

Obtención de SiO₂ porosa a partir de cáscara de arroz y su uso en la remoción de Cr(III)

SALAZAR-HERNÁNDEZ, Ma. Mercedes*†, CAUDILLO-GONZÁLES, Martín, ELORZA-RODRÍGUEZ, Enrique y MORENO-PALMERIN, Joel

Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato; Ex Hacienda San Matías S/N, colonia San Javier Guanajuato, Gto. CP 36000.

Recibido Abril 15, 2016; Aceptado Junio 9, 2016

Resumen

El presente trabajo, muestra la obtención de la sílice presente en la cascara de arroz, mediante calcinación a 650°C, mostrándose la obtención de sílice mesoporosa de bajo costo con un área superficial de 286m²g⁻¹ y poros predominantes a 1.7 nm. Se evaluó la capacidad de remoción de metales de esta sílice frente a sales de Cr(III), observándose la remoción del 50-90% del cromo presente en la disolución en disoluciones con concentraciones entre 273-34 ppm de cromo. El ajuste de los datos experimentales al modelo de adsorción de Langmuir, mostró una adsorción favorable con una capacidad de carga de 7.1 mgg⁻¹ y una constante de Langmuir de 0.087Lg⁻¹. La adsorción del cromo en la sílice obtenida de la cascara de arroz, se lleva a cabo mediante una cinética de segundo pseudo orden, aumentando la constante de velocidad de adsorción con la concentración del cromo en la disolución. Estos resultados muestran la posibilidad del uso de este material de bajo costo en procesos de remoción de metales en efluentes acuosos..

Sílice, Cascara de Arroz, Remoción Cr(III).

Abstract

This paper shows the preparation of the rice husk silica by calcination at 650 °C; showing the production of low-cost mesoporous silica with a surface area of 286m²g⁻¹ and pores of the 1.7 nm. The capacity of this silica in the removal of Cr (III) was evaluated obtaining the 50-90% removal of chromium in the solutions with concentrations from 273-34 ppm chromium in the solutions. The Langmuir model showed a favorable adsorption with a capacity of 7.1mgg⁻¹ and a constant 0.087Lg⁻¹. Adsorption of chromium in the silica obtained from rice husk is carried out by pseudo kinetics second order rate constant increasing adsorption chromium concentration in the solution. These results show the possibility of using this material inexpensive metal removal processes in aqueous effluents.

Keywords Silica, Rice Husk, Removal, Cr(III)

Citación: SALAZAR-HERNÁNDEZ, Ma. Mercedes, CAUDILLO-GONZÁLES, Martín, ELORZA-RODRÍGUEZ, Enrique y MORENO-PALMERIN, Joel Obtención de SiO₂ Porosa a partir de Cáscara de Arroz y su Uso en la Remoción de Cr(III). Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales 2016, 2-4: 44-52

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: merce@ugto.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

En las últimas décadas, los materiales mesoporosos de sílice han presentado un gran interés en diversas áreas de la química, esto debido a sus distintas aplicaciones, tales como soportes cromatográficos [1], catalíticos [2], en óptica, como reservorios de fármacos y biomoléculas [8-13] así como en la preconcentración y determinación de iones metálicos [1-7, 14-17].

En esta última aplicación la sílice mesoporosa ha mostrado ciertas ventajas con respecto a los materiales adsorbentes clásicos como son el carbón activado, las resinas de intercambio y las membranas poliméricas [15]. Tales ventajas son por ejemplo, una alta estabilidad química y térmica, una rápida absorción y nula hinchazón con el contacto con los disolventes, así como una gran selectividad a los iones que se desean adsorber [15]. Sin embargo la aplicación de estos materiales en cuanto se refiere a la adsorción y remoción de metales de efluentes acuosos, se ha centrado a nivel laboratorio en aplicaciones de detección y determinación; esto en gran parte debido al costo de síntesis que estos materiales con llevan.

Siendo un tema de estudio la búsqueda de precursores de la red de bajo costo; en este sentido se han propuesto la obtención de materiales mesoporosos de sílice a partir de silicato de sodio [26-28], alcóxidos de silicio que no involucren el proceso directo, tales como derivados del etilenglicol, la tri-isopropanolamina y el dietilenglicol [18-25, 29].

Sin embargo, la síntesis de materiales mesoporos de sílice mediante dichos precursores, involucra la síntesis de los mismos que no se encuentran disponibles en el mercado, es por ello que la síntesis de estos materiales se realiza frecuentemente a partir de precursores convencionales como son el TEOS o METEOS.

Por otro lado, una fuente de sílice económica podría ser la cascara de arroz, la cual contiene un 4% Wt. de Si en su estructura, mostrándose esta como una potencial fuente de sílice [31-35]. Se ha reportado la extracción de la SiO_2 de la cascara de arroz, así como la obtención de carbón activado. La aplicación de estos materiales en la adsorción de hidrocarburos o iones metálicos ha sido reportada [34-35]. Estos trabajos muestran el uso de estos materiales como adsorbentes en efluentes acuosos.

El presente trabajo, muestra la capacidad de adsorción de la sílice proveniente de la cascara de arroz con soluciones sintéticas de CrSO_4OH grado industrial utilizado en los procesos de la curtiduría en México.

Materiales y Metodologías

Los reactivos utilizados en la síntesis de los materiales fueron grado reactivo, La caracterización de los materiales sintetizados se realizó mediante las siguientes técnicas:

Caracterización por FTIR

La caracterización química de los materiales por espectroscopía de infrarrojo se realizó en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100. Los espectros reportados fueron el promedio de 32 scans, con resolución de 4 cm^{-1} y empleando una ventana espectral de 4000 a 650 cm^{-1} .

Estudios de Adsorción y Desorción de N_2

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K en un equipo Micrometric ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 71 mmHg.

El área superficial fue determinada bajo el modelo de BET y el análisis de la distribución de poros se determinó mediante el modelo de BJH.

Caracterización por TGA

La caracterización del % cerámico en los materiales híbridos sintetizados se realizó por estudios de TGA-DTA, en un rango de temperatura de 25-1000 °C en un equipo Perkin Elmer Instrument SII Diamond TG/DTA Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer.

Obtención de la SiO₂ de la Cascara de Arroz

Esta metodología consiste en limpiar la cascara de arroz para eliminar los desechos (polvo, tierra y basura). Posteriormente se llevó a cabo la preoxidación de la materia orgánica colocando 125 g de cascarilla limpia en 240mL agua regia, calentando hasta ebullición por 1 hr, pasado el tiempo la cascara se recupera por decatación y se lava con agua destilada para posteriormente ser secada. Por último, la cascarilla tratada se calcina en atmósfera oxidante a 650°C por 2 h.

Estudios de adsorción de Cr(III)

Los estudios de adsorción de Cr(III) se realizaron en lote, siguiendo la concentración residual del cromo en la solución por absorción atómica. Se utilizó una solución sintética de Cr(III) construida a partir de CuOHSO₄·5H₂O.

Resultados y Discusión

El gráfico 1, muestra la caracterización por FTIR de la cascara de arroz obtenida, en donde puede observarse las bandas típicas para la sílice a 1057 y 805 cm⁻¹, corresponden a las vibraciones ν Si-O-Si y δ Si-O-Si de la red.

La sílice muestra bandas a 3341 y 1623 cm⁻¹ que corresponden al agua fisisorbida en la sílice [14,15], la presencia de materia orgánica en la matriz no es observada, lo que implica la calcinación completa del material.

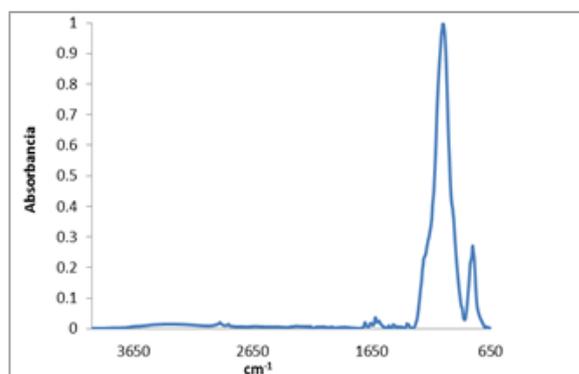


Gráfico 1 Espectro de FTIR de la sílice obtenida de la cascara de arroz

La Figura 1, muestra la cascara de arroz y la sílice obtenida de la calcinación de la cascara de arroz. La Figura 3, muestra el análisis termogravimétrico de la sílice obtenida de la cascara de arroz, mostrando una pérdida de peso entre los 100-200°C que corresponde al agua fisisorbida en un porcentaje del 4% y una segunda pérdida de peso de 200-600°C que corresponde a la materia orgánica residual presente en un porcentaje del 0.92% [14]. El rendimiento cerámico del material corresponde a un 96 %.



Figura 1 (a) Cascara de arroz y (b) SiO₂ obtenida de la cascara de arroz

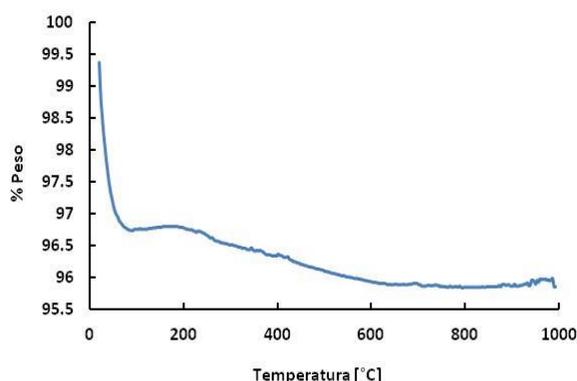


Gráfico 2 Análisis TGA de la sílice obtenida de la cascara de arroz.

El análisis de las propiedades texturales de la sílice, mediante estudios de fisisorción de N_2 , se muestran en la Figura 3, observándose una isoterma de adsorción-desorción de N_2 , tipo IV con un lazo de histéresis H4, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [3,36], el área superficial de la sílice es de $286 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un diámetro de poro promedio de 2.3 nm y un volumen de poro promedio de $0.35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Aunque el área superficial de esta sílice es moderada comparada con los clásicos materiales mesoporosos de sílice, esta presenta en forma similar a estos una distribución de poros cerrada a 1.7 nm , con poros a 2.1 y 2.8 nm de acuerdo al análisis de distribución de porps mediante el modelo de BJH, mostrado en el gráfico 3.

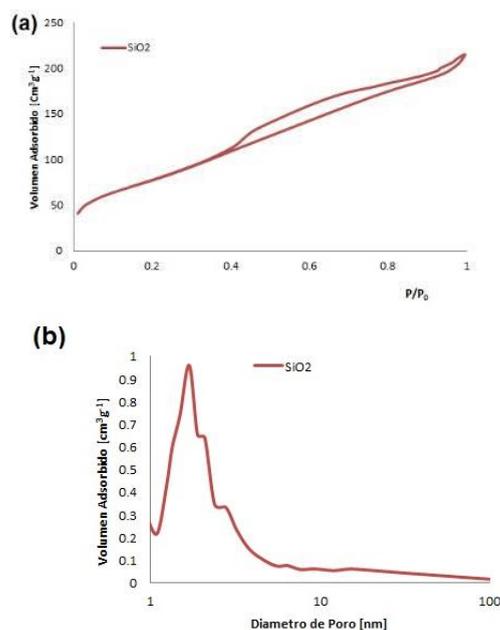


Gráfico 3 (a) Isoterma de Adsorción-Desorción de N_2 de la SiO_2 -cas. (b) BJH de la SiO_2 -cas

La MEB de la SiO_2 -cas a 3500 aumentos, se muestra en la Figura 5, en donde se puede observar una textura rugosa compacta similar a la morfología de los granos de arroz.

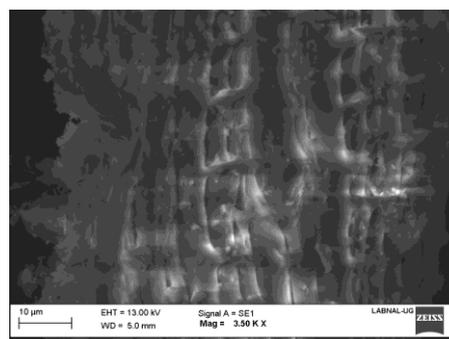


Figura 2 MEB de la SiO_2 -cas.

Estudios de Adsorción de Cr(III)

El estudio de la capacidad de adsorción de Cr(III), se evaluó determinando las isothermas de adsorción a temperatura ambiente, determinando el cromo residual en la solución después del contacto con la sílica mediante espectrometría de adsorción atómica (Figura 2).

El equilibrio de adsorción con la SiO₂-cas se observa a partir de los 20 minutos de contacto independientemente de la concentración del cromo inicial en la solución.

La capacidad de carga máxima del material se determinó de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir (Ec.1).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Donde:

q_e es la carga al equilibrio en el sistema [mgL⁻¹]

Q_0 es la carga máxima del sistema [mgg⁻¹]

K_L es la constante de Langmuir [Lg⁻¹]

C_e es la concentración del sorbato al equilibrio en la solución [mgL⁻¹]

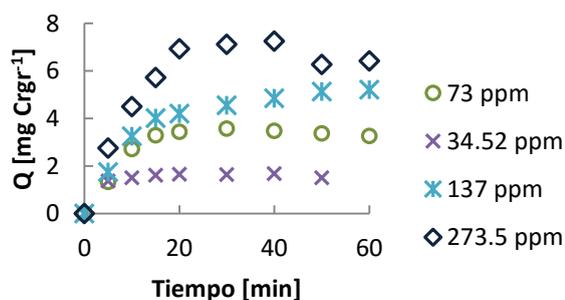


Gráfico 4 Estudios de la capacidad de adsorción de Cr(III) con la SiO₂-cas

El gráfico 5, muestra el ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Langmuir, estos resultados mostraron una carga máxima de 7.1 mgg⁻¹ y una K_L de 0.087 Lg⁻¹.

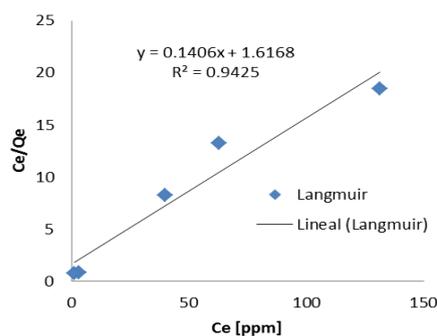


Gráfico 5 Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cr(III) con la SiO₂-NH₂ al modelo de Langmuir.

La naturaleza del tipo de adsorción de acuerdo al modelo de Langmuir, es determinado evaluando el factor de reparto (R_L) de acuerdo a la Ec. 2; en donde C_0 se refiere a la concentración inicial del cromo en la solución y K_L a la constante de Langmuir determinada a partir del ajuste de los datos experimentales a dicho modelo [37,38]. Para procesos cuyo valor de la $R_L > 1$, implican procesos de adsorción desfavorables, mientras que procesos con $R_L = 1$ indican procesos de adsorción lineal, valores de $0 < R_L < 1$ implican procesos de adsorción favorables y valores de $R_L = 0$ implican procesos de adsorción irreversibles.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Los valores del factor de reparto, para la adsorción de Cr(III) en la SiO₂-cas, mostraron un intervalo de valores entre 0.04– 0.25 en función de la concentración inicial del cromo en la solución, mostrándose una adsorción favorable (Gráfico 6).

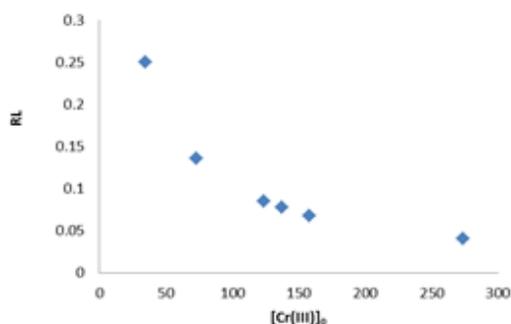


Gráfico 6 Evaluación del R_L , en la adsorción de $Cr(III)$ con la SiO_2 -cas.

La Figura 6, muestra los porcentajes de remoción de $Cr(III)$ con la SiO_2 -cas en un rango de concentraciones de 273-34 ppm de $Cr(III)$, observándose una remoción moderada a concentraciones altas del 52% y una remoción alta del 96% para concentraciones inferiores a las 100 ppm, estos resultados muestran la factibilidad de la remoción del cromo de efluentes acuosos con la SiO_2 -cas.

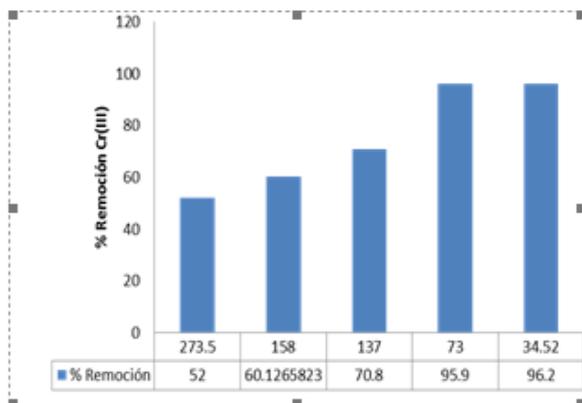


Gráfico 7 % de Remoción de $Cr(III)$ con la SiO_2 -cas.

El estudio cinético de la velocidad de adsorción del $Cr(III)$ con la SiO_2 , mostró un ajuste al modelo de segundo pseudo orden Ec. 3 [37] (Gráfico 8), mostrando un aumento de la constante K_2 , en función de la concentración de cromo en el sistema, observándose valores de K_2 en intervalos de 24.55-124.16 $g\ mg^{-1}min^{-1}$.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{4}$$

En donde:

t: tiempo en minutos

Q_t : la carga del material al tiempo t en mgg^{-1} .

Q_e : la carga al equilibrio en mgg^{-1} .

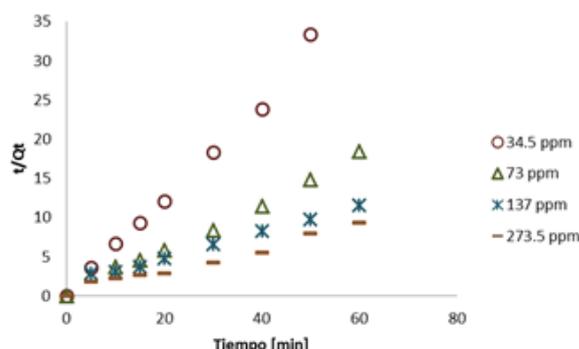


Gráfico 8 Ajuste de los estudios de adsorción de $Cr(III)$ con la SiO_2 -cas, al modelo cinético de segundo pseudo orden.

Conclusiones

La sílice proveniente de cascara de arroz (SiO_2 -cas), permite la remoción del $Cr(III)$ proveniente del $CrSO_4OH$ que es la sal utilizada en el proceso de curtido de pieles de efluentes acuosos presentando una capacidad de carga de $7.1\ mgg^{-1}$, mostrando la remoción del cromo en un 50-96 % dependiendo de la concentración de cromo inicial en el sistema.

La adsorción del cromo con la SiO_2 -cas es favorable de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir y estase lleva a cabo mediante una cinética de segundo pseudo orden.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer al Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología por el apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Referencias

[1] Isabel Sierra and Damián Pérez-Quintanilla “Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications” *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42: 3792-3807

[2] Christopher M. A. Parlett, Karen Wilson, Adam F. Lee “Hierarchical porous materials: catalytic applications” *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42: 3876-3893

[3] Barton T J, Bull L M, Klemperer W G, Loy D A, McEnaney B, Misono P A, Pez G, Scherer G W, Vartuli J C, Yaghi O M “Tailored Porous Materials” *Chem. Mater.* (1999) 11: 2633-2656.

[4] Deng Y, Wei J, Sun Z, Zhao D “Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-Pluronic amphiphilic block copolymers” *Chem. Soc. Rev.* (2013) 42: 4054-4070

[5] Hartmann S., Brandhuber D., Hüsing N. “Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials” *Acc. Chem. Res.* (2007) 40: 885-894.

[6]. Ojeda Martínez M.L, Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16 obtenidos por métodos Sol-Gel de autoensamblaje: aspectos texturales y mecanismos de formación por sondas espectroscópicas.

Tesis para la obtención del grado de Doctor en Ciencias. Departamento de Química, Área de Inorgánica División de Ciencias Básicas e Ingeniería. UAM-Iztapalapa (2005).

[7] Onida B, Borello L, Fiorilli S, Bonelli B, Areán C. O., Garrone E “Mesostructured SBA-15 silica Reichardt’s dye as an optical ammonia sensor” *Chem. Commun.* (2004) 2496-2497.

[8] Qunli T, Yuxi C, Jianghua C, Jin L, Yao X, Dong W, Yuhan S, “Drug delivery from hydrophobic-modified mesoporous silicas: control via modification level and site-selective modification” *J of Solid State Chemistry* (2010), 183: 76-83. 26.

[9] De Muth P, Hurley M, Wu Ch, Galanie S, Zachariah M R, Deshong P, “Mesoscale porous silica as drug delivery vehicles: Synthesis, characterization and pH sensitive release profiles” *Microporous and Mesoporous Materials* (2011) 141: 128-134

[10] Anderson J, Rosenholm J, Linden M, “Mesoporous Silica: An alternative diffusion controlled drug delivery” *Topics in multifunctional biomaterials & device*, Edited by Ashammaki (2008) Chapter 6.

[11] Mellaerts R, Jammaer J A G, Speybroeck M V, Chen H, Humbeeck J V, Augustijns P, Den Mooter G V, Martens J A, “Physical State of Poorly Water Soluble Therapeutic Molecules Loaded into SBA-15 Ordered Mesoporous Silica Carriers: A case Study with Itraconazole and Ibuprofen” *Langmuir* (2008), 24: 8651-8659

[12] Prokopowicz M, Zeglinski J, Gandhi A, Sawicki W, Tofail S A M, “Bioactive silica-base drug delivery systems containing doxorubicin hydrochloride: In vitro studies” *Colloids and Surface B: Biointerface* (2012) 93: 249-259.

- [13] Salazar-Hernández M. M.; Salazar-Hernández C.; Gutiérrez. J. A., Elorza-Rodríguez E.; Carrera-Rodríguez M.; Puy Alquiza M. J. "Silica from rice husks employed as drug delivery for folic acid" *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2014) 71(3): 514-521.
- [14] Salazar-Hernández M. M.; Salazar-Hernández C.; Elorza-Rodríguez E.; Juárez Ríos H., "The Use of Mesoporous Silica in the Removal of Cu(I) from the Cyanidation Process" *Journal of Materials Science* (2015) 50:439-446.
- [15] Jal P K, Patel S, Mishra B K "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metals ions" *Talanta* (2004) 62: 1005-1028.
- [16] Li M, Li M-Y, Feng Ch-G, Zeng Q-X "Preparation and Characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution" *Applied Surface Science* (2014) 314: 1063-1069
- [17] Hu Z, Zhang X, Zhang D, Wang J-X "Adsorption of Cu²⁺ on amine-functionalized mesoporous silica brackets" *Water Air Soil Pollut* (2012) 223: 2743-2749.
- [18] Samran B, White T J, Wongkasemjit S, "A novel room temperature synthesis of mesoporous SBA-15 from silatrane" *J. Porous Materials* (2011), 18(2): 167-175.
- [18] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, "Microwave Preparation of Li-Zeolite Directly from Alumatrane and Silantrane" *Materials Chemistry and Physics* (2004) 83: 89-95.
- [19] Sathupunya M, Gulari E, Wongkasemjit S, "Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques" *J. Eur. Ceram. Soc.*(2003) 2: 1293-1303.
- [20] Wongkasemjit S, Laine R M, Piboonchaisit P, "Kinetics of the OOPS Process of Silica and Triisopropanolamine to Tris (silatranyloxy-i-propyl) amine" *Journal of Scientific Research of Chulalongkorn University* (2001) 29: 95-106.
- [21] Bradhuber D, Torma V, Raab Ch, Peterlik H, Kulak A, Hüsing N, "Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity", *Chem. Mater.* (2005) 17: 4262-4271
- [22] Nakamura T, Yamada H, Yamada Y, Gürtanyel A, Hartmann S, Hüsing N, Yano K, "New Strategy Using Glycol-Modified Silane to Synthesize Monodispersed Mesoporous Silica Spheres Applicable to Colloidal Photonic Crystals", *Langmuir* (2010) 26(3): 2002-2007
- [23] Sathupunya M. Gulari E., Wongkasemjit S. "ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique" *J. European Ceramic Society*; (2002)22: 2305-2314.
- [24] Thitsartarn W., Gulari E., Wongkasemjit S. "Synthesis of Fe-MCM-41 from silantrane and FeCl₃ via sol-gel process and its epoxidation activity" *Appl. Organometal. Chem.* (2008) 22: 97-103
- [25] Saldaña Piña Noe: Estudio sobre la remoción de cobre de efluentes acuosos provenientes de la industria minera mediante materiales mesoporosos polifuncionalizados. Tesis para la obtención del grado de Lic. En Química, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato (2014).

- [26] Sierra L, Guth JL, “Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solution and a polyethylene oxide surfactant”, *Microporous and Mesoporous Materials*, (1999) 27: 243-253.
- [27] Hossain K Z, Sayari A, “Synthesis of onion-like mesoporous silica from sodium silicate in the presence of α,ω -diamine surfactant”, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2008) 114: 387-394
- [28] Liu J, Yang Q, Zhao X S, Zhang L, “Pore size control fo mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS”, *Microporous and Mesoporous Materials* (2007) 106: 62-67.
- [29] Setyawan H, Balgis R, “Mesoporous silicas prepared from sodium silicate usig gelatin templating”, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* (2012) 7: 448-454.
- [30] Christos Triantafillidis, Michael S. Elsaesser, Nicola Hüsing “Chemical phase separation strategies towards silica monoliths with hierarchical porosity “*Chem. Soc. Rev.* (2013), 42: 3833-3847
- [31] Xiaoyu Ma, Bing Zhou, Wei Gao, Yuning Qu, Lili Wang, Zichen Wang, Yanchao Zhu, “A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash”, *Powder Technology* (2012) 217: 497–501
- [32] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz “A simple method for production of pure silica from rice hull ash” *Bioresource Technology* (2000) 73: 257-262
- [33] Rajesh Ghosh, Sounak Bhattacharjee “A Review Study on Precipitated Silica and Activated Carbon from Rice Husk” *J Chem Eng Process Technol* (2013), 4(4): 1-7.
- [34] D. Sivakumar “Hexavalent chromium removal in a tannery industry wastewater using rice husk silica” *Global J. Environ. Sci. Manage.*, (2015), 1 (1): 27-40
- [35] Manish Kumar Dinker and Prashant Shripad Kulkarni “Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review” *J. Chem. Eng. Data*: DOI: 10.1021/acs.jced.5b00292
- [36] Foo K Y, Hameed B H “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems” *Chemical Engineering Journal* (2010) 156: 2-10.
- [37] José Aguado, Jesús M. Arsuaga, Amaya Arencibia, Montana Lindo, Victoria Gascón “Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica” *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 213–221
- [38] GUTIÉRREZ-VALTIERRA, Moises, SALAZAR-HERNÁNDEZ, Carmen, CAUDILLO-GONZÁLEZ, Martín, SALAZAR-HERNÁNDEZ, Ma. Mercedes.

Síntesis de Materiales Mesoporosos de Sílice Mediante Precursores de Bajo Costo y Su Uso en la Remoción de Cromo (III). *Revista de Ciencias Naturales y Agropecuarias* 2015, 2-2:246-254