz, cinética.

### 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 cinc son desechados<sup>1</sup>.

El cinc 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 a niveles comprendidos entre 100-500 mg/día ya que puede provocar daño en el hígado, riñones y páncreas e incluso efectos carcinogénicos<sup>1,2</sup>. 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<sup>3,4</sup> ya que permite remover contaminantes de las aguas residuales en concentraciones inferiores a los 100 ppm.

La biosorción se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas para unir y concentrar iones o moléculas de soluciones acuosas. La biosorción utilizando biomasa muerta es pasiva y se basa principalmente en la "afinidad" entre el sorbente y sorbato<sup>5</sup>. 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<sup>6</sup>.

La cáscara de arroz es un subproducto agrícola importante de la región de Entre Ríos que tiene gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado<sup>7,8</sup>. La presencia de compuestos tales como celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice en este material con sitios de unión capaces de secuestrar metales, permiten sugerir el uso potencial de este residuo en la detoxificación de ambientes contaminados con cinc, de una forma ambientalmente amigable y costo-efectiva.

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

## **Materiales y métodos**

La cáscara de arroz recibida fue lavada, secada y reservada para su posterior utilización al natural o modificada químicamente con hidróxido de potasio o ácido fosfórico.

Modificación química con hidróxido de potasio (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 (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, lavó con agua destilada y finalmente fue secada en estufa a 70 °C.

Protocolo de adsorción: Se realizó un análisis cinético con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando diferentes parámetros como pH, tiempo y temperatura de contacto, masa de bioadsorbente y efecto de los tratamientos químicos sobre la capacidad de adsorción.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un baño termostatzado a 22 °C con agitación continua. En erlenmeyers de 100 ml se colocó una determinada masa del material bioadsorbente (0.25 a 2.5 g) y 50 ml de la solución de cinc de 50 ppm preparada a partir de sulfato de cinc heptahidratado. El pH inicial fue ajustado con ácido clorhídrico 0.1 N o hidróxido de sodio 0.1 N. Se realizó una filtración después de un determinado tiempo de incubación, y el filtrado fue usado para el análisis de cinc. La determinación de cinc se realizó por espectroscopía de absorción atómica a 213.9 nm, utilizando una llama aire-acetileno. El porcentaje de adsorción se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ adsorción Zn}^{2+} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\%$$

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

Los resultados fueron expresados como la media  $\pm$  el error standard de la media (n=3).

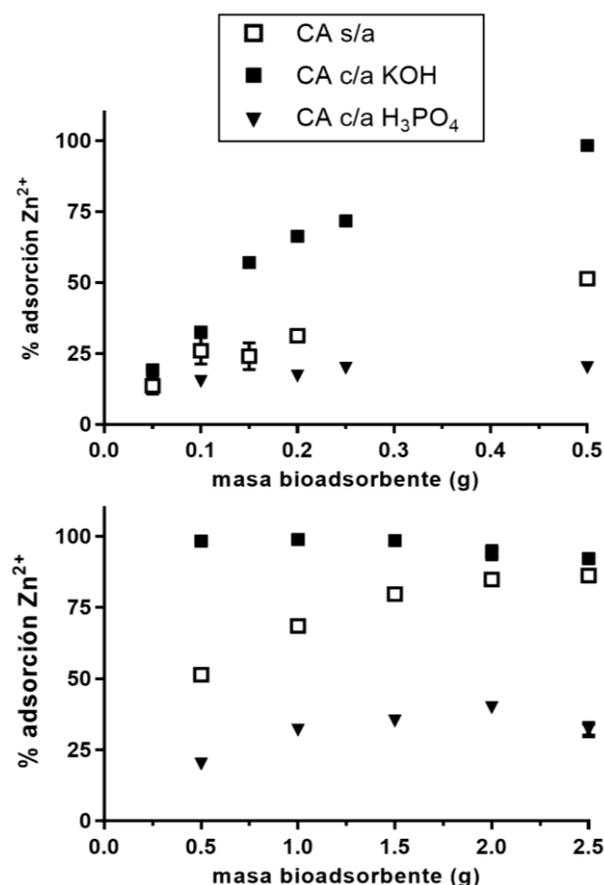
### Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los ensayos de sorción al utilizar cáscara de arroz natural (CA s/a), en un rango de masa comprendido entre 0.05 y 2.5 g, mostraron una adsorción de cinc ([Zn]= 50 ppm) máxima del 86%, mientras que el pretratamiento químico del bioadsorbente con hidróxido de potasio (CA c/a 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 c/a 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 1).

Es importante mencionar que, para el caso de la activación ácida del biosorbente, la sorción se vio acompañada por un descenso del pH final. Esto podría estar indicando que los protones presentes en la superficie del bioadsorbente a causa de la activación se liberan al medio a través de un intercambio iónico acidificando el medio de reacción lo que haría disminuir la captación del metal<sup>9</sup>.

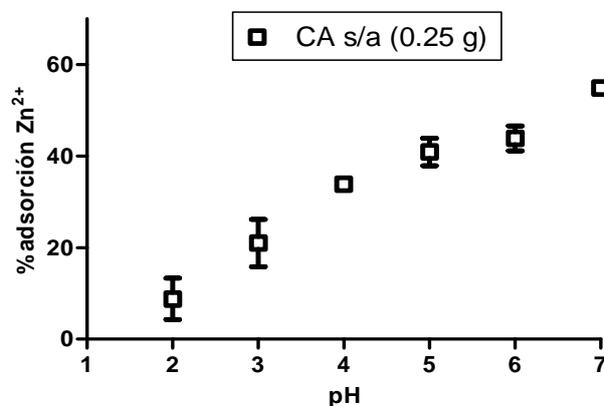
Para la cáscara sin tratamiento químico y tratada con KOH se observa un aumento en la remoción del contaminante al incrementar la masa de biosorbente utilizada. Este aumento en la remoción se observa en el rango de masa comprendido entre 0.05-1.5 g para la cáscara sin modificación y de 0.05-0.5 g para la activación alcalina. Aumentos en la dosis de biosorbente por encima de 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>, incrementos en la masa de biosorbente no produjeron mejoras



**Figura 1.** Efecto del pretratamiento químico de la cáscara de arroz en la adsorción de Zn.

Se representa el porcentaje de adsorción de cinc en función de la masa de bioadsorbente utilizada. El tiempo de contacto fue 1 h, el pH del medio 5 y la concentración inicial de cinc de 50 ppm.



**Figura 2.** Influencia del pH en la adsorción de cinc.

Se representa el porcentaje de adsorción de cinc (50 ppm) en función del pH. La masa de cáscara de arroz sin tratar (CA s/a) fue de 0.25 g, el tiempo de contacto 1 hora y la temperatura del medio 22 °C.

significativas en el proceso para el rango de masa estudiado.

El pH del medio de reacción es un parámetro determinante que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes. Esto se debe, por un lado, al hecho 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 2). A pH superiores a los fijados comienza a observarse la formación del hidróxido del metal que precipita en el medio de reacción<sup>10,11,12</sup>.

Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de remoción de cinc aumenta al disminuir la concentración de protones, alcanzándose un máximo para valores de pH comprendidos entre 5,5 y 6. A valores de pH más altos, la captación de cinc disminuye debido a la hidrólisis del metal<sup>13</sup> por lo que el valor de remoción registrado a pH 7 se debe al efecto conjunto de la adsorción sobre la cáscara de arroz y la precipitación del hidróxido del metal que se produce a pH superiores a 6.

Por otro lado, se analizó si el tiempo de contacto modifica el porcentaje de adsorción. Para ello, se ensayaron distintos tiempos de contacto: 30, 60, 90 y 120 minutos, tal como se muestra en la Figura 3. Como puede apreciarse, la remoción de cinc en solución no se modifica al incrementarse el tiempo más allá de los 30 minutos para los tres sistemas evaluados.

Finalmente, se estudió la eficiencia de remoción de cinc en función de la temperatura de contacto (22 a 45 °C), observándose que el incremento de la temperatura produce una disminución en la remoción del metal (Figura 4).

Esta tendencia se observa tanto para la cáscara sin tratamiento químico como para la cáscara tratada con ácido fosfórico o hidróxido de potasio.

## Conclusiones

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

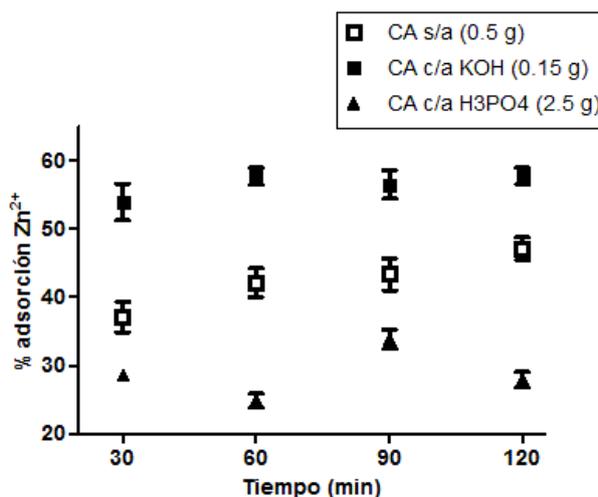


Figura 3. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cinc.

Se representa el porcentaje de cinc adsorbido de una solución de 50 ppm en función del tiempo de contacto. La temperatura y pH del medio fueron de 22°C y 5 respectivamente.

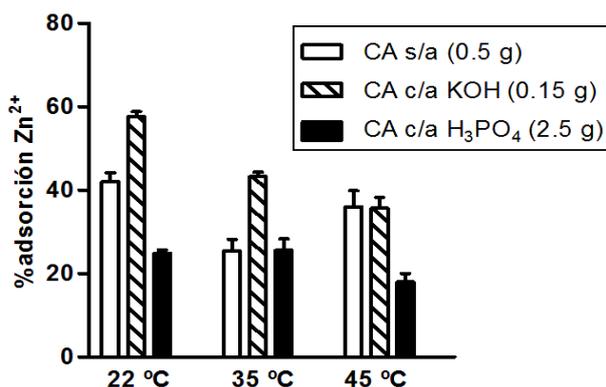


Figura 4. Efecto de la temperatura del medio de reacción sobre la adsorción de cinc en solución.

Se representa el porcentaje de cinc adsorbido de una solución de 50 ppm en función de la temperatura. El tiempo de contacto fue de una hora y el pH del medio 5.

El pH óptimo de adsorción 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). El aumento de la temperatura del medio no fue favorable para la adsorción tanto para la cáscara al natural como para el bioadsorbente tratado químicamente.

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 bioadsorbente modificado mientras que la activación ácida de la cáscara no produjo mejoras en el proceso respecto a la cáscara al natural en el rango de masa estudiado.

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

## Referencias

1. 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.
2. Volesky B., Zolan Z.R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol* 11 (2005) 235-50.
3. Wang J., Chen C. Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnol. Adv* 27 (2009) 195-226.
4. Park D., Yun Y., Park J. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15 (2010) 86-102.
5. Volesky, B. Biosorption and Me. *Water Res.* 41 (2007) 4017-29.
6. 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.
7. Schiewer S., Ming H. Metal Binding Stoichiometry and Isotherm Choice in Biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3821-3828.
8. Lata S., Samadder S. Removal of Heavy Metals Using Rice Husk : A Review. *J. Environ. Res. Develop.* 4 (2014) 165-170.
9. El-Shafey, E. Sorption of Cd (II) and Se (IV) from Aqueous Solution Using Modified Rice Husk. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 546-55.
10. 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.
11. 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.
12. Navarro, A., Ramos K., Campos K., Maldonado H. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biorrimeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 7 (2006) 113-126.
13. Schiewer S., Patil S. Pectin-Rich Fruit Wastes as Biosorbents for Heavy Metal Removal: Equilibrium and Kinetics. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1896-1903.