

Biosorción de metales divalentes sobre cáscara de arroz: efecto del tratamiento químico del adsorbente

M.S. Romano, V. Corne, R.R. Azario y M.C. García.

Departamento de Materias Básicas. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. meliromano.06@gmail.com

Resumen

La contaminación por metales pesados constituye uno de los mayores riesgos para los cursos de aguas por ser estos contaminantes de difícil eliminación dada su naturaleza no biodegradable y persistente. Numerosas tecnologías han sido desarrolladas para tratar este problema ambiental, siendo la biosorción una de las alternativas más utilizadas debido a su eficiencia, bajo costo y posibilidad de utilizar materiales naturales como biosorbente. Los residuos agrícolas constituyen una fuente importante de biomasa que puede ser empleada en este tipo de proceso. En algunos casos, es necesario mejorar la capacidad de remoción de estos materiales mediante la aplicación de tratamientos químicos o físicos.

Debido a esto, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la capacidad de remoción de cationes divalentes por parte de la cáscara de arroz, residuo altamente disponible en la provincia de Entre Ríos, y el efecto del tratamiento químico básico o ácido sobre la capacidad de retención de estos contaminantes.

La modificación alcalina del biosorbente mejoró la eficiencia de retención de los metales divalentes (M^{2+}) analizados respecto al material sin tratar. Por el contrario, el tratamiento ácido de la cáscara de arroz disminuyó la remoción de los contaminantes debido a que la modificación de la carga superficial del adsorbente imposibilitaría la unión de los metales divalentes a los sitios de unión. Los estudios SEM y FTIR indicaron que la biosorción de M^{2+} se produce en la microestructura globular de la cáscara de arroz y los grupos Si-O-Si- (siloxano), -OH y $>C=O$ podrían estar involucrados en la unión de los metales.

Palabras clave: biosorción, modificación química, cáscara de arroz, metales divalentes.

Introducción

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

Los metales pesados, tales como plomo, cobre, cadmio, cinc y níquel, son considerados contaminantes ambientales prioritarios, debido a la toxicidad que los iones metálicos presentan en los organismos vivos. Tras su liberación a partir de diversas fuentes, como pueden ser las actividades industriales y agrícolas, los metales pesados no son degradados y persisten en el medio ambiente¹. Es por esto que, los efluentes que contienen estos xenobióticos deben ser tratados adecuadamente debido a su elevada toxicidad. Para esto se han desarrollado diferentes tecnologías como la precipitación química, procesos de oxidación, intercambio iónico, separación por membrana y biosorción^{2,3,4}. Entre las técnicas mencionadas, el proceso de biosorción se ha convertido en uno de los más elegidos para la remoción de metales en aguas contaminadas ya que ha demostrado ser efectivo, económico, versátil y simple⁵.

Entre los diversos materiales utilizados como biosorbentes, los materiales lignocelulósicos compuestos por celulosa, hemicelulosa y lignina, son ampliamente

elegidos ya que presentan adecuada estabilidad química, resistencia mecánica y capacidad de remoción aceptable. Sin embargo, la celulosa posee un número limitado de grupos hidroxilo libres disponibles para la unión de iones metálicos. Esto se debe principalmente a que estos grupos están involucrados en la formación de una gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares⁶. Debido a esto se han llevado a cabo numerosas investigaciones para mejorar las propiedades de estos materiales utilizados como biosorbentes y aumentar su capacidad de sorción de iones metálicos por modificación química con ácidos minerales/orgánicos, bases, compuestos orgánicos y agentes oxidantes⁷. Los pretratamientos podrían modificar las características de la superficie ya sea eliminando o enmascarando los grupos funcionales o exponiendo más sitios de unión.

La cáscara de arroz constituye un material lignocelulósico que se encuentra ampliamente disponible en la región de Entre Ríos (Argentina) ya que es un subproducto de una de las principales actividades agrícolas de la zona. Esta biomasa posee gran potencial no sólo para generar energía sino también para obtener subproductos de mayor valor agregado^{8,9}. La presencia de 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 de una forma ambientalmente amigable y costo-efectiva.

En base a ello, el objetivo de este trabajo se centró en evaluar la capacidad de remoción de cationes divalentes por parte de la cáscara de arroz y el efecto del tratamiento químico básico o ácido sobre la capacidad de retención de metales divalentes (M^{2+} : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) en solución.

Materiales y métodos

La cáscara de arroz (CA) fue lavada antes de 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_3PO_4): la cáscara de arroz se trató con una solución de H_3PO_4 1 M y se agitó durante 24 horas. Se filtró y lavó con agua destilada y fue secada en estufa a 70 °C.

Las características morfológicas de la cáscara de arroz natural y modificada químicamente se evaluaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips 515, con un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDS- EDAX-Phoenix).

Los grupos funcionales presentes en los biosorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Elmer 1605), utilizando discos de KBr para preparar las muestras. El rango espectral varió de 4000 a 650 cm^{-1} .

El comportamiento térmico de la cáscara de arroz se obtuvo utilizando un analizador termogravimétrico Shimadzu DTA-50, TGA-50 con analizador TA-50 WSI, utilizando velocidades de calentamiento de 1 °C/min, en el rango de temperaturas ambiente – 1000 °C. En todos los casos, se utilizaron soporte de Pt y atmósfera de aire.

Protocolo de biosorción: los experimentos de adsorción se realizaron a 22 ± 4 °C con agitación continua. Se utilizaron erlenmeyers de 100 mL conteniendo una determinada masa del bioadsorbente (0.05 a 2.5 g) y 50 mL de la solución monometal de M^{2+} de 50 ppm preparada a partir de sulfato de cobre, cloruro de cadmio, nitrato de plomo, cloruro de níquel o sulfato de zinc. El pH se ajustó a 5 y el tiempo de contacto a 1 hora. Finalizado el tiempo de contacto se filtró y la solución resultante fue utilizada para el

análisis de M^{2+} residual en solución. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Buck 210 VCG equipado con una llama de acetileno-aire para determinar la concentración remanente de M^{2+} . El porcentaje de adsorción se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Adsorción } M^{2+} (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100\%$$

Donde C_0 es la concentración inicial de M^{2+} y C_e es la concentración del metal finalizado el protocolo de adsorción. Los resultados se expresan como la media \pm el error standard de la media ($n=3$).

Resultados y discusión

El resultado del análisis químico mediante EDS de los biosorbentes se muestra en la Tabla 1. Como se puede distinguir, los elementos significativos en los materiales evaluados son carbono, oxígeno y sílice. Las activaciones químicas de la cáscara muestran una variación en los porcentajes relativos de C, O y Si y la presencia, en el caso de la activación ácida de P proveniente del método de activación.

Tabla 1. Análisis químico de los biosorbentes utilizados.

	C	O	Si	K	P	Ca	Fe	Al
CA [%]	29.7	38.4	22.3	1.9	0.9	2.1	5.6	-
CA-KOH [%]	38.9	20.7	35.8	0.2	3.2	-	0.9	0.3
CA-H ₃ PO ₄ [%]	35.5	11.9	34.8	-	9.7	-	4.6	3.3

En la Figura 1 se observa la microestructura de la cáscara de arroz natural y activada con KOH o H₃PO₄, obtenidas mediante SEM con magnificación de 500x. Como se puede observar, la microestructura de la cáscara de arroz natural es globular, mostrando un patrón celular del epicarpio o capa más externa bien organizado y de estructura homogénea (Figura 1a). Además, se destacan estructuras alargadas aciculares, que se asemejan a “pelos”, típicas de las distribuciones fibrosas de ciertos cereales. En las muestras de CA-KOH (Figura 1b) y CA-H₃PO₄ (Figura 1c) se observa un desprendimiento de estos “pelos” desde el nacimiento de los mismos.

El perfil DTA-TGA correspondiente a los biosorbentes estudiados se muestra en la Figura 2. Se observan varios picos exotérmicos en la curva DTA que se han asignado a la descomposición por combustión de los biopolímeros presentes en la biomasa. La muestra 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 pronunciado a 441 °C, con pérdida de peso continua. Este comportamiento corresponde a la presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina. Dado que estos compuestos se encuentran íntimamente relacionados en toda la estructura, la descomposición térmica de cada una no puede

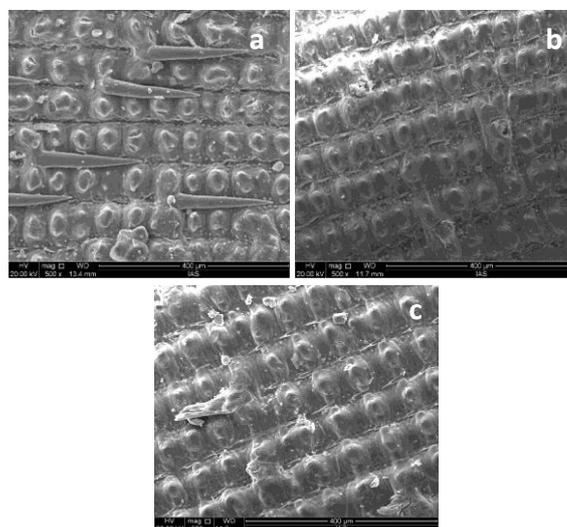


Figura 1. Imágenes SEM de (a) CA, (b) CA-KOH, (c) CA-H₃PO₄. Magnificación: 500x.

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 produce a la temperatura más baja. Por lo tanto, debe considerarse que los primeros picos están asociados con la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, y el último con la degradación de la lignina. En las muestras CA-KOH y CA-H₃PO₄ se puede observar que, en ambos casos, el pico asignado a la lignina se desplaza hacia temperaturas más altas, lo que sugiere que el tratamiento químico genera que la estructura del material sea más resistente.

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de los biosorbentes empleados y en la Tabla 2 se asignan las bandas correspondientes a los grupos funcionales que podrían participar en la adsorción de metales^{10,11}. Como puede observarse, las modificaciones químicas no generan cambios significativos en los grupos funcionales presentes en la biomasa.

El grupo Si-OH que aparece a 3300 cm⁻¹ juega un papel importante en el intercambio de cationes. Otros grupos funcionales que podrían participar en la biosorción de M²⁺ son los restos -Si-O-Si-, -OH y carbonilo¹².

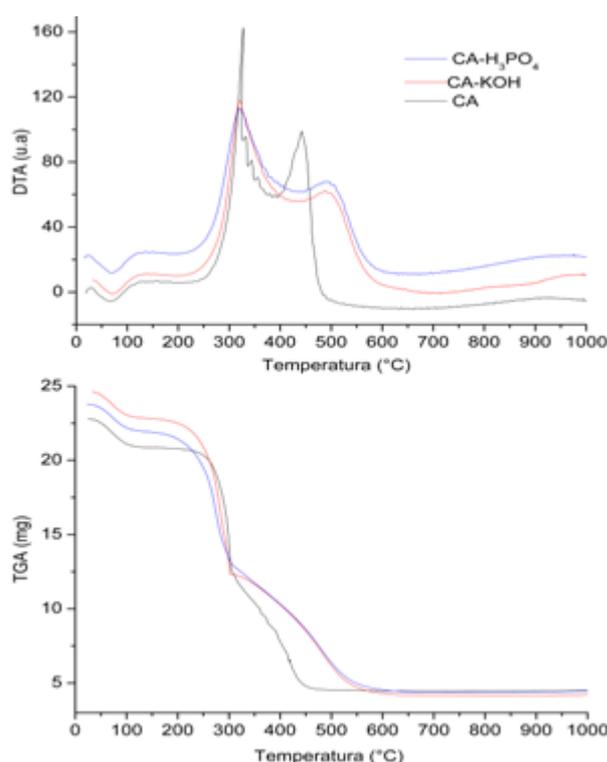


Figura 2. DTA-TGA de los biosorbentes empleados

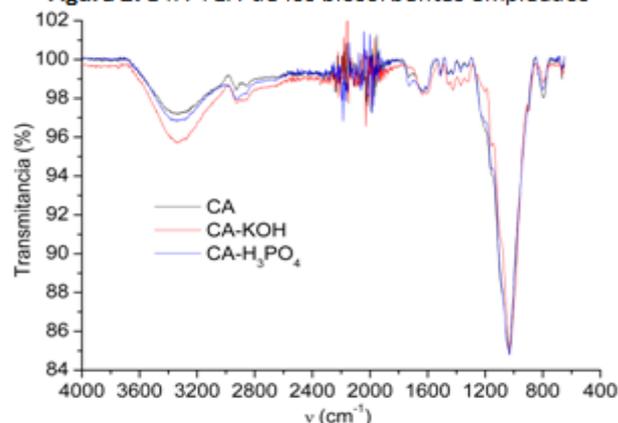


Figura 3. Espectros FTIR de los biosorbentes analizados.

Tabla 2. Grupos funcionales presentes en la superficie de los biosorbentes.

ν (cm ⁻¹)	Grupos Funcionales
~3330	-OH estiramiento debido al grupo -Si-OH
~2930 a ~2850	C-H estiramiento alifático de grupos metilo y metileno presentes en lignina.
~1730 a ~1630	>C=O frecuencias de estiramiento debido a restos de cetonas y aldehídos.
~1030 a 790	-Si-O-Si- estiramiento y flexión de siloxano

En la Figura 4 se presenta el efecto del pretratamiento químico sobre la adsorción de M²⁺ para distintas masas de biosorbentes. Si bien los resultados observados han demostrado que la cáscara de arroz es un adsorbente eficaz para la eliminación de iones Cd, Pb, Ni, Cu y Zn en soluciones acuosas, un tratamiento previo con KOH

mejoró su capacidad de adsorción natural. El tratamiento alcalino (CA-KOH) causó un aumento 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 adsorción de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} respectivamente, a temperatura ambiente y una masa de 0.5 g. Esto podría deberse al hecho de que a altas concentraciones de KOH, puede tener lugar la exfoliación de los grupos terminales, la hidrólisis alcalina, la degradación y descomposición de los polisacáridos disueltos de la biomasa. Esta exfoliación mejora el proceso al liberar nuevos sitios para la adsorción. Además, durante el tratamiento con álcalis, las primeras reacciones son la solvatación y la saponificación que generan un crecimiento de la pared celular de la estructura lignocelulósica que mejora la difusión de los contaminantes y modifica los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Otro aspecto importante del tratamiento alcalino es el cambio de la estructura de celulosa a una forma que es más densa y termodinámicamente más estable que la celulosa nativa^{7,13}.

Para el caso de la activación ácida de la cáscara (CA- H_3PO_4), no se lograron resultados promisorios que superen los valores de remoción obtenidos para el uso de CA. Esto se debe a que la activación ácida modifica la carga superficial del adsorbente imposibilitando la unión de los cationes divalentes a los sitios de unión.

Al analizar el efecto de la masa del biosorbente utilizado, los valores obtenidos para CA-KOH muestran que para masas superiores a 0.5 g no se produce mejora en la adsorción de los metales estudiados. Para el caso de CA, el porcentaje de remoción aumenta para el rango de masas estudiadas, excepto el plomo, en cuyo caso la remoción máxima se obtiene para 0.5 g. Cuando se analiza la opción CA- H_3PO_4 , la remoción aumenta al aumentar la masa de sorbente en todo el rango propuesto.

En general, se observa que al incrementar la masa de biosorbentes se obtienen mayores eliminaciones de los contaminantes. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando aumenta el número de sitios de adsorción o el área de superficie activa del

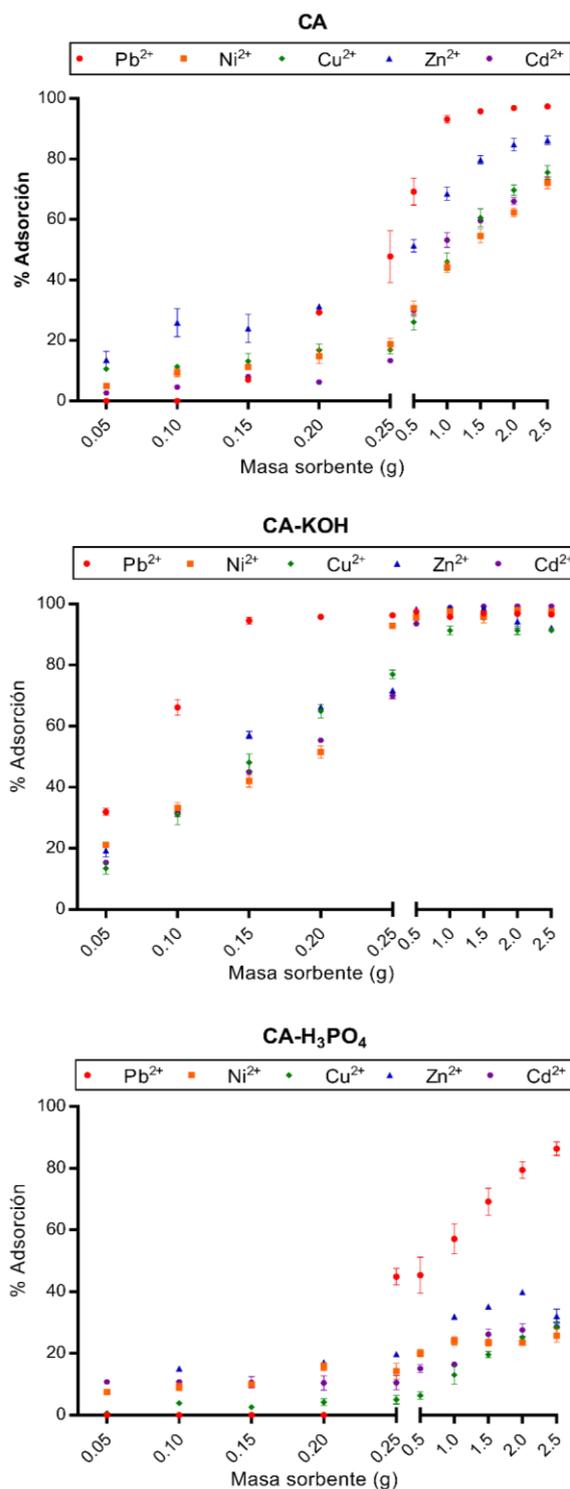


Figura 4. Efecto del tratamiento químico en la adsorción de M^{2+} a diferentes masas de biosorbente

material. En este sentido, el aumento de la dosis de adsorbente proporciona una mayor área de superficie y, por lo tanto, se encuentran disponibles mayor cantidad de sitios.

En el caso del plomo, los porcentajes de adsorción más altos se obtuvieron con el uso de masas más pequeñas, lo que sugiere una mayor afinidad por parte de los adsorbentes hacia este metal. El porcentaje de adsorción de M^{2+} para las alternativas estudiadas se puede ordenar de la siguiente manera $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} \approx Ni^{2+} \approx Cd^{2+}$.

Conclusiones

El tratamiento alcalino de la cáscara de arroz 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 al natural en todo el rango de masas estudiado.

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 metales pesados. Otros estudios ayudarán a evaluar las implicaciones económicas del uso de este biosorbente ya sea en su forma natural o modificada químicamente.

Referencias

- 1-Tseveendorj E., Enkhdul T., Lin S., Dorj D., Oyungerel S., Soyol-Erdene T. Biosorption of lead (II) from an aqueous solution using biosorbents prepared from water plants. *Mong. J. Chem.* 18 (2017) 52–61.
- 2-Carolin C., Kumar P., Saravanan A., Joshiba G., Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2782–2799.
- 3-Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
- 4-Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports.* 1 (2015) 167–176.
- 5-Bhattacharya A., Naiya T., Mandal S., Das S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 529–541.
- 6-Šoštarić T., Petrović M., Pastor F., Lončarević D., Petrović J., Milojković J., Stojanović M. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. *J. Mol. Liq.* 259 (2018).
- 7-Velazquez-Jimenez L., Pavlick A., Rangel-Mendez J. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 200–206.
- 8-Schiewer S., Wong M. Metal Binding Stoichiometry and Isotherm Choice in Biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3821–3828.
- 9-Lata S., Samadder S. Removal of Heavy Metals Using Rice Husk: A Review. *Int. J. Environment Res. Dev.* 4 (2014) 165–170.
- 10-Vieira M., De Almeida Neto A., Carlos Da Silva M., Nóbrega C., Melo Filho A. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian J. Chem. Eng.* 29 (2012) 619–633.
- 11-Basnet P., Amarasiriwardena D., Wu F., Fu Z., Zhang T. Investigation of tissue level distribution of functional groups and associated trace metals in rice seeds (*Oryza sativa* L.) using FTIR and LA-ICP-MS. *Microchem. J.* 127 (2016) 152–159.
- 12-Alexander S., Ellerby R., Hernandez A., Wu F., Amarasiriwardena D. Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchem. J.* 135 (2017) 129–139.
- 13-Miretzky P., Cirelli A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 1–19.