

## SÍNTESIS DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE CASCARILLA DE ARROZ PARA SU APLICACIÓN EN ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA.

Sarai Janeth Aguilar Martínez <sup>a</sup>, Paloma Eloísa Ramírez Zúñiga <sup>b</sup>, Jairo Francisco Juárez-Vera <sup>b</sup>, Araceli Jacobo Azuara <sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., México.

<sup>b</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., México. aazuara@ugto.mx

### Resumen

En este trabajo se evaluó la utilización de cascarilla de arroz como materia prima para la obtención de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y su posterior aplicación en la síntesis de geopolímeros con capacidad de adsorción de contaminantes en agua. La cascarilla de arroz fue sometida a un tratamiento químico con HCl para la eliminación de impurezas, tales como Fe, Na y K, seguido de un tratamiento térmico para obtener sílice de alta pureza. La caracterización de la cascarilla y del  $\text{SiO}_2$  obtenido se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo. Asimismo, se llevó a cabo el análisis de cromo VI en solución utilizando la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y el análisis de fluoruro por medio de un electrodo selectivo de ion fluoruro con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción de los geopolímeros por medio de las isotermas de adsorción. Los materiales obtenidos mostraron una capacidad de adsorción favorable para cromo VI y fluoruro destacando su potencial como materiales sostenibles para el tratamiento de agua contaminada.

*Palabras clave:* cascarilla de arroz; geopolímeros; dióxido de silicio.

## SYNTHESIS OF RICE HUSKS-BASED GEOPOLYMERS FOR APPLICATION IN THE ADSORPTION OF CONTAMINANTS IN WATER

### Abstract

This work evaluated the use of rice husks as a raw material for the production of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and its subsequent application in the synthesis of geopolymers with the capacity to adsorb contaminants in water. The rice husks were subjected to a chemical treatment with HCl to remove impurities such as Fe, Na, and K, followed by a thermal treatment to obtain high-purity silica. The husks and the resulting  $\text{SiO}_2$  were characterized by infrared spectroscopy. In addition, chromium VI in solution was analyzed using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and fluoride was analyzed using a fluoride ion-selective electrode to evaluate the adsorption capacity of the geopolymers through adsorption isotherms. The obtained materials showed favorable adsorption capacities for chromium VI and fluoride, highlighting their potential as sustainable materials for the treatment of contaminated water.

*Keywords:* rice husk; geopolymers; silicon dioxide.



## 1. Introducción

La posible descarga de metales nocivos desde las industrias al medio ambiente ha generado alarma pública con el aumento de la industrialización y la expansión demográfica debido a su impacto potencialmente peligroso en la seguridad ambiental y la salud humana “Jain & Yadav (2018)”, “Selim & Sellaoui (2019)”. Debido a su alta toxicidad, persistencia y falta de biodegradabilidad, los metales pesados potencialmente nocivos se reconocen como el principal contaminante de la cadena alimentaria y las fuentes de agua, ya que su acumulación en los tejidos vivos podría provocar graves riesgos para la salud y el medio ambiente “Ngah & Hanafiah (2008)”, “Barquilha & Cossich (2019)”. Por ejemplo, la exposición crónica a altos niveles de cromo puede causar diversas enfermedades, incluyendo afecciones renales y pulmonares, además de reacciones cutáneas adversas, vómitos y diarrea grave “Zhitkovich (2011)”, “Aharchaou & Cambier (2018)”. El cromo existe en varios estados de oxidación, siendo Cr(III) y Cr(VI) los más estables. En comparación con Cr(III), Cr(VI) es altamente venenoso. Es más soluble, mutagénico y carcinógeno “Zhitkovich (2011)”. Según un estudio previo de Beaumont et al. (2008)”, una población china

expuesta a Cr(VI) en el agua potable tiene una elevada incidencia de cáncer de estómago. Estos iones son producidos principalmente por las industrias de pesticidas, pinturas, minería, curtidurías y galvanoplastia “Barnhart (1997)”.

La remediación de aguas residuales que contienen metales potencialmente dañinos se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas fisicoquímicas “Meunier & Drogui (2016)”. Sin embargo, estos métodos presentan ciertas desventajas, como el alto consumo energético, la producción de lodos peligrosos y un alto costo “Avila y Castillo (2011)”. Por lo tanto, la adsorción es una de las técnicas más utilizadas en las tecnologías de tratamiento por su eficiencia para la limpieza de metales potencialmente dañinos gracias a su simplicidad, la reducción de residuos secundarios y su bajo costo “Ali (2012)”.

Los geopolímeros se han utilizado recientemente como una alternativa eficaz para la adsorción de metales pesados en aguas residuales. El geopolímero define alúmina-silicatos alcalinos amorfos derivados de la activación alcalina de aluminosilicatos amorfos, como el metacaolín y las cenizas volantes, mediante soluciones de silicato alcalino “Rangan (2010)”. Los

aluminosilicatos amorfos se disuelven en soluciones de silicato alcalino y forman una red tridimensional de bloques de construcción de alúmina y sílice mediante polimerización “Davidovits et al., (1990)”. Contienen una cantidad sustancial (40 vol%) de mesoporosidad con un rango de tamaño de 10-50 nm “Landi et al., (2013)” y tienen la capacidad de reducir la movilidad de la mayoría de los iones de metales pesados cuando están contenidos dentro de su estructura.

A partir de los estudios anteriores, existe un creciente interés en varios tipos de geopolímeros para ser utilizados como adsorbentes para iones de metales pesados “Muzek et al., (2014)”.

La cascarilla de arroz (CA) es uno de los residuos agrícolas más disponibles a nivel mundial. Anualmente se producen 571 millones de toneladas de arroz y se generan 140 millones de toneladas de residuos de CA “Karam et al., (2022)”.

La CA se utiliza principalmente como fuente de calor o como proveedor de nutrientes al suelo, pero muchas veces simplemente se vierte al medio ambiente “Shamsollahi & Partovinia (2019)”. Por lo tanto, la CA podría representar una fuente de carbono renovable

y sostenible, y por esta razón se ha investigado para la síntesis de materiales avanzados para diversas aplicaciones “Okoro y Alao (2022)” “Soltani et al., (2015)”, “Shukla et al., (2022)”.

La CA es una biomasa lignocelulósica que contiene entre un 28 % y un 30 % de componentes inorgánicos y un 70% y un 72 % de componentes orgánicos. Los componentes minerales de la CA están compuestos principalmente de sílice (87 % a 97 % en peso de las cenizas totales) y compuestos a base de calcio y potasio. La composición de la CA depende de varios factores, como la ubicación geológica, la variedad de arroz, la variación climática, los métodos de cultivo y los fertilizantes utilizados en el cultivo de arroz. La CA, así como las cenizas de CA (CAC), se han investigado exhaustivamente como adsorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales. Se ha reportado que los materiales obtenidos mediante la modificación de la CA presentan una mejor capacidad de adsorción para la eliminación de metales pesados que la CA nativa “Karam et al., (2022)” “Shamsollahi & Partovinia (2019)”.

Ahora bien, la presencia de sílice dentro de la estructura de la cascarilla de arroz se conoce desde 1938. No obstante, desde 1934 científicos japoneses ya habían observado que el silicio es benéfico para el crecimiento normal del arroz. El contenido de sílice presente en diferentes partes de la planta (raíz, tallo, hojas, cáscara o vaina) varía entre 2,63 y 13,3%, presentándose en mayor cantidad con respecto a la parte orgánica en la cáscara del grano de arroz. La cascarilla de arroz al ser sometida a calcinación produce una alta cantidad de ceniza, entre 13 y 29% del peso inicial, la cual está compuesta principalmente por sílice, 87-97%, y pequeñas cantidades de sales inorgánicas. Estas sales inorgánicas son impurezas que pueden ser eliminadas utilizando reflujos en medio ácido.

En el presente estudio se llevó a cabo la síntesis de geopolímeros utilizando la cascarilla de arroz como precursor rico en sílice, con el fin de evaluar su capacidad de adsorción de cromo VI y fluoruro en agua.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Pretratamiento de la cascarilla de arroz.

Para la eliminación de las impurezas presentes en la cascarilla de arroz se llevó a cabo un tratamiento químico mediante la utilización de ácido clorhídrico (HCl). En primer lugar, se preparó una solución acuosa de HCl a una concentración de 0.1 M (500 mL), en la cual se sumergió la muestra de cascarilla de arroz (300 g). Posteriormente, la mezcla se sometió a un proceso de reflujo durante un periodo de 4 horas, con el fin de garantizar una adecuada interacción entre el ácido y la matriz del material. Una vez finalizado el tratamiento, la muestra se lavó repetidamente con agua destilada, con el propósito de eliminar residuos de ácido y subproductos generados durante el proceso. Finalmente, la cascarilla tratada se secó a temperatura ambiente y, posteriormente, se sometió a un secado en estufa a 90 °C.

### 2.2. Tratamiento térmico para la obtención de SiO<sub>2</sub>

Las muestras secas obtenidas tras el tratamiento químico con ácido clorhídrico (HCl) fueron posteriormente sometidas a un tratamiento térmico con el propósito de

eliminar la fracción orgánica residual presente en la matriz de la cascarilla de arroz y obtener dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de alta pureza. Para ello, las muestras se calcinaron en un horno a una temperatura de 800 °C durante un periodo de 8 horas, asegurando una combustión completa de los componentes orgánicos. Este proceso permitió la obtención de un material rico en sílice, adecuado para su empleo en la síntesis de geopolímeros. Además, las muestras calcinadas, así como la cascarilla de arroz pura y la tratada, fueron utilizadas para realizar el análisis por espectroscopía infrarroja con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes y confirmar la formación de la fase amorfica de  $\text{SiO}_2$ , esencial para la posterior activación alcalina en la elaboración de los geopolímeros.

### 2.3. Síntesis geopolímeros de cáscara de arroz calcinada

La síntesis de los geopolímeros a partir de cáscara de arroz calcinada por microondas se realizó mediante activación alcalina de la sílice contenida en dicha cáscara. Para ello, se preparó una solución de NaOH en agua desionizada, manteniendo una relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0.3, en la cual se dispersó completamente la sílice mediante agitación

magnética para asegurar la homogeneización del sistema. Posteriormente, se adicionó metacaolín manteniendo una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 6, y se continuó con la agitación magnética, asegurando una relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 14 en la mezcla.

Una vez homogeneizada, la mezcla se sometió al proceso de espumado y fraguado utilizando un horno de microondas convencional. Para ello, se vertieron aproximadamente 2 mL de la mezcla en moldes de silicón de 1 x 1 cm, los cuales se introdujeron en el horno y se calentaron durante 1 minuto. Posteriormente, utilizando guantes de protección térmica, se retiraron cuidadosamente los moldes del horno, extrayendo los geopolímeros con precaución y permitiendo que se enfriaran a temperatura ambiente.

Finalizado el proceso de enfriamiento, los cubos obtenidos se lavaron con una solución de HCl 0.1 M hasta alcanzar un pH de 5, con el objetivo de disminuir la alcalinidad residual en la estructura de los geopolímeros.

### 2.4. Isotermas de adsorción

Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones controladas de pH 5 y temperatura de 25 °C, estableciéndose un

tiempo de equilibrio de cinco días para su caracterización posterior. Se prepararon cinco soluciones de fluoruro en tubos Falcon con concentraciones de 5, 10, 20, 50 y 100 ppm, respectivamente, aforando cada uno a un volumen de 40 mL con agua destilada. A cada tubo se adicionó un cubo de geopolímero asegurando que el peso de cada muestra se mantuviera en un rango de aproximadamente 0.5 g. El mismo procedimiento se empleó para la preparación de las soluciones de cromo VI, siguiendo las mismas concentraciones y condiciones experimentales establecidas.

#### *2.5. Análisis de Cromo por medio de la técnica espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)*

Se tomaron muestras iniciales y finales para medir las concentraciones de cromo hexavalente utilizando como reactivo indicador la difenilcarbazida y midiendo en el espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda XLS a una longitud de onda de 540 nm.

#### *2.6. Análisis de Flúor por medio de un electrodo selectivo de fluoruro*

Se tomaron muestras iniciales y finales para medir las concentraciones de fluoruro

utilizando como solución reguladora el TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) para mantener constante la fuerza iónica y el pH durante la medición, se utilizó un electrodo selectivo de este ion Themo Scientific Orion 3 star.

### **3. Resultados y discusión**

#### *3.1. Caracterización de la cascarilla de arroz*

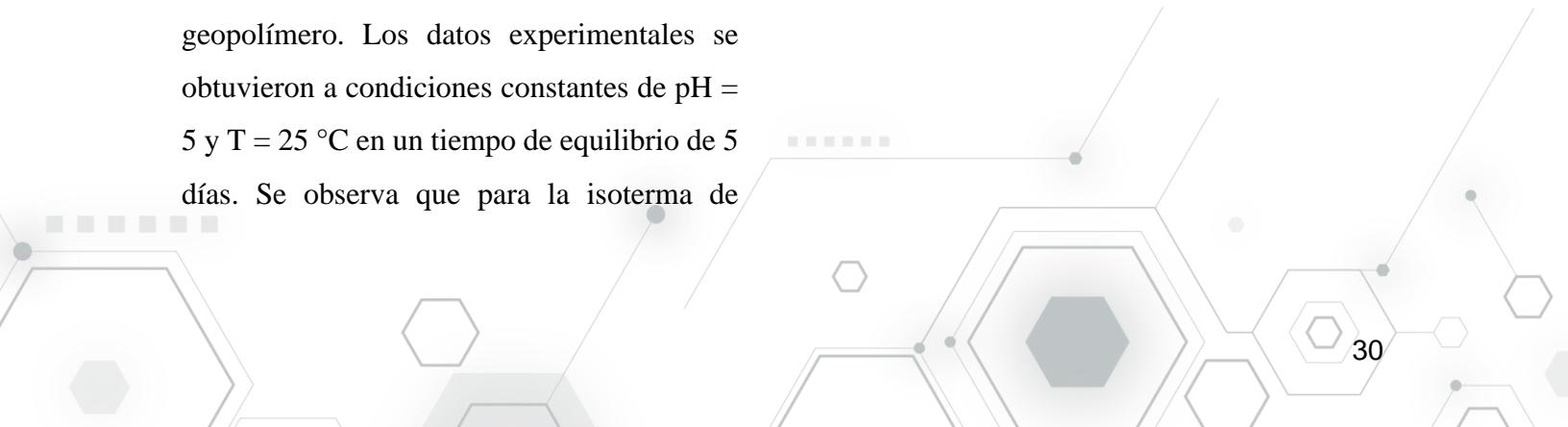
La Figura 1(a) muestra el espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz sin tratamiento, donde se identifican bandas orgánicas (estructuras aromáticas, alifáticas y carbonilo) por encima de 1200  $\text{cm}^{-1}$ , y bandas inorgánicas de  $\text{SiO}_2$  asociadas a tetrámeros de siloxanos cíclicos por debajo de este valor. En la Figura 1(b), correspondiente a la muestra tratada con  $\text{HCl}$  0.1 M, se observa un aumento en la intensidad de las bandas de  $\text{SiO}_2$  y un desplazamiento de 1089 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las bandas orgánicas permanecen prácticamente sin cambios. Por último, en la Figura 1(c), tras el tratamiento térmico a 800 °C, se evidencia la desaparición de las bandas orgánicas debido a la descomposición de estos compuestos durante el calentamiento.

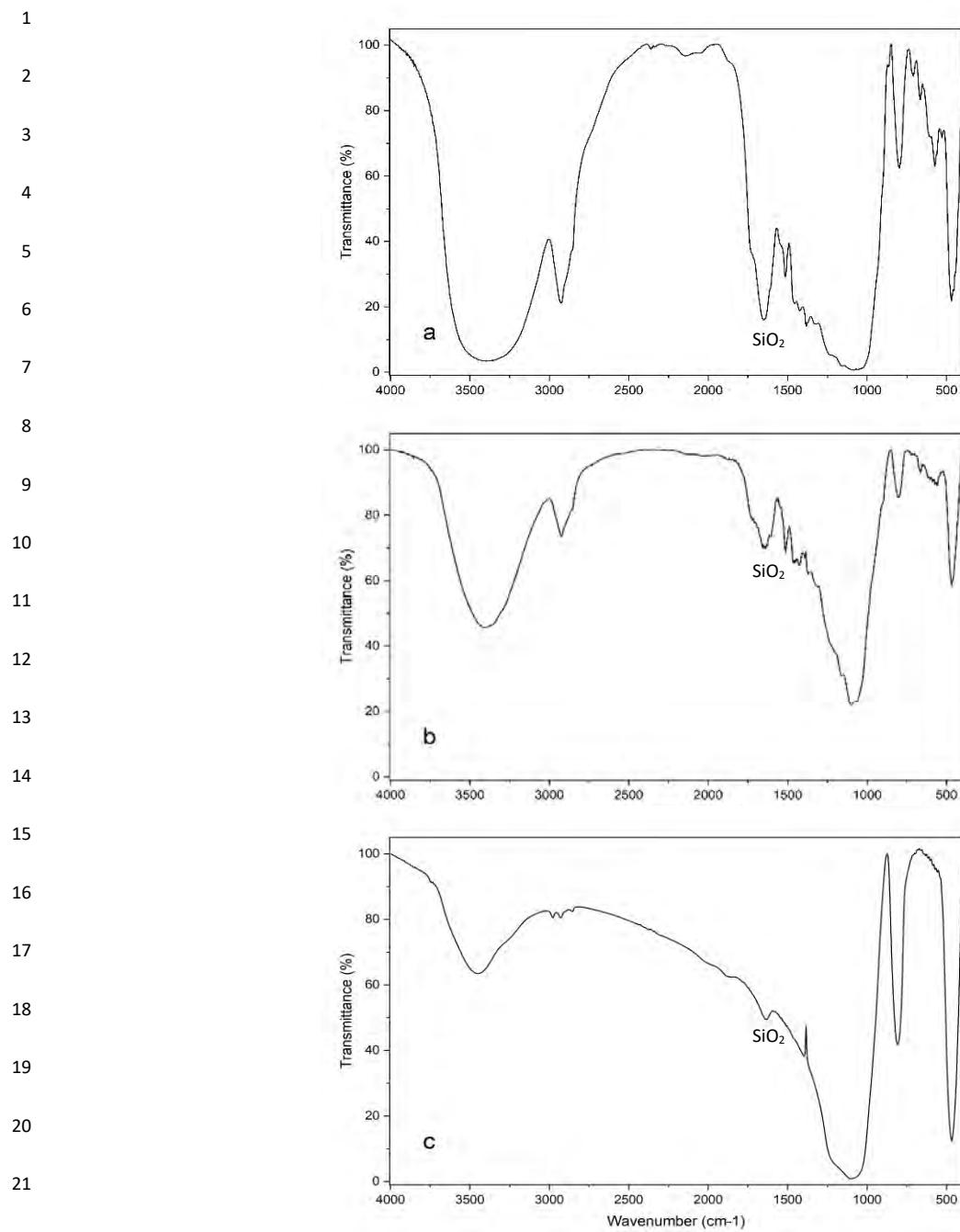
En conclusión, el espectro infrarrojo de la Figura 1(a) muestra la presencia de compuestos orgánicos y bandas de  $\text{SiO}_2$  en la cascarilla de arroz sin tratar. Tras el tratamiento con  $\text{HCl}$  (Figura 1b), se observa un incremento en la intensidad de las bandas de  $\text{SiO}_2$  y un desplazamiento hacia  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las bandas orgánicas permanecen prácticamente sin cambios, indicando que este tratamiento no elimina de manera significativa la fracción orgánica. En contraste, el tratamiento térmico a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 1c) provoca la desaparición de las bandas asociadas a compuestos orgánicos debido a su descomposición y volatilización, destacando la diferencia más relevante respecto a las demás condiciones evaluadas.

### 3.2. Isotermas de adsorción

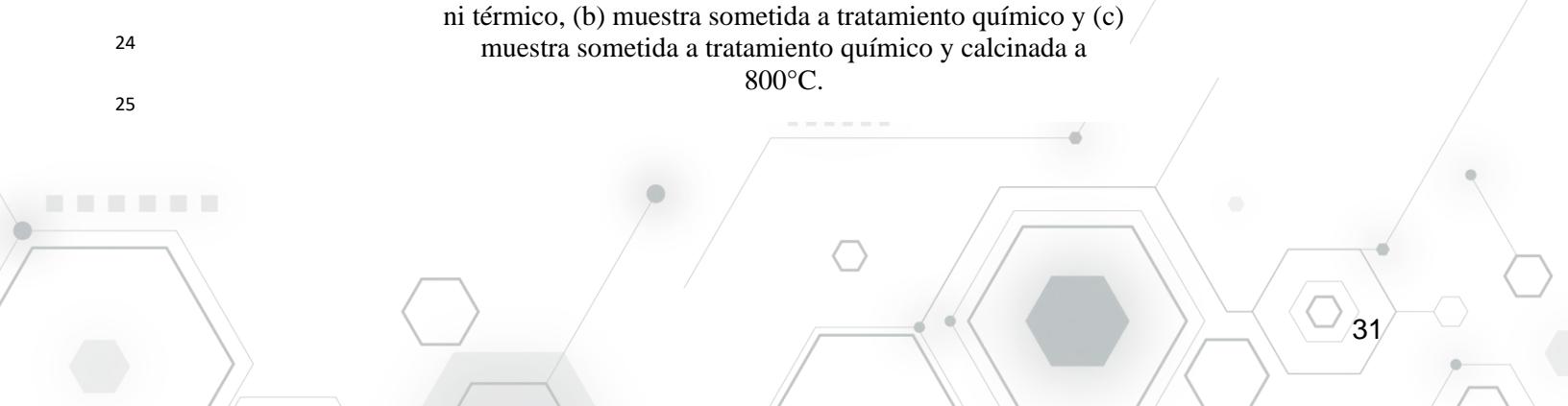
Los resultados experimentales de equilibrio de adsorción para los iones de fluoruro y cromo VI se muestran en la Figura 2 y fueron interpretados con el modelo de la isoterma de Langmuir, esto debido a que se considera este modelo como una adsorción en capa sobre grupos específicos de la superficie del geopolímero. Los datos experimentales se obtuvieron a condiciones constantes de  $\text{pH} = 5$  y  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  en un tiempo de equilibrio de 5 días. Se observa que para la isoterma de

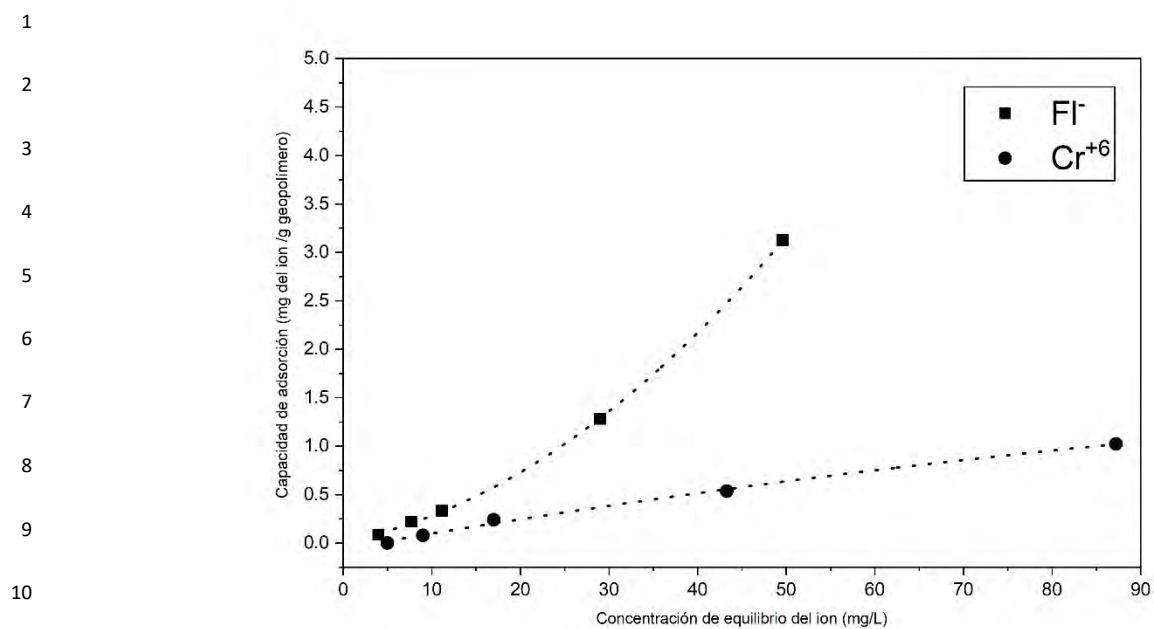
fluoruro tiene una capacidad de adsorción mayor (3 mg/g) que la del cromo VI (0.5 mg/g). El porcentaje de remoción del fluoruro fue en promedio de 30 % y del cromo VI del 13%, debido a que la superficie del adsorbente sintetizado tiene mayor cantidad de sitios básicos que ayuda a la adsorción de aniones (fluoruro), por lo tanto, el mecanismo de adsorción es mayormente físico gracias a las fuerzas de Van de Waals y electrostáticas.





**Figura 1.** Espectros de infrarrojo de las muestras de cascarilla de arroz: (a) muestra pura sin tratamiento químico ni térmico, (b) muestra sometida a tratamiento químico y (c) muestra sometida a tratamiento químico y calcinada a 800°C.





**Figura 2.** Isoterma de adsorción a pH=5 y T=25°C de fluoruro y cromo hexavalente del geopolímero con cascarilla de arroz calcinada.

#### 4. Conclusión

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que el tratamiento químico de la cascarilla de arroz con HCl 0.1 M durante 4 horas es efectivo para la eliminación de impurezas presentes en la cascarilla de arroz y provocar la disminución de la parte orgánica. La combinación de este tratamiento químico con un posterior tratamiento térmico a una temperatura de 800°C se obtuvo una ceniza blanca compuesta principalmente por dióxido de silicio. Debido a estas propiedades favoreció su aplicación en el desarrollo de materiales avanzados, tales como geopolímeros y

usarlos en sistemas de adsorción de contaminantes.

En las isotermas de adsorción comprobamos la capacidad de adsorción del geopolímero sintetizado, los resultados obtenidos indicaron un porcentaje de remoción de cromo VI de 13 %, y de fluoruro de 30%, evidenciando su potencial para ser utilizado como material en procesos de eliminación de estos contaminantes en agua bajo condiciones controladas.

**Referencias bibliográficas**

- Aharchaou, I., Py, J. S., Cambier, S., Loizeau, J. L., Cornelis, G., Rousselle, P., Battaglia, E., & Vignati, D. A. (2018). Chromium hazard and risk assessment: New insights from a detailed speciation study in a standard test medium. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(4), 983–992.
- Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112(10), 5073–5091.
- Barnhart, J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26(1), S3–S7.
- Barquilha, C., Cossich, E., Tavares, C., & Silva, E. (2019). Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. *Bioresource Technology Reports*, 5, 43–50.
- Beaumont, J. J., Sedman, R. M., Reynolds, S. D., Sherman, C. D., Li, L. H., Howd, R. A., Sandy, M. S., Zeise, L., & Alexeeff, G. V. (2008). Cancer mortality in a Chinese population exposed
- Davidovits, J., Comrie, D. C., Paterson, J. H., & Ritcey, D. J. (1990). Geopolymeric

concretes for environmental protection. *Concrete International*, 12(7), 30–39.

Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., & Sillanpää, M. J. W. R. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 20, 54–74.

Karam, D. S., Nagabovanalli, P., Rajoo, K. S., Ishak, C. F., Abdu, A., Rosli, Z., Muharam, F. M., & Zulperi, D. (2022). An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 21(3), 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2021.07.005>

Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedecek, J., Klein, P., Benito, P., & Vaccari, A. (2013). Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Applied Clay Science*, 73, 56–64.

Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., & Blais, J.-F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation

for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 581–590.

Muzek, M. N., Svilovic, S., & Zelic, J. (2014). Fly ash-based geopolymeric adsorbent for copper ion removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 52(13–15), 2519–2526.

Ngah, W. W., & Hanafiah, M. M. J. B. T. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.

Okoro, H. K., Alao, S. M., Pandey, S., Jimoh, I., Basheeru, K. A., Caliphs, Z., & Ngila, J. C. (2022). Recent potential application of rice husk as an eco-friendly adsorbent for removal of heavy metals. *Applied Water Science*, 12, 259. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01778-1>

Rangan, B. V. (2010). Fly ash-based geopolymer concrete. In *Proceedings of the International Workshop on Geopolymer Cement Concrete* (pp. 68–106).

Reynel-Avila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Hernández-Montoya, V., & Bonilla Petriciolet, A. (2011). Multicomponent removal of heavy metals from aqueous

solution using low-cost sorbents. In *Nova Science Publisher* (pp. 69–99). New York.

Selim, A. Q., Sellaoui, L., Ahmed, S. A., Mobarak, M., Mohamed, E. A., Ben Lamine, A., Erto, A., Bonilla Petriciolet, A., & Seliem, M. K. (2019). Statistical physics-based analysis of the adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> onto synthetic cancrinite in single-compound and binary systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103217.

Shamsollahi, Z., & Partovinia, A. (2019). Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 246, 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.145>

Shukla, S. S., Chava, R., Appari, S., A, B., & Kuncharam, B. V. R. (2022). Sustainable use of rice husk for the cleaner production of value-added products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106899. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106899>

Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., & González, L. A. (2015). Review on the physicochemical treatments of rice husk for

production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 264, 899–935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>

Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617–1629.