



# VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS, Y SU REUTILIZACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS DE CONSTRUCCIÓN

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES



**LIC. DAIANA LUCÍA SIMÓN**

**DIRECTOR: DR. ADRIÁN ALBERTO CRISTÓBAL**

**CO-DIRECTORA: DRA. NANCY ESTHER QUARANTA**

**2022**

**División Cerámicos - INTEMA - CONICET - UNMdP  
Mar del Plata - Argentina**



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



# VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS, Y SU REUTILIZACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS DE CONSTRUCCIÓN

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES



LIC. DAIANA LUCÍA SIMÓN

DIRECTOR: DR. ADRIÁN ALBERTO CRISTÓBAL

CO-DIRECTORA: DRA. NANCY ESTHER QUARANTA

2022

División Cerámicos - INTEMA - CONICET - UNMdP  
Mar del Plata - Argentina

Tesis presentada para optar por el grado académico de

Doctora en Ciencia de Materiales

*“Valorización de residuos agroindustriales como adsorbentes de metales pesados, y su reutilización en la fabricación de ladrillos de construcción”*

Autora:

Lic. Daiana L. Simón

Director: Dr. Adrián A. Cristóbal

Co-Directora: Dra. Nancy E. Quaranta

Integrantes de mesa examinadora:

Dra. María del Mar Baeza Labat

Dra. Marcela S. Gerpe

Dra. Analía G. Tomba Martínez

*"Un camino de miles de millas empieza con un solo paso"*  
*Lao Tzé*

## *Agradecimientos*

*Ante todo, quiero agradecer a CONICET por haberme otorgado la beca que me ha permitido llevar a cabo mis estudios. Y en especial a todas las personas que, de una manera u otra, han colaborado en la realización de esta tesis y me han acompañado durante este largo camino recorrido, ya sea con una simple palabra de aliento.*

*A mi director, el Dr. Adrián Cristóbal, por su apoyo y motivación constantes durante estos años de trabajo, por haberme hecho partícipe de sus proyectos y haber depositado su confianza en mí. A mi co-directora, la Dra. Nancy Quaranta, por responder a todas mis consultas y compartir conmigo sus conocimientos de manera tan amable.*

*A mi comisión de seguimiento conformada por la Dra. Analía Tomba, la Dra. Cristina Hoppe y la Dra. Liliana Manfredi, por su asesoramiento y críticas constructivas a lo largo de estos años.*

*Al INTEMA, pero principalmente, a todos los integrantes de la División Cerámicos por su compañerismo y por el gran grupo de trabajo que han sabido formar a lo largo del tiempo. Al Dr. Sebastián Gass por la realización de los ensayos mecánicos y por su ayuda en el análisis de los resultados obtenidos. Al Dr. Raúl Procaccini, por haberme tenido en cuenta en la participación del proyecto NANOREMOVAS, sin duda gran parte de la tesis se la debo a él.*

*A la Dra. Cristina Palet de la UAB por recibirnos en su grupo tan cálidamente, por sus valiosas observaciones y por seguir respondiendo, de manera desinteresada, todas mis inquietudes a pesar de la distancia. Quiero agradecer al GTS, pero fundamentalmente a JingJing, Georgios y Manu por su colaboración en la ejecución de los ensayos de adsorción, ¡no se hubiera podido avanzar tanto sin su esfuerzo y*

*dedicación!!! A Laia y a Hugo por el tiempo compartido en el laboratorio, los desayunos y almuerzos en la facultad.*

*A la Dra. Sandra Medici y al Lic. Agustín Costas del Centro Biotecnológico Fares Taie por haber hecho posible la determinación de metales pesados mediante su equipo de Absorción Atómica. Al Ing. Sergio Jaso de la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A. por proveernos la arcilla utilizada en la elaboración de los ladrillos, pero fundamentalmente por su interés y predisposición, y por habernos invitado a conocer la planta y su funcionamiento lo cual me ha resultado una experiencia por demás enriquecedora.*

*Además, quiero agradecer a Andrés, Gloria y Laura por las salidas y las risas compartidas. A Vanesa y a Pedro por su preciada compañía, que ha hecho de las largas horas de trabajo y estudio lindos momentos compartidos.*

*A mi familia por haberme acompañado e incentivado a seguir siempre hacia delante, superando todos los obstáculos sin bajar los brazos. A Marcos por su ayuda y apoyo incondicional, y por ser, sin dudas, lo mejor que me llevo del doctorado.*

*A todos ellos, ¡gracias!*

*Daiana*

## *Resumen*

*La contaminación del agua por metales pesados constituye un grave problema ambiental que afecta al ecosistema y los seres vivos. Estos contaminantes no son biodegradables, se acumulan en los organismos vivos, y su toxicidad está dada por sus concentraciones y su comportamiento químico. El sector industrial como galvanoplastia, metalurgia, fabricación de baterías, minería, entre otros, es el principal contribuyente de la presencia de metales pesados en el ambiente. Por este motivo, las industrias deben tratar sus efluentes para que los niveles de estos productos químicos se encuentren dentro de los límites establecidos. Existen diversas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, aún no es posible la eliminación eficiente de metales pesados sin elevados costos o abundante producción de lodos.*

*Por otro lado, la agroindustria produce toneladas de descartes y subproductos que son una fuente de contaminación ambiental. Por este motivo, el aprovechamiento o disposición segura de estos desechos representa un desafío que debe ser tenido en cuenta.*

*La recuperación de residuos es la base de la Economía Circular, y en los últimos años, existe un interés creciente en el uso de desechos agroindustriales como adsorbentes de bajo costo de metales pesados de aguas residuales. En el presente trabajo de tesis, residuos de aserrín de pino y biochar de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz se evaluaron como adsorbentes de Ni, Zn y Cd. Estos residuos se caracterizaron para conocer su estructura y composición, y así comprender cómo podría llevarse a cabo la adsorción. Se determinaron y compararon los valores de eficiencia y capacidad de adsorción para los diferentes adsorbentes y adsorbatos, y se analizó cómo estos parámetros se ven afectados cuando se considera una mezcla de todos los metales juntos.*

*Si bien el proceso de adsorción es reversible, pudiendo ser regenerados los adsorbentes y recuperados los metales pesados, este aspecto se encuentra en estudio y todavía no se ha logrado eficientemente. A pesar de ello, el destino de los bioadsorbentes saturados de contaminantes, generalmente, no es informado en la literatura. En este sentido, este trabajo de tesis propone como novedad la reutilización de los residuos agroindustriales, luego de ser empleados como adsorbentes de los metales pesados mencionados, en la fabricación de ladrillos de arcilla cocida. De esta manera, los metales pesados se fijan a la matriz arcillosa y se contribuye a minimizar la contaminación secundaria generada por la eliminación de los adsorbentes agotados.*

*Las piezas cerámicas se conformaron por medio de compresión uniaxial y se sometieron a un ciclo térmico para su cocción, teniendo en cuenta la presión, temperatura y tiempo empleados en la industria. Las biomasas y el biochar actuaron como agentes formadores de poros en los ladrillos cocidos porque a las temperaturas de cocción su combustión produce gases y cenizas. Esto puede ser beneficioso por el bajo peso y la capacidad aislante de los productos. Sin embargo, la calidad y el desempeño mecánico de las piezas cerámicas puede verse comprometido. Por lo tanto, los ladrillos se caracterizaron y se determinaron parámetros importantes como la pérdida de peso por calcinación, porosidad y densidad aparente, resistencia a la compresión y módulo de rotura en la flexión. Finalmente, se evaluó la inmovilización de los metales pesados mediante ensayos de lixiviación, para determinar la aptitud ambiental de los productos fabricados.*

## *Abstract*

*Water pollution by heavy metals constitutes a serious environmental problem that affects the ecosystem and living beings. These pollutants are not biodegradable, they accumulate in living organisms, and their toxicity is determined by their concentrations and their chemical behavior. The industrial sector such as electroplating, metallurgy, battery manufacturing, mining, among others, is the main contributor to the presence of heavy metals in the environment. For this reason, industries must treat their effluents so that the levels of these chemicals are within established limits. There are various technologies for wastewater treatment, however, efficient removal of heavy metals is not yet possible without high costs or abundant sludge production.*

*On the other hand, agroindustry produces tons of discards and by-products that are a source of environmental pollution. For this reason, the safe use or disposal of these wastes represents a challenge that must be taken into account.*

*Waste recovery is the foundation of the Circular Economy, and in recent years, there is a growing interest in using agro-industrial waste as low-cost heavy metal adsorbents from wastewater. In the present thesis work, pine sawdust residues and pine sawdust biochar, sunflower seed husks and corn residues were evaluated as Ni, Zn and Cd adsorbents. These residues were characterized to know their structure and composition, and thus understand how adsorption could be carried out. The efficiency and adsorption capacity values for the different adsorbents and adsorbates were determined and compared, and how these parameters are affected when considering a mixture of all metals together was also studied.*

*Although the adsorption process is reversible, adsorbents can be regenerated and heavy metals recovered, this aspect is under study and has not yet been efficiently achieved.*

*Despite this, the fate of contaminant-saturated bioadsorbents is generally not reported in the literature. In this way, this thesis work proposes as a novelty the reuse of agro-industrial waste, after being used as adsorbents for the mentioned heavy metals, in the manufacture of fired clay bricks. In this way, the heavy metals are fixed to the clay matrix and helps to minimize the secondary contamination generated by the elimination of the spent adsorbents.*

*The ceramic samples were formed by means of uniaxial compression and were subjected to a thermal cycle for firing, taking into account the pressure, temperature and time used in the industry. Biomass and biochar acted as pore-forming agents in fired bricks because at firing temperatures their combustion produces gases and ashes. This can be beneficial because of the low weight and insulating ability of the products. However, the quality and mechanical performance of bricks can be compromised. Therefore, the bricks were characterized and important parameters such as weight loss on ignition, apparent porosity and bulk density, compressive strength, and flexural modulus of rupture were determined. Finally, the immobilization of heavy metals was evaluated by means of leaching tests, to determine the environmental suitability of the manufactured products.*

# Índice

Abreviaturas relevantes .....	1
Índice de Tablas .....	2
Índice de Figuras .....	4
Introducción .....	8
Objetivos.....	12
Objetivo General .....	12
Objetivos Específicos .....	12
Capítulo 1: Contaminación del agua por metales pesados .....	15
1.1. Contaminación de los cuerpos de agua.....	15
1.2. Metales pesados .....	16
1.2.1. Definición y fuentes.....	16
1.2.2. Problemática ambiental.....	17
1.2.3. Tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados .....	23
Capítulo 2: Residuos agroindustriales y su impacto ambiental.....	33
2.1. La agroindustria.....	33
2.2. Residuos agroindustriales .....	34
2.2.1. Definición y problemática .....	34
2.2.2. Valorización de residuos y protección ambiental.....	35
Capítulo 3: Adsorción de metales pesados a partir de residuos de biomasa y biochar ....	42
3.1. Marco Teórico .....	42
3.1.1. Eliminación de metales pesados por adsorción.....	42
3.1.2. Adsorción a partir de materiales de bajo costo.....	45
3.1.3. Bioadsorción a partir de residuos y subproductos lignocelulósicos .....	46
3.1.4. Residuos lignocelulósicos y producción de biochar.....	52
3.2. Materiales y Métodos .....	56
3.2.1. Preparación de las soluciones de metales pesados.....	56
3.2.2. Residuos de biomasa y biochar utilizados como adsorbentes.....	58
3.2.3. Caracterización de los bioadsorbentes antes y después del proceso de adsorción .....	61
3.2.3.1. Superficie Específica por Método BET .....	62
3.2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido .....	63
3.2.3.3. Difracción de Rayos X.....	64

3.2.3.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada .....	65
3.2.3.5. Fluorescencia de Rayos X.....	66
Lavado de los bioadsorbentes posterior al proceso de adsorción .....	66
3.2.3.6. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial .....	67
3.2.3.7. Determinación del contenido de cenizas .....	67
3.2.4. Ensayos de adsorción.....	68
3.2.4.1. Adsorbato: Soluciones acuosas de metales pesados individuales.....	68
3.2.4.2. Adsorbato: Soluciones acuosas de mezcla de metales pesados .....	71
3.2.4.3. Variación de la concentración inicial de adsorbato: Isotermas de adsorción .....	71
3.2.4.4. Escalado x 20 del sistema adsorbato/adsorbente.....	74
3.2.4.5. Aumento significativo de la cantidad de metal .....	75
3.3. Resultados y Discusión .....	78
3.3.1. Caracterización de los bioadsorbentes antes del proceso de adsorción .....	78
3.3.2. Ensayos de adsorción.....	90
3.3.3. Caracterización de los bioadsorbentes después del proceso de adsorción...	108
3.3.4. Aumento significativo de la cantidad de metal.....	114
3.4. Conclusiones.....	118
Capítulo 4: Ladrillos de arcilla porosos, a partir de residuos de biomasa y biochar usados previamente como adsorbentes de metales pesados .....	123
4.1. Marco Teórico .....	123
4.1.1. Materiales para la construcción.....	123
4.1.2. Materiales de cerámica roja .....	125
4.1.3. Ladrillos de arcilla cocida .....	125
4.1.3.1. Materias primas .....	126
4.1.3.2. Procesamiento .....	131
4.1.3.3. Incorporación de residuos como materia prima .....	134
4.1.3.4. Generación de porosidad a partir de residuos de la agroindustria .....	135
4.1.3.5. Inmovilización de residuos peligrosos en la matriz arcillosa .....	138
4.2. Materiales y Métodos .....	141
4.2.1. Materias primas utilizadas para elaborar los ladrillos .....	141
4.2.1.1. Caracterización de las materias primas .....	142
4.2.1.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	143
4.2.1.1.2. Difracción de Rayos X.....	143

4.2.1.1.3. Fluorescencia de Rayos X .....	143
4.2.1.1.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada .....	144
4.2.1.1.5. Distribución del tamaño de partícula .....	144
4.2.1.1.6. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial.....	145
4.2.2. Preparación de los ladrillos de arcilla .....	146
4.2.2.1. Ladrillos de arcilla en verde .....	151
4.2.2.1.1. Aspecto macroscópico .....	151
4.2.2.1.2. Curvas de secado .....	151
4.2.2.2. Ladrillos de arcilla cocidos.....	152
4.2.2.2.1. Aspecto macroscópico .....	152
4.2.2.2.2. Pérdida de peso por calcinación .....	152
4.2.2.2.3. Contracción lineal .....	153
4.2.2.2.4. Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua.....	153
4.2.2.2.5. Densidad picnométrica, porosidad verdadera y porosidad cerrada ..	156
4.2.2.2.6. Ensayo de resistencia a la compresión .....	158
4.2.2.2.7. Ensayo de flexión.....	161
4.2.2.2.8. Microscopía Electrónica de Barrido.....	163
4.2.2.2.9. Ensayos de lixiviación de metales pesados .....	164
4.2.3. Aumento del contenido de metales pesados en ladrillos de arcilla .....	167
4.3. Resultados y Discusión .....	169
4.3.1. Caracterización de las materias primas utilizadas en la elaboración de los ladrillos .....	169
4.3.2. Ladrillos de arcilla en verde .....	177
4.3.3. Ladrillos de arcilla cocidos .....	180
4.3.4. Aumento del contenido de metales pesados en ladrillos de arcilla .....	202
4.4. Conclusiones.....	212
Conclusiones Finales.....	216
Perspectiva a Futuro.....	218
Bibliografía.....	221
Apéndice (Capítulo 3) .....	238

## Abreviaturas relevantes

- OMS: Organización Mundial de la Salud
- EPA: *Environmental Protection Agency*
- THMs: *Toxic Heavy Metals*
- CAA: Código Alimentario Argentino
- $pH_{zpc}$ : Punto de carga cero
- pm: picómetro
- SBET: Superficie Específica por Método BET; BET: Brunauer, Emmett y Teller
- MEB: Microscopía Electrónica de Barrido; EED: Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X
- DRX: Difracción de Rayos X
- $\theta$ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (en DRX)
- ICDD: *International Center for Diffraction Data*
- IRTF: Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier; RTA: Reflectancia Total Atenuada
- FRX: Fluorescencia de Rayos X
- ATG: Análisis Termogravimétrico
- ATD: Análisis Térmico Diferencial
- ASTM: *American Society for Testing and Materials*
- ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*
- A%: Porcentaje de adsorción
- $q_e$ : Capacidad de adsorción del adsorbente
- $C_0$ : Concentración inicial de adsorbato
- $C_e$ : Concentración en el equilibrio de adsorbato
- $q_m$ : Capacidad de adsorción máxima en una monocapa completa de adsorbente (en modelo de Isoterma de Langmuir)
- $K_L$ : Constante de equilibrio de Langmuir (en modelo de Isoterma de Langmuir)
- $R_L$ : Factor de separación o de equilibrio (en modelo de Isoterma de Langmuir)
- $K_F$ : Constante de equilibrio de Freundlich (en modelo de Isoterma de Freundlich)
- n: Intensidad de adsorción o heterogeneidad (en modelo de Isoterma de Freundlich)
- AA: Espectrofotometría de Absorción Atómica
- ARC: Ladrillos de control (sin agregado de residuos)
- PPS: Pérdida de peso por secado de los ladrillos en verde
- PPC: Pérdida de peso por calcinación de los ladrillos
- CL: Contracción lineal de los ladrillos cocidos
- $\rho_{ap}$ : Densidad aparente de los ladrillos cocidos
- $\pi_{ap}$ : Porosidad aparente de los ladrillos cocidos
- $H_2O_{abs}$ : Absorción de agua de los ladrillos cocidos
- IRAM: Instituto Argentino de Normalización y Certificación
- COM: Probetas de ladrillos comerciales
- $\rho_{pic}$ : Densidad picnométrica de los ladrillos cocidos
- $\pi_v$ : Porosidad verdadera de los ladrillos cocidos
- $\pi_c$ : Porosidad cerrada de los ladrillos cocidos
- $\sigma$ : Tensión
- $\epsilon$ : Deformación
- $\sigma_F$ : Resistencia a la fractura (ensayo de compresión de los ladrillos cocidos)
- $\epsilon_F$ : Deformación a la fractura (ensayo de compresión de los ladrillos cocidos)
- $E_c$ : Módulo elástico o de Young (ensayo de compresión de los ladrillos cocidos)
- $\sigma_Y$ : Tensión en la que el comportamiento se desvía de la linealidad (ensayo de compresión de los ladrillos cocidos)
- MOR: Módulo de rotura (ensayo de flexión de los ladrillos cocidos)
- $E_F$ : Módulo de elasticidad o de Young (ensayo de flexión de los ladrillos cocidos)
- TCLP: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*
- ER: Eficiencia de retención de cada metal en el ladrillo

# Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Efectos nocivos de metales pesados sobre la salud de los seres humanos, límites permitidos para su vertido en mar abierto, cloacas, aguas superficiales y conductos pluviales, y límites permitidos en aguas de consumo .....	21
<b>Tabla 3.1.1.</b> Residuos lignocelulósicos estudiados como adsorbentes de metales pesados y recopilados por Joseph y col. 2019; $C_0$ : concentración inicial de los metales pesados, y $q_m$ : capacidad de adsorción máxima obtenida .....	48
<b>Tabla 3.3.1.</b> Resultados obtenidos del ensayo de superficie específica SBET para los residuos .....	79
<b>Tabla 3.3.2.</b> Resultados de área superficial y porosidad para diferentes biocharres preparados a partir de madera, recopilados de la literatura .....	79
<b>Tabla 3.3.3.</b> Principales bandas de IRTF de los desechos estudiados como adsorbentes .....	83
<b>Tabla 3.3.4.</b> Intensidades detectadas por FRX correspondientes a elementos presentes en los desechos estudiados como adsorbentes .....	84
<b>Tabla 3.3.5.</b> Porcentaje en peso de humedad y cenizas de las biomásas y el biochar, determinados a partir de la norma ASTM E1755-01 .....	88
<b>Tabla 3.3.6.</b> Intensidades detectadas por FRX correspondientes a elementos presentes en las cenizas de los desechos estudiados como adsorbentes .....	89
<b>Tabla 3.3.7.</b> Principales hallazgos publicados en la literatura sobre la adsorción de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre residuos de aserrín, char de aserrín, girasol y maíz .....	93
<b>Tabla 3.3.8.</b> Parámetros derivados de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz .....	101
<b>Tabla 3.3.9.</b> Valores de $q_m$ (modelo de isoterma de Langmuir) recopilados de investigaciones de la literatura para la adsorción de Cd(II) a partir de bioadsorbentes de interés ambiental .....	103
<b>Tabla 3.3.10.</b> Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo por MEB-EED de los residuos después de la adsorción (sin considerar C y O) .....	111
<b>Tabla 4.1.1.</b> Residuos lignocelulósicos estudiados como agentes formadores de poros en ladrillos de arcilla cocida recopilados por Bories y col. 2014 .....	138
<b>Tabla 4.2.1.</b> Composición estimada de los ladrillos elaborados a partir de la adición de las biomásas y el biochar antes y después de haber sido usados como adsorbentes .....	150
<b>Tabla 4.2.2.</b> Composición estimada de los ladrillos elaborados a partir de la adición del aserrín de pino después de haber sido usado como adsorbente de una cantidad inicial significativamente mayor de Ni(II) y Zn(II) .....	167
<b>Tabla 4.3.1.</b> Bandas principales identificadas por IRTF, y los grupos funcionales y compuestos minerales correspondientes .....	173

<b>Tabla 4.3.2.</b> Pérdida de peso por secado (PPS) de los ladrillos en verde .....	179
<b>Tabla 4.3.3.</b> Pérdida de peso por calcinación (PPC) y contracción lineal (CL) de los ladrillos .....	183
<b>Tabla 4.3.4.</b> Densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), porosidad cerrada ( $\pi_c$ ), porosidad verdadera ( $\pi_v$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ) de los ladrillos .....	185
<b>Tabla 4.3.5.</b> Resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), deformación a la fractura ( $\epsilon_F$ ), módulo elástico ( $E_C$ ) y grado de linealidad ( $\sigma_V/\sigma_F$ (%)), obtenidos a partir de curvas de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curvas s-s) del ensayo de compresión uniaxial .....	191
<b>Tabla 4.3.6.</b> Módulo de rotura en flexión (MOR), relación MOR/ $\sigma_F$ y módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ), obtenidos a partir de curvas de carga vs deflexión del ensayo de flexión en tres puntos .....	193
<b>Tabla 4.3.7.</b> Resumen de los principales aspectos destacados de la literatura sobre ladrillos hechos con desechos como agregado a la arcilla o tierra; entre paréntesis se muestra el incremento (+) o decremento (-) respecto al ladrillo de control .....	196
<b>Tabla 4.3.8.</b> Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo MEB-EED de los ladrillos ARC y AChNi20 .....	200
<b>Tabla 4.3.9.</b> Concentración de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) en el extracto TCLP de los ladrillos, comparación con los límites máximos establecidos, y resultados de eficiencia de retención del metal en el ladrillo ( $E_R$ ) .....	202
<b>Tabla 4.3.10.</b> Comparación de los valores de porosidad verdadera ( $\pi_v$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ), de los ladrillos con proporciones muy diferenciadas de Ni y Zn .....	205
<b>Tabla 4.3.11.</b> Comparación de los valores resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), módulo de elasticidad en compresión ( $E_C$ ), módulo de rotura en flexión (MOR) y módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ) de los ladrillos con proporciones muy diferenciadas de Ni y Zn .....	206
<b>Tabla 4.3.12.</b> Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo MEB-EED de los ladrillos ARC* y AANi20* .....	209
<b>Tabla 4.3.13.</b> Concentración de Ni(II) y Zn(II) en el extracto TCLP de AANi20* y AAZn20*, comparación con los límites máximos establecidos, y resultados de eficiencia de retención del metal en el ladrillo ( $E_R$ ) .....	210

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Resumen de los métodos convencionales para remoción de metales pesados en aguas residuales .....	23
<b>Figura 1.2.</b> Esquema del proceso de precipitación química adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 .....	25
<b>Figura 1.3.</b> Esquema del proceso de coagulación adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 .....	26
<b>Figura 1.4.</b> Esquema del proceso de ósmosis inversa adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 .....	29
<b>Figura 1.5.</b> Esquema del proceso de adsorción continua en columna adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 .....	30
<b>Figura 1.6.</b> Esquema del proceso de intercambio iónico adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 .....	31
<b>Figura 2.1.</b> Exportaciones del sector agroindustrial argentino (40% de las exportaciones totales), basado en los datos informados por la Bolsa de Comercio de Rosario (BCR) del año 2020 .....	34
<b>Figura 2.2.</b> Mortero liviano con agregado de corcho granulado, elaborado y estudiado por Carvalho y col. 2013 .....	38
<b>Figura 3.1.1.</b> Ilustración obtenida del trabajo de Fiyadh y col. 2019 de los nanotubos de carbono de pared simple (izquierda) y pared múltiple (derecha) .....	44
<b>Figura 3.1.2.</b> Representación del mecanismo de adsorción superficial e intersticial de los iones de metales pesados sobre el bioadsorbente .....	49
<b>Figura 3.2.1.</b> Aspecto macroscópico de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz, molidos y tamizados .....	61
<b>Figura 3.2.2.</b> Esquema general del procedimiento experimental de adsorción llevado a cabo .....	70
<b>Figura 3.3.1.</b> Imágenes de MEB de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	80
<b>Figura 3.3.2.</b> Difractogramas de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino. G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz .....	81
<b>Figura 3.3.3.</b> Espectros de IRTF de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz .....	82
<b>Figura 3.3.4.</b> Diagramas de FRX de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz .....	84
<b>Figura 3.3.5.</b> Diagramas de ATD y ATG de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	87

<b>Figura 3.3.6.</b> Aspecto macroscópico y cantidad de las cenizas de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	88
<b>Figura 3.3.7.</b> Diagramas de FRX de las cenizas de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz .....	89
<b>Figura 3.3.8.</b> Porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) para la adsorción de soluciones acuosas de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz .....	91
<b>Figura 3.3.9.</b> Porcentaje de adsorción (A%) de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), por separado y en mezcla, en: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	95
<b>Figura 3.3.10.</b> Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	97
<b>Figura 3.3.11.</b> Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	97
<b>Figura 3.3.12.</b> Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	99
<b>Figura 3.3.13.</b> Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	99
<b>Figura 3.3.14.</b> Isotermas de adsorción de Cd(II) solo, sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	101
<b>Figura 3.3.15.</b> Variación del factor de separación o de equilibrio ( $R_L$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd para aserrín de pino y residuos de maíz .....	105
<b>Figura 3.3.16.</b> Comparación del porcentaje de adsorción (A%) de la mezcla de metales con escalado x 20, manteniendo la relación adsorbato/adsorbente para: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz .....	107
<b>Figura 3.3.17.</b> Espectros de IRTF de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz, luego del proceso de adsorción .....	109
<b>Figura 3.3.18.</b> Distribución elemental obtenida por MEB-EED para: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, luego de la adsorción de la mezcla de metales .....	110
<b>Figura 3.3.19.</b> Distribución elemental obtenida por MEB-EED para (A) cáscaras de semillas de girasol, (B) residuos de maíz, luego de la adsorción de la mezcla de metales .....	110
<b>Figura 3.3.20.</b> Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz, luego del proceso de adsorción .....	112

<b>Figura 3.3.21.</b> Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de A: aserrín de pino antes y después de los lavados: (A) Ni, (B) Zn, (C) Cd .....	113
<b>Figura 3.3.22.</b> Comparación del porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de aserrín de pino para Ni(II) y Zn(II) al aumentar significativamente la concentración de estos metales .....	114
<b>Figura 3.3.23.</b> Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de A: aserrín de pino como adsorbente de una cantidad significativamente mayor de metal, antes y después de los lavados: (A) Ni, (B) Zn .....	115
<b>Figura 4.1.1.</b> Representación de los diferentes tipos de ladrillos de arcilla roja, adaptada del libro “Técnica de la construcción con ladrillo” .....	126
<b>Figura 4.1.2.</b> Estructura cristalina de la montmorillonita (2:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017 .....	129
<b>Figura 4.1.3.</b> Estructura cristalina de la illita (2:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017.....	130
<b>Figura 4.1.4.</b> Estructura cristalina de la caolinita (1:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017.....	130
<b>Figura 4.1.5.</b> Procesamiento de ladrillos huecos en la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A.: (A) acondicionamiento de las materias primas y remoción de elementos metálicos, (B) conformado por extrusión, (C) ladrillos en verde salidos de los secaderos tipo túnel, (D) cocción de los ladrillos en hornos tipo túnel .....	133
<b>Figura 4.2.1.</b> (A) Acopios de arcilla y tierra; (B) aspecto macroscópico de la mezcla de arcilla y tierra, denominada arcilla, empleada en la elaboración de los ladrillos .....	142
<b>Figura 4.2.2.</b> Tamices y agitador usados en la determinación de la distribución del tamaño de partícula de la arcilla y de los residuos de interés .....	145
<b>Figura 4.2.3.</b> Ciclo térmico empleado en la cocción de los ladrillos .....	149
<b>Figura 4.2.4.</b> Procesamiento de los ladrillos .....	149
<b>Figura 4.2.5.</b> Equipamiento usado en la determinación de la densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ): (A) probetas de ladrillos luego de 2 h de hervor, (B) probeta de ladrillo sumergida en agua destilada, (C) probeta de ladrillo saturada de superficie seca .....	155
<b>Figura 4.2.6.</b> Ensayo de picnometría: (A) picnómetro con la muestra de ladrillo en polvo, (B) picnómetros con la muestra y querosén sometidos a vacío, (C) picnómetros con la muestra y querosén en baño termostaticado .....	157
<b>Figura 4.2.7.</b> Ensayo de compresión uniaxial de probeta de ladrillo en máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica, F: carga externa aplicada (izquierda); curva de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curva s-s) de un cerámico refractario (derecha), a modo de ejemplo .....	159
<b>Figura 4.2.8.</b> Ensayo de flexión en 3 puntos de uno de los ladrillos en máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica, F: carga externa aplicada .....	162

<b>Figura 4.2.9.</b> Preparación de las probetas de ladrillo con pulido espejo: (A) embutido de los cubos de ladrillo, (B) corte de las probetas embutidas, (C) pulido de las probetas embutidas .....	164
<b>Figura 4.2.10.</b> Ensayo de lixiviación de los ladrillos fabricados .....	166
<b>Figura 4.3.1.</b> Imágenes obtenidas por MEB de la arcilla x 1000 y x 5000 .....	170
<b>Figura 4.3.2.</b> Difractograma de la arcilla .....	171
<b>Figura 4.3.3.</b> Diagrama de FRX de la arcilla .....	172
<b>Figura 4.3.4.</b> Espectro de IRTF de la arcilla .....	173
<b>Figura 4.3.5.</b> Curva acumulada “menor que” obtenida del ensayo de distribución de tamaño de partícula de las materias primas de los ladrillos elaborados .....	175
<b>Figura 4.3.6.</b> Diagramas de ATG y ATD de la arcilla .....	177
<b>Figura 4.3.7.</b> Aspecto macroscópico de los ladrillos en verde: control (ARC) y con agregado de residuos (AA20, ACh20, AG20 y AM20) .....	178
<b>Figura 4.3.8.</b> Curvas de secado de ladrillos en verde .....	180
<b>Figura 4.3.9.</b> Aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos: de control (ARC) y con agregado de residuos (AA20, ACh20, AG20 y AM20) .....	181
<b>Figura 4.3.10.</b> Curvas de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curvas s-s) obtenidas del ensayo de compresión uniaxial para los ladrillos ARC y: (A) AA, (B) ACh, (C) AG y (D) AM, (las líneas punteadas señalan el final de la etapa inicial) .....	188
<b>Figura 4.3.11.</b> Curvas de carga vs deflexión obtenidas del ensayo de flexión en tres puntos para los ladrillos ARC y: (A) AA, (B) ACh, (C) AG y (D) AM .....	194
<b>Figura 4.3.12.</b> Imágenes obtenidas por MEB de los ladrillos: (A) ARC, (B) AANi20, (C) AChNi20, (D) AGNi20, (E) AMNi20 .....	198
<b>Figura 4.3.13.</b> Aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos: de control (ARC*) y con agregado de aserrín (AANi20* y AAZn20*) .....	203
<b>Figura 4.3.14.</b> Imágenes obtenidas por MEB de los ladrillos: (A) ARC*, (B) AANi20*; (C) distribución de Ni obtenida por MEB-EED para AANi20* .....	208
<b>Figura 4.3.15.</b> Diagrama de FRX de los ladrillos ARC*, AANi20* y AAZn20* .....	209

## Introducción

La contaminación del agua por contaminantes inorgánicos, tales como metales pesados, es un problema ambiental mundial ocasionado por el aumento de las actividades industriales y urbanas. Las aguas residuales contienen, comúnmente, cinc, cobre, níquel, cromo, cadmio, arsénico, plomo y mercurio, producidos por actividades industriales como minería, procesamiento de metales, galvanoplastia, fabricación de baterías y pinturas, papeleras, textil, y uso doméstico y agrícola [1,2]. Los metales pesados no son biodegradables y su presencia en los diferentes cuerpos de agua, incluso a bajas concentraciones, lleva a la acumulación en organismos vivos, causando problemas de salud en animales, plantas y seres humanos. Algunos de estos metales son altamente tóxicos, y otros son elementos esenciales para el ser humano, pero una exposición - asimilación en exceso da como resultado una amplia variedad de enfermedades o síndromes [3]. Los metales pesados son una preocupación ambiental y de salud pública, no sólo por su persistencia y concentración que influyen sobre la exposición, sino también por su toxicidad, y su movilidad en el medio que determina la biodisponibilidad y está dada por el tipo de compuesto o metabolito que forman y las características del ambiente [4].

Muchos países han establecido estándares para minimizar la concentración aceptable de estos productos químicos. De esta manera, las industrias se han visto obligadas a tratar sus efluentes [1,5-7]. La complejidad de los problemas asociados con la remoción de metales pesados y la recuperación de aguas residuales, se ha convertido en un área importante de investigación y ha llevado al desarrollo de numerosas técnicas, tales como precipitación química [8], electrocoagulación [9], intercambio iónico [10], filtración con membrana [11,12], adsorción con carbón activado [13], entre otras. Muchas de estas técnicas están establecidas y comercializadas, pero resultan costosas y generan subproductos o lodos, mientras que otras se encuentran en desarrollo o aún en fase

experimental. Además, dependiendo de la naturaleza de los metales pesados se puede aplicar una técnica u otra, pero para un tratamiento efectivo es necesario aplicar una secuencia de éstas [14].

Los estudios sobre el tratamiento de efluentes que contienen metales tóxicos han demostrado que la adsorción se considera como una buena opción debido a su facilidad de operación, simplicidad de diseño, minimización de lodos y subproductos, y amplia aplicabilidad y efectividad en el control de la contaminación [2,7]. La preparación de adsorbentes de bajo costo a partir de desechos industriales, municipales y agrícolas, ha adquirido relevancia en los últimos años debido a su gran disponibilidad, naturaleza económica y ecológica, y alto rendimiento [5,6].

La bioadsorción de contaminantes sobre residuos lignocelulósicos ha llamado la atención porque no sólo permite la eliminación de metales pesados en los efluentes industriales, sino que también permite la utilización de los desechos agroindustriales que se producen en grandes cantidades y no tienen un uso específico. Hoy en día, los residuos de biomasa se usan en la producción de biocombustibles, en procesos llamados biomasa - energía, pero esta alternativa es costosa y genera cenizas como subproductos [15–17]. Los metales pesados son retenidos por el adsorbente a través de un proceso complejo que involucra mecanismos, tales como adsorción superficial (por fuerzas de Van Der Waals, interacciones dipolares o enlaces de hidrógeno), adsorción intersticial (a través de los poros del material), adsorción por intercambio iónico (entre iones metálicos e iones del adsorbente, facilitado por grupos carboxilo e hidroxilo), adsorción por fuerzas electrostáticas (relacionadas con el pH de la solución y el punto de carga cero del adsorbente), complejación (a través de grupos carboxilos, amidas, fosfatos, tioles e hidroxilos), adsorción por precipitación, entre otros. El número de sitios de unión en la biomasa, la accesibilidad y afinidad de éstos con el metal, están determinados por los

siguientes factores: tamaño de partícula, tratamiento y dosis de adsorbente, concentración de adsorbato, pH, temperatura, tiempo de contacto, etc., [5,6,18]. Se han estudiado como bioadsorbentes de metales pesados cáscaras de arroz [19,20], aserrín [21,22], residuos de frutas o vegetales [23,24] y otros [25,26]. Además, hoy en día, el producto obtenido de la degradación térmica de los residuos de biomasa en un medio de oxígeno limitado, biochar, ha ganado gran interés en la remoción de metales pesados ya que se trata de un material poroso y heterogéneo, lo que facilita la adsorción de contaminantes [27].

Un inconveniente a considerar es la contaminación que pueda ser producida por la disposición final de los adsorbentes una vez utilizados [28]. En este sentido, existen precedentes de la incorporación de desechos de biomasa en ladrillos de arcilla, tal es el caso de residuos de aceituna y trigo [29], semillas de trigo [30], paja de arroz [31], desechos de papel reciclado [32], cáscara de arroz [33], por ejemplo. Los ladrillos basados en la valorización de residuos industriales y domésticos presentan propiedades interesantes y contribuyen a disminuir la contaminación generada por la eliminación de estos desechos en vertederos o por quemado. La industria cerámica utiliza grandes cantidades de materiales y puede incorporar residuos sin alterar sustancialmente el procesamiento de los productos, permitiendo la reducción del costo de materias primas [34]. La biomasa incorporada actúa como agente formador de poros en estos ladrillos, y la combustión de los componentes orgánicos de estos desechos proporciona energía adicional durante la cocción de los ladrillos disminuyendo la generación de emisiones [29]. En la actualidad, los ladrillos porosos de arcilla cocida han cobrado gran importancia debido a su baja conductividad térmica y, por lo tanto, a la reducción de la energía puesta en juego en los sistemas de climatización de las viviendas [16,35]. Además, el bajo peso de estos ladrillos favorece y economiza su transporte [36]. Sin embargo, sólo se puede agregar una cantidad limitada de residuos a la matriz de arcilla [36]. Esto se debe al hecho de que un aumento en el

número de poros provoca una disminución de la durabilidad y las propiedades mecánicas y, como resultado, un producto de baja calidad y no apto para competir en el mercado [31].

Por último, existen en la literatura [37,38] estudios que plantean la posibilidad de inmovilizar metales pesados provenientes, por ejemplo, de lodos de depuración de aguas residuales de diferentes procesos en matrices de arcilla cocida. Los metales tóxicos podrían encapsularse en la matriz arcillosa, formar óxidos e interactuar con los óxidos de silicio, hierro o aluminio de la arcilla para formar minerales estables. Las transformaciones de fase y la evolución de los metales pesados durante la cocción de las piezas cerámicas determinarían la fijación de estos contaminantes. Sin embargo, el mecanismo de estabilización de metales pesados durante el proceso de cocción aún no se ha entendido completamente [39]

El presente trabajo de tesis plantea como **hipótesis** que se podrán utilizar residuos de biomasa y biochar como adsorbentes simples y de bajo costo de metales pesados (la valorización de residuos representa uno de los pilares de la Economía Circular), y posteriormente, los metales pesados adsorbidos en los desechos se podrán fijar en matrices cerámicas porosas. Esto último constituye la **novedad** del trabajo, ya que se pretende dar tratamiento, destino y utilización a los bioadsorbentes saturados de contaminantes luego del proceso de adsorción. Este aspecto, generalmente, no es desarrollado en la literatura, y la desorción y posterior uso del bioadsorbente como tal, sin disminuir su calidad, generar contaminación y encarecer el proceso, se encuentran en estudio y todavía no se ha logrado eficientemente. De esta forma, se colaboraría en el saneamiento de los cursos de agua y también en la recuperación de residuos de la agroindustria que actualmente no tienen una función específica, minimizando el impacto ambiental al emplear los adsorbentes agotados en la manufactura de ladrillos porosos.

## Objetivos

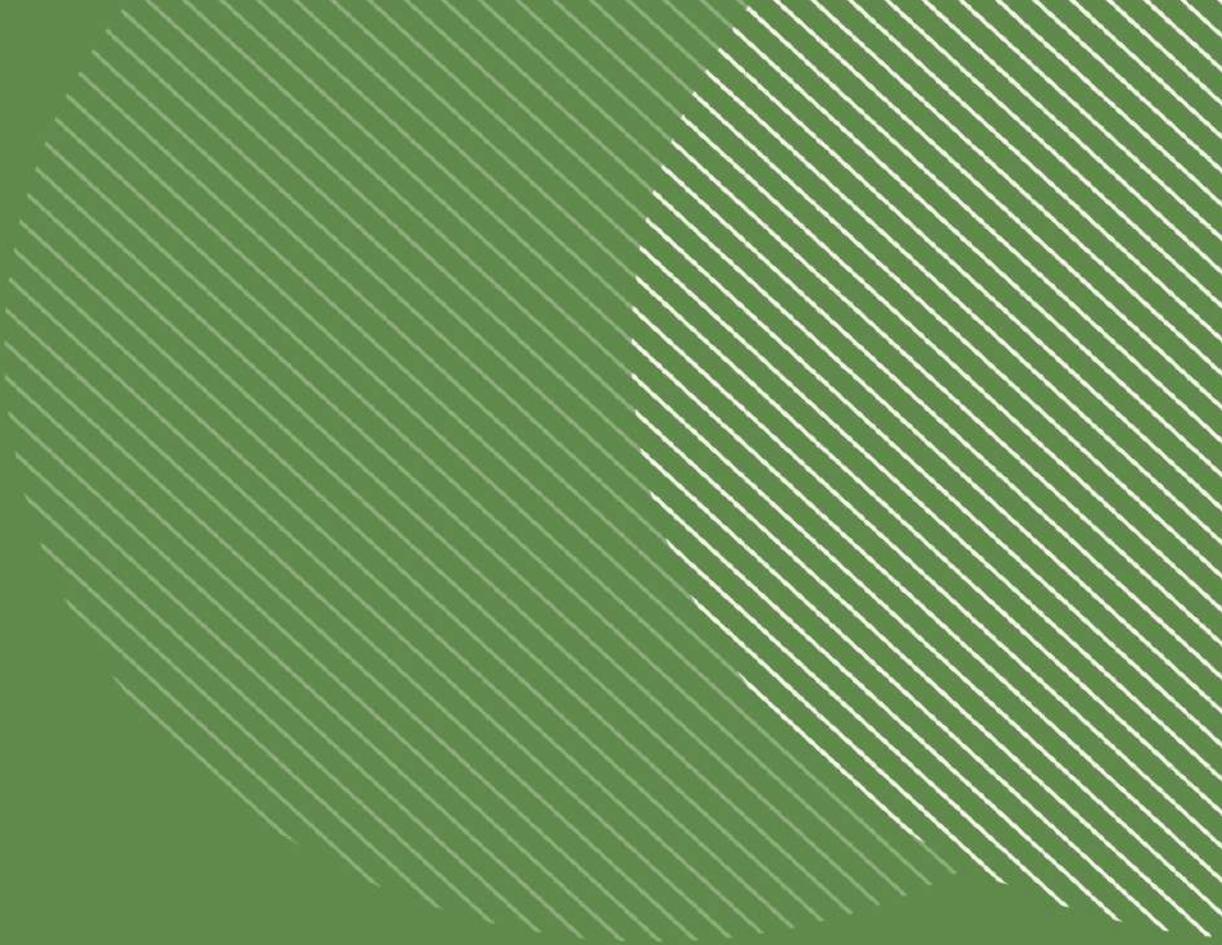
### Objetivo General

- *Valorizar residuos agroindustriales como adsorbentes de metales pesados, fijando los mismos mediante el diseño de matrices cerámicas porosas. De esta manera, responder a las necesidades planteadas por un entorno productivo regional que posee diversos efluentes contaminados, y un sector agroindustrial nacional productivo que genera numerosos residuos de biomasa actualmente sin uso determinado.*

### Objetivos Específicos

- *Estudiar la bioadsorción de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre biomásas agroindustriales como residuos de maíz, cáscaras de semillas de girasol y aserrín de pino, y el biochar de aserrín de pino, con el fin de encontrar condiciones para el diseño y desarrollo de un sistema simple y de bajo costo, que permita la remediación de estos metales pesados.*
- *Caracterizar por diversas técnicas a los residuos de biomasa y biochar estudiados como bioadsorbentes.*
- *Evaluar la influencia de la mezcla de metales pesados y la concentración inicial de adsorbato en la adsorción de dichos contaminantes.*
- *Estudiar las isotermas de adsorción de Cd(II) sobre las biomásas y el biochar, por tratarse de un metal pesado considerado de gran toxicidad y peligrosidad.*

- *Inmovilizar los metales pesados retenidos en los residuos agroindustriales, mediante la incorporación de estos desechos a ladrillos de arcilla como agentes formadores de poros.*
- *Caracterizar y ensayar las matrices cerámicas fabricadas: evaluar sus propiedades fisicoquímicas, y comportamiento mecánico, y determinar si cumplen con los requerimientos de mercado. Comparar estas propiedades con las que tiene un ladrillo comercial y un ladrillo sin residuo agregado.*
- *Realizar ensayos de lixiviación para determinar la eficiencia de retención de las muestras cerámicas y evaluar si las concentraciones de los metales en el líquido lixiviado se ajustan a los límites impuestos en normas.*



# CAPÍTULO 1

---

Contaminación del agua por  
metales pesados

## Capítulo 1: Contaminación del agua por metales pesados

### 1.1. Contaminación de los cuerpos de agua

De acuerdo con Vargas Corredor y Pérez Pérez 2018 [40], “se entiende como contaminación al cambio en la calidad física, química, radiológica o biológica de un recurso (aire, tierra o agua) causado por el hombre o debido a actividades humanas y que es perjudicial para la existencia, fin, o uso potencial del recurso”. La contaminación ambiental puede clasificarse por tipo, origen o naturaleza química de los contaminantes, por sus efectos o por el proceso que la causa.

La contaminación del agua debido al aumento de la población, la actividad industrial, las prácticas agrícolas y la minería, en combinación con el cambio climático, genera una preocupación a nivel mundial. Esta contaminación se debe a la descarga de aguas residuales no tratadas que contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos [41]. Es considerada uno de los mayores problemas ambientales que causa daños serios en el ecosistema y afecta la salud de los seres humanos debido a la exposición a contaminantes a través del riego de plantas, el consumo de agua y de organismos acuáticos o el uso de aguas superficiales contaminadas para fines recreativos, entre otros [5]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) informó que casi el 25% de las enfermedades que enfrenta el ser humano se deben a la exposición prolongada al medio ambiente contaminado [22].

Entre los contaminantes químicos que se producen en grandes cantidades se encuentran los colorantes, generados principalmente por la industria textil. Éstos son contaminantes orgánicos aromáticos con varios grupos funcionales, de origen sintético, y de estructura compleja lo que los hace estables, recalcitrantes y difíciles de biodegradar [42,43]. Los mismos son generados por actividades industriales, tales como textil, plástica,

papelera, curtiduría, alimenticia y farmacéutica [2]. Los colorantes pueden alterar el ecosistema acuático al impedir la penetración de luz afectando la fotosíntesis, y algunos son tóxicos, por ejemplo cancerígenos o mutagénicos para los animales y seres humanos [43,44]. Los tintes pueden ser aniónicos (ácidos, directos o reactivos), catiónicos, y no iónicos, dependiendo de la carga iónica de sus moléculas, resultando ser los catiónicos más tóxicos que los aniónicos para la vida acuática [45,46].

Otros contaminantes presentes en las aguas residuales son materia orgánica y microorganismos, drogas, pesticidas, compuestos aromáticos, aceites, y metales pesados, siendo estos últimos los principales microcontaminantes inorgánicos y se estudiarán en el presente trabajo de tesis [45,47]. La solución para minimizar la contaminación de los cuerpos de agua es la eliminación de los contaminantes de los efluentes residuales antes de que sean descargados al ecosistema, lo que ha significado un tema de interés científico y de investigación mundial en las últimas décadas [41].

## 1.2. Metales pesados

### 1.2.1. Definición y fuentes

Los metales pesados constituyen un grupo de elementos muy heterogéneo respecto a sus propiedades químicas y funciones biológicas [48]. Se conoce como metal pesado a todo elemento metálico o metaloide que tiene un peso atómico comprendido entre 63,5 (Cu) y 200,6 (Hg) (g/mol), o una densidad relativamente alta en comparación con el agua (4 a 7 g/mL) [1,2].

Los metales pesados se encuentran naturalmente como minerales en la corteza terrestre, precipitados y complejos de baja disponibilidad. Su ocurrencia en el ambiente

puede estar dada por procesos naturales como erosión de rocas y de suelos, erupciones volcánicas y meteorización [4,49]. En la actualidad, la concentración de los metales pesados se ha incrementado como consecuencia de la alteración de los ciclos biogeoquímicos naturales, ocasionada por las actividades antropogénicas, así como la lixiviación de minerales originada por la lluvia ácida [50]. Además, los desechos mal tratados producidos por la actividad agrícola, industrias químicas, textil, curtiduría, elaboración de productos plásticos, y fabricación de pinturas y pigmentos, industrias del papel, galvanoplastia y fabricación de baterías, y actividades mineras, han contribuido al aumento de la presencia de estos contaminantes en el medio [26,51–53]. Incluso, se han detectado metales pesados en efluentes de aguas residuales domésticas [5].

Entre los metales pesados que podemos encontrar comúnmente en las aguas residuales no tratadas se encuentran cinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo, cromo, arsénico, entre otros [2,54]. La presencia de estos contaminantes se ha detectado en diversas fuentes de agua como aguas subterráneas, mares, ríos y lagos [5]. El orden de emisión o carga contaminante a la hidrósfera suele ser manganeso > cinc > cromo > plomo > níquel ≈ cobre > selenio ≈ arsénico > antimonio > vanadio ≈ molibdeno ≈ cadmio > mercurio [55].

### 1.2.2. Problemática ambiental

Los metales pesados son los principales microcontaminantes inorgánicos y su descarga en los cursos de agua constituye una preocupación en lo que respecta al medio ambiente y la salud pública [4]. Estos contaminantes no son biodegradables y persisten en el ecosistema, tendiendo a bioacumularse en los organismos vivos, e ingresan a la cadena alimenticia a través del consumo de agua y de productos contaminados dando lugar a la

biomagnificación [13,51]. De acuerdo con Ayangbenro y Babalola 2017 [49], a diferencia de ciertos contaminantes orgánicos, los metales pesados no pueden descomponerse ni biológica, ni física, ni químicamente, sino que sólo pueden transformarse en especies que, en algunos casos, pueden ser menos tóxicas y dañinas. Las propiedades como solubilidad, características de oxidación - reducción, formación de complejos, entre otras, determinan que la descomposición de estos contaminantes sea de gran preocupación [1].

Cromo (III), cinc, cobre, manganeso, molibdeno, cobalto, hierro y níquel constituyen elementos esenciales, y en bajas concentraciones son necesarios para el desarrollo metabólico adecuado de seres humanos, plantas y animales. Estos elementos ejercen funciones biológicas y fisiológicas, son componentes de varias enzimas claves, y participan de reacciones de oxidación - reducción importantes en el organismo [4]. Sin embargo, estos metales pueden ser tóxicos y tener efectos negativos en la salud cuando la exposición - asimilación supera el límite superior del rango requerido fisiológicamente, el cual varía de acuerdo al elemento - función/es que cumple [5,56]. Por el contrario, cromo (IV), arsénico, mercurio, cadmio y plomo son muy tóxicos a bajas concentraciones, inclusive trazas, y se los considera no esenciales o xenobióticos ya que no presentan ningún beneficio conocido para la salud humana ni para los demás seres vivos [3,41].

Las principales vías de exposición a metales pesados incluyen la ingestión, la inhalación y el contacto dérmico [57]. La toxicidad de los metales pesados puede deberse a la biodisponibilidad dada por la especiación química y características del ambiente que determinan la movilidad en sistemas acuosos, y la capacidad para atravesar membranas biológicas, unirse a macromoléculas como proteínas - enzimas, provocar estrés oxidativo, es decir, desencadenar procesos asociados con ROS (radicales libres derivados del oxígeno) y RNS (radicales libres derivados del nitrógeno) [1,4,49,55,57]. Por ejemplo, el Cr(VI) es muy tóxico y tiene una solubilidad muy alta que facilita su movilidad, mientras que

el Cr(III) se considera esencial, no es tóxico a bajas concentraciones y tiene poca movilidad [58]. El cobre existe como Cu(0), Cu(I) y Cu(II), siendo Cu(II) la forma más tóxica [1]. El mercurio puede encontrarse como Hg(I) y Hg(II), siendo este último más tóxico que el primero. Además, existen otras dos formas de mercurio que son Hg(0) y metilmercurio (debido a la metilación por microorganismos) que son más absorbidas por el organismo, siendo el metilmercurio la especie de mercurio más tóxica [4]. En el caso del arsénico, éste se encuentra como As(V) (arsenato) y en condiciones anaeróbicas como As(III) (arsenito) que es de 25 a 60 veces más tóxico que el primero debido a su alta movilidad y solubilidad [4,50,53]. Además, el arsénico puede existir en forma orgánica al igual que el mercurio, y algunas de estas especies, como ácido monometilarsonoso (MMA<sup>III</sup>) y ácido dimetilarsonoso (DMA<sup>III</sup>), pueden llegar a ser más tóxicas que las inorgánicas [50]. Los efectos nocivos de los metales pesados sobre la salud están asociados a la cantidad disponible y dosis absorbida del contaminante, ruta y tiempo de exposición [49].

La OMS, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) y la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés: *Environmental Protection Agency*) han publicado informes acerca de los efectos adversos de los metales pesados sobre la salud humana [48]. La Tabla 1.1. resume estos efectos nocivos [1,49,51,52,56]. Cadmio, arsénico, cromo (VI), plomo y mercurio se encuentran entre los metales pesados prioritarios y son de gran preocupación para la salud pública debido a su alto grado de toxicidad a concentraciones muy bajas, considerándose carcinógenos probables o conocidos para los humanos [4]. De acuerdo con Rahman y Singh 2019 [50], estos metales pesados se conocen como metales pesados tóxicos (THMs, por sus siglas en inglés: *Toxic Heavy Metals*).

Por lo tanto, es extremadamente importante eliminar los metales pesados de las aguas residuales antes de su descarga y circulación en el medio ambiente. El enorme daño

causado por la contaminación del agua ha llevado a establecer límites máximos estrictos para la descarga de metales pesados tóxicos en los sistemas acuáticos [5]. De acuerdo con Rodríguez Bormioli y col. 2018 [59] la Constitución Nacional Argentina adopta la forma federal de gobierno caracterizada por la descentralización del poder, pero con la reforma constitucional de 1994 el artículo 41 establece que “La Nación dictará las normas de presupuestos mínimos de calidad ambiental y las provincias las necesarias para complementarlas”. A pesar de ello, existe, una dificultad para regular los límites de vuelcos en las cuencas hídricas que traspasan varias jurisdicciones ya que las industrias deben cumplir requisitos diferentes en función de la jurisdicción en la que se encuentren. A nivel nacional la empresa Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AYSA), en su área de concesión, se rige por la Ley Nacional 26221, que determina límites y condiciones para las descargas establecidos en diversos decretos y en la Resolución 79179/90, que fue luego modificada. Como cada provincia puede regular los límites de vuelcos industriales y comerciales en su jurisdicción, en la Tabla 1.1., aparte de los límites nacionales, se presentan los límites correspondientes a la provincia de Buenos Aires donde pertenece la ciudad de Mar del Plata. En la provincia de Buenos Aires quien se encarga de la reglamentación y vigilancia es la Autoridad del Agua (ADA) Provincial y los límites de descarga a la colectora cloacal y a cuerpos de agua superficial están establecidos de acuerdo a la Resolución 336/2003 de la Autoridad del Agua Provincial. Además, en la Tabla 1.1. se exponen los límites permitidos de algunos metales pesados en aguas de consumo, de acuerdo con la EPA, OMS y el Código Alimentario Argentino (CAA).

**Tabla 1.1.** Efectos nocivos de metales pesados sobre la salud de los seres humanos, límites permitidos para su vertido en mar abierto, cloacas, aguas superficiales y conductos pluviales, y límites permitidos en aguas de consumo

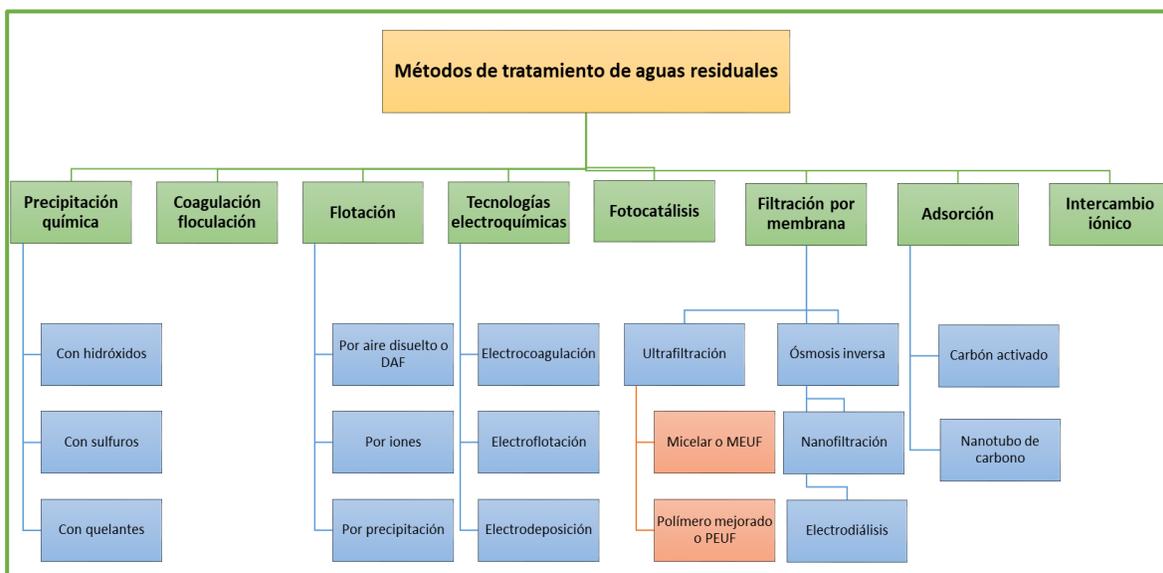
Metal pesado	Efectos observados en la salud humana	Límites permitidos en el vertido (Argentina) (mg/L)		Límites permitidos en aguas de consumo (mg/L)		
		Nacional <sup>1</sup>	Provincia Bs.As. <sup>2</sup>	EPA <sup>3</sup>	OMS <sup>4</sup>	CAA <sup>5</sup>
Cinc (Zn)	Fiebre de humos metálicos. Vómitos náuseas, anemia y convulsiones. Problemas estomacales, renales y hepáticos. Irritaciones en la piel. Hematuria, ictericia, impotencia. Depresión, letargo, signos neurológicos y aumento de la sed. Ataxia. Degeneración macular.	-	≤ 5,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 5,0 (mar abierto)	5,0	5,0	5,0
Cobre (Cu)	Dolor abdominal y de cabeza. Anemia, diarrea, vómitos, calambres, insomnio y convulsiones. Pérdida del cabello. Daño hepático y renal. Enfermedad de Wilson. Carcinógeno humano.	-	≤ 2,0 (cloaca) ≤ 1,0 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 2,0 (mar abierto)	1,3	2,0	1,0
Níquel (Ni)	Náuseas, mareos, tos seca, falta de aliento, dolor de cabeza. Problemas pulmonares graves, renales, gastrointestinales y cardiovasculares. Dermatitis cutánea. Carcinógeno humano.	-	≤ 3,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 2,0 (mar abierto)	0,6	0,07	0,02
Mercurio (Hg)	Dolor de cabeza. Diarrea. Daños en el sistema nervioso central. Ceguera, sordera y disminución de la fertilidad. Mareos, disfasia, irritación gastrointestinal, gingivitis. Deterioro de la función pulmonar y función renal, dolor torácico y abdominal y disnea. Artritis reumatoide. Probable carcinógeno humano.	0,005 (cloaca, cond. pluvial y curso de agua)	≤ 0,02 (cloaca) ≤ 0,005 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 0,005 (mar abierto)	0,002	0,006	0,001
Cadmio (Cd)	Tos, enfisema, dolor de cabeza, hipertensión, vómitos. Anemia. Enfermedad de Itai-Itai (osteomalacia por disfunción renal). Daños hepáticos, respiratorios y	0,1 (cloaca, cond. pluvial y curso de agua)	≤ 0,5 (cloaca) ≤ 0,1 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 0,1	0,005	0,003	0,005

	reproductivos. Carcinógeno humano.		(mar abierto)			
Plomo (Pb)	Anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad de los músculos y alucinaciones. Daños en el sistema nervioso central, hígado y sistema reproductivo. Anorexia. Hiperactividad. Insomnio. Insuficiencia renal crónica. Fertilidad reducida. Hipertensión arterial. Retraso físico y mental en niños. Sospechoso carcinógeno humano.	0,5 (cloaca, cond. pluvial y curso de agua)	≤ 1,0 (cloaca) ≤ 0,1 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 0,1 (mar abierto)	0,0015	0,01	0,05
Cromo (Cr)	Náuseas, vómitos, dolor de cabeza. Diarrea. Enfermedades de la piel y úlceras. Asma, bronconeumonía y bronquitis crónica. Enfisema. Enfermedades hepáticas. Disfunción renal. Toxicidad reproductiva. Carcinógeno humano.	0,2 Cr (VI) 2 Cr (III) (cloaca, cond. pluvial y curso de agua)	≤ 2,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua sup. o cond. pluvial) Cr Total	0,1 Cr Total	0,05 Cr Total	0,05 Cr Total
Arsénico (As)	Daño cerebral cardiovascular y respiratorio. Enfermedades de la piel como melanosis, leucomelanosis, queratosis hiperqueratosis: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Enfermedades gastrointestinales. Lesiones en el hígado. Edema. Gangrena. Conjuntivitis. Carcinógeno humano.	0,5 (cloaca, cond. pluvial y curso de agua)	≤ 0,5 (cloaca) ≤ 0,5 (agua sup. o cond. pluvial) ≤ 0,5 (mar abierto)	0,01	0,01	0,01

1. RESOLUCIÓN N° 79179/90. ANEXO A Límites permisibles.
2. RESOLUCION N° 336/2003. ANEXO II Parámetros de calidad de las descargas límites admisibles.
3. USEPA, 2019. *National Primary Drinking Water Regulations*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
4. WHO, 2017b. *In: Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines*. (UNICEF), United Nations Children's Fund.
5. Código Alimentario Argentino. Capítulo XII: Bebidas analcohólicas. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Agua potable, Art 982.

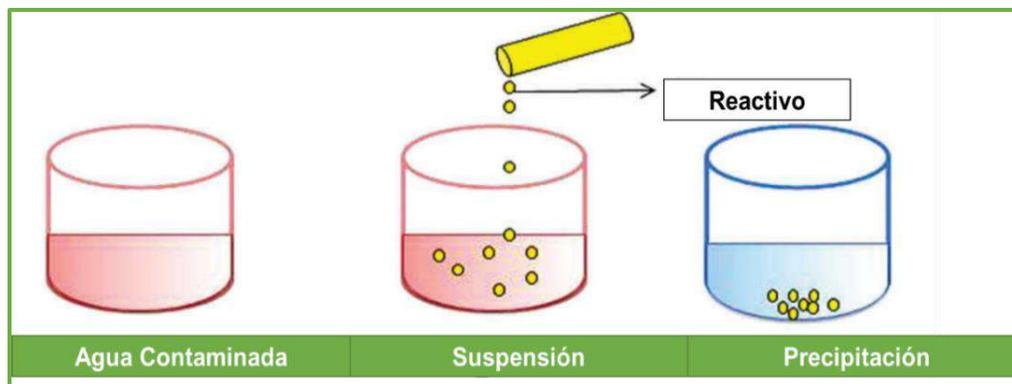
### 1.2.3. Tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados

Las regulaciones cada vez más estrictas han llevado a la comunidad científica a diseñar e implementar tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados y evitar su transferencia a los cursos de agua, protegiendo a las personas y al medio ambiente [56]. La selección de las técnicas de tratamiento más adecuadas debe permitir un alto nivel de eliminación de los contaminantes. Ésta depende de la naturaleza y concentración inicial de metal, la composición de las aguas residuales, el costo y el impacto ambiental por la contaminación secundaria determinada por los reactivos utilizados y los subproductos o lodos generados durante el proceso. Los métodos convencionales empleados para eliminar metales pesados se resumen en la Figura 1.1. mostrándose sus ventajas y desventajas a continuación [1,51,52,60,61]:



**Figura 1.1.** Resumen de los métodos convencionales para remoción de metales pesados en aguas residuales

**Precipitación química** Sustancias químicas como hidróxidos, principalmente (NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cal), o sulfuros ( $\text{FeS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{NH}_4\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), reaccionan con los iones de metales pesados para dar precipitados insolubles de hidróxidos o sulfuros metálicos. Estos precipitados se pueden separar por filtración o sedimentación, y el agua tratada se decanta, y se descarga o reutiliza de manera apropiada. En la Figura 1.2. se muestra un esquema del proceso adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 [53]. Ésta es la técnica más tradicional, automatizada y utilizada a nivel industrial por su simplicidad de operación y bajo costo. Si bien, es efectiva para tratar aguas residuales con alta concentración de metales pesados, es ineficaz a concentraciones bajas de estos contaminantes, requiere de muchos reactivos químicos y de postratamientos para reducir la concentración a un nivel aceptable, y genera muchos lodos que son residuos peligrosos y necesitan tratamiento adicional. Además, la precipitación y asentamiento de los metales es lenta. La precipitación con hidróxidos, a diferencia de la precipitación con sulfuros, genera grandes volúmenes de lodos de baja densidad difíciles de eliminar, además de ser poco selectiva ya que el pH ideal para precipitar un metal puede volver a disolver otro metal. La precipitación con sulfuros forma precipitados coloidales difíciles de separar y en medio ácido es peligrosa por los humos tóxicos de  $\text{H}_2\text{S}$ . También se han empleado agentes quelantes como trimercaptotriazina, tiocarbonato de sodio o potasio y dimetilditiocarbamato de sodio, con la desventaja de la falta de uniones necesarias y de riesgos ambientales para utilizarse de manera segura.



**Figura 1.2.** Esquema del proceso de precipitación química adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020

**Coagulación y Floculación** La **coagulación** es la desestabilización para formar partículas más grandes por parte de coagulantes (alumbre, sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro férrico y cal) de coloides (por ejemplo, precipitados de sulfuros de metal) por neutralización de las fuerzas que los mantienen apartados. Es uno de los métodos más importantes, pero la coagulación sólo puede ser de coloides hidrofóbicos o partículas en suspensión. Un esquema del proceso de coagulación adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 [53] se muestra en la Figura 1.3. La **floculación** es la formación de puentes por parte de polímeros (PAC - cloruro de polialuminio, PFS - sulfato poliférrico y PAM - poliacrilamida) entre coágulos para formar aglomerados. Sin embargo, con los floculantes comunes se hace difícil la eliminación de metales pesados de agua residuales. Finalmente, se lleva a cabo la flotación y filtración para separar la fase sólida de la líquida. Coagulación-floculación se puede usar a gran escala ya que es económica y de operación flexible, y mejora la sedimentación y estabilidad de lodos, pero no es una técnica eficiente y necesita de otras técnicas como la precipitación o reducción. Además, requiere consumo de productos químicos que además generan grandes volúmenes de lodos.

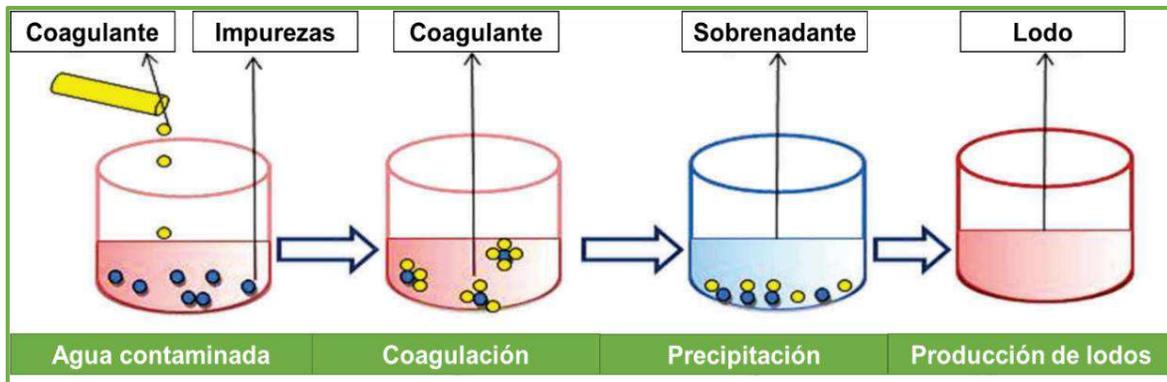


Figura 1.3. Esquema del proceso de coagulación adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020

**Flotación** Consiste en la separación de metales pesados del agua a partir de su unión a burbujas de aire. La **flotación por aire disuelto (DAF)** se basa en la formación de aglomerados o flocos de menor densidad que el agua, que se acumulan en la superficie y se eliminan como lodos a partir de la adhesión de microburbujas de aire. La **flotación por iones** consiste en la formación de especies hidrofóbicas de metales pesados a partir de surfactantes y su posterior eliminación por burbujas de aire. La **flotación por precipitación** se trata de la formación de precipitados, por ejemplo, hidróxidos o sulfuros, y posterior eliminación por burbujas de aire. La flotación es ampliamente usada para tratar aguas residuales debido a su alta eficiencia, bajo costo y baja producción de lodos. Las desventajas son alto costo inicial y gran mantenimiento.

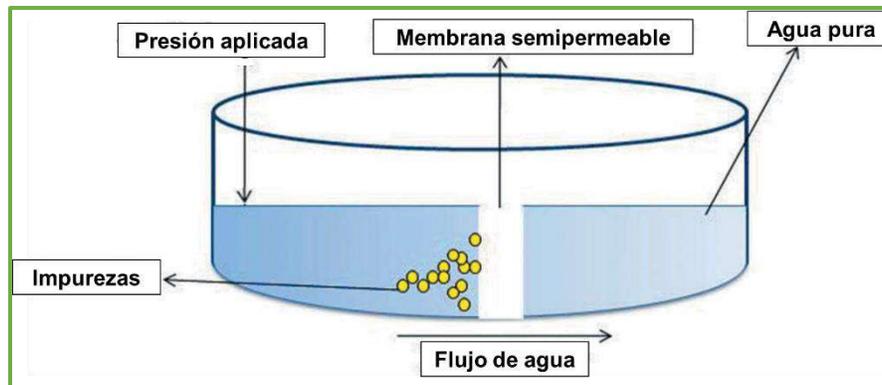
**Tecnologías electroquímicas** Consisten en la combinación de reacciones redox con otras técnicas. La **electrocoagulación** se basa en la generación de coagulantes in situ, disolviendo eléctricamente iones aluminio o hierro en el ánodo a partir de electrodos de aluminio o hierro, donde el hidrógeno liberado en el cátodo ayuda a la flotación de los aglomerados que se separan por filtración. La **electroflotación** se trata de la generación de burbujas de gases hidrógeno y oxígeno, a partir de la electrólisis del agua, que hacen

flotar los contaminantes a la superficie del agua que luego son separados por filtración. La **electrodeposición** o **precipitación electroquímica** consiste en la reducción de iones metálicos sobre la superficie de un cátodo inerte pudiendo recuperarse el metal en su estado elemental. Las tecnologías electroquímicas son técnicas rápidas, efectivas, selectivas y controladas, que requieren pocos productos químicos y mano de obra, y que producen baja cantidad de lodos de eliminación sencilla. Sin embargo, implican gran inversión de capital, costos de suministro de electricidad y gran mantenimiento, por lo que no se han aplicado ampliamente. La electrocoagulación es poco confiable por los electrodos y su pobre diseño de reactor sistemático. En la electrodeposición o precipitación electroquímica se puede tener interferencia por formación de  $H_2$  en soluciones acuosas.

**Fotocatálisis** Es un proceso de oxidación avanzado. Los fotones provenientes de una fuente de luz UV son absorbidos por una superficie semiconductoras como  $TiO_2$ , generando especies reactivas o radicales como electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ), y reacciones de oxidación y reducción de los contaminantes que se depositan sobre la superficie del fotocatalizador. Es de diseño simple, con bajos costos de operación, alta estabilidad, eficiencia y no forma lodos. Usa semiconductores no tóxicos que aprovechan la luz, en lugar de productos químicos. El  $TiO_2$  es amigable con el medio ambiente, seguro, estable, inerte, de bajo costo y fácil de usar. Sin embargo, requiere de tiempos prolongados para la remoción, puede presentar fallas, y puede generar subproductos no deseados.

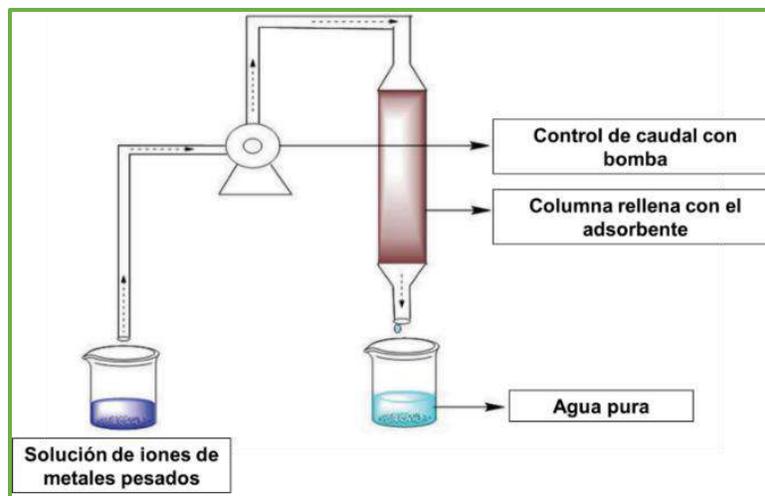
**Filtración por membrana** Es una técnica de separación de contaminantes a través de una membrana semipermeable con diferentes tamaños de poro e impulsada por presión. La filtración por membrana incluye diferentes tipos considerando la estructura de los poros,

permeabilidad de la membrana y presiones aplicadas. La **ultrafiltración** consiste en membranas porosas con tamaños de 1 a 100 nm y presiones de transmembra bajas de aproximadamente 1 a 5 bares que permiten el ahorro de energía. Sin embargo, resulta poco efectiva por lo que requiere de tensioactivos de carga eléctrica opuesta a la de los iones a eliminar o un polímero soluble en agua para formar una macromolécula con los iones metálicos. Por lo tanto, puede ser micelar (MEUF), o de polímero mejorado (PEUF). La **ósmosis inversa** se basa en membranas semipermeables y difusión controlada al aplicar una presión hidrostática baja de aproximadamente 10 a 20 bares contra una presión osmótica. Permite remover iones contaminantes de 0,1 a 1 nm y se representa esquemáticamente en la Figura 1.4. [53]. La **nanofiltración** es intermedia entre ultrafiltración y ósmosis inversa, con poros pequeños de 1 nm y presiones de 10 a 20 bares. La **electrodiálisis** se trata del transporte de iones a través de membranas de intercambio selectivo de iones, intercambiadores catiónicos o aniónicos, debido a un potencial eléctrico o gradiente de concentración. Permite remover iones contaminantes cargados de hasta 0,1 nm. La filtración por membrana posee alta eficiencia, fácil fabricación, operación, escalamiento y control, y ahorro de espacio, no requiere aditivos químicos ni insumos térmicos. Sin embargo, resulta costosa por el consumo de energía relacionado con la presión, compleja por ensuciamiento de la membrana y formación de lodos, y además es de uso limitado. MEUF requiere de un surfactante que se debería recuperar y reutilizar para abaratar costos y no generar contaminación secundaria (surfactante + metales pesados). PEUF requiere de polímeros adecuados para lograr la complejación con metales pesados y no está siendo empleada en la industria todavía. La ósmosis inversa aún no se ha aplicado ampliamente porque consume mucha energía debido a las presiones de bombeo y a la restauración de las membranas.



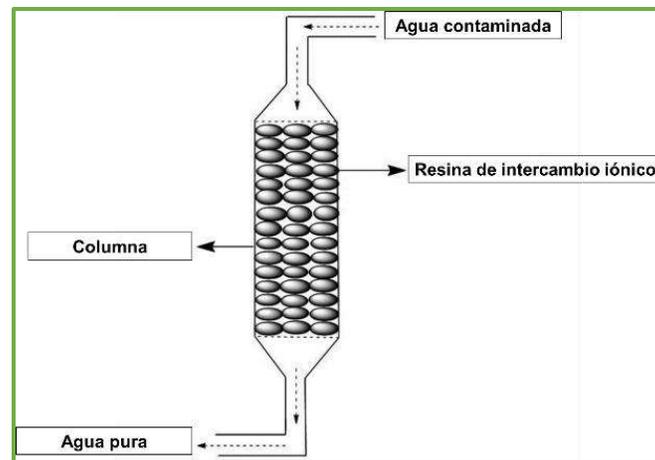
**Figura 1.4.** Esquema del proceso de ósmosis inversa adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020

**Adsorción** Consiste en un proceso de transferencia de masa de los contaminantes desde la fase líquida hacia la superficie del sólido o adsorbente. Un esquema recopilado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 [53] del proceso continuo en columna para la adsorción de metales pesados, se muestra en la Figura 1.5. La adsorción es una técnica eficiente, económica, de diseño y operación flexible, y baja producción de lodos. Otra característica de esta técnica es su selectividad dependiendo de la estructura del adsorbente. A veces es reversible, por lo que es posible regenerar y reutilizar los adsorbentes mediante un proceso de desorción adecuado, y de esta forma recuperar los metales pesados. Sin embargo, puede perderse la calidad del adsorbente con cada ciclo de regeneración. Los adsorbentes comerciales más ampliamente utilizados son el carbón activado y los nanotubos de carbono, pero éstos presentan una serie de inconvenientes, como costo elevado y problemas de disposición final. En este trabajo de tesis se estudiará la adsorción de metales pesados a partir de adsorbentes de bajo costo, principalmente desechos de la agroindustria.



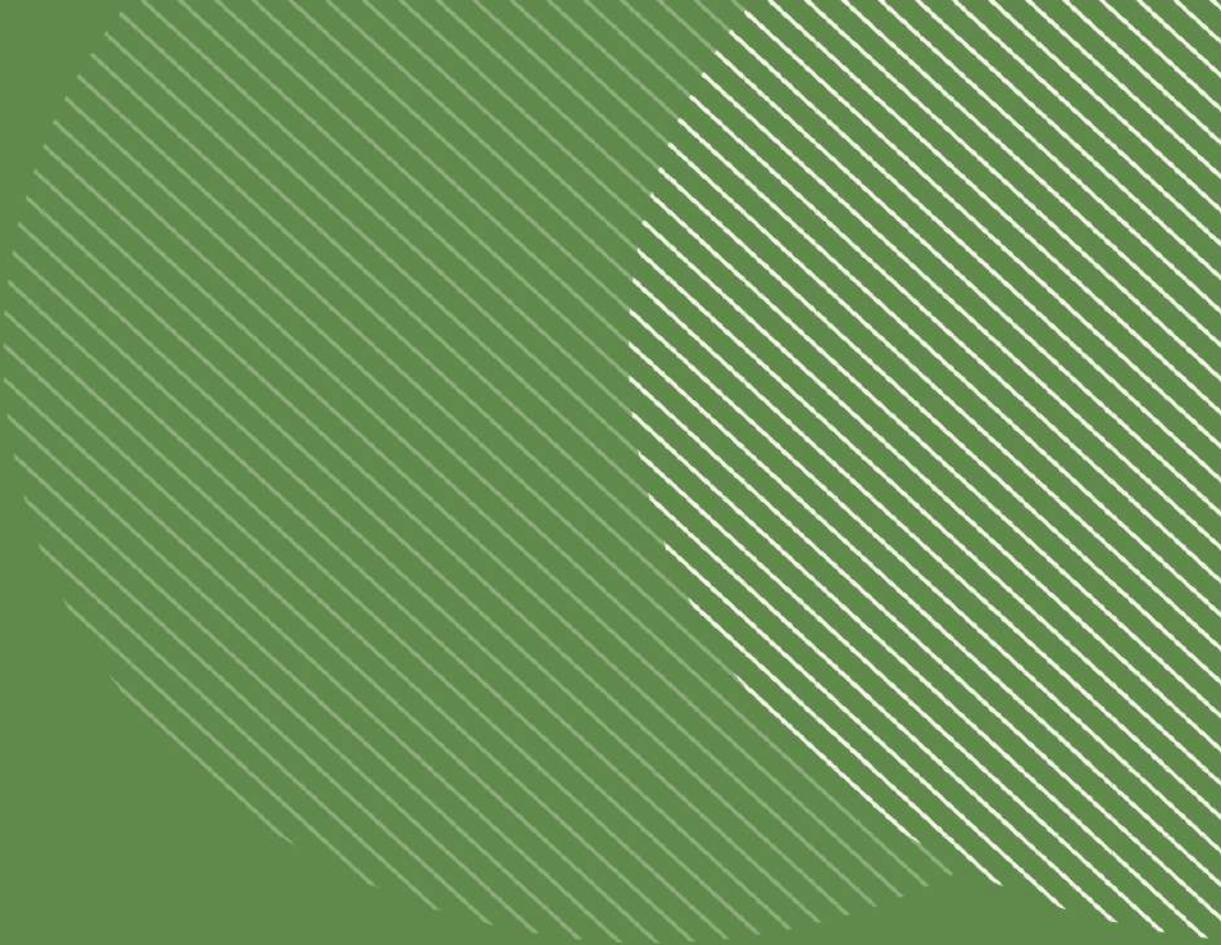
**Figura 1.5.** Esquema del proceso de adsorción continua en columna adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020

**Intercambio iónico** Consiste en resinas catiónicas sólidas naturales o principalmente sintéticas, con grupos sulfónicos o carboxílicos que actúan como sitios activos e intercambian sus iones, por ejemplo, iones hidrógeno, con los iones de metales pesados de aguas residuales. La Figura 1.6. muestra un esquema del proceso de intercambio iónico adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020 [53]. Los iones intercambiados no se modifican químicamente. Es una técnica ampliamente usada por su alta eficiencia de remoción de una amplia gama de metales pesados, mínima energía, bajo costo de funcionamiento y mantenimiento, rapidez, reversibilidad y recuperación de metales, alta selectividad y baja producción de lodos. Sin embargo, las resinas pueden obstruirse y deben ser regeneradas por reactivos químicos lo que puede causar una contaminación secundaria grave. Además, el procedimiento se ve afectado por el pH de la solución y es costoso para el tratamiento de grandes cantidades de aguas residuales con baja concentración de metales pesados lo que dificulta el uso a gran escala.



**Figura 1.6.** Esquema del proceso de intercambio iónico adaptado del trabajo de Chakraborty y col. 2020

Como es posible observar, no existe un proceso universal para eliminar metales pesados de aguas residuales y efluentes [6], y la selección de una técnica de tratamiento adecuada depende de muchos factores como, por ejemplo, el costo de operación y el tipo y concentración de contaminante [62]. Algunas de las técnicas explicadas están establecidas y comercializadas, pero resultan ineficaces a bajas concentraciones de metales pesados (menos de 100 mg/L) [63]. Además, pueden ser costosas e impracticables a nivel industrial, generar subproductos tóxicos o lodos, o encontrarse en desarrollo o aún en fase experimental [49]. En la práctica, un tratamiento eficiente del agua involucra varias etapas y tecnologías [1,61]. En la actualidad se está estudiando cómo mejorar las limitaciones de estas técnicas, y evaluando alternativas más aplicables y adecuadas según las condiciones [52].



## CAPÍTULO 2

---

Residuos agroindustriales y  
su impacto ambiental

## Capítulo 2: Residuos agroindustriales y su impacto ambiental

### 2.1. La agroindustria

De acuerdo con Cury y col. 2017 [64] se define como agroindustria a la actividad económica que integra la producción primaria agrícola, pecuaria o forestal, el beneficio o transformación industrial en materias primas o productos intermedios, y la comercialización del producto teniendo en cuenta la administración, mercado y financiamiento. Entre las agroindustrias que utilizan un bien de origen agropecuario en sus procesos de producción se encuentran las industrias textil, tabacalera, maderera, cervecera, aceitera, arroceras, chocolatera, cárnica, láctea, azucarera, cafetera, harinera y cerealera, y de otras preparaciones alimenticias [65].

Según lo informado en la página web del gobierno de la nación [66], en Argentina el sector de agroindustria tiene una gran relevancia ya que constituye el 25% de la industria manufacturera y representa el 40% de las exportaciones, contribuyendo a la seguridad alimentaria global. Además, su valor de producción se aproxima a los 177000 millones de pesos y da trabajo a 600000 personas en todo el país. En la Figura 2.1. se muestran las exportaciones del sector agroindustrial argentino, basado en los datos informados por la Bolsa de Comercio de Rosario (BCR) [67], siendo las principales, la producción de granos y su industrialización, y el complejo oleaginoso de la soja y el girasol. La agroindustria, además de lograr el desarrollo económico y social, debe fomentar el desarrollo ambiental. Para esto tiene que poder equilibrar su actividad con la protección del medio ambiente, tanto en lo que respecta a la manipulación de la materia prima, como así también, a la distribución y disposición final de los subproductos y residuos generados [40].



**Figura 2.1.** Exportaciones del sector agroindustrial argentino (40% de las exportaciones totales), basado en los datos informados por la Bolsa de Comercio de Rosario (BCR) del año 2020

## 2.2. Residuos agroindustriales

### 2.2.1. Definición y problemática

La industria, con el objetivo de aumentar la calidad de vida de la población, debe ofrecer nuevos productos llevando a cabo procesos de producción más complejos y produciendo grandes cantidades de residuos [64]. De acuerdo con Saval 2012 [65] “los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero en su mayoría sí se pueden aprovechar o transformar para obtener otro producto con valor económico, comercial o social”. Estos residuos son predominantemente sólidos y comparten la característica principal de estar formados por materia orgánica y, en su mayoría, son lignocelulósicos ya que están compuestos por grandes porcentajes de hemicelulosa, celulosa y lignina, siendo la celulosa la que se encuentra en mayor proporción [40].

Todos los años, a nivel mundial, se estima que se producen 140000 millones de toneladas de residuos provenientes del sector agroindustrial [68]. Sólo una mínima porción de la materia orgánica es aprovechada para consumo por parte de hombres o animales. Por ejemplo, la industria papelera utiliza el 30% de la materia prima, mientras que la cervecera y la cafetera sólo un 8% y un 9,5%, respectivamente [64]. El aumento continuo de desechos ha llevado a plantear restricciones legales en muchos países para que la producción de este sector sea sostenible y ecológicamente racional, implementando medidas para reducir la generación de estos residuos [32,64].

Sin embargo, una problemática mundial es el tratamiento y/o disposición final de los descartes agroindustriales por parte de cada país, región o localidad, que deben tener en cuenta tanto criterios técnicos y económicos, como también sociales y medioambientales [69]. En la actualidad, estos residuos constituyen una fuente de contaminación ambiental para los recursos naturales y el desarrollo de los seres vivos, debido a las pocas alternativas de aprovechamiento (falta de capacidad tecnológica y recursos económicos), la poca conciencia de protección ambiental, y la ausencia de una legislación específica que promueva su gestión [65].

### 2.2.2. Valorización de residuos y protección ambiental

Dado los elevados costos de transporte y eliminación, la mayoría de los residuos agroindustriales son mal manejados, y son quemados con el objetivo de disminuir su volumen o depositados en rellenos sanitarios, baldíos o espacios verdes de manera no controlada. Estas medidas generan contaminación del aire por liberación de gases, contaminación del suelo y aguas subterráneas o superficiales, y presencia de microorganismos patógenos y de animales transmisores de enfermedades [40].

La problemática ambiental originada por la generación y disposición de residuos ha desatado una crisis ambiental que ha derivado en una toma de conciencia por parte de la población [68,70]. Los residuos se definen por la acción de desecharlos y no por su composición, por este motivo, una solución frente a su disposición, es proponer maneras de recuperarlos o aprovecharlos. La recuperación y valorización de residuos representan los pilares de la Economía Circular donde, de acuerdo con Lett 2014 [71], “el residuo pierde su condición de tal y se convierte en la materia prima “alimentaria” de los ciclos naturales o se transforma para formar parte de nuevos productos tecnológicos, con un mínimo gasto energético”.

La composición química variada de los residuos y subproductos agroindustriales permite plantear diversidad de alternativas para su aprovechamiento, fomentando el desarrollo de tecnologías para la transformación sustentable de recursos naturales, la prevención de la contaminación y la recuperación de ambientes alterados, y generando empleo y recursos económicos. Sin embargo, además de la composición de los desechos, es importante conocer su calidad y estabilidad, cantidad generada y disponibilidad, competencia por otras aplicaciones del residuo, si requiere o no pretratamiento, y si los nuevos residuos producidos podrían tener alguna aplicación o no [40,65]. Esta composición química diversa puede ser utilizada para producir biocombustibles y compost, y en menor medida alimentos para animales y fabricación de productos de interés.

**Biocombustibles** Los residuos agroindustriales, comprenden aproximadamente el 50% de la biomasa en todo el mundo [69]. Se conoce como **biomasa** a la materia orgánica viva o derivada de seres vivos como vegetales o animales, o fracción biodegradable, producida por un proceso natural o inducido que queda como material residual del propio proceso productivo, y que es susceptible de ser aprovechada de manera directa o indirecta como

biocombustible (biomasa energética, bioetanol, biodiesel, biohidrógeno y biogás) para generar bioenergía [65,72]. Dentro de esta definición quedan excluidos los materiales orgánicos de origen fósil que han sido transformados por procesos geológicos en sustancias como carbón, petróleo y gas natural [17]. La bioenergía producida a partir de biomasa es una fuente alternativa de energía renovable, sustentable, económica y segura. Mientras que la energía no renovable producida a partir de combustibles fósiles ocasiona emisiones de CO<sub>2</sub> y de gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático [69,73].

**Compost** Los desechos orgánicos pueden utilizarse como materia prima para producir compost a partir de su descomposición por microorganismos aeróbicos. El compost es un material similar al humus que se puede agregar al suelo para mejorar sus condiciones físicas, químicas y productivas, y así evitar el uso de fertilizantes químicos y pesticidas [40,45,73]. Además, de acuerdo con Cury y col. 2017 [64] una ventaja adicional del compostaje es que el metano producido se puede capturar y emplear en la generación de energía.

**Alimento para animales** Por su composición, algunos residuos agroindustriales son considerados propicios para ser utilizados como alimento económico y de valor nutricional óptimo, favoreciendo la digestión y absorción de rumiantes, cerdos, aves, etc., [40].

**Elaboración de productos de interés** Los residuos de la agroindustria pueden emplearse como materia prima para la elaboración de productos con valor agregado y amigables con

el medio ambiente. Estudios han mostrado su uso en materiales de la construcción, por ejemplo en la fabricación de bloques de concreto como reemplazo de cemento [74] y en ladrillos de mampostería como agentes formadores de poros [75], este aspecto se desarrollará en el último capítulo de este trabajo de tesis. La Figura 2.2. muestra una pieza de mortero liviano con agregado de corcho granulado, elaborada y estudiada por de-Carvalho y col. 2013 [76].



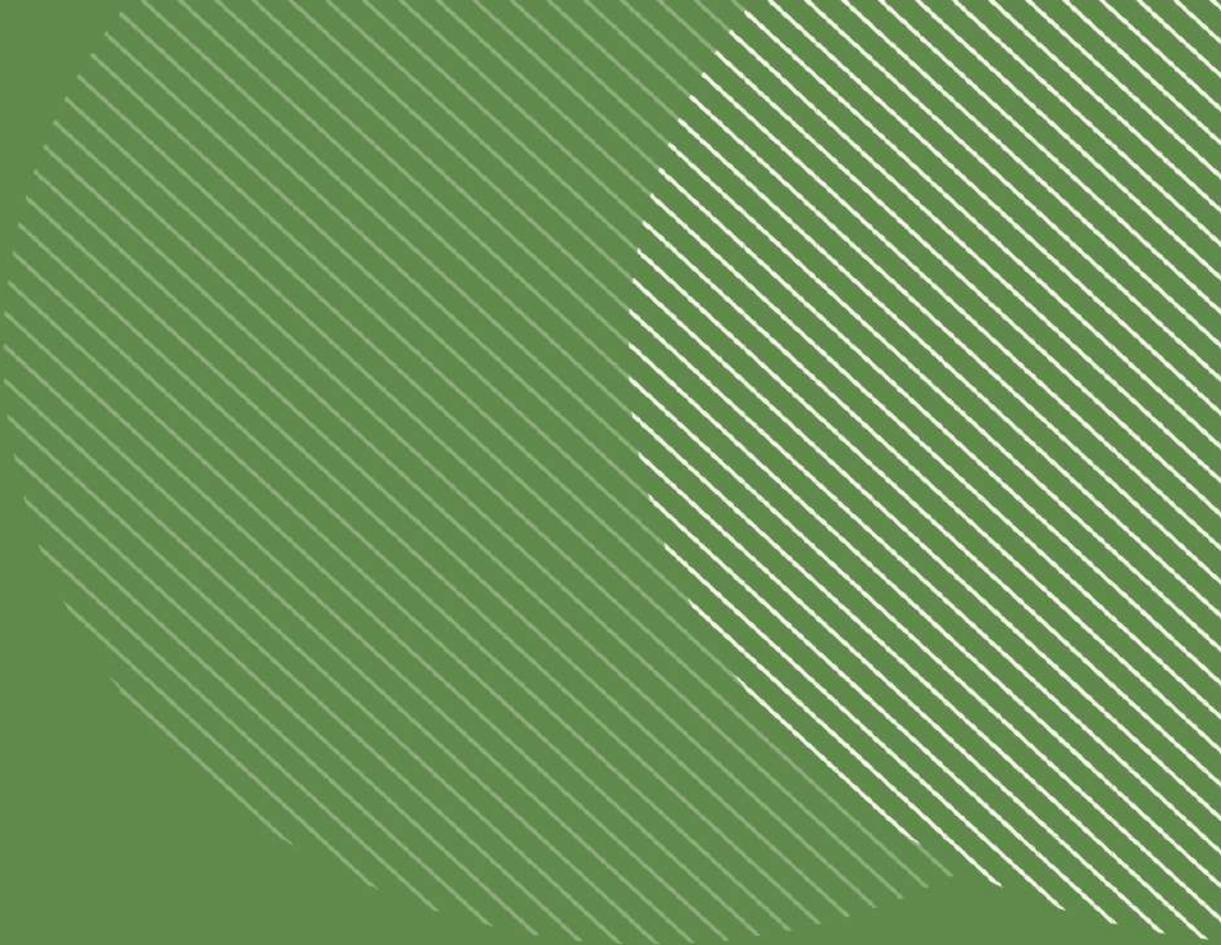
**Figura 2.2.** Mortero liviano con agregado de corcho granulado, elaborado y estudiado por de-Carvalho y col. 2013

Se ha investigado el empleo de residuos agroindustriales como fuente de carbono en la producción económica de enzimas importantes a nivel industrial como la hemicelulasa, xilanasa, celulasa,  $\alpha$ -amilasas y pectinasas [77]. Los investigadores han mostrado un gran interés en el procesamiento de este tipo de desechos para el desarrollo de productos de valor agregado como los pigmentos desarrollados a partir de la fermentación por microorganismos que resultan de alta estabilidad y pureza, biodegradables, no tóxicos y ambientalmente amigables [78]. Además, se han obtenido productos económicos y estables de valor agregado para la industria alimenticia como agentes aromatizantes naturales, ácido ascórbico o vitamina C, ácido cítrico, conservantes de alimentos por ser antimicrobianos y antioxidantes etc., [79]. En cuanto a la medicina, se está avanzando en la búsqueda de

agentes fenólicos bioactivos naturales, nuevos y efectivos para la prevención y tratamiento de diversas enfermedades y trastornos [73]. Bioplásticos biodegradables como los polihidroxialcanoatos (PHA) a partir de residuos agrícolas por fermentación sumergida se han estudiado intensamente por ser económicos y respetuosos del medio ambiente [80].

**Adsorbentes de contaminantes** Diversas investigaciones han demostrado que los desechos del sector agroindustrial tienen características adsorbentes (superficie disponible, porosidad, resistencia mecánica y estabilidad química) y pueden emplearse en la remoción de contaminantes como colorantes, metales pesados, plaguicidas organoclorados de aguas residuales, que pueden contaminar el suelo y los recursos hídricos [2,45]. En este trabajo de tesis se estudiará la adsorción de metales pesados empleando residuos agroindustriales de interés, como adsorbentes de bajo costo.

De esta manera, los residuos o subproductos generados por la actividad agroindustrial pueden actuar como contaminantes cuando su disposición final es inadecuada, o pueden mejorar la calidad de vida y del ambiente cuando se aprovechan adecuadamente en la elaboración de nuevos productos o energía, y en la recuperación de ambientes contaminados por la descarga de efluentes industriales [40]. Si bien, hoy en día la mirada que se tenía sobre los residuos agroindustriales está cambiando en respuesta a la necesidad de conservación y de un ambiente sustentable, se requiere de regulaciones, gestión ambiental e inversiones para que estos productos puedan pasar del laboratorio a competir en el mercado a escala industrial [73,81].

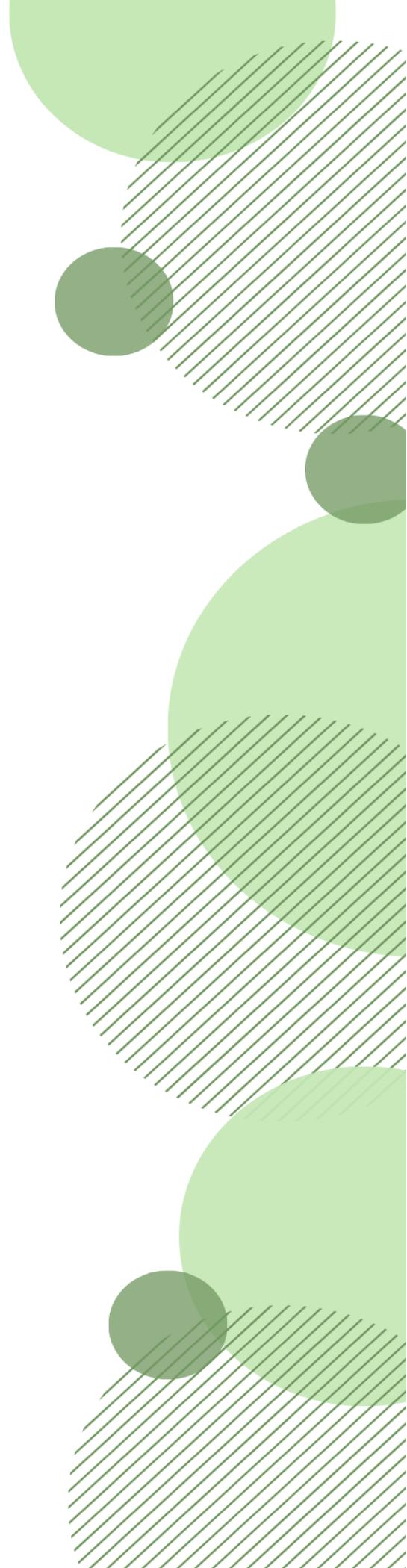


## CAPÍTULO 3

---

Adsorción de metales pesados a partir  
de residuos de biomasa y biochar

# MARCO TEÓRICO



## Capítulo 3: Adsorción de metales pesados a partir de residuos de biomasa y biochar

### 3.1. Marco Teórico

#### 3.1.1. Eliminación de metales pesados por adsorción

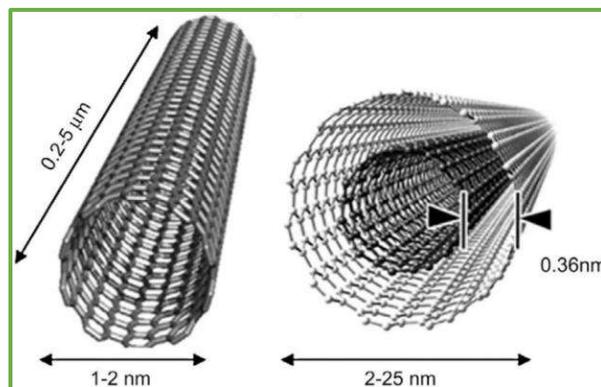
El término “adsorción” fue propuesto por Bois-Reymond y llegó a la bibliografía con Kayser en 1881, según lo informado por Bhatnagar y Sillanpää 2010 [7]. La adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la transferencia de masa entre una fase líquida (o gaseosa), donde se encuentra el adsorbato, y una fase sólida, llamada adsorbente, que posee sitios activos de adsorción, por fuerzas físicas débiles o de Van der Waals (fisisorción), o químicas fuertes por enlaces covalentes (quimisorción) [7,61,82]. De acuerdo con Azimi y col. 2017 [51], este proceso implica 3 etapas fundamentales: 1) penetración del adsorbato desde la solución hasta la superficie del adsorbente, 2) adsorción del adsorbato en la superficie del adsorbente, y 3) penetración del adsorbato en los poros del adsorbente.

En los últimos años se ha visto una tendencia creciente del estudio de la adsorción como técnica de eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas contaminadas [2]. La adsorción es una de las técnicas más efectivas y menos costosa para el tratamiento de metales pesados en aguas residuales domésticas e industriales. Esto se debe a su diseño simple y flexible, fácil operación, bajo consumo de energía, mínimo uso de reactivos químicos, no generación de lodos ni subproductos tóxicos, cinética rápida, posible selectividad relacionada a la estructura del adsorbente, disponibilidad de los adsorbentes, y altas eficiencias de remoción de metales pesados que se encuentran en bajas concentraciones [2,83]. Además, el proceso es reversible y, en ciertos casos, los

adsorbentes pueden ser regenerados mediante un proceso de desorción adecuado por lo que se considera un tratamiento ecológico y sostenible [23,52]. Esto es muy importante porque permitiría conocer el mecanismo de adsorción de los contaminantes y disminuir el costo del proceso al reutilizar los adsorbentes, recuperar los metales pesados adsorbidos, y reducir los desechos secundarios siempre que sea posible [2]. Sin embargo, este aspecto se encuentra en estudio para obtener mayores eficiencias de desorción, regenerar la calidad del adsorbente luego de cada ensayo y eliminar el solvente que contiene grandes cantidades de metales pesados [54,84,85]. Entre los métodos de regeneración del adsorbente se encuentran la regeneración térmica, método de oscilación de presión, regeneración electroquímica, elución con un solvente adecuado, método biológico etc., [1,45]. Cabe mencionar que, habitualmente, en la literatura los autores se limitan a mostrar sólo la capacidad como adsorbente del material propuesto, sin detenerse en la regeneración o disposición final de este nuevo residuo lo que es fundamental para su aplicación real a nivel industrial [2].

El carbón activado es ampliamente utilizado como adsorbente de metales pesados contaminantes. Puede fabricarse a partir de carbono mineral o por un proceso de carbonización de la materia prima vegetal o animal, seguido de activación física o química [7]. Este adsorbente es fisicoquímicamente estable y remueve la mayoría de los metales con una eficiencia del 99% debido al gran volumen de microporos y mesoporos, gran área superficial de 600 a 2000 m<sup>2</sup>/g, y gran afinidad de reacción superficial por grupos funcionales y carga superficial [7,52]. Se puede usar tanto en adsorción en *batch* como en continuo [60]. Sin embargo, se trata de un método costoso debido a su proceso de preparación y a la imposibilidad de regenerar el adsorbente, lo que limita su aplicación comercial e industrial a gran escala para el tratamiento de aguas residuales [48].

En los últimos tiempos, han surgido otros adsorbentes comerciales a base de carbono, y con excelentes propiedades y aplicaciones [53]. Los más conocidos son los nanotubos de carbono que surgieron a partir del avance tecnológico y fueron presentados por primera vez por Iijima en 1991 [86]. Estos adsorbentes consisten en láminas cilíndricas de grafeno dobladas en forma de tubo con una longitud de más de 20  $\mu\text{m}$  y un radio de menos de 100 nm [83]. Se clasifican en dos tipos, los de pared simple que constan de una sola hoja de grafeno de diferentes formas bidimensionales, y los de pared múltiple que constan de varias capas de láminas de grafeno anidadas. En la Figura 3.1.1. se muestra una ilustración de los dos tipos de nanotubos de carbono, obtenida del trabajo de Fiyadh y col. 2019 [83]. Los nanotubos de carbono son muy resistentes, buenos conductores eléctricos, poseen sitios de adsorción accesibles y distancia de difusión intrapartícula corta, que favorece la adsorción. Por otro lado, una desventaja de esta técnica es que la superficie de estos adsorbentes necesita ser activada y funcionalizada para aumentar su selectividad, sensibilidad y capacidad de adsorción de metales pesados [83]. Además, la descarga y acumulación en el medio ambiente de estos nanotubos de carbono representa un riesgo para la salud y el ecosistema, son costosos y pueden contener impurezas que disminuyen su eficiencia [1,52,61].



**Figura 3.1.1.** Ilustración obtenida del trabajo de Fiyadh y col. 2019 de los nanotubos de carbono de pared simple (izquierda) y pared múltiple (derecha)

### 3.1.2. Adsorción a partir de materiales de bajo costo

En los últimos años, ha tomado impulso la remoción de iones de metales pesados a partir de adsorbentes económicos, fácilmente disponibles, abundantes, y que no requieren de grandes procesamientos para mejorar sus capacidades de adsorción [52]. Las sustancias naturales y depósitos minerales, y los subproductos o desechos de las operaciones industriales, han demostrado ser adsorbentes eficientes para la eliminación de metales pesados [53,82]. Investigaciones disponibles en la literatura proponen el uso de tierras, turba, geles de sílice (modificados o no), minerales arcillosos y zeolitas, entre otros, como potenciales adsorbentes. Estos materiales presentan gran heterogeneidad lo que determina diversos grados de afinidad hacia los contaminantes, además de las ventajas mencionadas anteriormente [5,7]. Entre los adsorbentes de bajo costo derivados de la industria se encuentran lodos de galvanoplastia y de plantas de tratamiento de efluentes [6], lodos rojos [87], cenizas volantes [88], escorias de alto horno [89], entre otros. La disposición final de estos desechos industriales es de gran preocupación ambiental para los estados, ya que existe un aumento constante de ellos y su composición hace que se consideren peligrosos [90]. En este sentido, las fuentes de adsorbentes de bajo costo predominantes y de mayor interés son los residuos y subproductos animales y lignocelulósicos, provenientes de la agroindustria, debido a que se consideran ecológicos y de carácter inagotable, de acuerdo a lo desarrollado en el Capítulo 2 [1,45,82].

### 3.1.3. Bioadsorción a partir de residuos y subproductos lignocelulósicos

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que busca la eliminación de especies químicas, orgánicas e inorgánicas, de soluciones acuosas, por la unión a biomásas vivas o no vivas [91]. Este proceso es relativamente nuevo y muy prometedor para la eliminación de metales pesados contaminantes debido a su alta eficacia en soluciones diluidas, gran abundancia de los bioadsorbentes en la naturaleza y bajo costo [52].

La bioadsorción a través de biomásas vivas como plantas, biomasa de algas y biomasa microbiana como bacterias, levaduras y hongos, es la primera etapa de la bioacumulación ya que luego ocurre el transporte de las especies metálicas al interior de las células [49,55]. Estos bioadsorbentes requieren un medio de crecimiento y nutrientes para su desarrollo, lo que es una desventaja respecto de la utilización de materiales no vivos. Además, si bien son económicos y renovables, la adsorción es lenta, se ven afectados por la toxicidad de los contaminantes, presentan problema de disposición ya que se trata de un proceso parcialmente reversible, no permiten recuperar los metales pesados y no tienen valor económico [1].

Dentro de la bioadsorción de contaminantes a partir de biomásas no vivas, los residuos y subproductos lignocelulósicos recientemente han llamado la atención debido a que, no sólo permiten remover los metales pesados en los efluentes industriales sino también darle un tratamiento a los desechos agroindustriales que no tienen una utilidad específica. Entre las numerosas ventajas de estos adsorbentes se encuentran: naturaleza renovable, composición química única, bajo costo, disponibilidad en abundancia, estabilidad química, minimización de lodos y productos químicos, gran eficiencia por alta superficie y porosidad, reducción de la concentración de iones metálicos a niveles muy

bajos, posibilidad ecológica de recuperación de metales adsorbidos y regeneración del adsorbente [2,48,82]. En la actualidad, esta tecnología se encuentra en etapa de investigación y no ha sido todavía empleada a nivel industrial [91].

Existen en la literatura numerosos trabajos que estudian la bioadsorción de metales pesados sobre una gran variedad de residuos de biomasa. Los estudios realizados hasta el momento demuestran que muchos residuos y subproductos agrícolas pueden actuar como adsorbentes eficientes y de bajo costo para procesos de adsorción de metales tóxicos. La Tabla 3.1.1. resume ejemplos de residuos lignocelulósicos empleados como adsorbentes de metales tóxicos, recopilados en el trabajo de revisión de Joseph y col. 2019 [5]. En dicha Tabla se informa el rango de concentraciones iniciales de adsorbato utilizadas ( $C_0$ ) y los valores de capacidad de adsorción máxima de los bioadsorbentes ( $q_m$ ), cuyo concepto se definirá más adelante.

Los principales componentes estructurales de los residuos agrícolas son 15 - 30% en peso de hemicelulosa, 35 - 50% en peso de celulosa y 20 - 30% en peso de lignina, dependiendo del tipo de residuo y de sus condiciones ambientales locales [82]. La hemicelulosa es un heteropolímero de glucosa, xilosa, manosa, galactosa, ramnosa, arabinosa y ácido glucurónico, que forman una cadena lineal ramificada. La celulosa forma parte de la pared celular y es un homopolímero lineal largo de unidades de glucosa, unidas por enlaces glucosídicos  $\beta$ -(1,4) que forman una red a partir de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de una cadena y moléculas de oxígeno de otra cadena. La lignina es un polímero polifenólico (incluye trans-coniferilo, trans-sinapil y trans-p-coumaril) muy ramificado que forma una red tridimensional [57]. Extractos (resina, alcoholes, trementina, taninos, ceras y flavonoides), lípidos, proteínas, azúcares simples, almidón, agua y minerales forman parte de los componentes no estructurales de las biomásas.

**Tabla 3.1.1.** Residuos lignocelulósicos estudiados como adsorbentes de metales pesados y recopilados por Joseph y col. 2019;  $C_0$ : concentración inicial de los metales pesados, y  $q_m$ : capacidad de adsorción máxima obtenida

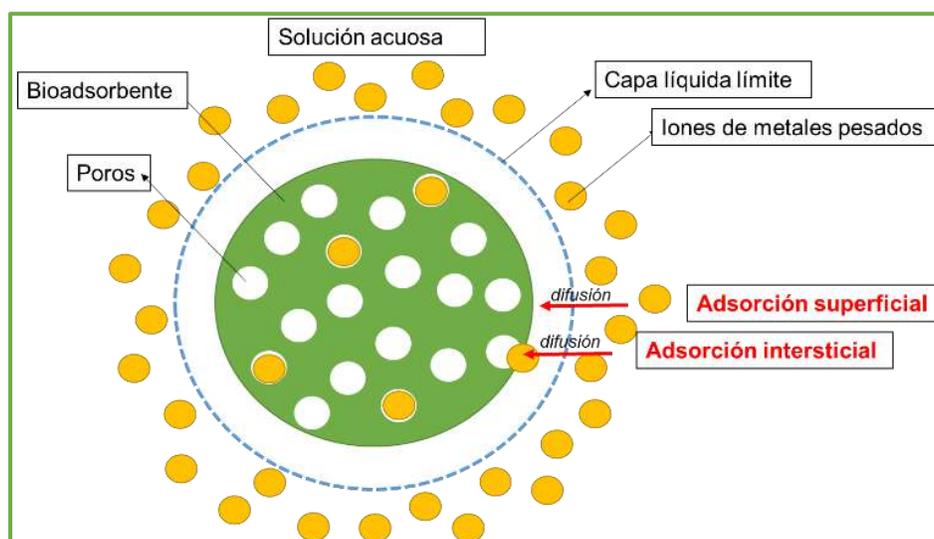
Adsorbente	Metal Pesado	$C_0$ (mg/L)	$q_m$ (mg/g)
Cáscaras de maní	Cr(VI)	0 - 40	4,3
	Cu(II)	10 - 1000	25,4
	Pb(II)	100 - 350	39,0
Cáscaras de banana	Cd(II)	100 - 800	34,1
	Cu(II)	100 - 800	52,4
	Cu(II)	5 - 25	4,8
	Pb(II)	100 - 800	25,9
	Pb(II)	5 - 25	7,9
	Ni(II)	100 - 800	54,4
	Ni(II)	5 - 25	6,9
	Zn(II)	100 - 800	21,9
	Zn(II)	5 - 25	5,8
Cáscaras de coco	Cu(II)	5 - 300	19,9
Mazorca de maíz	Cd(II)	5 - 120	5,1
	Pb(II)	20,7 - 414	16,2
Tallos de uva	Cu(II)	15,3 - 153	10,1
	Ni(II)	14,1 - 141	10,6
Cáscaras de avellanas	Cu(II)	25 - 200	58,3
Cáscaras de limón	Cd(II)	100 - 800	54,5
	Cu(II)	100 - 800	70,9
	Pb(II)	100 - 800	37,9
	Ni(II)	100 - 800	80,9
	Zn(II)	100 - 800	27,9
Cáscaras de arroz	Cd(II)	50 - 200	16,6
	Co(II)	50 - 200	9,6
	Cu(II)	5 - 300	17,9
	Pb(II)	50 - 200	58,0
	Hg(II)	50 - 200	36,1
	Ni(II)	50 - 200	5,5
	Zn(II)	50 - 200	8,1
Bagazo de caña de azúcar	Cd(II)	10 - 30	0,96

Una variedad de grupos funcionales, tales como aldehídos y cetonas, grupos carboxilos, fenólicos, hidroxilos, metilos, éteres, amidas, aminos, etc., pueden unir y retener iones de metales pesados, que pueden actuar como ácidos de Lewis, al adsorbente y, de esta forma, eliminarlos de las aguas residuales [1,7,91]. Además, los residuos agrícolas presentan una estructura porosa que también puede participar en el proceso de adsorción [45]. Los metales pesados son atraídos hacia el adsorbente por medio de un proceso

complejo, que involucra una combinación de mecanismos dependiendo del bioadsorbente y el tipo de contaminante [5,45,92,93], según se describe a continuación:

**Adsorción superficial** Consiste en la difusión de los contaminantes desde la solución acuosa, pasando la capa líquida límite, hacia la superficie del adsorbente para, finalmente, adherirse a dicha superficie de manera inmediata. Fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolares y puentes de hidrógeno gobiernan este tipo de adsorción que se conoce como fisisorción. En la Figura 3.1.2. se esquematiza dicho mecanismo.

**Adsorción intersticial** Es la adsorción física de los iones de metales pesados en las superficies del interior del adsorbente por difusión a través de los poros del mismo. Este mecanismo tiene lugar, principalmente, en bioadsorbentes microporosos. En la Figura 3.1.2. se esquematiza dicho mecanismo.

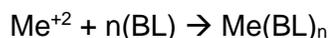


**Figura 3.1.2.** Representación del mecanismo de adsorción superficial e intersticial de los iones de metales pesados sobre el bioadsorbente

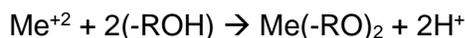
**Precipitación superficial** Es la formación de sólidos (sulfuros o hidróxidos de metal), ya sea en solución o en una superficie, durante el proceso de adsorción. La precipitación de los metales pesados sobre la superficie del adsorbente se da como consecuencia de un cambio en las condiciones, por ejemplo, de pH debido a la presencia del bioadsorbente.

**Fuerzas electrostáticas** Depende del pH que contribuye a la protonación o desprotonación de los grupos funcionales y, por lo tanto, a la carga superficial del adsorbente. Esto se puede evaluar a partir de la variación de la fuerza iónica, y a partir de la determinación del punto de carga cero ( $pH_{zpc}$ ) que es el pH en el cual la carga superficial del adsorbente es cero. Si el pH de la solución es menor que el punto de carga cero, la superficie del adsorbente estará cargada positivamente, y caso contrario estará cargada negativamente. De esta forma, se dará una atracción electrostática con los iones de metales pesados de carga opuesta, lo que facilitará la adsorción.

**Interacción con grupos funcionales de la superficie de la biomasa** Es la quimisorción mediante complejación con interacciones metal-ligando específicas. Los grupos funcionales presentes en la superficie del bioadsorbente y que sirven como sitios de adsorción de metales pesados son carboxilo, amida, fosfato, tiol e hidroxilo. La protonación o desprotonación de estos grupos funcionales, está determinada por el pH de la solución y por el pKa (medida de la tendencia de disociación de las moléculas de una solución acuosa). Este mecanismo se puede estudiar a partir de la modificación del adsorbente para mejorar la quelación y posterior eliminación de metales tóxicos. La siguiente reacción química ejemplifica la adsorción por complejación entre iones de metales pesados ( $Me^{+2}$ ) con grupos funcionales de la biomasa (BL):



**Intercambio iónico** Consiste en el intercambio de iones entre la solución que contiene los metales pesados y los grupos fenólicos, carboxilo e hidroxilo del adsorbente, entre otros. En la literatura lo han identificado como el mecanismo de adsorción dominante y está fuertemente influenciado por el tamaño de los iones, la química de los grupos funcionales y el pH de la solución, debido a la competencia de los iones  $\text{H}^+$  por los sitios activos de adsorción. La siguiente reacción química ejemplifica la adsorción por intercambio iónico entre  $\text{H}^+$  o  $\text{Na}^+$  por iones de metales pesados de carga positiva ( $\text{Me}^{+2}$ ):



La captación de determinado tipo de metal en un proceso de bioadsorción depende de varios factores interrelacionados que pueden clasificarse dentro de cuatro categorías: **(I) Propiedades fisicoquímicas del adsorbente, cantidad y accesibilidad de sitios de unión** (tamaño de partícula y área superficial, capacidad de intercambio iónico y potencial zeta, grupos funcionales,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ); **(II) Características químicas del adsorbato** ( $\text{pKa}$ , radio iónico, electronegatividad, energía libre de hidratación); **(III) Condiciones experimentales** (cantidad de adsorbente, concentración inicial del adsorbato, pH de la solución acuosa que influye en el grado de ionización del adsorbato y en las características superficiales del adsorbente, tiempo de contacto, temperatura, velocidad de agitación, presencia de otros contaminantes, fuerza iónica, materia orgánica); **(IV) Interacción y relación adsorbato-adsorbente** [2,25,91]. La investigación de estos parámetros puede dar idea del mecanismo

de adsorción que es de gran importancia a la hora de seleccionar el adsorbente y las condiciones de trabajo para la adsorción eficiente del adsorbato de interés [2].

De acuerdo con Afroze y Sen 2018 [2], el tratamiento o activación de los residuos o subproductos agrícolas puede aumentar la capacidad de adsorción de los mismos. Las técnicas de modificación permiten mejorar y reforzar los potenciales grupos funcionales del adsorbente, y aumentar el número de sitios activos de adsorción [94]. Estos tratamientos pueden ser físicos (vacío y liofilización, ebullición o calentamiento, autoclave y rotura mecánica), químicos (lavado con detergentes y tratamiento con compuestos orgánicos e inorgánicos) y biológicos, siendo la activación química la más frecuente [2].

#### 3.1.4. Residuos lignocelulósicos y producción de biochar

El carbono negro pirogénico y renovable que se obtiene como resultado de la degradación térmica, de biomasa vegetal o animal rica en carbono, en un medio de escaso o limitado oxígeno (pirólisis) y a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 700 °C) se denomina **biochar** [95,96]. Este material se puede producir por pirólisis lenta, pirólisis rápida, pirólisis ultrarrápida y gasificación de la materia prima, en función del tiempo de residencia y de la temperatura [96,97].

Una importante variedad de materias primas, tales como residuos agrícolas y forestales, subproductos y desechos industriales, residuos sólidos urbanos y materiales no convencionales (llantas, huesos, etc.) pueden emplearse en la producción de biochar [27]. La conversión de residuos agroindustriales, renovables, abundantes, disponibles y de bajo costo, en biochar, carbón de origen vegetal y carbón activado, es una tecnología competitiva y ecológica (bajas emisiones de CO<sub>2</sub> y gases de efecto invernadero, reciclaje y

ahorro de energía) [13,43,45]. La diferencia entre el biochar, el carbón de origen vegetal y el carbón activado radica en su finalidad [97].

Mientras que el carbón de origen vegetal es una fuente de materia orgánica carbonizada para producir combustible, el biochar se ha estudiado ampliamente como enmienda de suelos debido a su estabilidad, alto contenido de carbono, capacidad de retención de agua, pH alcalino, intercambio catiónico y retención de nutrientes y agroquímicos de las plantas, que retarda la lixiviación hacia aguas subterráneas [95,98]. Sin embargo, puede alterar algunas propiedades del suelo ya que una parte de este material se puede oxidar con el tiempo, y es importante conocer sus propiedades fisicoquímicas y materia prima de origen antes de aplicarlo al suelo [96,97]. De acuerdo con Ahmad y col. 2014 [97], el biochar se ha empleado en la gestión de residuos que se originan de animales o plantas disminuyendo la contaminación ambiental asociada, en la mitigación del cambio climático por reducción de  $\text{NO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , y por ser un reservorio de carbono de larga duración lo que disminuye las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, y en la producción de energía que compensa el consumo de energía fósil, ya que retiene la mitad del carbono fijado en la biomasa durante la fotosíntesis y genera bajas emisiones de  $\text{CO}_2$  fósil.

De acuerdo con Escalante Rebolledo y col. 2016 [96] la estructura química del biochar consiste principalmente en láminas juntas de grafeno cristalino y estructuras aromáticas amorfas, ambas asociadas con enlaces C-O y C-H en forma de anillos tipo benceno. También posee estructuras de carbono oxidadas y alifáticas fácilmente degradables. Esta estructura típica se origina a partir de las reacciones de descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina de la biomasa, involucradas en el proceso de pirolisis.

Estudios recientes en la literatura presentan al biochar como una alternativa al uso de carbón activado, eficiente y de bajo costo en la remoción de metales pesados de aguas residuales [27,95]. A diferencia del carbón activado, el biochar no se activa ni se trata [97].

Este material carbonoso heterogéneo puede atrapar a los contaminantes metálicos debido a sus características físicoquímicas dadas por la presencia de fracciones carbonizadas y no carbonizadas. El biochar presenta partículas de diferentes tamaños, una estructura porosa con micro, meso y macroporos (< 2 nm, 2 - 50 nm y > 50 nm, respectivamente) y por lo tanto una baja densidad aparente [98]. Los contaminantes se transportan a través de los macroporos provenientes de la materia prima original, y se difunden en el volumen de microporos generados en el proceso de pirolisis (adsorción física) [96]. Además, posee una alta área superficial (200 - 400 m<sup>2</sup>/g), una superficie aromática intrincada y desordenada, presencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie (carboxilos, hidroxilos, fenólicos, etc.), y presencia de componentes minerales como nutrientes catiónicos de Na, K y Mg, siendo, generalmente, mayor la capacidad de adsorción que la de la biomasa de origen [95,98]. Por ejemplo, Zhao y col. 2019 [99] compararon el porcentaje de adsorción de biomásas de álamo y lodo de depuradora industrial con sus respectivos biochares para sistemas multi-metal (Cr(III), Cd(II), Cu(II) y Pb(II)), y observaron que en general la capacidad de adsorción aumentaba luego de la pirolisis.

# MATERIALES Y MÉTODOS



## 3.2. Materiales y Métodos

### 3.2.1. Preparación de las soluciones de metales pesados

Tal como se mencionó en el Capítulo 1, existen numerosos metales pesados tóxicos detectados en diversos cuerpos de agua como producto de la actividad industrial. Los metales pesados más estudiados en las aguas residuales son Pb(II), Cu(II), Cr(III), Cd(II), Ni(II) y Zn(II) [99,100]. Por este motivo, y debido al impacto que generan en el medio ambiente dada su toxicidad y persistencia, se decidió investigar la remoción mediante adsorción de los siguientes metales pesados en solución acuosa:

**Níquel (Ni)** El níquel posee un peso atómico de 58,7 g/mol, un radio de Van der Waals de 163 pm y un valor de electronegatividad de 1,91. Su estado de oxidación más común es +2 [5]. En la corteza terrestre, el Ni se encuentra formando diferentes sulfuros, arseniuros, óxidos, fosfatos, carbonatos y silicatos. Este metal se produce como contaminante en las industrias referidas a imprenta, galvanoplastia, aleaciones, cerámica, fabricación de baterías, etc., encontrándose en una gran cantidad de productos [1]. Puede considerarse como un nutriente esencial para el crecimiento de las plantas ya que compone algunas enzimas, tales como la ureasa. Además, se encuentra presente en el cuerpo humano en cantidades extremadamente bajas [14,45]. En la Tabla 1.1. se mostraron los efectos del Ni sobre la salud de los seres humanos, límites permitidos para su vertido en mar abierto, cloacas, aguas superficiales y conductos pluviales, y límites permitidos en aguas de consumo.

**Cinc (Zn)** El cinc presenta un peso atómico de 65,4 g/mol, un radio de Van der Waals de 139 pm, un valor de electronegatividad de 1,65 y un estado de oxidación +2 [5,53]. Es uno de los metales más usados a nivel industrial en el mundo ya que se emplea para recubrir otros metales debido a su excelente resistencia a la corrosión. Su principal fuente mineral es el ZnS de gran disponibilidad [24]. La actividad relacionada con este metal pesado es la del procesamiento del acero, galvanoplastia, industria del papel, actividad minera, etc., [1,101]. Se considera un micronutriente esencial ya que es imprescindible para funciones fisiológicas y procesos bioquímicos, pero si se consume en exceso, se torna peligroso para los seres vivos [50,52,82]. En la Tabla 1.1. se mostraron los efectos del Zn sobre la salud de los seres humanos, límites permitidos para su vertido en mar abierto, cloacas, aguas superficiales y conductos pluviales, y límites permitidos en aguas de consumo.

**Cadmio (Cd)** El cadmio posee un peso atómico de 112,4 g/mol, un radio de Van der Waals de 158 pm, un valor de electronegatividad de 1,69 y un estado de oxidación de +2 [5,53]. Se presenta ampliamente en depósitos naturales como rocas, minerales y compuestos de zinc, y se emplea en las industrias de enchapado de hierro, acero y cobre, baterías, aleaciones, fertilizantes, estabilizadores para plásticos, pigmentos, actividades mineras y producción de cemento, etc., [1,50]. De acuerdo con Rahman y Singh 2019 [50], el aumento del nivel de Cd en el ambiente, producido por emisiones naturales, es muy superior al generado por actividades antropogénicas. El Cd se trata de un elemento no esencial debido a que no se le conoce ninguna función biológica en seres vivos, y es uno de los metales pesados considerados de mayor toxicidad y peligrosidad incluso a bajas concentraciones [45,50,63]. Este contaminante se une a las metalotioneínas y se acumula principalmente en los riñones y el hígado de los mamíferos [63,102]. También, se presenta en elevadas concentraciones en algunos pescados, almejas y mejillones [14,82]. En la Tabla 1.1. se

mostraron los efectos del Cd sobre la salud de los seres humanos, límites permitidos para su vertido en mar abierto, cloacas, aguas superficiales y conductos pluviales, y límites permitidos en aguas de consumo.

Todos los reactivos utilizados en este estudio fueron de grado analítico. Se prepararon soluciones primarias de concentración 1000 mg/L de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) a partir de las sales de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. El pH de estas soluciones fue de entre 3 y 4 y se obtuvo ajustando con una dilución adecuada de  $\text{HNO}_3$  70%. A partir de estas soluciones madre se hicieron las diluciones correspondientes empleadas en los ensayos de adsorción.

### 3.2.2. Residuos de biomasa y biochar utilizados como adsorbentes

En el Capítulo 2 se mencionó que, en nuestro país, la agroindustria tiene una gran importancia ya que constituye el 25% de la industria manufacturera y representa el 40% de las exportaciones. Además, este sector suele desechar gran cantidad de algunas de las materias primas que utilizan para la elaboración de sus productos. Por ejemplo, algunos aserraderos, llegan a descartar el 50% del remanente de la madera utilizada para la producción de papel, tableros o muebles ya que no tienen valor de mercado [103]. Es por este motivo, que se propuso la valorización como adsorbentes de metales pesados de distintos desechos agroindustriales que se generan en gran cantidad y constituyen un grave problema ambiental si no se eliminan correctamente. Para ello, se tuvieron en cuenta las características y propiedades que presentan tanto las biomásas como los biochares

lignocelulósicos, y que los convierten en materiales prometedores como adsorbentes en el saneamiento de aguas residuales. De esta manera, los siguientes residuos de cosecha de cultivos e industrias de gran importancia en nuestro país fueron estudiados como posibles bioadsorbentes de Ni(II), Zn(II) y Cd(II):

**Aserrín de pino** Los residuos de aserrín de pino (*Pinus elliottii*) fueron aportados por un aserradero de la provincia de Corrientes y correspondieron al proceso de corte principal de la madera, antes de cualquier agregado. De acuerdo a la base de datos de la Dirección de Producción Forestal del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación (MAGyP), el mayor consumo de rollizo forestal (tronco del árbol descortezado y seco) se da en la región mesopotámica, siendo Corrientes la provincia que ocupa el segundo lugar a nivel país, antecedida por Entre Ríos y precedida por Misiones. La mayoría de la materia prima rolliza proviene de plantaciones de pino y de eucalipto, siendo superiores las primeras.

**Char de aserrín de pino** El char de aserrín de pino fue obtenido en el mismo aserradero de la provincia de Corrientes. Éste fue el resultado de un proceso de quemado en una caldera a temperatura no controlada, con el objetivo de reducir el volumen de los residuos de aserrín de pino.

**Cáscaras de semillas de girasol** Las cáscaras de semillas de girasol (*Helianthus annuus*) fueron provistas por una empresa ubicada en la provincia de Santa Fe dedicada al mercado oleaginoso, y fueron obtenidas del procesamiento de los granos de girasol. El cultivo de

girasol es uno de los más importantes en nuestro país y produce millones de toneladas de semillas que se emplean en la industria aceitera, obteniéndose aproximadamente el 50% en peso de descartes de cáscaras por cantidad de aceite producido [104].

**Residuos de maíz** Los residuos de maíz (*Zea mays var. saccharata*) fueron aportados por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), y correspondieron a la etapa de cosecha. De acuerdo con informes elaborados por el INTA la producción total de maíz se extiende a lo largo de una gran superficie del país, pero más de la mitad se concentra en las provincias de Córdoba, Buenos Aires y Santa Fe. Este tipo de cultivo es interesante ya que junto con el sorgo generan mayor volumen de biomasa con respecto a otros como el trigo o la cebada.

Tanto las biomásas como el biochar se molieron con un molino de cuchillas (IKA A10) y luego, se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula uniforme y menor a 1 mm (número de malla de tamiz 25, correspondiente a 0,710 mm). Por lo general, y de acuerdo a la literatura [6,25,102] un diámetro de partícula pequeño significa una mayor área superficial, lo que favorece la adsorción. Sin embargo, Božić y col. 2009 [105] no encontraron diferencias en el grado de adsorción empleando tamaños de partícula entre 0,1 y 1 mm. Fuera de lo anterior, estos desechos no recibieron ningún tipo de tratamiento químico o térmico de activación, buscando que sean lo más ambientalmente amigables y evitando cualquier costo adicional de operación. La Figura 3.2.1. muestra el aspecto macroscópico de los desechos de interés luego de la molienda y tamizado.



**Figura 3.2.1.** Aspecto macroscópico de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz, molidos y tamizados

### 3.2.3. Caracterización de los bioadsorbentes antes y después del proceso de adsorción

Los bioadsorbentes se caracterizaron antes y después del proceso de adsorción para determinar sus propiedades físicas y químicas, predecir su capacidad de adsorción, obtener información sobre los sitios activos que podrían estar involucrados, y determinar la presencia de metales pesados luego de ocurrido este fenómeno. Es necesario una combinación de varias técnicas e instrumentos analíticos para poder optimizar y obtener una mayor información sobre el fenómeno de adsorción de metales pesados. Las técnicas empleadas fueron las siguientes: Superficie Específica por Método BET (SBET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia

de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF) en modo Reflectancia Total Atenuada (RTA), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). El contenido de ceniza o porción mineral de los desechos se determinó a partir de la norma correspondiente.

### 3.2.3.1. Superficie Específica por Método BET

Los fenómenos que tienen lugar en un adsorbente están relacionados con la superficie específica que presentan (superficie total del sólido por cada gramo del mismo) y, por lo tanto, de su porosidad. La superficie específica de un sólido irregular y poroso no se puede determinar directamente. Por lo tanto, para calcularla se utiliza una técnica de adsorción física que consiste en medir con un equipo, en forma volumétrica o gravimétrica, la cantidad de moléculas de un gas inerte, como  $N_2$ , que es adsorbida como monocapa por dicho sólido. La adsorción se describe a partir de una isoterma que relaciona la presión del gas con la cantidad de gas adsorbido a temperatura constante. Para describir las isotermas se emplean modelos matemáticos, entre los cuales se encuentra el modelo de isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller) que se usa como estándar.

Las propiedades texturales (área superficial específica, volumen total de poros y tamaño de poro) de los residuos agroindustriales estudiados se determinaron en los materiales molidos, con un equipo de adsorción BET y porosimetría de intrusión de mercurio, marca Micromeritics Accusorb, Modelo 2100.

### 3.2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) proporciona imágenes de alta resolución (límite de resolución de 10 - 100 Å) y datos sobre la morfología (textura, topografía y características de la superficie de los materiales), por medio de la interacción de un haz delgado de electrones sobre el material. Parte del haz es absorbido o transmitido, y otros electrones del haz (secundarios y retrodispersados) dan señales que los detectores convierten en corrientes eléctricas. El detector de electrones secundarios ofrece una imagen de contraste topográfico para la superficie examinada, y una señal de mayor resolución y profundidad de foco. Por su parte, el detector de electrones retrodispersados tiene la ventaja de ser sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Esto permite, si la superficie es totalmente lisa, que se observen diferentes tonos de grises en función de que existan varias fases con distintos elementos.

Esta técnica se empleó con el objetivo de estudiar la micromorfología de la superficie de los residuos agroindustriales antes y después de haber sido usados como bioadsorbentes de metales pesados. Para ello, se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, por sus siglas en inglés: *Environmental Scanning Electron Microscopy*; modelo FEI ESEM Quanta 200). Como los materiales de estudio no son conductores eléctricos se realizó un metalizado de la superficie con una aleación de oro y paladio. La combinación de MEB con un sistema detector y analizador de Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EED) (Oxford SDD X-Act, *software*: AZTecOne) permitió obtener un análisis semicuantitativo de la composición elemental, en porcentaje en masa, de los bioadsorbentes luego de la adsorción, y la distribución de los metales pesados sobre la muestra mediante mapeos.

### 3.2.3.3. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) se empleó para determinar la composición y estructura cristalográfica de los residuos utilizados como bioadsorbentes. Esta técnica consiste en la caracterización de los materiales a través de sus estructuras cristalinas. Cuando un cristal, que contiene arreglos periódicos de átomos, es irradiado con un haz de rayos X monocromático, se genera un patrón de difracción que es considerado como huella digital, a partir de la Ley de Bragg presentada en la ecuación 3.1. En esta ecuación  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda empleada,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina, y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin(\theta) \quad (3.1.)$$

El equipo utilizado fue PANalytical X'Pert PRO con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  nm) y las condiciones de funcionamiento fueron voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA y rango de medición de 10 - 80° ( $2\theta$ ). La identificación de las fases cristalinas presentes se logró utilizando el *software* HighScore Plus y la base de datos de patrones de difracción de rayos X en polvo del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés: *International Center for Diffraction Data*).

### 3.2.3.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada

La Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF) es muy conocida y consiste en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja (número de onda entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ ) que genera movimientos vibracionales en los enlaces de la molécula. Los movimientos vibracionales pueden ser de tensión (estiramiento o estrechamiento del enlace) o flexión (deformación del enlace), simétricos (los enlaces se desplazan en direcciones contrarias) o antisimétricos (los enlaces se desplazan en la misma dirección o sentido). El modo Reflectancia Total Atenuada (RTA) permite obtener espectros IR en muestras que presentan alguna dificultad analítica si se utilizan pastillas de KBr. Un accesorio RTA funciona midiendo los cambios que ocurren en un rayo IR reflejado internamente cuando éste entra en contacto con una muestra. El análisis por IRTF de un material provee un espectro de absorción de infrarrojo que permite obtener información sobre la estructura y concentración molecular.

Se utilizó un equipo Nicolet 6700, Thermo Electron Corp con accesorio RTA para identificar, a partir de la naturaleza de los enlaces, la química de la superficie de los bioadsorbentes determinada por los grupos funcionales presentes, y de esta manera predecir los sitios activos y los posibles mecanismos de adsorción. Se compararon los espectros de IRTF de los residuos limpios y cargados con los metales pesados para indicar qué grupos funcionales intervinieron en la adsorción y a qué nivel. Es posible que se observen cambios en la intensidad y posición de las bandas del espectro IRTF si se han producido cambios en la composición de grupos funcionales y estructura química de la muestra después de un determinado tratamiento.

### 3.2.3.5. Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una herramienta analítica que se basa en la emisión de rayos X producidos a partir de la vacancia electrónica del átomo. Esta vacancia es ocasionada por la eyección del electrón debido a la incidencia de un fotón de rayos X de suficiente energía. Esta técnica se utilizó para determinar la composición elemental de los residuos antes y después de haber participado en el proceso de adsorción. Si se analiza la radiación característica emitida en función de su longitud de onda, es posible identificar a los átomos que la están produciendo y de acuerdo a su intensidad determinar la cantidad de éstos. PW4024 Espectrómetro de rayos X Minipal2 Panalítico con ánodo de cobre fue el equipo utilizado bajo las siguientes condiciones: flujo de nitrógeno, voltaje de 20 kV, corriente de 5 mA y tiempo de 100 segundos.

### Lavado de los bioadsorbentes posterior al proceso de adsorción

Las biomasas y el biochar luego del proceso de adsorción se sometieron a una serie de lavados con agua destilada para comprobar la retención de los metales pesados y, de esta manera, conocer la fuerza con que estos contaminantes se adsorben sobre los bioadsorbentes. Para esto, una cantidad suficiente de residuo se colocó en un tubo de centrífuga y se completó con H<sub>2</sub>O destilada hasta 35 mL. La centrifugación se llevó a cabo en una ultracentrífuga (Heal Force, Neofuge1500, Instrumentalia) bajo las siguientes condiciones: velocidad de 9146 rpm y tiempo 20 minutos. El proceso de lavado se realizó 2 veces y luego los bioadsorbentes se secaron a 50 °C en estufa. Finalmente, se pesaron 0,5 g de material y se utilizó FRX para determinar si hubo cambios en la intensidad detectada de los metales pesados, lo que implicaría una diferencia en la cantidad adsorbida de éstos, al llevar a cabo el lavado del adsorbente.

### 3.2.3.6. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Los Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) se llevaron a cabo para determinar la estabilidad térmica y estimar la composición porcentual de los adsorbentes utilizados (antes del proceso de adsorción), como humedad y compuestos extraíbles, biopolímeros, y fracción inorgánica o ceniza. Los equipos empleados para este fin fueron Shimadzu ATG-50 y Shimadzu ATD-50, con analizador TA-50 WSI, en atmósfera de aire, calentando aproximadamente 20 mg de material en cápsula de platino hasta temperatura final de 1000 °C y a una velocidad de 10 o 5 °C/min (dependiendo del desecho analizado).

En un Análisis Termogravimétrico se registra, de manera continua, el peso de una muestra (en atmósfera controlada), o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En un Análisis Térmico Diferencial se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras se someten al mismo programa de calentamiento. De esta manera, es posible identificar las reacciones endotérmicas y exotérmicas que ocurren en el material durante el tratamiento térmico.

### 3.2.3.7. Determinación del contenido de cenizas

El contenido de cenizas o porción mineral de los desechos se determinó mediante un ensayo basado en la norma ASTM E1755-01 [106]. Aproximadamente 10 g de los descartes orgánicos limpios y secos se calcinaron en cápsula de porcelana en horno eléctrico (INDEF TD-207) a 900 °C durante 3 horas hasta obtención de cenizas.

### 3.2.4. Ensayos de adsorción

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en el *Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS)* de la *Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)*. Estos ensayos se hicieron en *batch* ya que son de mayor simplicidad que los ensayos en continuo. Cada experimento se repitió tres veces y los resultados informados fueron los valores promedio. Los adsorbatos de trabajo fueron los metales pesados mencionados, y los adsorbentes utilizados fueron los desechos agroindustriales descritos al inicio de la sección.

#### 3.2.4.1. Adsorbato: Soluciones acuosas de metales pesados individuales

A partir de las soluciones primarias, de cada uno de los metales pesados, se prepararon diluciones de concentración 0,18 mmol/L, es decir, soluciones de 10,58 mg/L de Ni(II), 11,77 mg/L de Zn(II) y 20,23 mg/L de Cd(II). Estas concentraciones representan niveles de metales pesados relevantes para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, de acuerdo con la literatura [103]. El pH de las soluciones diluidas fue de entre 4 y 5. Los metales pesados suelen ser más solubles y móviles en solución acuosa a valores de pH neutros a bajos porque, en esas condiciones, por lo general existen en estado catiónico [2,5]. Sin embargo, a valores de pH bajos (< 3) aumenta la competencia por los sitios activos de la biomasa entre los iones metálicos y los protones ( $H^+$ ), disminuye el número de sitios de unión disponibles para la adsorción de metales debido a que la mayoría de los grupos funcionales del adsorbente están protonados, y la superficie del bioadsorbente se carga positivamente generando repulsión con los contaminantes [62,101]. A valores de pH altos los metales pesados empiezan a formar complejos con hidróxidos y

a precipitar lo que también dificulta la adsorción [5,62]. De acuerdo con Bogusz y col. 2019 [90], los hidróxidos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  precipitan a valores de pH de 7, 6,5 y 8, respectivamente.

Un volumen de 10 mL de estas soluciones se puso en contacto con 0,1 g de bioadsorbente. El sistema se dejó agitando a 40 rpm en un agitador rotatorio (CE 2000 ABT-4, SBS Instruments SA). De acuerdo a la literatura [25], en la adsorción se distinguen dos etapas, una primera etapa rápida y cuantitativamente predominante por la alta disponibilidad de sitios activos del bioadsorbente, y una segunda etapa lenta y cuantitativamente insignificante hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, el intercambio dinámico entre las moléculas de la fase adsorbida y las que permanecen en solución. El tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente fue de 24 h para asegurar la llegada al equilibrio en este tipo de materiales, y por una cuestión de practicidad y estandarización a la hora de poder comparar varios adsorbentes [103]. La adsorción tuvo lugar a temperatura ambiente ( $25 \pm 4$  °C). Después de la agitación, las dos fases se separaron por decantación y la fase líquida se filtró a través de filtros de  $0,22 \mu\text{m}$  (Millex-GS, Millipore). La cuantificación de la concentración de metal en la solución acuosa remanente (concentración de metal no adsorbido) se llevó a cabo mediante Espectrometría Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés: *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) (XSERIES 2 ICP-MS, Thermo Scientific). ICP-MS es una técnica muy sensible utilizada para determinar elementos que tengan un potencial de ionización menor al del argón a concentraciones del orden de las partes por trillón (ppt). Esta técnica consiste en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La Figura 3.2.2. representa un esquema del procedimiento experimental de adsorción.

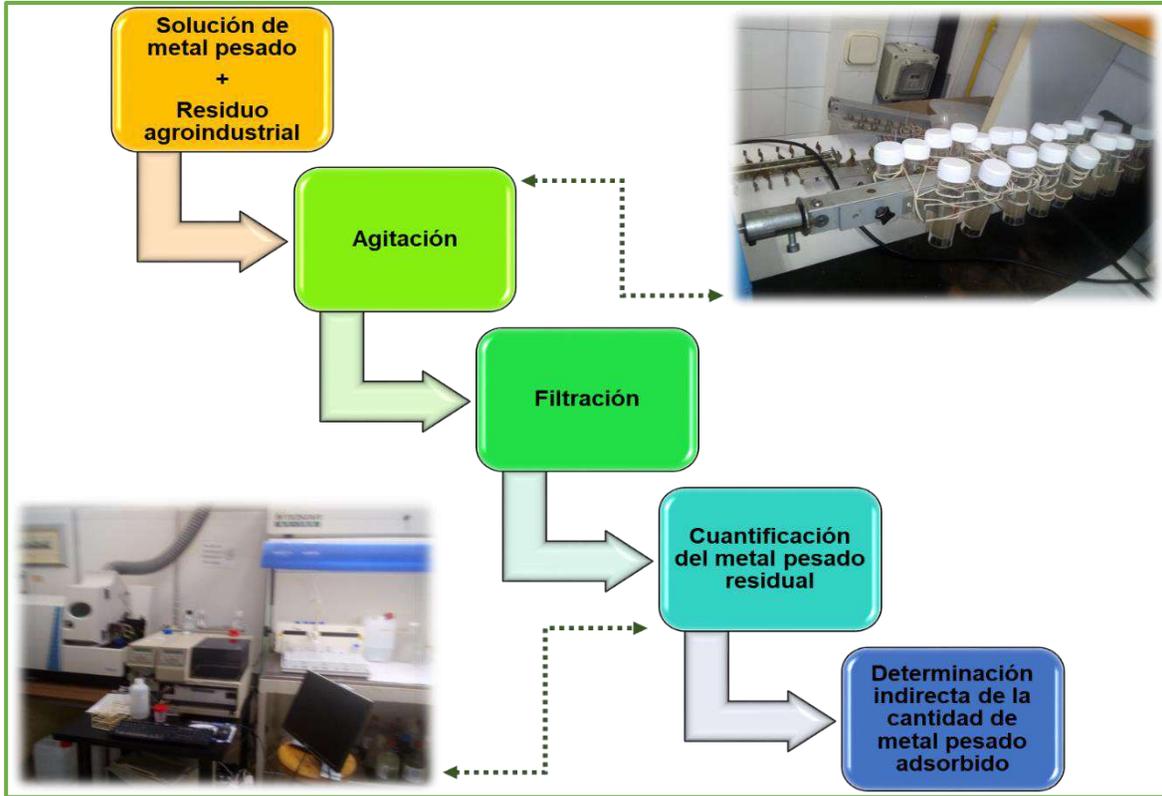


Figura 3.2.2. Esquema general del procedimiento experimental de adsorción llevado a cabo

La adsorción de cada metal pesado se expresó como porcentaje de adsorción ( $A\%$ ) determinado mediante la ecuación 3.2. y capacidad de adsorción del adsorbente ( $q_e$ ) que se calculó a partir de la ecuación 3.3. Esta ecuación 3.3. se dedujo del balance de materia de un sistema de adsorción (el adsorbato que ha desaparecido de la solución debe estar en el adsorbente) [25,93,99,103].

$$A\% (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.2.)$$

$$q_e \left( \frac{mmol}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.3.)$$

Donde  $C_0$  y  $C_e$  (mmol/L) son las concentraciones, inicial y en el equilibrio, de metal pesado en la solución,  $V$  (L) es el volumen de la solución de metal pesado y  $m$  (g) es el peso del adsorbente. Para comparar la adsorción de metales pesados que poseen masas atómicas muy diferentes sobre el mismo adsorbente resulta conveniente expresar  $q_e$  en mmol/g [26,93,99].

#### 3.2.4.2. Adsorbato: Soluciones acuosas de mezcla de metales pesados

Se sabe que la retención del metal pesado en un proceso de bioadsorción depende de una serie de factores entre los que se encuentra la presencia de otros contaminantes. Esto se debe a que, a concentraciones relativamente elevadas, puede existir una competencia entre los metales pesados que constituyen la mezcla contaminante por los sitios activos del adsorbente que son de naturaleza finita [107]. Sin embargo, es este estudio de adsorción de metales pesados dentro de una mezcla, el que representa una situación más cercana a la real. Para ello, se llevó a cabo el procedimiento experimental descrito en la Figura 3.2.2., pero usando como adsorbato soluciones acuosa multi-metal de concentración 0,18 mmol/L para Ni(II), Zn(II) y Cd(II).

#### 3.2.4.3. Variación de la concentración inicial de adsorbato: Isotermas de adsorción

Como se mencionó en el marco teórico, uno de los factores que afectan la captación del metal en un proceso de bioadsorción es la concentración de este contaminante. Se realizaron los ensayos de adsorción siguiendo el protocolo experimental descrito anteriormente, pero a diferentes concentraciones iniciales de las soluciones metálicas,

desde 0,05 a 4 mmol/L. En este sentido, se estudió la variación de A% y  $q_e$  a diferentes concentraciones iniciales de la mezcla de metales y de soluciones de Cd(II) (considerado prioritario dada su peligrosidad y toxicidad) sobre las biomasas y el biochar de trabajo.

La relación entre la concentración medida de adsorbato en el equilibrio y su grado de adsorción en la superficie del adsorbente a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción [46]. Esta relación se analizó sólo para el cadmio, en ausencia de otros metales pesados. Los modelos de isotermas de equilibrio de adsorción permiten comprender el mecanismo de adsorción y describir la interacción del adsorbente con el adsorbato a una temperatura específica, proporcionando información sobre las capacidades de adsorción y las propiedades superficiales del adsorbato [25,43,53,107]. En la literatura se han propuesto numerosos modelos matemáticos para representar las isotermas de adsorción. Los modelos de isotermas más utilizados son los modelos de dos parámetros como el de Langmuir y el de Freundlich debido a su utilidad, su simplicidad y su fácil interpretación [93]. En este trabajo de tesis, tanto los parámetros de los modelos de isotermas de Langmuir como de Freundlich se calcularon con el programa Origin Pro 9.1.

**Modelo de isoterma de Langmuir** Es el modelo más conocido y utilizado en sistemas de bioadsorción [27]. El fenómeno de adsorción ocurre en una superficie de adsorbente homogénea (sitios definidos, localizados y equivalentes), por monocapa (la capa adsorbida es una molécula de espesor, una vez que el adsorbato ocupa un sitio ya no puede ocurrir más adsorción en ese sitio), y sin interacción ni impedimento estérico de las moléculas de adsorbato en sitios adyacentes [43,53,93]. Todos los sitios de adsorción poseen la misma afinidad por el adsorbato e igual energía [24,27]. La ecuación 3.4. muestra la expresión matemática que describe este modelo y la ecuación 3.5. corresponde a la linealización de

la ecuación 3.4.  $q_e$  y  $C_e$  se definieron previamente,  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción en una monocapa completa (mmol/g), y  $K_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir que indica afinidad por el sitio activo y está relacionada con el calor de adsorción y la energía libre (L/mmol). De acuerdo con Tran y col. 2017 [93], un buen adsorbente es el que posee altos valores de  $q_m$  y  $K_L$ . Tanto  $q_m$  como  $K_L$  se determinan a partir de la correlación de los datos de adsorción ( $C_e$  y  $q_e$ ). Si se grafica  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ , se obtiene una línea recta y a partir de la ordenada al origen y la pendiente se pueden calcular los valores de  $K_L$  y  $q_m$ , respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.4.)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) \times C_e \quad (3.5.)$$

Si los datos experimentales se describen adecuadamente por el modelo de Langmuir es fundamental calcular el factor de separación o parámetro de equilibrio ( $R_L$ ) del sistema de adsorción sólido-líquido [93].  $R_L$  es una constante adimensional que puede predecir la forma de la curva de isoterma de equilibrio [2,63]. Este factor se puede calcular de acuerdo a la ecuación 3.6. e indica si la adsorción es irreversible ( $R_L = 0$ , curva horizontal), favorable ( $0 < R_L < 1$ , curva cóncava), lineal ( $R_L = 1$ ) o desfavorable ( $R_L > 1$ , curva convexa) [22,43,107].  $C_0$  y  $K_L$  se definieron previamente.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (3.6.)$$

**Modelo de isoterma de Freundlich** Es un modelo empírico ampliamente aplicado a procesos de bioadsorción, y no describe el comportamiento de saturación de un adsorbente (como sí lo hace Langmuir) [63,93]. El fenómeno de adsorción no ideal en una superficie heterogénea o multicapa, que tiene sitios de adsorción desiguales y con diferentes energías de adsorción, ocurre con interacción entre las moléculas adsorbidas [27,43,53]. La ecuación 3.7. muestra la expresión matemática que describe este modelo y la ecuación 3.8. corresponde a la linealización de la ecuación 3.7.  $q_e$  y  $C_e$  se definieron previamente,  $K_F$  ( $\text{mmol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) y  $n$  son la constante de equilibrio de Freundlich, que indica la capacidad del adsorbente, y la intensidad de adsorción o heterogeneidad, respectivamente. El valor de  $n$  permite predecir la forma de la isoterma, si  $1/n = 0$  la isoterma es irreversible (curva horizontal), si  $0 < 1/n < 1$  la isoterma es favorable (curva cóncava), si  $1/n = 1$  la forma de la isoterma es lineal y si  $1/n > 1$  la isoterma es desfavorable (curva convexa) [93,108]. Tanto  $K_L$  como  $n$  se determinan a partir de la correlación de los datos de adsorción ( $C_e$  y  $q_e$ ). Al graficar  $\text{Log } q_e$  vs  $\text{Log } C_e$  se obtiene una línea recta de la que se puede determinar  $K_F$  a partir de la ordenada al origen y  $n$  a partir de la pendiente.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3.7.)$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \times \text{Log } C_e \quad (3.8.)$$

#### 3.2.4.4. Escalado x 20 del sistema adsorbato/adsorbente

Como se estableció en el apartado 3.2.4.1., los ensayos de adsorción se llevaron a cabo sobre una cantidad de 0,1 g de adsorbente y  $1,8 \times 10^{-6}$  moles de metal pesado. Sin embargo, la cantidad de residuo contaminado con metales pesados que se utilizará en la

manufactura de los ladrillos deberá ser superior a 0,1 g para que esta medida sea de interés. Por este motivo, se hicieron pruebas de adsorción con la mezcla de metales pesados escalando 20 veces la cantidad de bioadsorbente (2 g) y 20 veces el número de moles de ion metálico ( $3,6 \times 10^{-5}$ ). Como consecuencia del aumento de masa de adsorbente, se debió aumentar el volumen de solución a 40 mL para que el líquido cubra toda la superficie de la biomasa o biochar.

Por lo tanto, los bioadsorbentes saturados de contaminantes, que posteriormente se mezclarán con la arcilla para fabricar las piezas cerámicas, se prepararon en la División Cerámicos del INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) siguiendo el mismo protocolo, pero con las cantidades correspondientes al escalado x 20. Las mezclas adsorbato/adsorbente se agitaron a 200 rpm en un agitador orbital (SK-0330-Pro). Después del filtrado, los bioadsorbentes con los metales pesados retenidos se secaron durante un tiempo suficiente en estufa a 50 °C para su caracterización y posterior incorporación en ladrillos de arcilla cocida.

#### 3.2.4.5. Aumento significativo de la cantidad de metal

De acuerdo a la literatura, un aumento en la concentración inicial de adsorbato puede ocasionar la saturación de los sitios de adsorción presentes en la superficie del adsorbente [2]. Esto es así, debido a que la adsorción de los metales sólo tiene lugar en sitios específicos del adsorbente que resultan insuficientes al incrementarse la concentración inicial de contaminante [109]. En la última parte de este capítulo se estudió la variación de A% y  $q_e$ , al aumentar de manera significativa la cantidad de iones Zn(II) y Ni(II) a 0,05 moles (aproximadamente 1400 veces más moles que los correspondientes a los ensayos de escalado), manteniendo fija la cantidad de 2 g del aserrín de pino como

adsorbente. Este desecho no se eligió por ningún motivo especial, sino por contarse con mayor cantidad.

Se prepararon soluciones primarias, de pH entre 3 y 4, a partir de la disolución en agua destilada de las sales de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$ . La elección de las sales de Ni y Zn, nuevamente, no respondió a ningún motivo especial sino a su mayor disponibilidad en el laboratorio de la División Cerámicos. El procedimiento de adsorción fue el mismo que se empleó en los ensayos anteriores y la agitación se llevó a cabo con un agitador orbital a 200 rpm. La determinación de la concentración de metal en la solución acuosa remanente se llevó a cabo mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AA) Shimadzu 6800 c/ llama del Centro Biotecnológico Fares Taie.

Luego del ensayo de adsorción, los residuos del aserrín de pino cargados con los contaminantes se secaron en estufa a 50 °C durante un tiempo suficiente. Finalmente, estos sólidos se incorporarán a matrices cerámicas.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



### 3.3. Resultados y Discusión

#### 3.3.1. Caracterización de los bioadsorbentes antes del proceso de adsorción

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de SBET para las biomásas estudiadas se presentan en la Tabla 3.3.1. y fueron similares a los encontrados por Fayoud y col. 2015 [46] para aserrín de cedro y de pino, y a los reportados por Petrella y col. 2018 [94] para residuos de olivo. Todos los materiales de desecho evidenciaron la presencia de mesoporos de acuerdo con el diámetro medio, y los residuos de maíz mostraron mayor área superficial, y mayor volumen y tamaño medio de poros que los otros dos desechos de biomasa.

El ensayo de SBET no se llevó a cabo para el biochar. En general, este material presenta un área superficial y un volumen de poros mucho más grandes debido a la destrucción de grupos funcionales con la temperatura, y un tamaño medio de poro más pequeño que el aserrín de pino original (los poros podrían bloquearse ligeramente por el ablandamiento y fusión de los componentes) [98,99,103,110]. En la Tabla 3.3.2. se muestra una recopilación de datos de área superficial, volumen y tamaño medio de poros de diferentes biochares preparados a partir de madera y reportados en la literatura. Las características superficiales de los biochares dependen del tipo de materia prima, temperatura de pirolisis y velocidad de calentamiento. Por este motivo, los resultados de área superficial y porosidad son muy diferentes, como se observa en dicha tabla [97,98]. El incremento de superficie y porosidad producido por la pirolisis podría favorecer la adsorción del char de aserrín de pino respecto de la biomasa sin quemar, de acuerdo a la literatura [2,27,98,99,111].

**Tabla 3.3.1.** Resultados obtenidos del ensayo de superficie específica SBET para los residuos estudiados

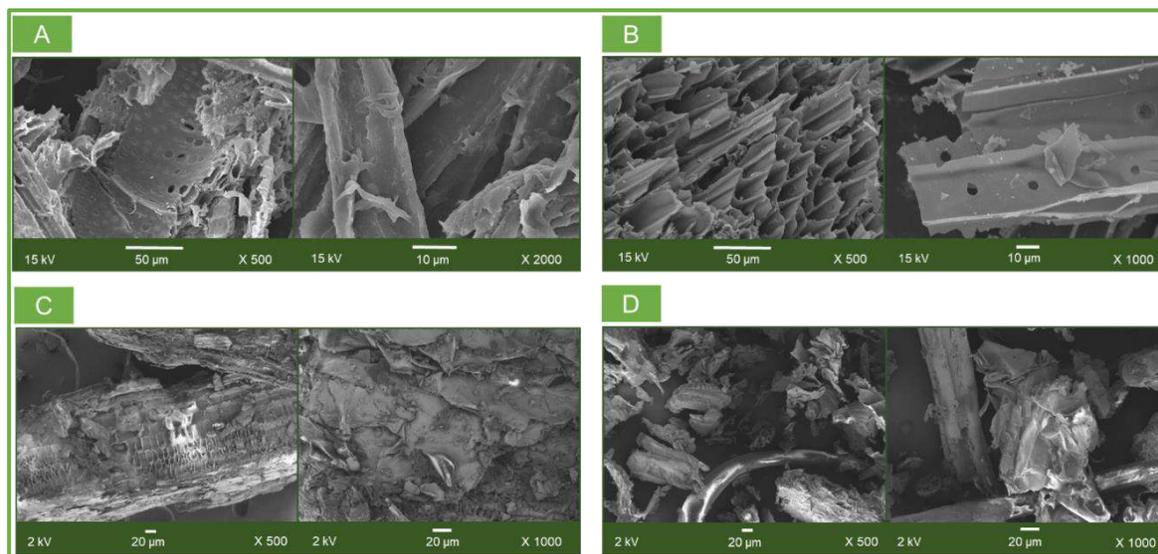
Desecho de agroindustria	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poro (nm)
Aserrín de pino	1,1	0,003	9,4
Cáscaras de semillas de girasol	0,7	0,0009	4,9
Residuos de maíz	1,5	0,006	14,9

**Tabla 3.3.2.** Resultados de área superficial y porosidad para diferentes biocharres preparados a partir de madera, recopilados de la literatura

Fuente de biochar	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poro (nm)	Referencia
Madera de álamo ( <i>Populus nigra</i> )	15,0 (aumento del 30% respecto a biomasa)	-	-	[99]
Aserrín de álamo	293,8	-	-	[111]
Aserrín de pino ( <i>Pinus pinaster</i> y <i>Pinus radiata</i> )	128,0	0,3	8,0	[103]
Madera de pino	4,6	0,01	6,3	[95]
Maderas de distinto origen	1,6 a 392,0	0,1 a 1,1	-	[97]
Aserrín de carpe ( <i>Carpinus betulus</i> )	32,0 a 64,0 (al aumentar la temperatura)	-	-	[110]

Las imágenes con dos diferentes aumentos obtenidas a partir de MEB para los cuatro desechos estudiados como adsorbentes se muestran en la Figura 3.3.1. a), b), c) y d). En las biomásas, las partículas mostraron una forma alargada, y se pudo apreciar una microestructura fibrosa y de superficie irregular, rugosa y con cavidades, que forma una red de agujeros y fibras. Estas características podrían ser adecuadas para la adsorción de metales pesados, según lo reportado en la literatura y lo desarrollado en el marco teórico [108]. El char de aserrín de pino (Figura 3.3.1. b)) presentó una microestructura más ordenada, de menor rugosidad y de mayor porosidad en comparación a la de la biomasa de aserrín de pino (Figura 3.3.1. a)), en concordancia con lo reportado por Cheng y col. 2021 [111]. El aumento de la porosidad, y la disminución del tamaño de partícula en el

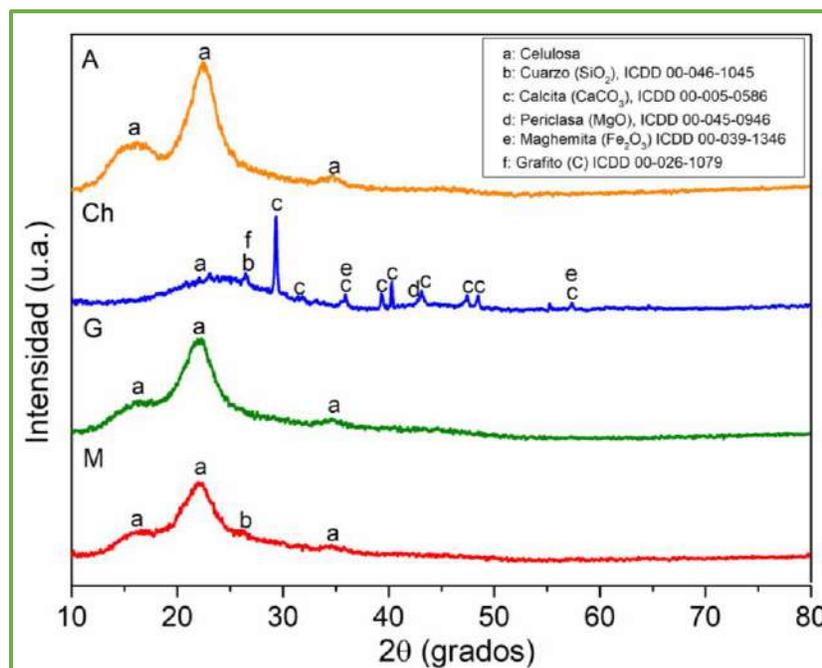
biochar, debido a la volatilización de la materia orgánica durante la pirolisis, podría favorecer la adsorción de los contaminantes [99,103].



**Figura 3.3.1.** Imágenes de MEB de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

En la Figura 3.3.2. se presentan los difractogramas de las biomásas y el biochar de trabajo. El análisis de difracción de estos residuos agroindustriales evidenció la presencia de celulosa semicristalina como componente orgánico con picos en 16°, 22° y 35° [2,112]. Un pico en 26° en el difractograma de los residuos de maíz mostró la presencia de SiO<sub>2</sub> en estructura de cuarzo que forma parte de la fracción mineral de la biomasa [113]. En el caso del char de aserrín de pino, la pirolisis eliminó parte de las fases amorfas de los componentes del aserrín por lo que se pudieron distinguir picos correspondientes a SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> en estructura calcita, MgO en estructura periclusa, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estructura maghemita y grafito. Sin embargo, se siguió observando la presencia de una cantidad significativa de fase amorfa. De acuerdo con la información recopilada por Inyang 2015 [27], la pirolisis

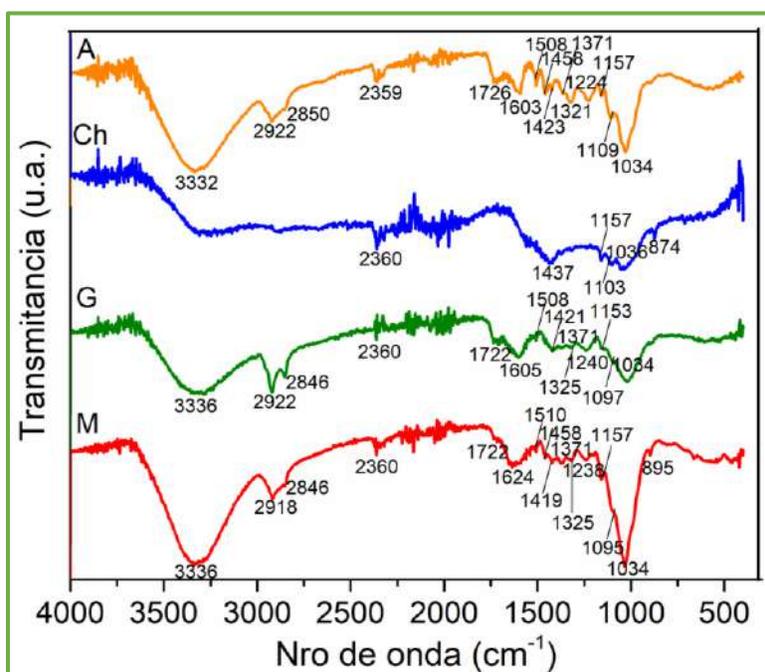
aumenta la proporción de Ca, Mg, Fe y Si, entre otros, lo que podría favorecer la adsorción por precipitación mediante la reacción de iones metálicos con fases minerales.



**Figura 3.3.2.** Difractogramas de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz

Los espectros de IRTF de las biomásas y el biochar de estudio se presentan en la Figura 3.3.3. La gran cantidad de bandas se asoció a la naturaleza compleja de estas biomásas agroindustriales, donde los grupos carbonilo, carboxilo, fenol e hidroxilo son los principales grupos funcionales que podrían participar en la adsorción de metales pesados [24,99]. Éstos permiten la unión de metales pesados a la biomasa a través de los mecanismos fisicoquímicos que fueron descritos en el marco teórico, por ejemplo, por fuerzas electrostáticas o complejación. El espectro de IRTF del biochar de aserrín de pino sugiere la presencia de grupos funcionales de oxígeno y grupos de carbono aromático

[95,111]. Sin embargo, la mayoría de las bandas de IRTF presentes en el aserrín de pino desaparecieron o disminuyeron su intensidad después de la pirolisis, debido a la pérdida de grupos funcionales con el aumento de temperatura [99,110,111]. La pérdida de grupos funcionales podría afectar la adsorción, de acuerdo con la literatura [99].



**Figura 3.3.3.** Espectros de IRTF de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz

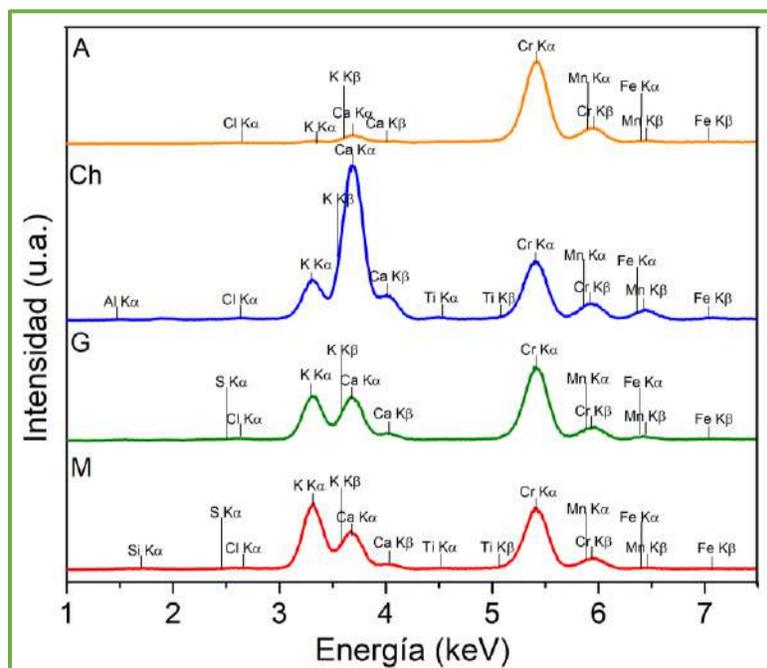
En la Tabla 3.3.3. se asignan las bandas principales detectadas en las biomásas y el biochar. Éstas fueron acordes a las reportadas en la literatura para desechos del mismo tipo [25,90,95,99,112,114,115].

**Tabla 3.3.3.** Principales bandas de IRTF de los desechos estudiados como adsorbentes

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3332 - 3336	Estiramiento O-H de los ácidos carboxílicos y alcoholes / fenoles, y N-H de grupos amino y amida
2918 - 2922	Estiramiento asimétrico C-H del CH <sub>3</sub>
2846 - 2850	Estiramiento simétrico C-H del CH <sub>2</sub> y estiramiento de grupos metoxilo
2359 - 2360	Estiramiento asimétrico O=C=O del CO <sub>2</sub> residual del entorno
1722 - 1726	Estiramiento de C-O de carbonilo, C=O de acetilo, carboxilo, aldehídos y ésteres aromáticos / conjugados
1603 - 1624	Estiramiento de COO- de los grupos carboxilo, C=C del anillo aromático, y estiramiento C=O, C-N y C-N-H de amidas. Flexión de O-H
1508 - 1510	Estiramiento de C=C del anillo aromático, flexión N-H
1458	Estiramiento C=C aromático, C=O y flexión simétrica de C-H, O-H
1419 - 1437	Flexión de O-H de ácidos, vibraciones de anillos aromáticos y flexión de CH <sub>2</sub> y grupos funcionales aromáticos como C=C y C=O
1371	Flexión asimétrica de C-H de CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
1321 - 1325	Flexión de OH de grupo fenol. Grupos C-N
1224 - 1240	Estiramiento de C-O de fenoles y ácidos carboxílicos, y enlaces alquil aril éter
1153 - 1157	Estiramiento asimétrico del esqueleto piranósico C-O-C
1095 - 1109	Estiramiento de C-OH y C-H
1034 - 1036	Estiramiento C-O en grupo carboxilo, C-O-C, dialquil éter, C-H de aromáticos, y C=C y C-C-O
874 - 895	Cambios en las estructuras aromáticas, como estiramiento C-H de aromáticos

En la Figura 3.3.4. se muestran los diagramas de FRX de las biomásas y el biochar, y en la Tabla 3.3.4. se presentan las intensidades detectadas para los elementos presentes en dichos materiales. El equipo empleado no permite medir elementos más livianos que Na, por eso no se observó la presencia de H, C y O que forman parte de la hemicelulosa, celulosa y lignina, principales componentes de las biomásas. Los picos de Cr provienen del tubo empleado como fuente del equipo (ánodo). Señales correspondientes a Cl, K, Ca, Mn y Fe se presentaron en todos los diagramas obtenidos, aunque sus intensidades variaron en cada uno de ellos. La presencia de estos elementos en residuos de origen agrícola estuvo de acuerdo con lo encontrado en trabajos de investigación [98,104,116,117]. Al comparar los diagramas de aserrín de pino y char de aserrín de pino, en este último se observó un mayor contenido de K, Ca, Mn y Fe, así como señales correspondientes a otros elementos como Al y Ti, en concordancia con la literatura [118]. La pirolisis de la mayor parte de la materia orgánica de la biomasa, aumentó la concentración relativa de nutrientes

catiónicos (Na, K, Ca, Li, Mg, Be) debido a la formación de cenizas [99,112]. Esto podría resultar en una mayor capacidad de intercambio catiónico en el biochar con respecto a la biomasa de aserrín, lo que favorece la adsorción de metales pesados sobre este desecho [27,103].



**Figura 3.3.4.** Diagramas de FRX de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz

**Tabla 3.3.4.** Intensidades detectadas por FRX correspondientes a elementos presentes en los desechos estudiados como adsorbentes

Elemento	Intensidad detectada (u.a.)			
	Aserrín de pino	Char de aserrín de pino	Cáscaras de semillas de girasol	Residuos de maíz
Cl	6,5	7,9	12,1	9,8
K	13,3	343,3	387,8	569,0
Ca	63,7	1409,6	364,0	290,0
Mn	37,6	78,1	27,2	22,7
Fe	3,3	69,2	18,1	4,1
Al	-	2,6	-	-
Ti	-	10,6	-	4,7
S	-	-	5,1	2,4
Si	-	-	-	7,2

El comportamiento de las biomásas en función de la temperatura se observa en la Figura 3.3.5. a), c) y d) que presenta los diagramas de ATD y ATG correspondientes. La pérdida de peso total fue de 96% para el aserrín de pino, 97% para las cáscaras de semillas de girasol y 86% para los residuos de maíz. Los principales eventos térmicos que se identificaron se resumen a continuación:

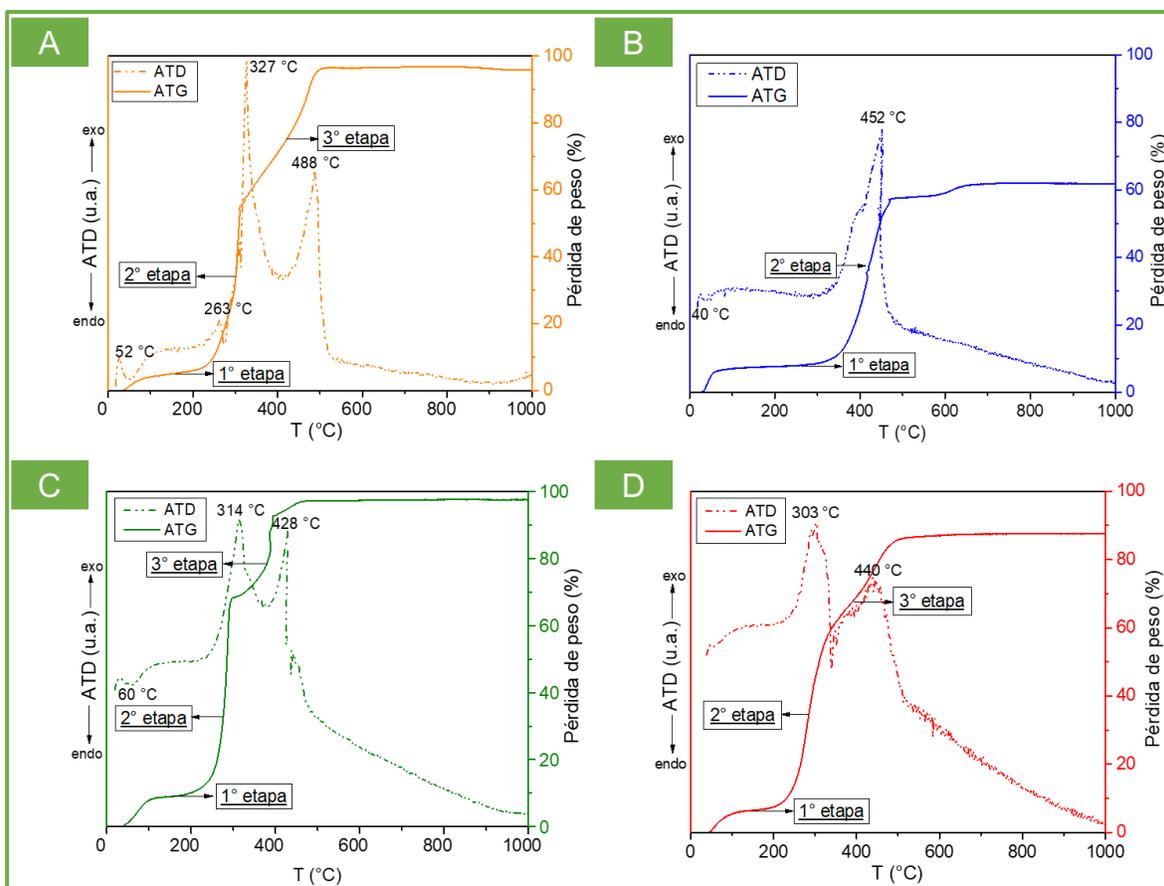
- Pérdida de humedad de la muestra, que se caracterizó por un pico endotérmico a 52 °C en el aserrín de pino y 60 °C en las cáscaras de semillas de girasol, y descomposición de compuestos extraíbles como terpenos, taninos, ácidos grasos, aceites y resinas, que se identificó por un pico exotérmico a 263 °C que sólo pudo observarse en el aserrín. Ambos fenómenos se relacionaron con una **1° etapa** de pérdida de peso (hasta 230 °C) de 7% para el aserrín de pino, 12% para las cáscaras de semillas de girasol y 10% para los residuos de maíz.
- Degradación de hemicelulosa y pectina en compuestos volátiles de menor peso molecular, que se asoció con un pico exotérmico a 327 °C en el aserrín de pino, 314 °C en las cáscaras de semillas de girasol y 303 °C en residuos de maíz. Esta **2° etapa** presentó a una pérdida de peso de 48% para el aserrín (hasta 311 °C), 56% para el girasol (hasta 297 °C) y 50% para el maíz (hasta 338 °C).
- Degradación de celulosa y lignina en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y cenizas, que se caracterizó por dos picos exotérmicos a 327 °C y 488 °C en el aserrín, 314 °C y 428 °C en el girasol, y 303 °C y 440 °C en el maíz. Esta **3° etapa** se asoció a una pérdida de peso final de 41% (hasta 500 °C), 29% (hasta 460 °C) y 26% (hasta 508 °C) para las biomásas de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz, respectivamente.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico el contenido mineral fue de 4% para el aserrín, 3% para el girasol y 14% para el maíz. Es importante considerar que, en estos

residuos agroindustriales coexisten los tres macrocomponentes (hemicelulosa, celulosa y lignina), por lo que la degradación térmica de cada uno de ellos no se puede definir claramente de forma independiente [116,119,120]. Sin embargo, la hemicelulosa comienza a combustionar a menor temperatura (180 °C) debido a su estructura polimérica lineal con cadenas laterales cortas. Las cadenas de celulosa presentan disposiciones asociadas entre sí que hacen que la combustión se inicie a temperaturas más altas (240 °C), y la lignina, con una estructura polimérica aromática cerrada, es más fuerte y resistente al calor por lo que empieza a combustionar a mayor temperatura (280 °C) [119,121]. El comportamiento térmico observado en los desechos coincidió con lo reportado en la literatura [112,113,119,122,123].

La Figura 3.3.5. b) muestra los diagramas de ATD y ATG para el char de aserrín de pino. La pérdida de peso total fue de 62% y, a diferencia de las biomásas, sólo se observaron los siguientes eventos térmicos:

- Pérdida de la humedad de la muestra (pico endotérmico a 40 °C). Este evento representó una **1° etapa** de pérdida de peso de 10% (hasta 337 °C).
- Descomposición de celulosa y, principalmente, lignina en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y cenizas (pico exotérmico a 452 °C) que se representó por una **2° etapa** de pérdida de peso hasta 478 °C de 47%. Una pequeña pérdida de peso final del 5% podría estar asociada a la evolución del CO<sub>2</sub> (descomposición de carbonatos). Se observó un remanente de 38% de materia mineral como cenizas inorgánicas.



**Figura 3.3.5.** Diagramas de ATD y ATG de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

El porcentaje en peso de ceniza o porción mineral de cada residuo se obtuvo siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E1755-01 [106]. Estos resultados, junto con el porcentaje en peso de humedad, se informan en la Tabla 3.3.5. El contenido de humedad fue similar en las biomásas y el biochar, aunque en este último fue levemente mayor. El porcentaje de ceniza siguió el siguiente orden: cáscaras de semillas de girasol < residuos de maíz < char de aserrín de pino, el mismo que se observó mediante el análisis por ATG. Los resultados obtenidos se asemejaron a los reportados en la literatura para este tipo de materias primas [90,98,104,120,124]. Para el aserrín de pino, el contenido mineral calculado a partir de la norma fue mucho menor al obtenido mediante el diagrama de ATG. Las diferencias en los porcentajes de ceniza para un mismo residuo están relacionados al

tipo de ensayo (estático o dinámico), la masa de desecho utilizada y la temperatura de ensayo, y a que en el ATG la mediada se obtiene gráficamente.

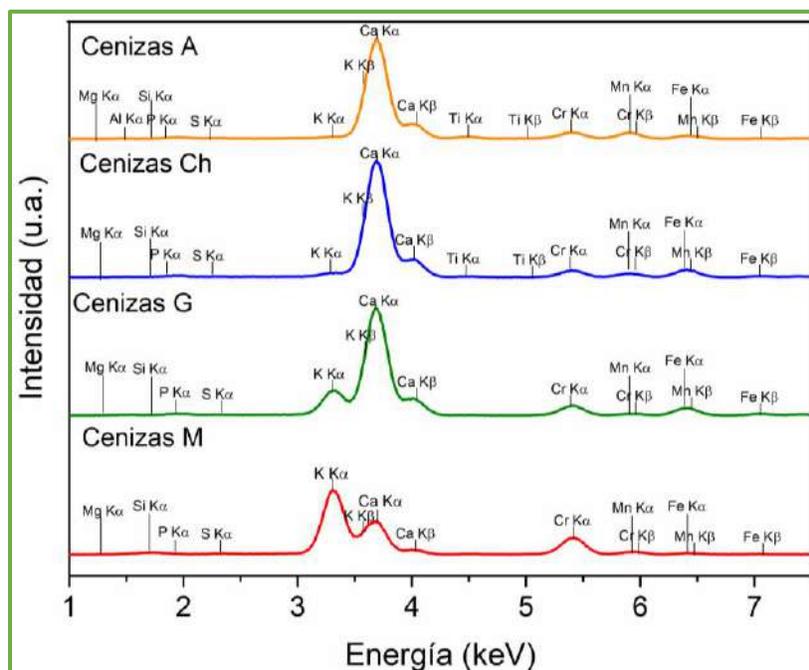
**Tabla 3.3.5.** Porcentaje en peso de humedad y cenizas de las biomásas y el biochar, determinados a partir de la norma ASTM E1755-01

Desecho de agroindustria	Humedad (%)	Cenizas (%)
Aserrín de pino	7,9	0,2
Char de aserrín de pino	8,2	35,8
Cáscaras de semillas de girasol	7,8	2,0
Residuos de maíz	7,8	10,2

En la Figura 3.3.6. se presenta el aspecto macroscópico y cantidad de cenizas, que son diferentes para los cuatro materiales estudiados. La Figura 3.3.7. muestra los diagramas de FRX y, por lo tanto, la composición elemental de estas cenizas. En la Tabla 3.3.6. se presentan las intensidades detectadas para los elementos presentes. Se observaron diferencias en la composición mineral como, por ejemplo, mayor contenido de Si en las cenizas de maíz respecto de las de los otros residuos, y mayor contenido de K en las cenizas de girasol y maíz, siendo incluso mayor que el contenido de Ca en este último.



**Figura 3.3.6.** Aspecto macroscópico y cantidad de las cenizas de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz



**Figura 3.3.7.** Diagramas de FRX de las cenizas de: A: aserrín de pino, Ch: char de aserrín de pino, G: cáscaras de semillas de girasol, M: residuos de maíz

**Tabla 3.3.6.** Intensidades detectadas por FRX correspondientes a elementos presentes en las cenizas de los desechos estudiados como adsorbentes

Elemento	Intensidad detectada (u.a.)			
	Aserrín de pino	Char de aserrín de pino	Cáscaras de semillas de girasol	Residuos de maíz
Na	1,9	2,3	2,4	2,4
Mg	2,1	2,3	2,5	2,7
Al	4,4	-	-	-
Si	2,5	4,1	2,4	30,7
P	7,0	1,5	5,1	-
S	7,0	3,8	3,9	9,4
K	27,3	73,5	447,2	1165,7
Ca	1808,9	2146, 1	1955,4	512,9
Ti	27,1	7,9	-	-
Mn	94,3	51,2	3,3	47,3
Fe	45,8	130,2	135,9	16,1

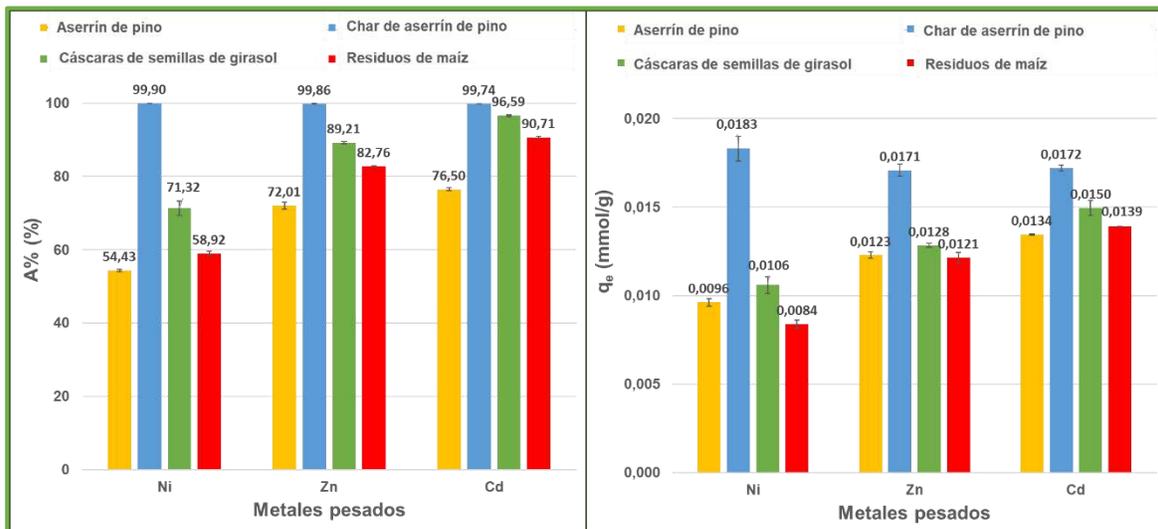
### 3.3.2. Ensayos de adsorción

En la Figura 3.3.8. se presentan los valores de porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) obtenidos a partir de los ensayos realizados. Estos ensayos se llevaron a cabo sobre 10 mL de solución de cada metal de concentración 0,18 mmol/L y 0,1 g de las biomásas o el biochar de trabajo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el Ni(II) mostró una menor adsorción, respecto del Zn(II) y el Cd(II), en todas las biomásas estudiadas. Según lo recopilado en los trabajos de revisión de Joseph y col. 2019 [5] y Ahmed y Ahmaruzzaman 2016 [6], el orden de adsorción: Ni(II) < Zn(II) < Cd(II), observado en la Figura 3.3.8. para aserrín, girasol y maíz, también fue informado para otros desechos de origen lignocelulósico, tales como residuos de café, cáscaras de arroz, cáscaras de cacao, y residuos de fabricación de papel. Este orden podría explicarse comparando los valores de energías de hidratación (Ni(II): -2106 KJ/mol, Zn(II): -2044 KJ/mol y Cd(II): -1806 KJ/mol), relacionados con la hidrólisis de los iones metálicos que podría determinar una menor accesibilidad a los sitios activos del adsorbente [94,109,111,125]. Por ejemplo, el ion níquel tiene una energía de hidratación más alta que la de los iones cinc y cadmio y, por lo tanto, una menor facilidad para perder sus moléculas de agua de su esfera de coordinación, lo que le impediría ser fuertemente retenido por el adsorbente. De acuerdo con Mahmood-ul-Hassan y col. 2015 [126] y Qu y col. 2020 [127], los iones de menor tamaño están más hidratados que los de mayor tamaño, lo que podría dificultar la adsorción. Además, se ha informado que cuanto mayor es el peso atómico, la electronegatividad, el potencial del electrodo y el tamaño iónico, mayor podría ser la afinidad del metal por el adsorbente [107,111].

En general, el aserrín de pino presentó los valores de adsorción más bajos para los metales pesados estudiados. Sin embargo, el desecho obtenido luego de la pirolisis de este

material, mostró un incremento importante en los valores de A% y  $q_e$ . En general, esto coincidió con lo informado por Zhao y col. 2019 [99] al comparar el desempeño como adsorbentes de diversas biomásas agrícolas y lodos de depuradora con sus respectivos biochar. A pesar de que la temperatura produjo la pérdida de grupos funcionales, el aumento de la superficie y la porosidad, y la concentración de nutrientes catiónicos, como resultado de la masa de carbono eliminada, así como la presencia de fracción de aserrín de pino no carbonizado, favorecieron el proceso de adsorción [27,99,103,125]. El aumento de la porosidad y la preconcentración de cationes debido a la pirolisis determinaron un mayor incremento en la adsorción de Ni(II) respecto a la de los otros dos metales. Esto puede atribuirse al menor radio iónico y menor radio de hidratación del ion níquel (Ni(II): 4,04 Å, Zn(II): 4,30 Å y Cd(II): 4,26 Å), que facilitaría una mayor penetración en los poros del biochar y podría favorecer el intercambio iónico [27,94,97].



**Figura 3.3.8.** Porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) para la adsorción de soluciones acuosas de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz

Se observaron ciertas diferencias en los valores de  $A\%$  y  $q_e$ , entre las biomásas de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz. La mayor área superficial, volumen de poro y fracción mineral en los residuos de maíz podría contribuir positivamente en la adsorción de metales pesados. Sin embargo, sería necesario realizar más caracterizaciones para poder explicar las diferencias en el desempeño de estas tres biomásas como adsorbentes. De acuerdo con lo recopilado por Tran y col. 2017 [93], entre estas caracterizaciones podrían encontrarse, por ejemplo, análisis mediante analizador elemental (%C, %O, %H, %N y %S), análisis aproximado de compuestos volátiles y carbono fijo por normas internacionales ASTM, propiedades fisicoquímicas como capacidad de intercambio catiónico y densidad, química de la superficie por punto de carga cero ( $pH_{zpc}$ ) y Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, entre otras.

En la Tabla 3.3.7. se recopilan los hallazgos principales publicados en la literatura en cuanto a la adsorción de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) empleando residuos de aserrín, char de aserrín, maíz y girasol. Las diferencias entre los valores de  $A\%$  se debieron a la dependencia de la adsorción con las concentraciones iniciales de los iones metálicos, temperatura y tiempo de contacto en el que se realizó el ensayo, entre otros. De todas maneras, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se encontraron dentro de los esperados para estos tipos de adsorbentes y adsorbatos.

**Tabla 3.3.7.** Principales hallazgos publicados en la literatura sobre la adsorción de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre residuos de aserrín, char de aserrín, girasol y maíz

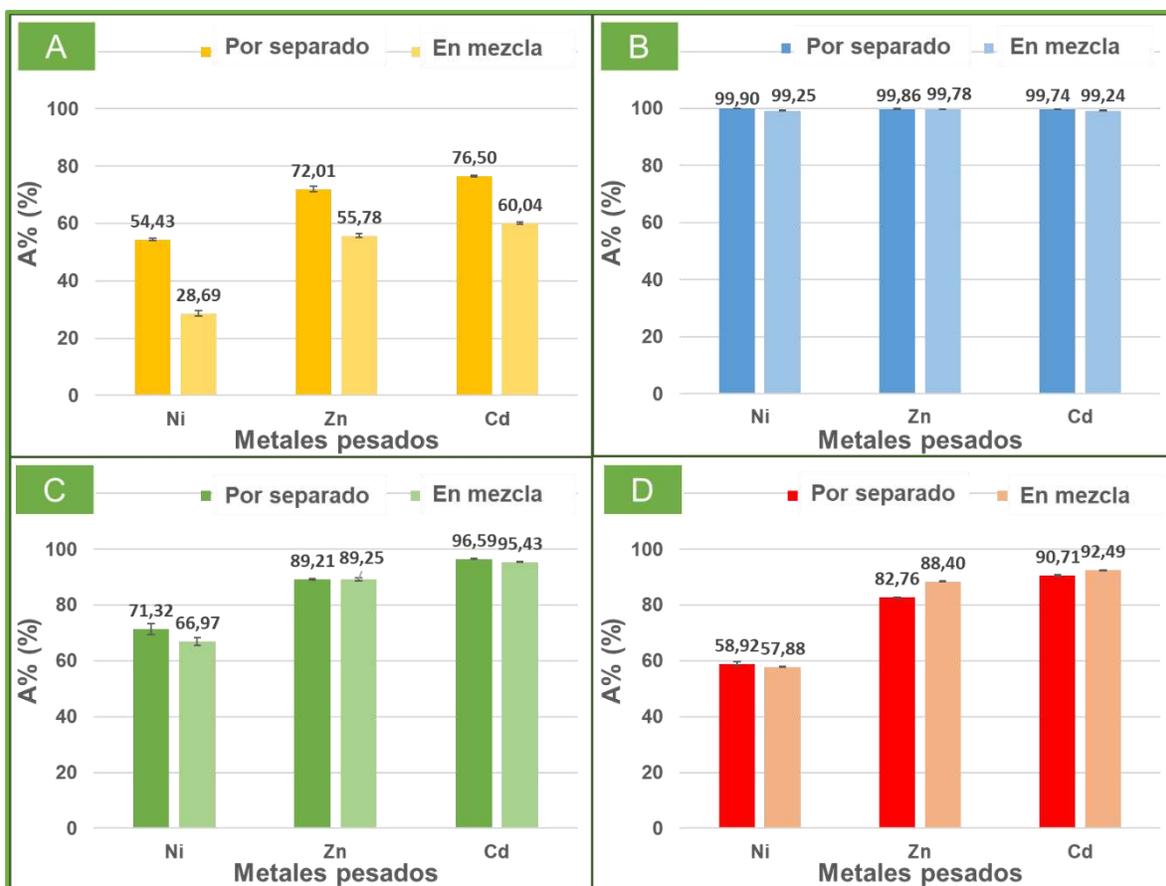
Adsorbente	Metal pesado	A% (%)	Referencia
Aserrín de pino ( <i>Pinus elliottii</i> )	Ni (II)	54,4 ± 0,3	Esta tesis
	Zn(II)	72,0 ± 0,9	
	Cd(II)	76,5 ± 0,4	
Aserrín de bambú ( <i>Gigantochloa scortechinii</i> )	Zn(II)	74,0	[128]
Aserrín de álamo	Zn(II)	74,0	[21]
Aserrín de álamo	Zn(II)	37,5	[51]
	Cd(II)	31,9	
Aserrín de píceas ( <i>Picea smithiana</i> )	Cd(II)	83,3	[22]
Corteza de eucalipto ( <i>Sheathiana</i> ) tratada con base	Zn(II)	69,4	[2]
Char de aserrín de pino	Ni(II)	99,8964 ± 0,0002	Esta tesis
	Zn(II)	99,864 ± 0,002	
	Cd(II)	99,742 ± 0,008	
Char de madera de eucalipto ( <i>Eucalyptus camdulensis</i> )	Ni(II)	73,0	[129]
Char de mezcla de maderas duras	Zn(II)	70,0	[98]
Cáscaras de semillas de girasol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Ni (II)	71 ± 2	Esta tesis
	Zn(II)	89,2 ± 0,3	
	Cd(II)	96,6 ± 0,2	
Cáscaras de semillas de girasol	Ni(II)	80,0	[130]
Semillas de girasol	Cd(II)	40,0	[126]
Tallos de girasol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Cd(II)	87,0	[131]
Residuos de maíz ( <i>Zea mays var. saccharata</i> )	Ni (II)	59 ± 1	Esta tesis
	Zn(II)	82,8 ± 0,1	
	Cd(II)	90,7 ± 0,2	
Mazorca de maíz	Ni(II)	79,2	[132]
Mazorca de maíz	Cd(II)	50,0	[126]
Mazorca de maíz	Cd(II)	86,0	[133]

La Figura 3.3.9. compara los resultados de A% obtenidos para el ensayo de adsorción de soluciones acuosas mono-metal de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), y la solución acuosa multi-metal constituida por los metales pesados antes mencionados de concentración 0,18 mmo/L de cada uno de ellos. El estudio de la adsorción de metales pesados dentro de una mezcla representa una situación más cercana a la de un efluente real donde hay impurezas y otros iones que compiten por los sitios de unión del adsorbente [98,108]. De acuerdo con la Figura 3.3.9., a esta concentración inicial, los valores de A% para cada uno de los metales

pesados fueron similares cuando la adsorción se llevó a cabo por separado y dentro de la mezcla, sobre char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz.

Cuando el bioadsorbente fue aserrín de pino, los porcentajes de adsorción de cada metal dentro de la solución acuosa multi-metal fueron menores que los obtenidos para cada metal en forma individual, siendo el ion níquel el más afectado por la presencia de los otros dos metales. Esto significa que a 0,18 mmol/L se dio una mayor competencia de los metales en la mezcla por los sitios activos de aserrín. Es importante recordar que, el aserrín de pino presentó algunos de los valores de A% y  $q_e$  más bajos para estos metales, en relación a los otros bioadsorbentes ensayados, y que el níquel fue el metal menos adsorbido en las tres biomásas. El menor desempeño como adsorbente por parte del aserrín también fue reportado por Zhao y col. 2019 [99], que compararon los valores de A% obtenidos para la mezcla constituida por Cr(III), Cd(II), Cu(II) y Pb(II), empleando como adsorbentes aserrín de álamo, maíz, colza, lodo de depuradora y los biocharres correspondientes.

En otras palabras, cuando los sitios activos de los bioadsorbentes son suficientes los valores de A% no se ven afectados significativamente si se comparan las soluciones individuales y la solución mezcla. Pero si los sitios activos son escasos, como en el caso del aserrín, esta diferencia se hace notoria afectando más al elemento que menos se adsorbe.

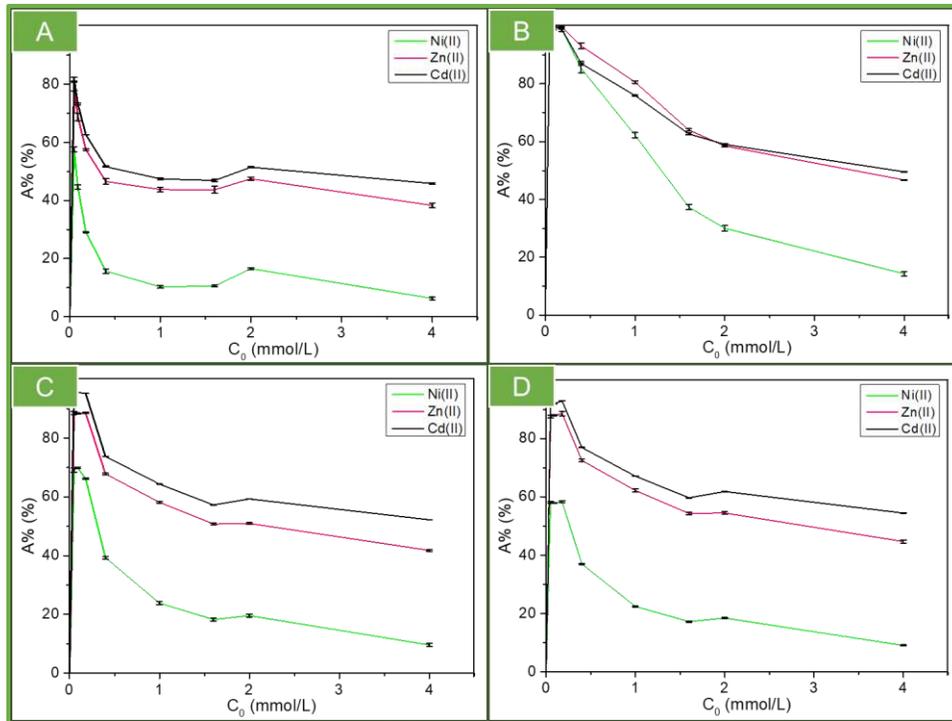


**Figura 3.3.9.** Porcentaje de adsorción (A%) de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), por separado y en mezcla, en: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

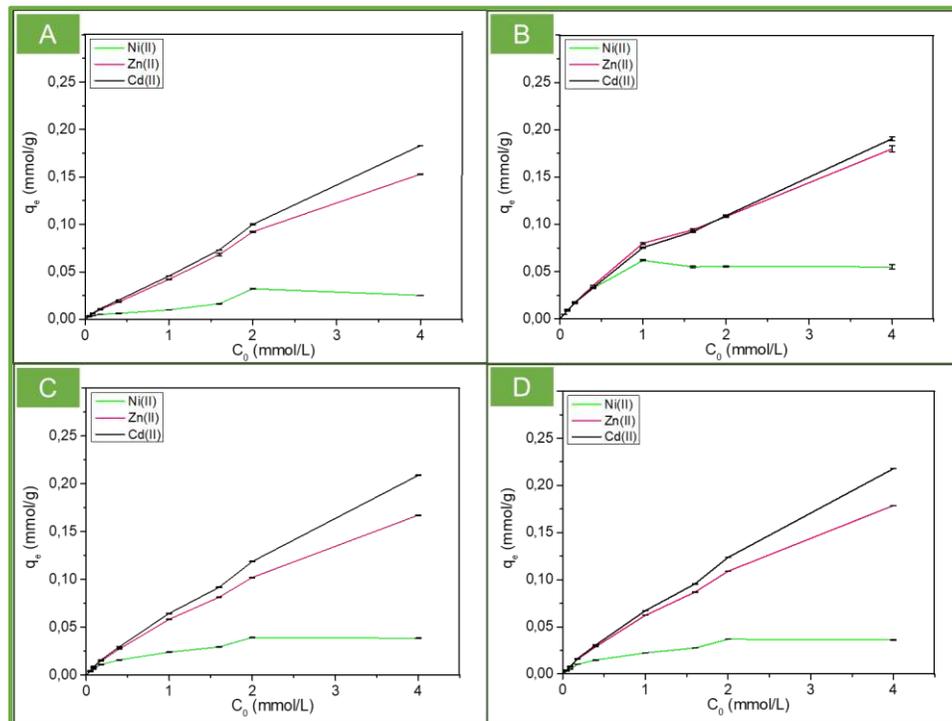
La variación de A% y  $q_e$  en función de la concentración inicial desde 0,05 a 4 mmol/L de la mezcla constituida por los metales pesados de trabajo (Ni(II), Zn(II) y Cd(II)) sobre los desechos de aserrín, char de aserrín, girasol y maíz se ilustra en la Figura 3.3.10 y en la Figura 3.3.11., respectivamente. De acuerdo con Sobhanardakani y col. 2013 [19], la concentración inicial de adsorbato ( $C_0$ ) es la fuerza impulsora que permite superar la resistencia a la transferencia de masa de los iones metálicos entre la fase acuosa y el adsorbente. Como se observa en los gráficos, la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas fue altamente dependiente de la concentración inicial de contaminante. En los gráficos de A% en función de  $C_0$ , A% disminuyó con el incremento de  $C_0$

posiblemente debido a la saturación de los sitios activos de adsorción que son limitados en el adsorbente [19,62,109,134]. En los gráficos de  $q_e$  en función de  $C_0$ , al aumentar la concentración inicial de adsorbato se incrementó la capacidad de adsorción. Esto se debe al aumento de la tasa de adsorción determinada por mayores colisiones entre los iones metálicos y el adsorbente, y a la difusión de iones metálicos hacia la superficie y los poros de la biomasa o el biochar [2,62,63,126,134]. A bajas concentraciones, los metales pesados se adsorben en los sitios activos del adsorbente, mientras que a altas concentraciones estos sitios se saturan rápidamente porque la cantidad de bioadsorbente permanece constante. Por este motivo, a elevadas concentraciones iniciales de metal se observó una tendencia a alcanzar una meseta, ya que al agregar más metal no se puede aumentar la adsorción por la falta de sitios disponibles [2,107,108].

Como se muestra en la Figura 3.3.10. y en la Figura 3.3.11., la adsorción de los iones níquel fue mucho menor que la de los otros dos metales pesados en la solución multi-metal, y este comportamiento se fue haciendo visible al aumentar  $C_0$  en el char de aserrín de pino (a una concentración inicial de 0,18 mmol/L la adsorción había sido similar para los tres iones metálicos, Figura 3.3.9). Es importante considerar que cinc y cadmio actúan en dupla en el ambiente abiótico y biótico por lo que esta competencia podría ser mucho más "fuerte" o relevante respecto de la del níquel [135]. Además, de acuerdo con lo reportado por Gwenzi y col. 2014 [136] para la adsorción de una mezcla binaria de Zn(II) y Ni(II) sobre aserrín y char de aserrín, la adsorción de Ni(II) también se vio inhibida por la de Zn(II) como en este trabajo de tesis.

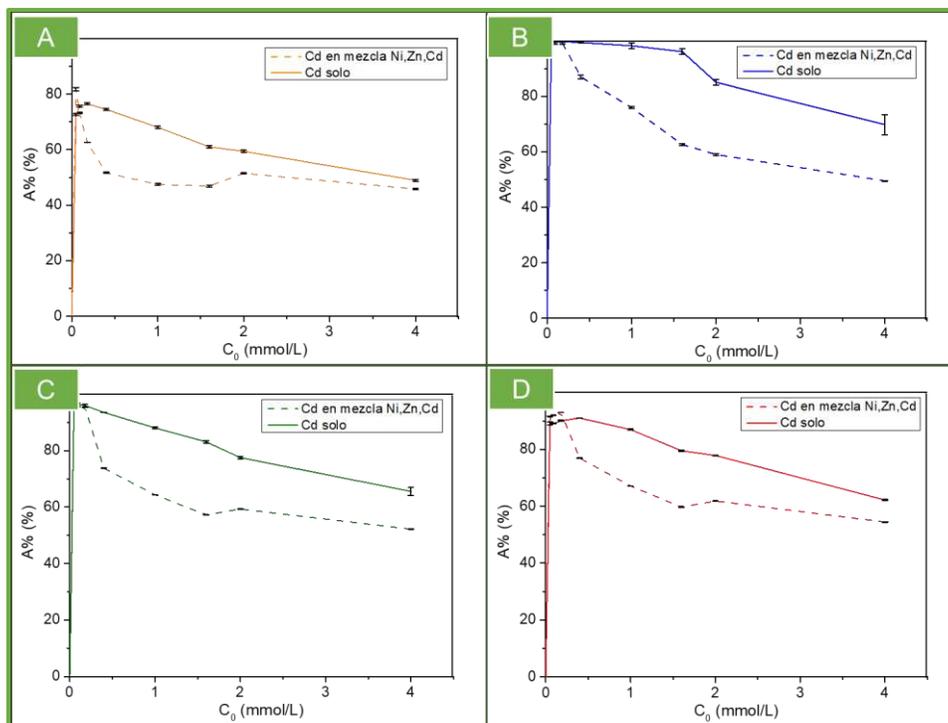


**Figura 3.3.10.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial (C<sub>0</sub>) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

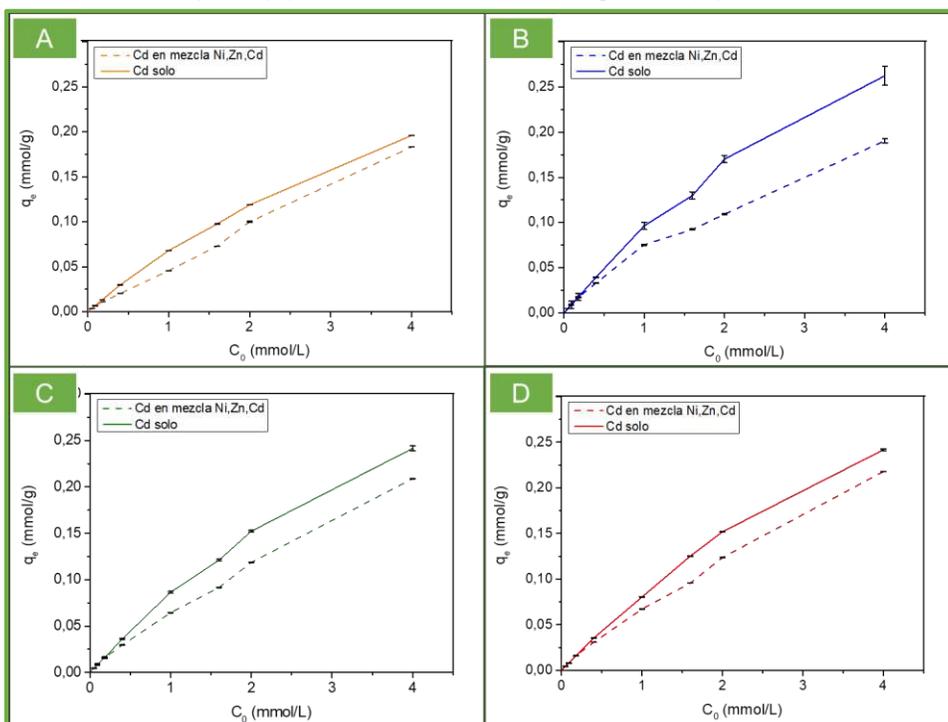


**Figura 3.3.11.** Variación de la capacidad de adsorción (q<sub>e</sub>) en función de la concentración inicial (C<sub>0</sub>) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

Para comprender significativamente cómo afecta la competencia de metales pesados al proceso de adsorción, es importante llevar a cabo un estudio variando la concentración inicial de cada contaminante en la mezcla y de manera individual [99]. En la Figura 3.3.12. y en la Figura 3.3.13. se muestra la variación del porcentaje de adsorción y la capacidad de adsorción del Cd(II) en función de la concentración inicial de metal, tanto para la solución mono-metal como para la solución mezcla (Ni, Zn y Cd). Se eligió analizar el comportamiento de los iones cadmio por tratarse de un metal pesado considerado prioritario dada su peligrosidad y toxicidad. Los adsorbentes utilizados fueron las biomásas de aserrín, girasol y maíz, y el biochar de aserrín. Se observó que, en todos los casos, al aumentar la concentración inicial de adsorbato, la adsorción de Cd en la solución multi-metal fue menor que la adsorción de Cd en la solución mono-metal debido a que una cantidad fija de adsorbente presenta un número finito de sitios de unión [101,107]. A bajas concentraciones iniciales de la solución contaminante hay un exceso de sitios activos en el adsorbente de modo que la competencia entre los metales pesados fue menor que a concentraciones relativamente altas. Por este motivo, a la concentración inicial de 0,18 mmol/L, la presencia de la mezcla no afectó significativamente la adsorción de los metales pesados sobre la mayoría de los residuos estudiados (Figura 3.3.9). Este comportamiento está de acuerdo con la investigación llevada a cabo por Chen y col. 2011 [98], donde la adsorción de Cu(II) o Zn(II) sobre dos tipos de biochar se vio mínimamente afectada por la presencia del otro metal en soluciones de baja concentración. Según lo investigado por Bhatti y col. 2016 [107] la disminución de adsorción de un elemento dentro de una solución multi-metal podría deberse, no sólo a la saturación del adsorbente, sino también a la capacidad de los iones metálicos de la mezcla para competir por los sitios de adsorción (relacionada con el peso atómico, electronegatividad, radio iónico, energía de hidratación, etc.).



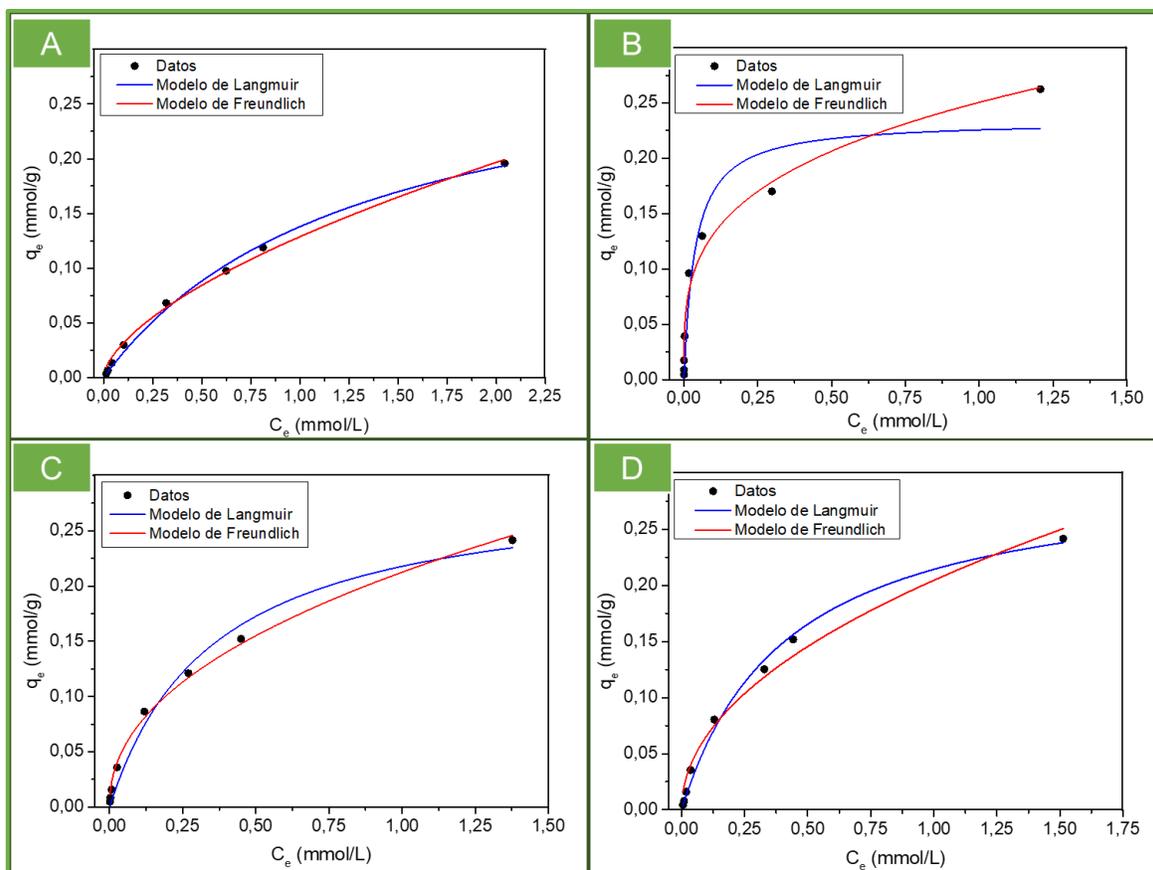
**Figura 3.3.12.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz



**Figura 3.3.13.** Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

El estudio de los datos de equilibrio, esto es la relación entre la cantidad de iones adsorbidos por el adsorbente y su concentración en la solución, a temperatura constante, es muy importante al momento de describir el mecanismo de adsorción, y diseñar y analizar sistemas de adsorción a escala industrial (fluido continuo) [24,107,134]. Por ello, la elección de un modelo de isoterma adecuado, con la mayor precisión posible, es imprescindible.

Los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich se utilizaron para comprender el mecanismo de adsorción con el que los iones metálicos interactúan con la superficie del adsorbente [63]. En la Figura 3.3.14. se muestran las isotermas de adsorción de Cd(II) en una solución mono-metal sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz. Nuevamente, se eligió estudiar la adsorción de iones cadmio por tratarse de un metal pesado prioritario dada su peligrosidad y toxicidad. La Tabla 3.3.8. presenta los parámetros que se derivaron de los modelos de isotermas de Langmuir y de Freundlich, junto al coeficiente de determinación de los datos ( $R^2$ ) que reflejó la bondad del ajuste, para la adsorción de este metal sobre las biomásas y el biochar estudiados. Para estimar los parámetros de los modelos de isotermas, cuya forma original es no lineal, se adoptó un método de regresión no lineal. De esta manera, es posible disminuir el sesgo entre los valores  $q_e$  calculados a partir de los datos experimentales y los estimados a partir de los modelos. La transformación de los datos para la linealización de las ecuaciones puede introducir errores en los parámetros que se derivan de éstas y en el valor de  $R^2$  [24,93].



**Figura 3.3.14.** Isotermas de adsorción de Cd(II) solo, sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

**Tabla 3.3.8.** Parámetros derivados de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz

Adsorbato / Adsorbente	Modelo de Isotherma de Langmuir			Modelo de Isotherma de Freundlich		
	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (L/mmol)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mmol <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
Cd(II) / aserrín de pino	0,995	0,32 ± 0,02	0,77 ± 0,09	0,994	1,64 ± 0,07	0,129 ± 0,003
Cd(II) / char de aserrín de pino	0,914	0,23 ± 0,02	26 ± 12	0,981	3,6 ± 0,3	0,25 ± 0,01
Cd(II) / cáscaras de semillas de girasol	0,981	0,30 ± 0,02	2,8 ± 0,6	0,994	2,20 ± 0,09	0,212 ± 0,004
Cd(II) / residuos de maíz	0,993	0,30 ± 0,02	2,4 ± 0,3	0,980	2,0 ± 0,2	0,205 ± 0,008

Para identificar el modelo de isoterma que mejor se ajustó a los datos se tuvo en cuenta que sea el que tenga un valor de  $R^2$  más cercano a 1. Es recomendable calcular el valor de Chi-cuadrado, además de  $R^2$ , para el método no lineal [93,107]. Por lo tanto, se contempló que este valor (no mostrado en la Tabla 3.3.8.) sea lo más cercano a 0.

El ajuste de los datos de las isotermas de adsorción de Cd(II) se adaptó preferentemente al modelo de Langmuir cuando los bioadsorbentes fueron aserrín de pino y los residuos de maíz. Las capacidades de adsorción máximas en una monocapa completa de adsorbente ( $q_m$ ) fueron prácticamente las mismas para ambos residuos. La afinidad de los iones metálicos, dada por la constante de equilibrio de Langmuir ( $K_L$ ), fue mayor cuando el adsorbente fue maíz, por lo que este residuo sería un mejor bioadsorbente que el aserrín si se considera lo informado por Tran y col. 2017 [93].

En la Tabla 3.3.9. se detallan los resultados para  $q_m$  y condiciones de ensayo para la adsorción de Cd(II) sobre diversos desechos informados en la literatura. Las diferencias en la adsorción de metales pesados se deben a las propiedades de cada bioadsorbente y a las condiciones experimentales utilizadas.

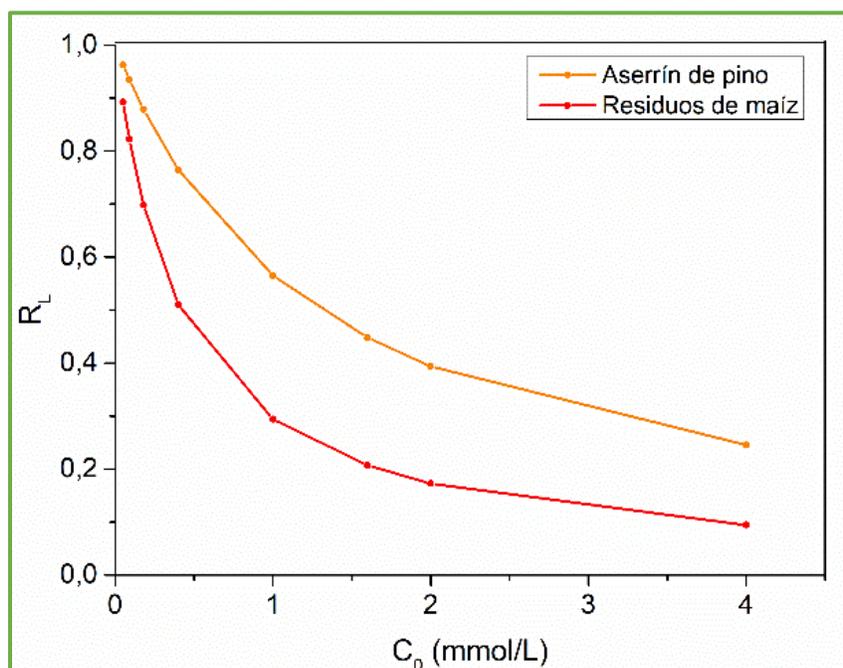
**Tabla 3.3.9.** Valores de  $q_m$  (modelo de isoterma de Langmuir) recopilados de investigaciones de la literatura para la adsorción de Cd(II) a partir de bioadsorbentes de interés ambiental

Adsorbente	$C_0$ (mg/L)	Condiciones experimentales	$q_m$ (mg/g)	Referencia
Aserrín de pino ( <i>Pinus elliotii</i> )	6 - 450	<u>Masa de adsorbente:</u> 0,1 g, <u>Volumen de solución:</u> 10 mL, <u>pH:</u> 4 - 5,	36,0	Esta tesis
Residuos de maíz ( <i>Zea mays var. saccharata</i> )		<u>Velocidad de agitación:</u> 40 rpm, <u>Tiempo:</u> 24 h, <u>Temperatura:</u> ambiente	33,7	
Lodo de depuradora	5 - 600	<u>Masa de adsorbente:</u> 0,2 g, <u>Volumen de solución:</u> 50 mL, <u>pH:</u> 5,5,	48,1	[90]
Biochar de sauce		<u>Velocidad de agitación:</u> 120 rpm, <u>Tiempo:</u> 24 h, <u>Temperatura:</u> ambiente	11,1	
Biochar de aserrín de álamo	180 - 350	<u>Masa de adsorbente:</u> 0,1 g, <u>Volumen de solución:</u> 100 mL, <u>pH:</u> 5, <u>Velocidad de agitación:</u> 300 rpm, <u>Tiempo:</u> 24 h, <u>Temperatura:</u> ambiente	49,3	[111]
Aserrín de picea ( <i>Picea smithiana</i> )	0 - 200	<u>Masa de adsorbente:</u> 1,5 g, <u>Volumen de solución:</u> 50 mL, <u>pH:</u> 8, <u>Velocidad de agitación:</u> 175 rpm, <u>Tiempo:</u> 2 h, <u>Temperatura:</u> ambiente	2,9	[22]
Madera de sauce	0,05 - 160	<u>Masa de adsorbente:</u> 0,05 g, <u>Volumen de solución:</u> 20 mL, <u>pH:</u> 5,85, <u>Tiempo:</u> 24 h, <u>Temperatura:</u> ambiente	35,7	[125]
Cáscara de nuez ( <i>Juglans regia</i> )	20 - 200	<u>Masa de adsorbente:</u> 1 g, <u>Volumen de solución:</u> 100 mL, <u>pH:</u> 6, <u>Velocidad de agitación:</u> 120 rpm, <u>Tiempo:</u> 80 min, <u>Temperatura:</u> ambiente	7,3	[108]
Cardillo ( <i>Scolymus hispanicus</i> L)	30 - 300	<u>Dosis de adsorbente:</u> 2 g/L, <u>pH:</u> 6,5, <u>Tiempo:</u> 60 min, <u>Temperatura:</u> ambiente	54,1	[102]
Cáscara de Jatoba ( <i>Hymenaea courbaril</i> ) modificada con NaOH	50 - 800	<u>Masa de adsorbente:</u> 0,125 g, <u>Volumen de solución:</u> 25 mL, <u>pH:</u> 4, <u>Velocidad de agitación:</u> 180 rpm <u>Tiempo:</u> 180 min, <u>Temperatura:</u> ambiente	30,3	[114]
Mazorca de maíz	10 - 30	<u>Masa de adsorbente:</u> 1 g, <u>Volumen de solución:</u> 50 mL,	13,6	[126]
Semillas de girasol		<u>Velocidad de agitación:</u> 175 rpm <u>Tiempo:</u> 3 h	11,4	
Tallo de banano		<u>Temperatura:</u> ambiente	3,7	

No es posible llevar a cabo una comparación directa de los resultados obtenidos con los publicados en la literatura debido a la variación en las condiciones experimentales. De todas maneras, en base a los datos de  $q_m$  recopilados, los residuos de aserrín y maíz estudiados presentaron un buen desempeño en la remoción de iones Cd(II). De acuerdo con lo investigado por Mahmood-UI-Hassan y col. 2018 [22] y Mahmood-UI-Hassan y col. 2015 [126], la adsorción de cadmio sobre aserrín de *Picea smithiana* y sobre mazorca de maíz pudo ser descrita a través del modelo propuesto por Langmuir. En las condiciones de ensayo informadas en ambos trabajos de literatura, el valor de  $q_m$  para el aserrín fue de 0,026 mmol/g y para la mazorca de maíz de 0,12 mmol/g, que junto con los valores de  $K_L$  fueron menores que los obtenidos en el presente trabajo de tesis. Wang y col. 2020 [125] también encontraron que el modelo de isoterma de Langmuir se ajustó bien para la adsorción de iones cadmio sobre madera de sauce, con igual valor de  $q_m$  pero menor valor de  $K_L$  que los obtenidos en esta tesis. En el trabajo de revisión de Afroze y Sen 2018 [2] también se propuso el modelo de Langmuir y se registró un valor de  $q_m$  de 0,13 mmol/g para la adsorción de Cd(II) en corteza de eucalipto, que fue más bajo que el obtenido para aserrín de pino en las condiciones ensayadas en esta tesis. Joseph y col. 2019 [5] en su trabajo de revisión informaron un valor de  $q_m$  de 0,045 mmol/g para la adsorción de Cd(II) sobre residuos de mazorca de maíz que también resultó menor al obtenido en el presente trabajo.

La forma de las curvas de isothermas de equilibrio se relaciona con el factor de separación o de equilibrio ( $R_L$ ). Los valores de  $R_L$  obtenidos, para el rango de concentraciones iniciales ensayadas, fueron 0,96 a 0,25 para aserrín de pino y 0,89 a 0,093 para los residuos de maíz. Por lo tanto, la naturaleza de la adsorción fue favorable con ambos bioadsorbentes. En la Figura 3.3.15. se muestra la variación de  $R_L$  con  $C_0$  del

cadmio. A medida que aumentó  $C_0$ , el valor de  $R_L$  se acercó a cero y en el caso de los residuos de maíz se favoreció la adsorción irreversible [134].



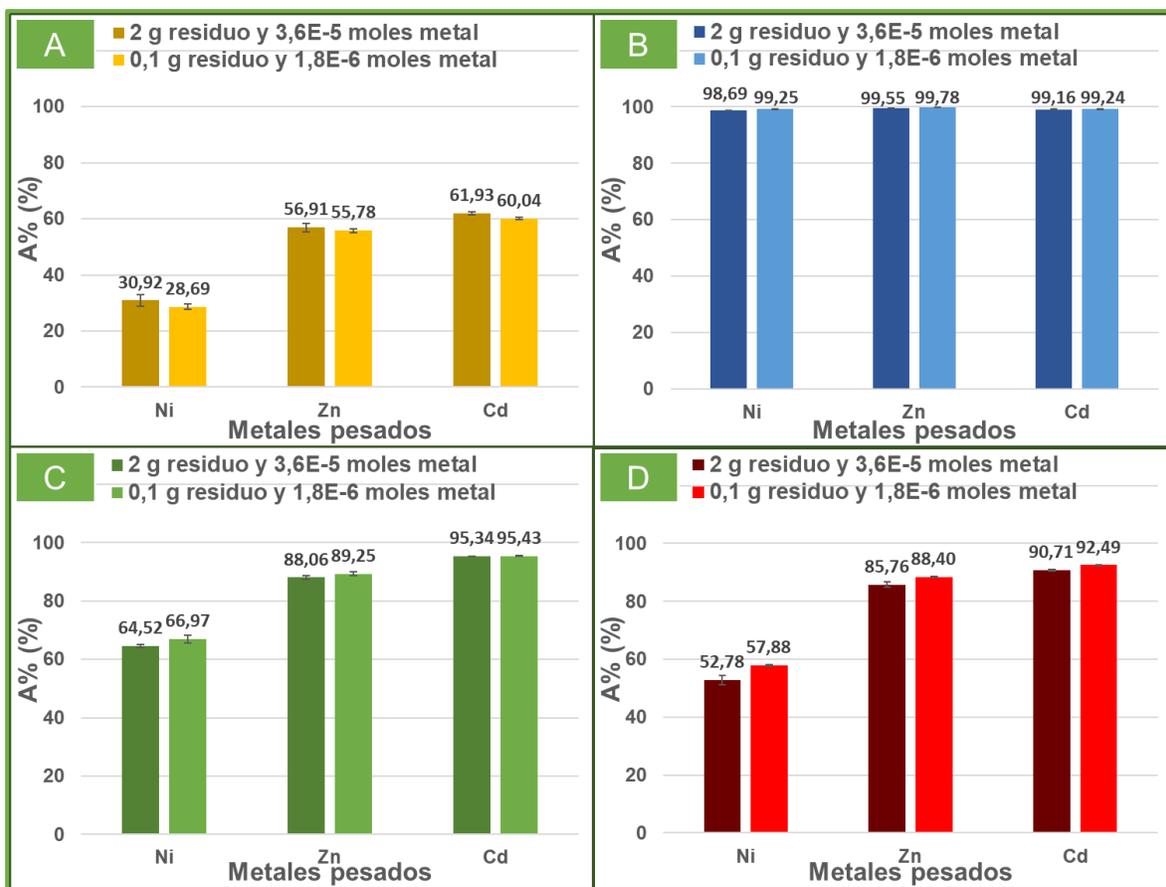
**Figura 3.3.15.** Variación del factor de separación o de equilibrio ( $R_L$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd para aserrín de pino y residuos de maíz

Tanto para el char de aserrín de pino como para las cáscaras de semillas de girasol, el modelo más adecuado para describir la adsorción de Cd(II) fue el de Freundlich. Según los datos presentados en la Tabla 3.3.8. la constante de equilibrio de Freundlich ( $K_F$ ) y, por lo tanto, la capacidad del adsorbente fue mayor para el char de aserrín de pino que para las cáscaras de semillas de girasol. El valor de intensidad de adsorción o heterogeneidad ( $n$ ) indicó que la adsorción fue favorable con ambos bioadsorbentes, siendo  $1/n$  más cercano a cero para el biochar, por lo que la superficie de este adsorbente es más heterogénea que la de los residuos de girasol [108,114].

Wang y col. 2020 [125] encontraron que la adsorción de iones cadmio sobre biochar de madera de álamo también pudo ser descripta por el modelo de Freundlich con un  $R^2$  de 0,99. Esto se diferenció de lo reportado por Bogusz y col. 2019 [90] y por Cheng y col. 2021 [111] donde las isotermas de adsorción de cadmio sobre biochar derivado de sauce y biochar de aserrín de álamo se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. Diversas investigaciones encontradas en la literatura sugirieron que el modelo de Freundlich fue el más adecuado para la adsorción de Cd(II) sobre suelo [90], conchas de ostión [109], caña de azúcar [63], cáscaras de huevo de gallina [137], cáscaras de banana [138], cáscaras de naranja [139], entre otros.

En resumen, teniendo en cuenta los valores obtenidos de  $R^2$  y Chi-cuadrado, la adsorción de Cd(II) sobre aserrín de pino y residuos de maíz se ajustó mejor por el modelo de isoterma no lineal de Langmuir. Caso contrario, la adsorción de los iones cadmio sobre char de aserrín de pino y cáscaras de semillas de girasol se describió más adecuadamente por el modelo de isoterma no lineal de Freundlich.

Los porcentajes de adsorción obtenidos a partir de los ensayos de adsorción empleando 0,1 g de bioadsorbente y  $1,8 \times 10^{-6}$  moles de cada uno de los metales pesados dentro de la mezcla, se compararon con los valores obtenidos al escalar 20 veces la cantidad de desecho (2 g) y la cantidad de moles de adsorbato ( $3,6 \times 10^{-5}$ ). En la Figura 3.3.16. se observa que cuando se mantuvo la proporción adsorbato/adsorbente, el porcentaje de adsorción permaneció constante. Esto es de gran importancia a la hora de caracterizar los residuos luego del proceso de adsorción, y para su incorporación en ladrillos de arcilla cocida.



**Figura 3.3.16.** Comparación del porcentaje de adsorción (A%) de la mezcla de metales con escalado x 20, manteniendo la relación adsorbato/adsorbente para: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

Dentro del estudio de la adsorción de metales pesados a partir de desechos agroindustriales, se llevaron a cabo, de manera adicional, todos los ensayos de adsorción descritos hasta ahora empleando otros dos adsorbentes, lodo lácteo y char de cebada. El lodo lácteo se obtuvo como residuo de la etapa secundaria del tratamiento de efluentes lácteos, mientras que el char de cebada es la cebada residual que queda después de su uso para la producción de cerveza y que luego fue pirolizada. La valorización o disposición final de estos desechos de la industria láctea y cervecera es de suma importancia. Además, se realizaron todos los ensayos de adsorción utilizando como adsorbentes: aserrín, char de aserrín, girasol, maíz, lodo lácteo y char de cebada, y como

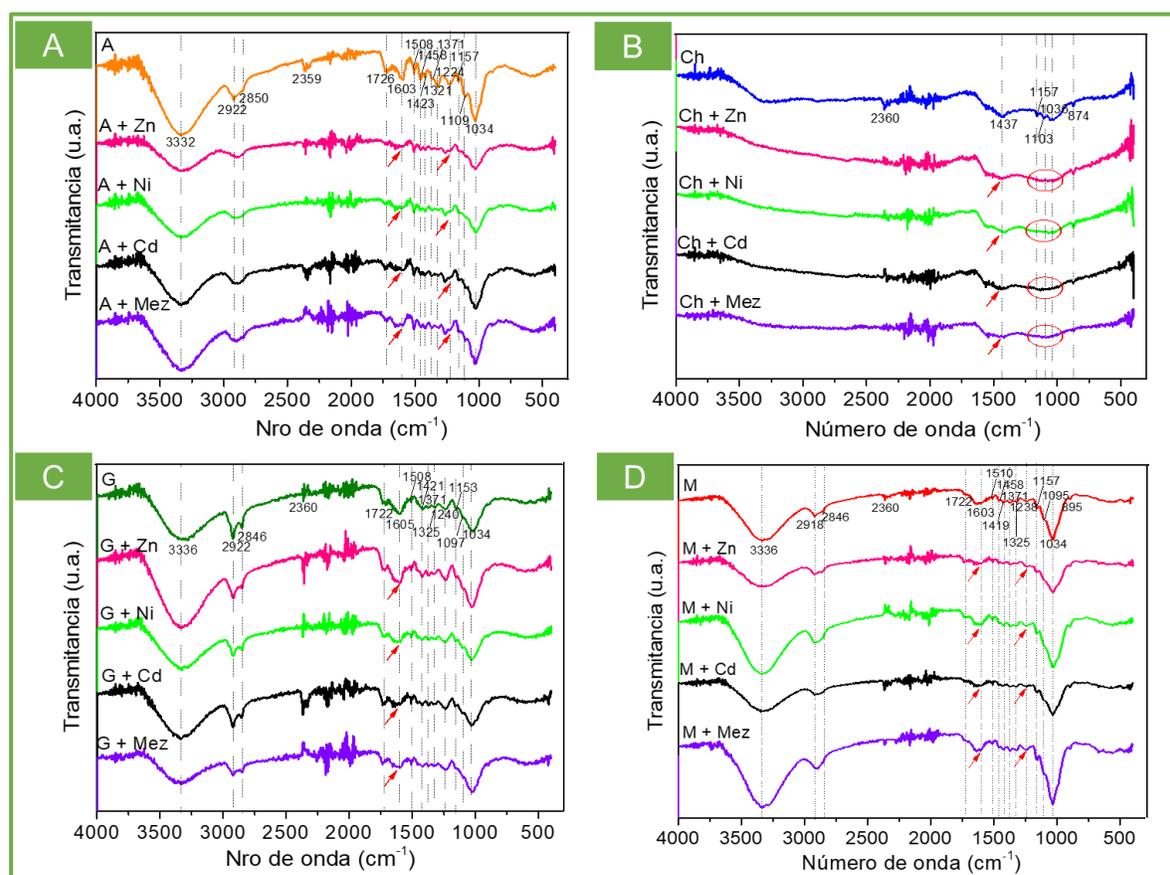
adsorbatos: soluciones acuosas de Cu(II), Cr(III) y Pb(II), que también generan un impacto ambiental desfavorable, y una mezcla constituida por ellos y Cd(II). Todos los resultados obtenidos se encuentran detallados en el Apéndice. Si bien, estos resultados no serán analizados en este trabajo de tesis, sí se compararán brevemente allí con los informados en este capítulo.

### 3.3.3. Caracterización de los bioadsorbentes después del proceso de adsorción

Los residuos después de ser utilizados como adsorbentes de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) en las condiciones escaladas, se secaron en estufa a 50 °C. Luego, las biomásas y el biochar se caracterizaron para determinar la presencia de estos metales pesados y, finalmente, emplearse en la elaboración de ladrillos de arcilla cocida.

Los espectros de IRTF de los bioadsorbentes luego del proceso de adsorción con soluciones de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla se muestran en la Figura 3.3.17. Cabe destacar que, a partir de esta técnica no se puede obtener información cuantitativa o de afinidad de los metales pesados por los diferentes adsorbentes. Por lo tanto, sólo se puede determinar el posible acoplamiento de los adsorbatos por los grupos funcionales de los adsorbentes [140]. Los espectros de IRTF de los residuos antes y después de la adsorción de los metales pesados fueron muy similares. Sin embargo, se observaron pequeñas diferencias, como desplazamiento de la banda a 1603 - 1624  $\text{cm}^{-1}$  en las tres biomásas, y desplazamiento de la banda a 1224 - 1238  $\text{cm}^{-1}$  en el aserrín de pino y los residuos de maíz, después del contacto con los metales pesados. Además, se apreció desplazamiento de la banda a 1437  $\text{cm}^{-1}$  y pérdida de la intensidad de los picos a 1157  $\text{cm}^{-1}$  y 1103  $\text{cm}^{-1}$  en los

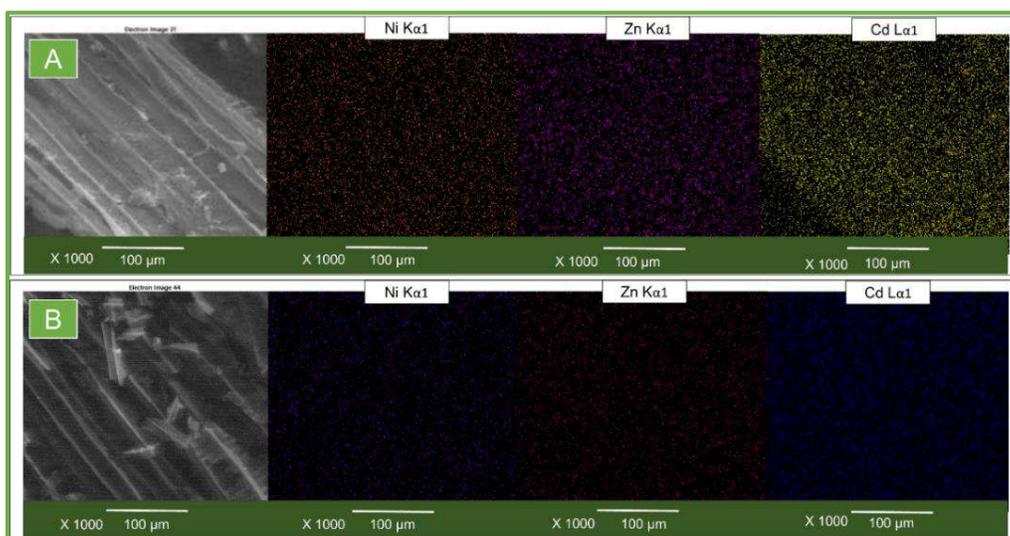
residuos de biochar después de la adsorción. Estos resultados estuvieron de acuerdo con la literatura [128,141] y podrían ser indicativos de que los grupos carboxilo, alcohol, fenol, amida y éter estén involucrados en la adsorción de estos metales pesados, aunque se necesitan más estudios para aseverarlo.



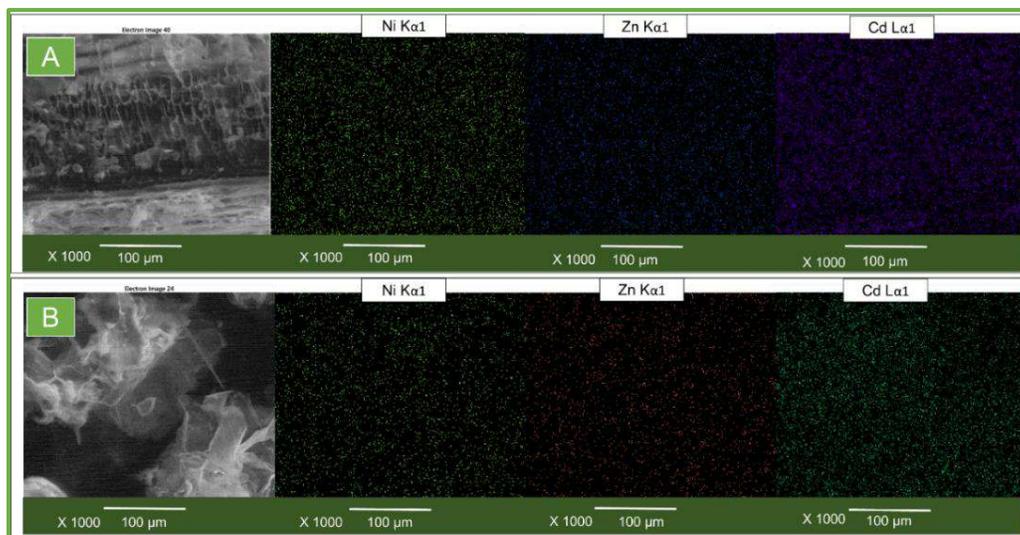
**Figura 3.3.17.** Espectros de IRTF de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz, luego del proceso de adsorción

Los mapeos composicionales obtenidos por MEB-EED corroboraron la presencia de metales pesados en los residuos estudiados tras el proceso de adsorción. Por simplicidad, en la Figura 3.3.18. y en la Figura 3.3.19. sólo se muestran las imágenes MEB- EED de las biomazas y el biochar después de estar en contacto con la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II).

No se observaron cambios apreciables en la micromorfología de los adsorbentes que estuvieran vinculados con la interacción con los iones metálicos, en concordancia con lo reportado en la literatura [142,143]. La distribución, y por lo tanto adsorción, de estos contaminantes en los residuos resultó homogénea.



**Figura 3.3.18.** Distribución elemental obtenida por MEB-EED para: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, luego de la adsorción de la mezcla de metales



**Figura 3.3.19.** Distribución elemental obtenida por MEB-EED para (A) cáscaras de semillas de girasol, (B) residuos de maíz, luego de la adsorción de la mezcla de metales

La Tabla 3.3.10. resume la composición obtenida del análisis químico semicuantitativo por MEB-EED para todas las muestras estudiadas (se omitió la presencia de C y O porque se encontraron en cantidades mucho mayores que el resto de los elementos). Se confirmó la presencia de los metales pesados en los adsorbentes.

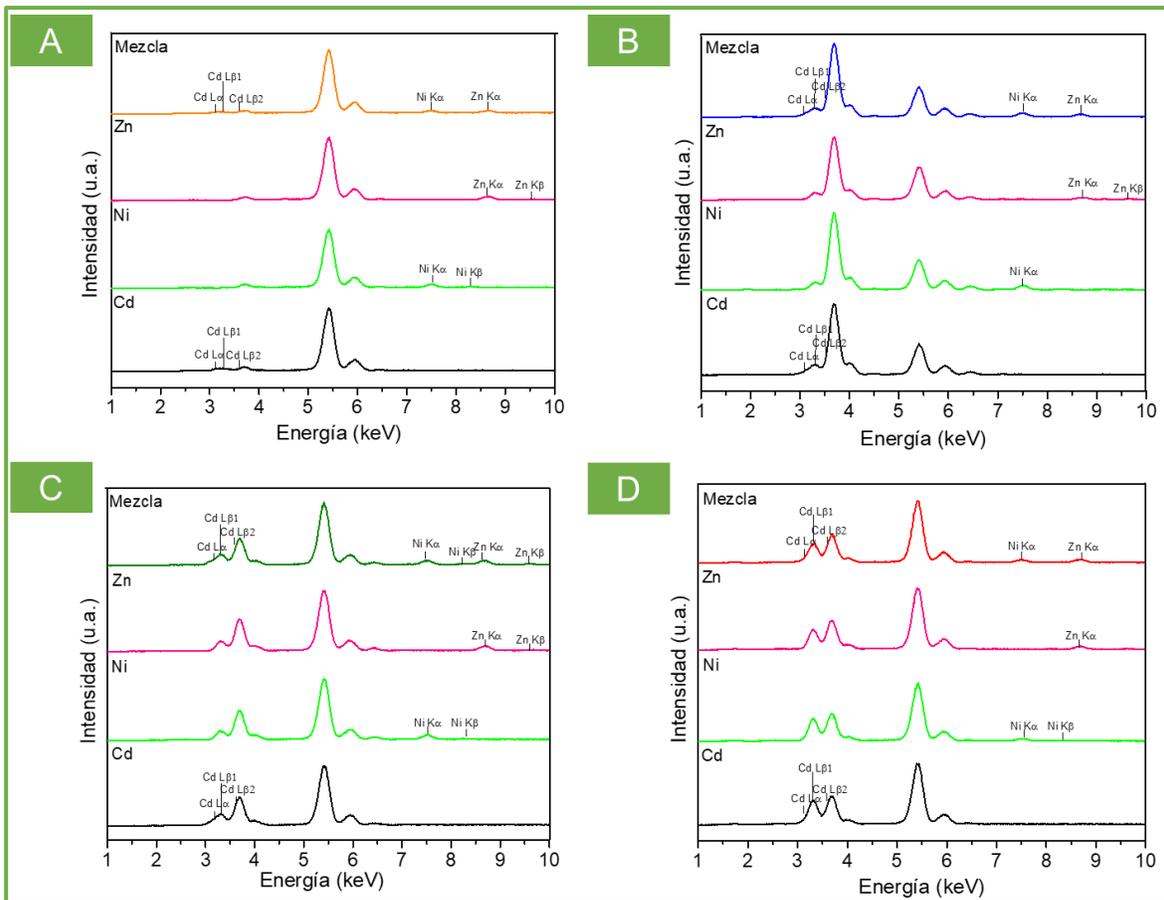
**Tabla 3.3.10.** Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo por MEB-EED de los residuos después de la adsorción (sin considerar C y O)

Masa (%)								
Elemento	Aserrín de pino				Char de aserrín de pino			
	Mezcla	Ni	Zn	Cd	Mezcla	Ni	Zn	Cd
Ni	7,7	18,6	-	-	3,4	3,6	-	-
Zn	10,9	-	24,0	-	2,5	-	2,0	-
Cd	15,1	-	-	27,6	7,4	-	-	7,1
Cu	32,0	18,6	36,8	16,1	3,5	-	3,6	2,4
Al	31,7	35,7	17,7	23,4	7,5	5,5	5,2	4,6
Ca	2,6	8,6	11,7	9,2	38,7	49,4	51,2	51,7
Si	-	12,8	9,8	23,7	9,9	7,4	7,7	6,8
S	-	5,7	-	-	1,8	2,1	1,6	2,5
Mn	-	-	-	-	6,1	7,4	7,9	6,1
K	-	-	-	-	5,7	9,2	6,1	6,6
Mg	-	-	-	-	7,2	9,4	7,5	7,8
P	-	-	-	-	3,1	3,6	3,4	2,5
Fe	-	-	-	-	2,1	2,4	3,8	1,9
Cl	-	-	-	-	1,1	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-

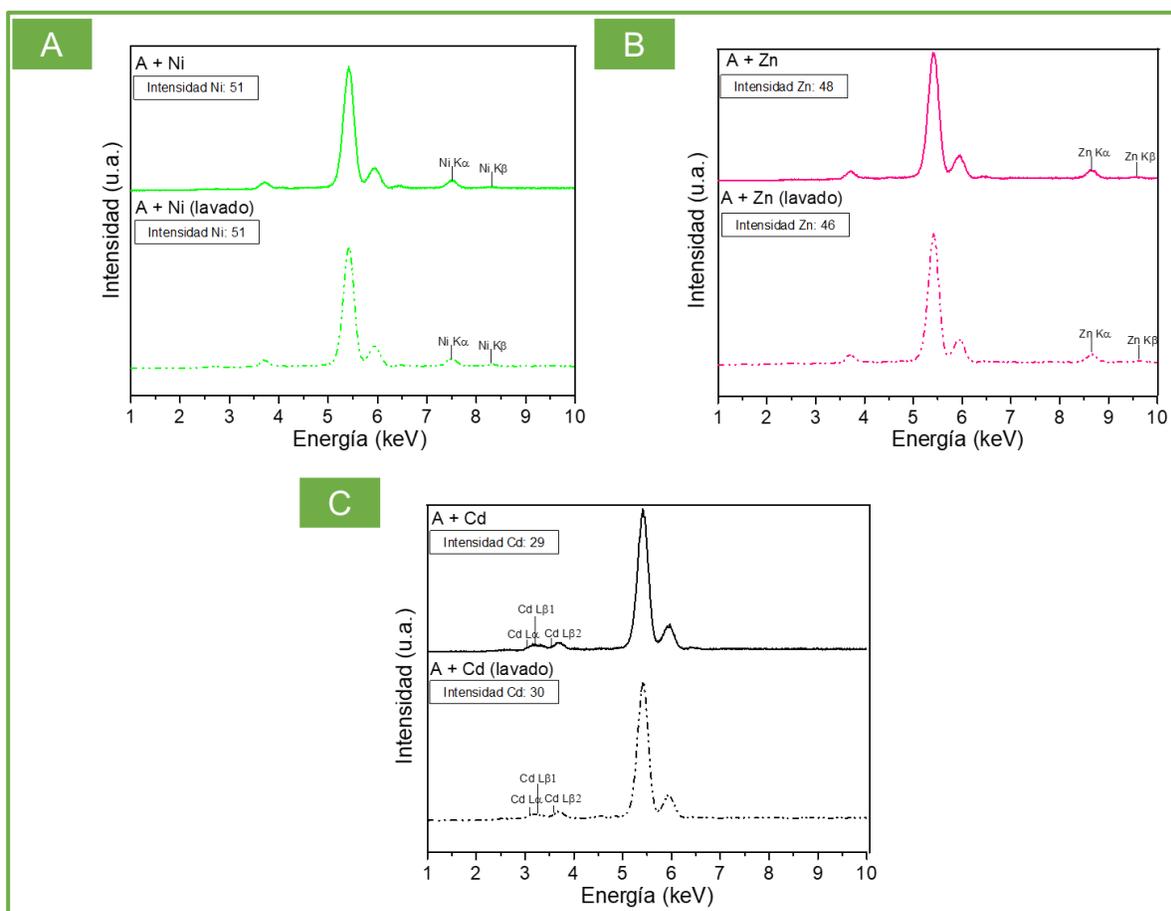
Masa (%)								
Elemento	Cáscaras de semillas de girasol				Residuos de maíz			
	Mezcla	Ni	Zn	Cd	Mezcla	Ni	Zn	Cd
Ni	6,6	6,5	-	-	2,2	2,1	-	-
Zn	8,9	-	5,2	-	2,4	-	1,7	-
Cd	17,4	-	-	22,0	8,1	-	-	3,4
Cu	7,1	9,7	9,2	2,4	5,8	4,6	3,4	1,8
Al	4,5	4,5	5,7	1,1	1,0	2,5	0,8	1,8
Ca	20,8	26,9	23,7	45,4	13,8	14,8	12,9	5,9
Si	2,9	4,4	2,6	1,8	47,9	39,7	38,7	71,8
S	7,3	13,4	21,7	2,8	1,8	2,2	1,9	1,8
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
K	10,6	20,3	15,2	11,8	13,9	28,4	34,7	9,0
Mg	4,6	9,0	8,8	11,0	3,3	2,4	2,7	1,2
P	2,1	-	3,6	-	-	2,0	1,9	-
Fe	7,2	5,3	4,3	1,7	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	1,3	1,3	1,5
Na	-	-	-	-	-	-	-	1,8

Los diagramas de FRX de los residuos agroindustriales, luego de estar en contacto con cada una de las soluciones acuosas mono-metal y multi-metal de los metales pesados estudiados, se muestran en la Figura 3.3.20. En estos diagramas sólo se señalaron los picos correspondientes a la presencia de los contaminantes retenidos en los bioadsorbentes, mientras que el resto de los picos fueron señalados en la Figura 3.3.4. Se pudieron identificar las líneas a 7,5 y 8,5 keV de Ni (Ni K $\alpha$  y Ni K $\beta$ ), 8,5 y 9,5 keV de Zn (Zn K $\alpha$  y Zn K $\beta$ ), y 3 a 3,5 keV de Cd (Cd L $\alpha$ , Cd L $\beta$ 1 y Cd L $\beta$ 2).



**Figura 3.3.20.** Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz; luego del proceso de adsorción

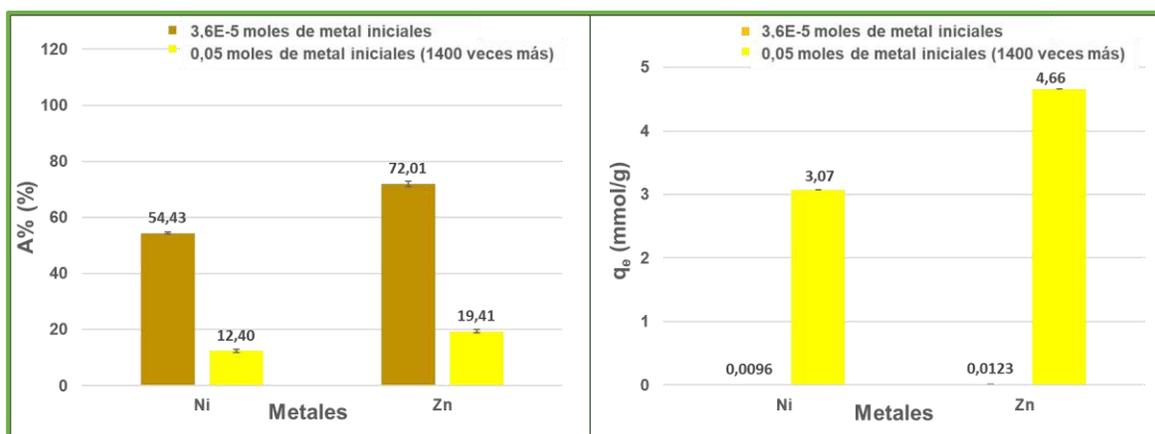
Se compararon los diagramas de FRX del biochar de aserrín y los residuos de aserrín, girasol y maíz con Ni(II), Zn(II) y Cd(II) antes y después de lavarse con agua destilada. Se observó que las intensidades correspondientes a los metales pesados no disminuyeron luego de los lavados, por lo que se pudo afirmar que los contaminantes permanecieron retenidos. A modo de ejemplo, en la Figura 3.3.21. se muestran los diagramas de FRX para el aserrín de pino antes y después de los lavados.



**Figura 3.3.21.** Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de A: aserrín de pino antes y después de los lavados: (A) Ni, (B) Zn, (C) Cd

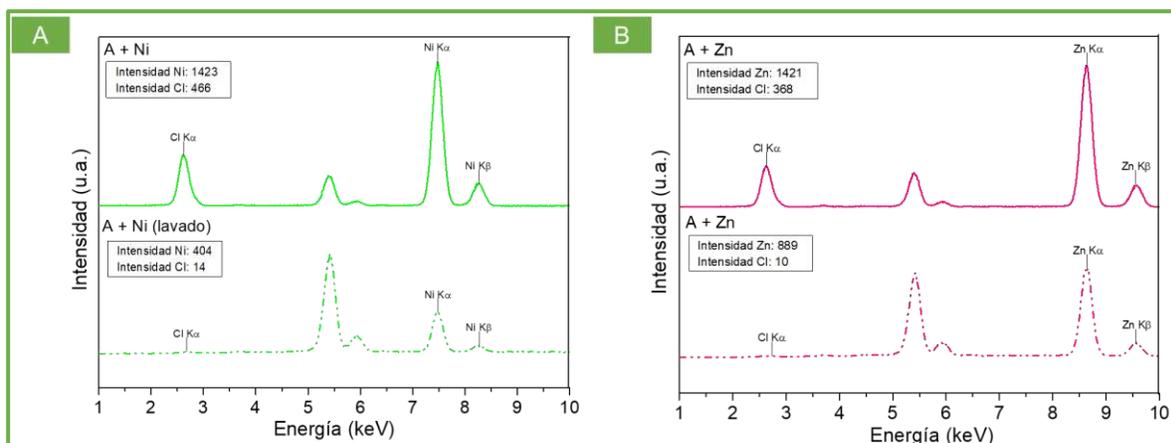
### 3.3.4. Aumento significativo de la cantidad de metal

La Figura 3.3.22. presenta los resultados de A% y  $q_e$  obtenidos al mezclar 2 g de aserrín de pino con 0,05 moles de Ni(II) o 0,05 moles de Zn(II). Esta cantidad de moles iniciales de contaminante representó, aproximadamente, 1400 veces más la cantidad de moles utilizada en el ensayo de escalado x 20. El porcentaje de adsorción para cada metal fue mayor cuando la concentración inicial de contaminante fue más baja debido a la mayor disponibilidad de sitios activos en el adsorbente. Al aumentar los moles de metal iniciales los valores de A% disminuyeron considerablemente debido a la saturación de los sitios activos que hace que no se pueda seguir incorporando más cantidad de contaminante. En otras palabras, al dejar fija la cantidad de bioadsorbente y aumentar de forma significativa la concentración de metal en la solución, la eficiencia del proceso disminuyó notoriamente. Sin embargo, esto no significó que haya menos metal adsorbido en el aserrín. Por el contrario, la cantidad de Ni(II) o Zn(II) retenida por gramo de adsorbente se incrementó al emplearse mayores concentraciones de contaminante.



**Figura 3.3.22.** Comparación del porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de aserrín de pino para Ni(II) y Zn(II) al aumentar significativamente la concentración de estos metales

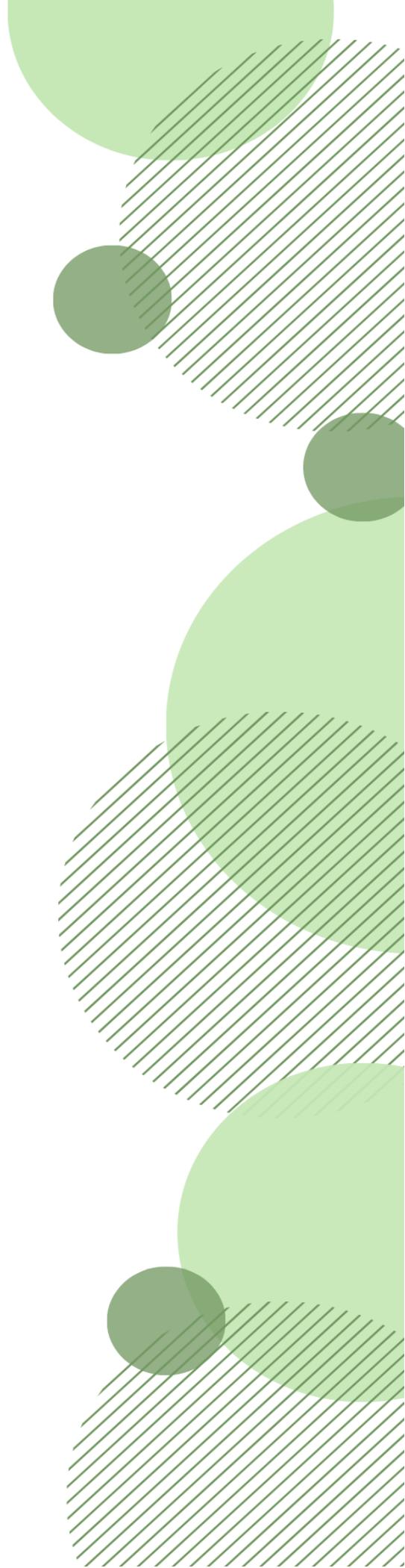
El aserrín de pino, luego del ensayo de adsorción llevado a cabo con un aumento significativo de la cantidad inicial de Ni(II) y Zn(II), se lavó 3 veces con agua destilada. La comparación de los diagramas de FRX de los residuos de madera antes y después de los lavados se presenta en la Figura 3.3.23. Después de los lavados se produjo una disminución del 72% y del 37% de la intensidad del Ni y Zn retenidos en el aserrín, y una pérdida del 97% de la intensidad del Cl (contraion de la sal metálica utilizada en estos ensayos de adsorción). Esto estuvo de acuerdo con los resultados previos obtenidos, que mostraron que el níquel fue el metal que menos se adsorbió empleando este tipo de bioadsorbente. El análisis por FRX de los líquidos de lavado (no mostrado) indicó que el 88% y el 85% de la intensidad total detectada de Ni y Zn correspondió al primer lavado, mientras que el resto se detectó mayoritariamente en el segundo lavado. En el caso del Cl un 65% de la intensidad total de este elemento se identificó en el primer lavado, mientras el resto se repartió entre el segundo y el tercer lavado de forma similar.



**Figura 3.3.23.** Metales pesados detectados en los diagramas de FRX de A: aserrín de pino como adsorbente de una cantidad significativamente mayor de metal, antes y después de los lavados: (A) Ni, (B) Zn

Por lo tanto, en presencia de una cantidad significativamente mayor de adsorbato se produjo una saturación de los sitios activos del aserrín y como consecuencia el adsorbente se impregnó de la solución contaminante. Esto es importante porque podría existir una sobreestimación en los valores de adsorción de los metales sobre el bioadsorbente que debería ser tomada en cuenta, si se quiere saber la eficiencia real del proceso. Sin embargo, esto podría ser beneficioso si se desea eliminar la mayor cantidad posible de contaminante y luego se decide utilizar los residuos saturados en la fabricación de ladrillos de construcción donde podrían inmovilizarse los contaminantes.

# CONCLUSIONES



### 3.4. Conclusiones

Residuos de la agroindustria como aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz se caracterizaron por técnicas tales como, SBET, MEB, DRX, IRTF-RTA, FRX, ATG y ATD. Se interpretaron los resultados obtenidos y se correlacionaron con el desempeño de estos materiales como bioadsorbentes de metales pesados como Ni(II), Zn(II) y Cd(II).

Los experimentos de adsorción en *batch* a partir de soluciones acuosas mono-metal de iones níquel, cinc y cadmio, de concentraciones 0,18 mmol/L, sobre los residuos de biomasa de aserrín, girasol y maíz, mostraron resultados prometedores al compararlos con lo informado en la literatura, con porcentajes de adsorción superiores al 50%. El Ni(II) presentó los porcentajes de adsorción y capacidades de adsorción más bajos respecto a Zn(II) y Cd(II), posiblemente debido a la mayor energía de hidratación que podría dificultar la accesibilidad al adsorbente. El aserrín de pino mostró el desempeño más bajo como adsorbente de estos contaminantes. El biochar de aserrín de pino, proporcionó un medio eficaz para la retención de metales pesados de soluciones acuosas con porcentajes de adsorción cercanos al 100% para todos los metales, y capacidades de adsorción para los iones níquel hasta un 90% mayores a las obtenidas con el aserrín. Esto se debió a un aumento del área superficial y del número de poros después del tratamiento térmico del aserrín, y a la presencia de fracción no carbonizada y fracción mineral que podrían interactuar con los adsorbatos.

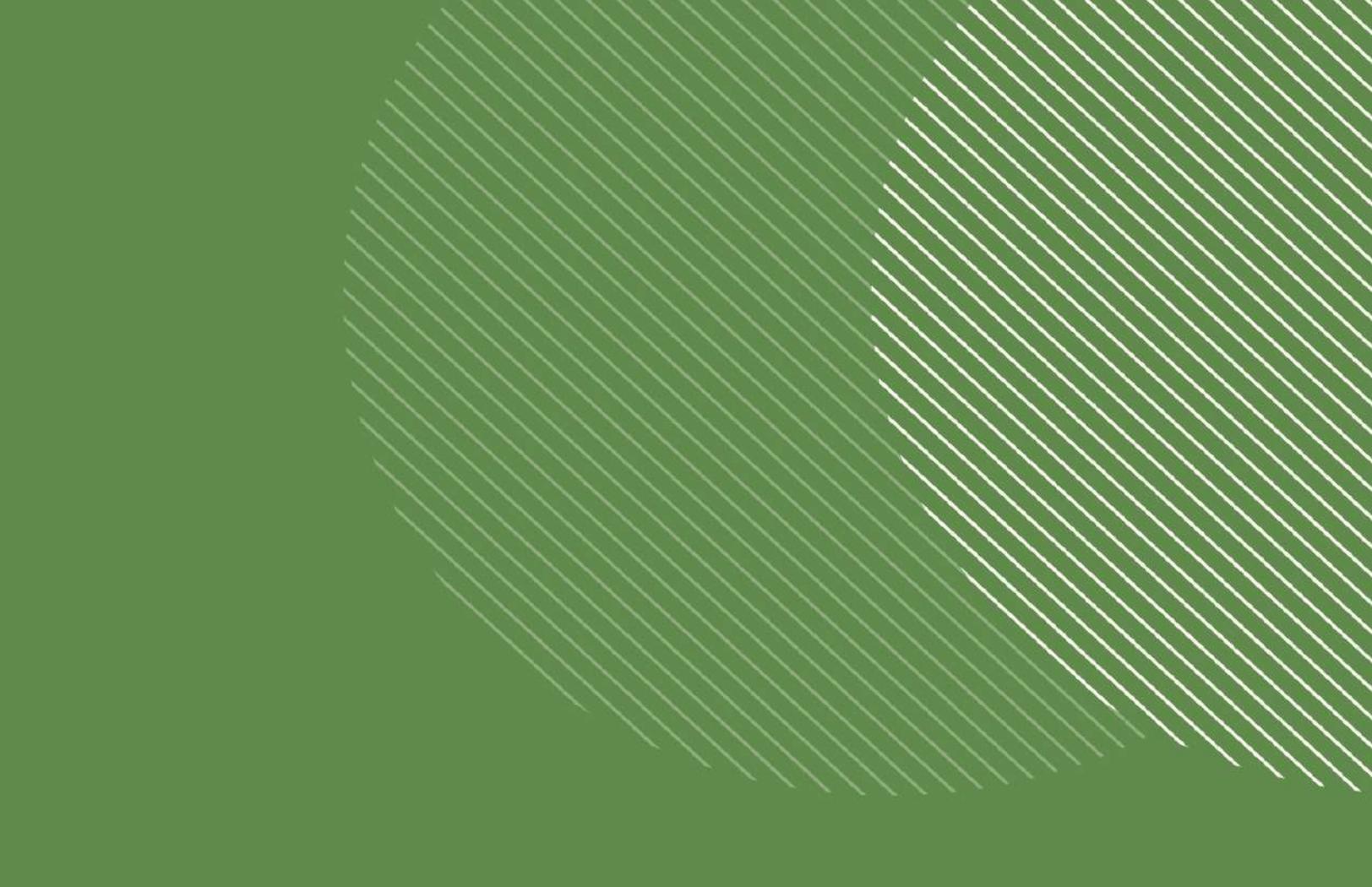
El estudio de adsorción de la solución acuosa constituida por la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) representó una situación más cercana a la de un efluente real. A la concentración inicial de adsorbato de 0,18 mmol/L, la presencia de otros iones metálicos disminuyó el porcentaje de adsorción de Zn(II), Cd(II) y, principalmente, Ni(II) sobre la

biomasa de aserrín de pino, debido a la competencia por los sitios activos del adsorbente. La concentración inicial de los adsorbatos influyó sobre su adsorción. A medida que aumentó la concentración inicial de la solución acuosa multi-metal desde 0,05 a 4 mmol/L, el porcentaje de adsorción disminuyó y la capacidad de adsorción aumentó tendiendo a alcanzar una meseta debido a la saturación de los sitios activos del adsorbente. La existencia de sitios de adsorción limitados en los residuos quedó evidenciada al comparar la adsorción de Cd(II) solo y en la mezcla de metales, cuya disminución se hizo evidente al aumentar la concentración inicial de adsorbato en la mezcla. Además, un aumento significativo de la cantidad inicial de Zn(II) y Ni(II) manteniendo constante la cantidad de aserrín, mostró que parte de los adsorbatos se unieron débilmente al adsorbente.

Se encontró que los modelos de isoterma de Langmuir son los más adecuados para describir el equilibrio del proceso de adsorción de Cd(II) en aserrín de pino y residuos de maíz, ambos con excelentes valores de  $R^2$  de 0,99. Las capacidades de adsorción máximas obtenidas estuvieron dentro de lo esperado para este tipo de desechos, con valores de 0,32 y 0,30 mmol/g para la adsorción sobre aserrín y maíz, respectivamente, siendo mayor la afinidad de los iones en esta última biomasa. Mientras que la adsorción de Cd(II) sobre char de aserrín de pino y cáscaras de semillas de girasol se ajustó mejor al modelo de isoterma de Freundlich con valores de  $R^2$  de 0,98 y 0,99, respectivamente. El char presentó mayor capacidad como adsorbente que los residuos de girasol.

Si bien es fundamental llevar a cabo más estudios, los cuatro tipos de residuos podrían ser utilizados como alternativa para remover metales pesados de aguas residuales dado sus propiedades, bajo costo y disponibilidad. Además, esto podría ser beneficioso desde el punto de vista de la valorización de este tipo de residuos lo que contribuiría a la protección del ambiente.

IRTF en modo RTA, MEB-EED y XRF permitieron corroborar la presencia de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y su mezcla en los residuos luego de la adsorción. Es importante tener en cuenta que estos adsorbentes, luego de ser usados como tales, se transforman en contaminantes secundarios por lo que debe considerarse el tratamiento o la disposición segura de estos nuevos residuos. En este sentido, la incorporación de los adsorbentes agotados en la manufactura de ladrillos de arcilla cocida podría ser una opción adecuada.



## CAPÍTULO 4

---

Ladrillos de arcilla porosos, a partir  
de residuos de biomasa y biochar  
usados previamente como  
adsorbentes de metales pesados

# MARCO TEÓRICO



## Capítulo 4: Ladrillos de arcilla porosos, a partir de residuos de biomasa y biochar usados previamente como adsorbentes de metales pesados

### 4.1. Marco Teórico

#### 4.1.1. Materiales para la construcción

Se conoce como cerámicos a los compuestos sólidos formados por sustancias inorgánicas, usualmente por combinación de elementos metálicos y no metálicos (enlace iónico a mixto) o por combinación de elementos no metálicos (enlace mixto a covalente). Los átomos o iones se organizan en estructuras cristalinas ordenadas y periódicas (excepto vidrios ya que no tienen una estructura ordenada a largo alcance) [144,145].

Los cerámicos pueden tener aplicaciones estructurales, principalmente por sus propiedades mecánicas. De esta manera pueden emplearse como vajilla y productos afines; artículos sanitarios, materiales de laboratorio e industria química, envases, y vidrios para vehículos de transporte; cerámicas de alta resistencia mecánica, y materiales de construcción [146].

La industria de la construcción utiliza una gran variedad de materiales para viviendas, edificios públicos y grandes obras, como los que se mencionan en el libro “Los materiales cerámicos. Aplicaciones estructurales, funcionales y artísticas” [146]:

**Materiales cementíceos** Se trata de materiales polifásicos que, generalmente, se consolidan en el mismo lugar de uso ya que se sintetizan por liga hidráulica. Su performance

depende de las materias primas y de la preparación. Como aglomerantes inorgánicos se suelen emplear arcillas, cales, cementos y yesos. Estos aglomerantes se pueden mezclar con agua y diferentes agregados para dar morteros y hormigones. También existen los materiales compuestos de matriz cementícea como aglomerados pétreos artificiales, ciertos mosaicos o baldosas, cemento reforzado y hormigón armado.

**Materiales para pisos y revestimientos** Están en auge por fabricarse a partir de materias primas procesadas y de propiedades uniformes, componentes especiales, y nuevas tecnologías de procesamiento. Esto les confiere un mejor aspecto físico, baja porosidad, y mayores resistencias a productos químicos, mecánica y a la abrasión. Pueden ser productos esmaltados sobre una base porosa tradicional (roja o blanca) y usados en revestimientos de paredes, o productos esmaltados o no, con mayor fase vítrea debido a la sinterización a temperaturas mayores, como por ejemplo porcelanato empleado habitualmente en pisos.

**Vidrios** No cumplen funciones portantes. Entre ellos se destacan los vidrios planos como los transparentes, translucidos, de seguridad, de color, espejados, de doble vidriado hermético; vidrios huecos como los empleados en tejas, ladrillos, baldosas, bloques, iluminación, decoración, fibras de vidrio para cumplir funciones de aislación o refuerzo de plásticos y cementos, y vidrios electrocromáticos.

**Materiales de cerámica roja** El presente trabajo de tesis se centrará en este tipo de material cerámico de construcción.

### 4.1.2. Materiales de cerámica roja

Los materiales de cerámica roja son materiales de construcción que forman parte de los considerados cerámicos tradicionales, junto con los materiales de cerámica blanca. Los materiales de cerámica roja se caracterizan por tener microestructuras porosas a base de silicatos, gruesas, no uniformes y multifásicas. Además, pueden estar fabricados con materias primas naturales beneficiadas, es decir, tratadas a partir de molienda, mezclado, separación, filtración, lavado, aglomeración, o no beneficiadas [145]. Este tipo de materiales se fabrica a partir de arcillas comunes de bajo costo, que tienen un alto contenido de óxido férrico lo que les confiere un color rojizo, y que contienen elevada cantidad de materia orgánica. Por medio de un proceso de cocción entre 950 y 1100 °C se forma la liga vítrea a partir de los álcalis propios de la arcilla. Se trata de productos generalmente no esmaltados, bien consolidados y porosos (esto último condiciona la resistencia mecánica). Los ladrillos macizos y huecos, junto con bloques portantes normales y pretensados, tejas normales y vitrificadas, y revestimientos (baldosas, azulejos), forman parte de dichos materiales de construcción [146].

### 4.1.3. Ladrillos de arcilla cocida

Los ladrillos son las piezas cerámicas más antiguas y poseen forma ortoédrica. Los primeros ladrillos de arcilla cocida datan del año 2500 a.C. en la Antigua Grecia [75,147]. De acuerdo con Ukwatta y Mohajerani 2017 [38], en la actualidad se fabrican anualmente alrededor de 1,5 billones de ladrillos en todo el mundo. Estos materiales de construcción son los más importantes y utilizados en albañilería como portantes, aislantes, decorativos, etc., debido a sus características, tales como materia prima disponible, abundante y barata,

facilidad de fabricación en piezas de múltiples tipos y tamaños, resistencia a la compresión, y durabilidad que se alcanza tras el secado y la cocción [35,36,75,148,149]. La Figura 4.1.1. muestra una ilustración, adaptada de la literatura [150], de diferentes tipos de ladrillos, entre los que se distinguen los ladrillos con perforaciones de volumen no mayor al 10% en la cara mayor (ladrillos macizos), ladrillos con perforaciones de volumen mayor al 10% en la cara mayor (ladrillos perforados), y ladrillos con perforaciones en la cara intermedia o menor (ladrillos huecos). Las características de las materias primas, los métodos de producción, y los procesos y temperaturas de cocción en el horno, condicionan la microestructura del material elaborado y las propiedades alcanzadas, y determinan la calidad y desempeño de los ladrillos [118,151,152].



**Figura 4.1.1.** Representación de los diferentes tipos de ladrillos de arcilla roja adaptada del libro “Técnica de la construcción con ladrillo”

#### 4.1.3.1. Materias primas

Las materias primas empleadas para la fabricación de ladrillos son naturales, abundantes y con bajo grado de beneficio, fundamentalmente tierras y arcillas comunes de bajo costo, que junto con el agua forman la pasta cerámica. El contenido de agua puede

influir durante el conformado, secado y propiedades finales del producto. Las materias primas se obtienen de explotaciones a cielo abierto cercanas a la planta ladrillera. Además, los ladrillos pueden contener arenas cuarcíferas y otros minerales no plásticos, feldespatos y otros fundentes, y materiales de reciclaje como cenizas y chamota (desechos de ladrillos o arcilla cocida y molida) [153].

Las tierras (o suelos) están constituidas por minerales como cuarzo, feldespatos, fragmentos de rocas y minerales arcillosos, que provienen de la desintegración de rocas por acción del medio ambiente. Además, poseen materia orgánica, originada de la descomposición de vegetales y animales por microorganismos y procesos químicos, junto a aire y agua [153].

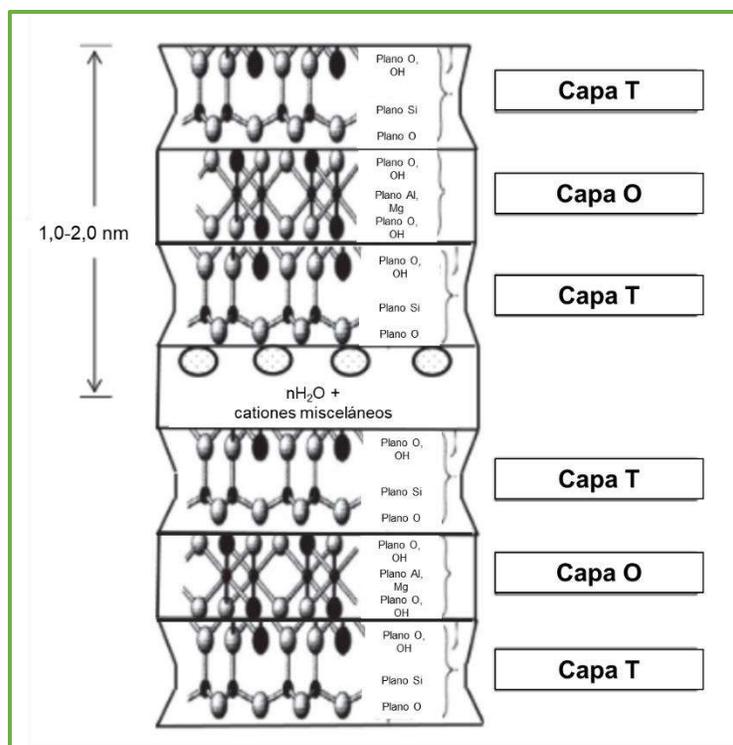
La formación de las arcillas y minerales arcillosos, al igual que las tierras, ocurre a lo largo del tiempo. Ésta depende del medio ambiente y se da a partir de sedimentos continentales y marinos, campos geotérmicos, depósitos volcánicos, horizontes de suelo, y meteorización de formaciones rocosas, siendo estas dos últimas las vías principales de formación. El tipo y meteorización de la roca, y la formación del suelo, la presencia de agua y el material orgánico, la temperatura y el tiempo influyen en el tipo de mineral obtenido [154,155]. Es por este motivo, que las arcillas no tienen una composición definida y están formadas por mezclas de minerales arcillosos junto con minerales secundarios y cuarzo, minerales primarios (rocas ígneas como feldespatos y micas), y materia orgánica e impurezas (pirita, hematita, yeso, calcita y sales solubles). Las arcillas comunes son de amplia distribución y de especificaciones químico-mineralógicas no muy exigentes, constituidas fundamentalmente de minerales del grupo de las micas como moscovita e illita, y en menores proporciones de los grupos caolín, cloritas, esmectitas como montmorillonita y hormitas, junto con cuarzo, minerales detríticos, alto contenido de hierro (mayor a 2 - 2,5%

en peso), sales solubles, carbonatos y elevada cantidad de materia orgánica [153,155–157].

Los minerales arcillosos son silicatos de aluminio, hierro y magnesio hidratados que pertenecen al grupo de silicatos estratificados o filosilicatos. Están formados por capas que son disposiciones bidimensionales de tetraedros de Si-O (capas T) u octaedros de Al-O o Mg-O (u OH, lo que hace que sean hidratados) (capas O). Las capas se apilan para dar lugar a los estratos, que son subestructuras de dos o más capas unidas entre sí por oxígenos puentes (-O-), cuyo conjunto forma una partícula. Esto es posible debido a que las capas T y O presentan simetría análoga y dimensiones semejantes. La distancia de un plano en un estrato al plano correspondiente en el próximo estrato se denomina espaciado basal o espaciado “c”. De acuerdo con la combinación de la unión de las capas se pueden tener distintos minerales: minerales estratificados 1:1 (capa T -O- capa O, espaciado “c” ~ 7 Å y fuerzas de unión entre estratos de puentes de hidrógeno: caolinita, dickita, nacrita, haloisita) y minerales estratificados 2:1 (capa T -O- capa O -O- capa T, espaciado ~ 9 Å y fuerzas de unión entre estratos de Van der Waals: montmorillonita del grupo esmectitas, illita del grupo micas) [41,154,155]. La Figura 4.1.2. muestra una representación esquemática de la estructura cristalina de la montmorillonita (2:1), mientras que la Figura 4.1.3. y la Figura 4.1.4. representan la estructura de la illita (2:1) y caolinita (1:1), respectivamente. Las tres figuras fueron adaptadas del trabajo de Uddin 2017 [41].

En la estructura de los minerales arcillosos pueden llevarse a cabo sustituciones isomórficas de menor o mayor grado dependiendo del mineral [158]. Un cierto número de  $\text{Si}^{+4}$  de la capa T pueden estar reemplazados por  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Fe}^{+3}$ , y un cierto número de  $\text{Al}^{+4}$  de la capa O pueden estar sustituidos principalmente por  $\text{Fe}^{+2}$  y en menor medida por  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  o  $\text{Zn}^{+2}$ , ocasionando la aparición de carga negativa en la superficie de la partícula. El exceso de carga negativa hace que se adsorban cationes alcalinos y

alcalinotérreos tanto en la superficie basal como en el espacio interestrato [159]. Estos cationes compensatorios de carga pueden aumentar el espaciado basal, dar lugar a la aparición de fuerzas electrostáticas entre los estratos y, dependiendo del ion, hidratarse formando una esfera de solvatación que puede producir hinchamiento y separar los estratos por repulsión electrostática (Na-montmorillonita tiene gran capacidad de hinchamiento, mientras que caolinita e illita son arcillas no expandibles).



**Figura 4.1.2.** Estructura cristalina de la montmorillonita (2:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017

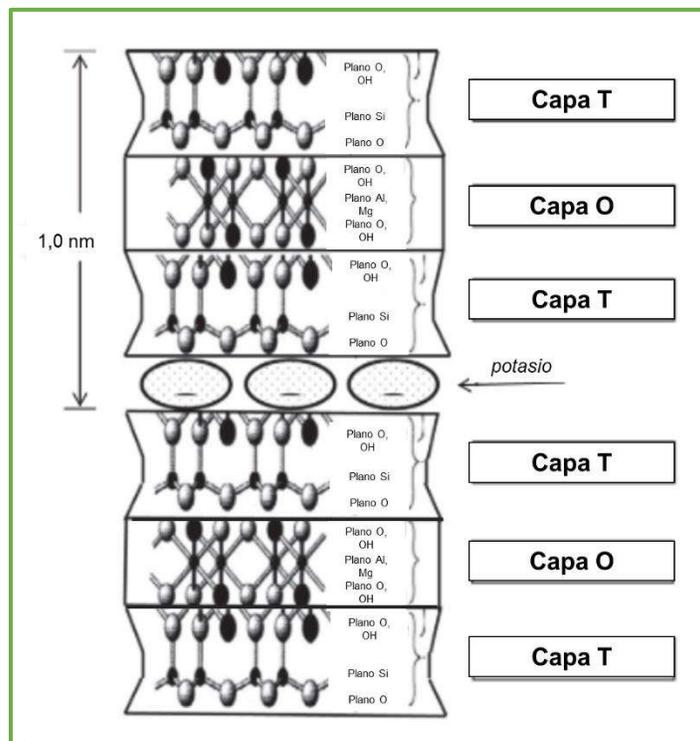


Figura 4.1.3. Estructura cristalina de la illita (2:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017

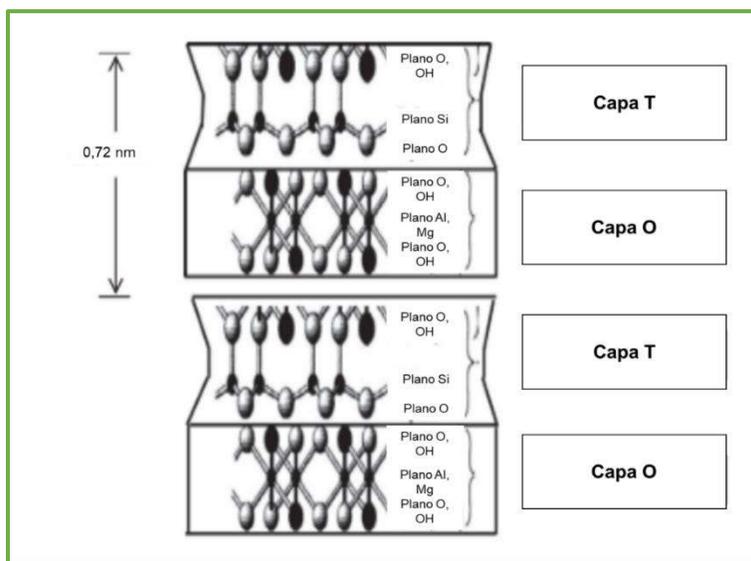


Figura 4.1.4. Estructura cristalina de la caolinita (1:1) adaptada del trabajo de Uddin 2017

La estructura, química cristalina, mineralogía y química superficial de los minerales arcillosos le otorgan aplicaciones tecnológicas y útiles a nivel ambiental, estas últimas debido a la capacidad de intercambio iónico (CIC) y de adsorción dada por carga negativa neta en la estructura, gran superficie y porosidad. Los minerales arcillosos presentan plasticidad dentro de un rango variable de contenido de agua. Las moléculas de agua son fuertemente atraídas hacia la superficie de la arcilla constituyendo la esfera de hidratación de los iones adsorbidos, y la mezcla de arcilla y agua genera una pasta que puede moldearse por aplicación de presión, para luego endurecerse al secarse o someterse a un tratamiento a alta temperatura. La plasticidad en las arcillas comunes suele ser baja. Además, los minerales arcillosos poseen una morfología laminar y un tamaño de partícula pequeño en al menos una dimensión ( $< 2 \mu\text{m}$ ) que facilita la cocción debido a la elevada superficie específica. Otras características tecnológicas importantes son: color después de la cocción, cohesión y dureza [41,155,157].

#### 4.1.3.2. Procesamiento

El proceso de fabricación de ladrillos es simple y consiste en tres etapas principales: conformado, secado y cocción, previa extracción y acondicionamiento de las materias primas (maduración a la intemperie, por ejemplo) que son sometidas a un análisis fisicoquímico, mineralógico y granulométrico para evaluar su aptitud [70,75,146,150,153,160]. Como ya se mencionó, el proceso de fabricación, junto con las materias primas, será determinante sobre la estructura interna y características superficiales y, por lo tanto, sobre las propiedades finales de los materiales cerámicos elaborados.

### Conformado

Esta etapa consiste en otorgar la forma deseada de ladrillos a la pasta cerámica. Para esto, se homogeniza la pasta por amasado manual o por máquinas y luego, se procede a conformar la pieza cerámica. El conformado se puede realizar en forma manual o antigua (se coloca el barro en un molde de madera y con un golpe seco se desmolda y se obtiene el ladrillo), o generalmente en forma más rápida y mecánica por extrusión a través de una boquilla utilizando una extrusora del tipo auger (vía plástica) o prensado a alta presión en moldes metálicos (vía seca o semiseca).

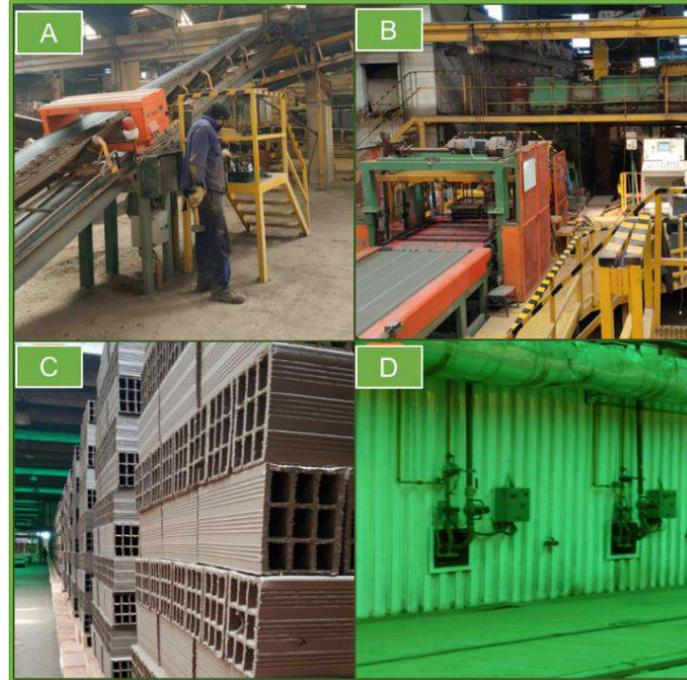
### Secado

Esta etapa consiste en la evaporación del agua superficial y la migración del agua que está en el interior hacia la superficie de la pieza compactada. Es una etapa crítica que tiene la finalidad de eliminar el agua en forma controlada, y se diseña para evitar grandes contracciones, deformaciones y desmoronamientos que se generarían al eliminar el agua bruscamente durante la cocción de los ladrillos, afectando significativamente las propiedades del producto. Por este motivo es importante una elección adecuada de la temperatura y tiempo de secado. El secado puede llevarse a cabo en forma natural, lentamente a la sombra, o en forma artificial en, por ejemplo, secaderos túneles donde los ladrillos se mueven en carros en sentido contrario a la circulación de aire caliente, secándose en forma gradual.

### Cocción

Esta etapa, que es fundamental, consiste en el tratamiento térmico y la sinterización de la pieza compactada seca o en verde. Aquí es donde se eliminan el agua estructural y los gases como CO<sub>2</sub>. Además, se produce formación de fase líquida, crecimiento de grano, cambio en la forma, tamaño y número de poros (densificación), transformaciones de fases, y formación de enlaces fuertes entre las partículas (unión sólida o cerámica), que hacen que las piezas cerámicas sean sólidas y compactas, y adquieran resistencia mecánica y durabilidad. Después de esta etapa aparece el color rojizo característico por los altos porcentajes de hierro. La temperatura de cocción depende de la composición de la pasta cerámica, es decir, de la presencia de óxidos metálicos y fundentes, y del contenido de sílice y silicatos. Esta temperatura varía entre 950 y 1100 °C y se alcanza gradualmente en “hornos hormigueros” u hornos más desarrollados como los fijos, intermitentes o continuos (tipo túnel). La temperatura de cocción tiene una gran influencia sobre las propiedades del producto final y es uno de los factores de mayor consumo energético durante la fabricación en las plantas industrializadas.

Finalmente, se pueden llevar a cabo tratamientos superficiales en la etapa de cocción (productos de monococción) o en algunos casos por cocción posterior (productos de bicocción). La finalidad de estos tratamientos es la impermeabilización o decoración, y consisten en procesos de hidrofugación (se somete al ladrillo a un baño de una disolución de siliconas en agua), vidriado, esmaltado o engobado (mezcla de feldespatos, creta, mármol y caolín con óxidos metálicos o sales, que se aplica a la cara visible del ladrillo). En la Figura 4.1.5. se muestran imágenes del procesamiento de ladrillos huecos en la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A.



**Figura 4.1.5.** Procesamiento de ladrillos huecos en la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A.: (A) acondicionamiento de las materias primas y remoción de elementos metálicos, (B) conformado por extrusión, (C) ladrillos en verde salidos de los secaderos tipo túnel, (D) cocción de los ladrillos en hornos tipo túnel

#### 4.1.3.3. Incorporación de residuos como materia prima

El sector de la construcción es muy importante en el desarrollo de un país desde el punto de vista social y económico. Sin embargo, la industria de la construcción es una de las que ocasiona mayores repercusiones negativas en el medioambiente debido a consumo de energía, generación de grandes cantidades de residuos y emisiones al ambiente, y agotamiento de recursos naturales [147,161]. La arcilla natural es un recurso no renovable con lo cual su uso generalizado en la fabricación de ladrillos provoca un agotamiento de este mineral. De acuerdo con Riaz y col. 2019 [151], por año y en el mundo se excavan aproximadamente 340000 millones de toneladas de arcilla para la actividad ladrillera. A raíz de esta problemática, en los últimos años los investigadores han propuesto reemplazar parte de la arcilla por materiales de desecho o subproductos, es decir, materias primas de

bajo costo [147]. De esta manera, se contribuye a la valorización de residuos promoviendo su segura disposición y gestión, minimizando la crisis ambiental dada por la escasez de vertederos y la contaminación asociada, y se plantea la fabricación de las piezas cerámicas de manera sostenible, siguiendo las bases de la Economía Circular [34,118,148,149].

Se han estudiado como sustituyentes de la arcilla desechos tales como, lodos de plantas de tratamiento de agua mezclados con cenizas de residuos agroindustriales [118], polvo de horno de ladrillos [151], residuos sólidos municipales [149], lodos de curtiduría [162], cenizas volantes de centrales eléctricas [163], polvo de mármol [164], cáscaras de arroz [33], alperujo de la extracción de aceite de oliva [165], entre otros. La industria cerámica permite la incorporación de desechos sin alterar sustancialmente el proceso de fabricación debido a que utiliza altas temperaturas, y materias primas naturales a gran escala y de composición química y mineralógica amplia [17,34,70,166]. De acuerdo con el tipo de desecho, su incorporación es capaz de reducir la energía puesta en juego durante la etapa de cocción de las piezas cerámicas en verde, disminuyendo la cantidad de emisiones, o formar parte de la estructura interna de estos materiales y convertirse en un elemento inerte [148,166–168]. Además, es posible obtener productos con prestaciones superiores a sus homólogos en cuanto a mejoras en la plasticidad de la pasta cerámica o en la aislación térmica [32,70,147,167].

#### 4.1.3.4. Generación de porosidad a partir de residuos de la agroindustria

Como es sabido, las propiedades físicas y mecánicas de los ladrillos de arcilla cocida se ven modificadas, entre otras cosas, por las materias primas que constituyen la pasta o polvo cerámico [151]. De acuerdo con Velasco y col. 2015 [16], una porción

importante del consumo de energía térmica y emisiones de gases de efecto invernadero corresponde a los edificios de sectores residenciales y no residenciales, y la industria de la construcción es la que tiene mayor potencial para minimizar esta situación. En este sentido, se busca que los materiales de construcción, además de ser sustentables, sean amigables con el medio ambiente, livianos y de bajo costo para facilitar su manejo y transporte, de buena aislación acústica, y de buena aislación térmica para permitir el ahorro de energía y cumplir con las regulaciones ambientales (en Europa el coeficiente de transferencia de calor debe ser menor a 0,4 - 0,7 W/mK [29,32]). Sin embargo, es fundamental que se mantengan los requerimientos físicos y mecánicos adecuados para el correcto desempeño estructural de estas piezas cerámicas [33–36,149,169].

Es posible alivianar los ladrillos y reducir su conductividad disminuyendo su densidad a partir de la presencia de aire en cavidades o poros, generados al incorporar aditivos orgánicos derivados de la industria del petróleo (por ejemplo partículas o espumas de polietileno o poliuretano) o inorgánicos (por ejemplo perlita, diatomita, calcita, piedra pómez) a la mezcla arcillosa antes de la cocción [35,75,170,171]. La porosidad generada a partir de estos agentes formadores de poros comerciales conlleva un alto costo (35 - 60 dólares por tonelada) [170] y en el caso de los aditivos minerales se puede alterar la plasticidad de la pasta cerámica en forma negativa [75].

Los residuos agroindustriales se han estudiado como agentes formadores de poros de diferentes tamaños y formas, debido a que se combustionan y descomponen durante la cocción del ladrillo, generando gases y cenizas [36,152,169]. Las cenizas se incorporan a la matriz del producto cerámico mediante la formación de fases durante la cocción [167]. La Tabla 4.1.1. muestra algunos ejemplos de residuos lignocelulósicos estudiados como aditivos en la fabricación de ladrillos de arcilla cocida recopilados en el trabajo de revisión de Borjes y col. 2014 [75]. Estos aditivos tienen la ventaja de ser renovables, accesibles,

abundantes y de poco impacto ambiental [75]. De esta manera, se busca reciclar las grandes cantidades de desechos producidos por la agroindustria y ahorrar combustible durante la fabricación de los ladrillos de arcilla cocida, debido el gran poder calorífico dado por el alto contenido de carbono en dichos residuos [29,35,166,172]. Esto es importante debido a que el consumo habitual de grandes cantidades de materias primas por parte de la industria ladrillera, requiere de elevada energía y genera importantes emisiones a la atmósfera [34,147]. En la actualidad, sólo un pequeño porcentaje del combustible consumido proviene de desechos, mientras que los descartes son utilizados en hornos de combustión y no durante el proceso de fabricación [32].

La cantidad y naturaleza de la materia orgánica residual, y por lo tanto la porosidad generada, junto con la temperatura de cocción, condicionan las propiedades macroscópicas del material [30,75,173]. Por este motivo, no se puede añadir de manera ilimitada el material residual a la matriz arcillosa ya que al incrementar la porosidad se ven afectadas negativamente las propiedades físicas y mecánicas y, como resultado se puede obtener un producto no apto para competir en el mercado [75,170,172]. Bories y col. 2015 [172] señalan que sólo es posible añadir menos del 10% en masa de desechos, mientras que Ketov y col. 2021 [174] informan que no se puede agregar más del 5% en masa. De esta manera, es fundamental encontrar un compromiso entre el rendimiento térmico, físico y mecánico de las piezas cerámicas [29,35,172,175]. Además, la materia orgánica puede provocar problemas durante el proceso de mezclado u homogenización de la pasta cerámica, y el conformado y secado de las muestras [70].

**Tabla 4.1.1.** Residuos lignocelulósicos estudiados como agentes formadores de poros en ladrillos de arcilla cocida recopilados por Borjes y col. 2014

Residuos lignocelulósicos	% m/m incorporado al ladrillo
Paja de trigo	5,9
Semilla de trigo	9,1
Mazorca de maíz	6,0
Semilla de maíz	9,0
Semilla de colza	9,1
Residuos de olivo	3,0 - 12,0
Fibras de hojas de ananá	0,3 - 0,8
Fibras palma aceitera	0,3 - 0,8
Paja de arroz	1,0 - 5,0
Cáscara de arroz	5,0 - 15,0
Ceniza de cáscara de arroz	2,0 - 10,0
Bagazo de cervecería	2,5 - 10,0
Cenizas de bagazo de caña de azúcar	5,0 - 20,0
Granos de café	3,0
Celulosa microcristalina	5,0 - 10,0
Fibra de madera resinosa	7,0

#### 4.1.3.5. Inmovilización de residuos peligrosos en la matriz arcillosa

Los materiales de construcción como los ladrillos de arcilla cocida se han estudiado como técnica de barrera para tratar o estabilizar residuos peligrosos, por ejemplo, aquellos que contienen contaminantes como metales pesados, lo que constituye una importante contribución medioambiental [176]. Estudios encontrados en la literatura han demostrado que es posible, mediante un proceso de solidificación/estabilización, disminuir el peligro y la toxicidad de los metales pesados reduciendo su movilidad de acuerdo al tipo y tamaño de partícula del desecho, técnica de estabilización etc., [157,162,177,178]. Son ejemplos, la inmovilización de cromo proveniente de lodos de curtiduría [162] y de otros metales pesados presentes en lodos galvánicos [37,39,176,178], lodos de la industria automotriz [157] y biosólidos de otras industrias [38]. Estos lodos pueden formarse a partir de los tratamientos de aguas residuales que llevan a cabo las industrias para cumplir con los requisitos ambientales antes de descargar sus efluentes al ambiente, tal como se discutió

en el Capítulo 1 [37,179]. De acuerdo con Zhang y col. 2018 [37], en la actualidad se están investigando tecnologías avanzadas y efectivas para extraer y reutilizar los metales pesados presentes en los lodos. Sin embargo, éstas aún no se han podido aplicar a gran escala, por lo que la disposición final de estos residuos peligrosos constituye una problemática ecológica ya que pueden ser considerados como contaminantes secundarios.

Se espera que en la matriz cerámica luego de la etapa de cocción, a temperaturas superiores a 800°C, los residuos orgánicos se destruyan mientras que el material inorgánico y los metales pesados se encapsulen y se transformen en óxidos y silicatos, o reaccionen con aluminio y fases férricas para formar espinelas, lo cual es importante desde el punto de vista del impacto y por ende toxicidad potencial ya que estas fases químicas estables no son biodisponibles [37,38,176,177,180]. Si bien, se ha observado que al aumentar la temperatura de cocción disminuye la lixiviación de estos contaminantes, el mecanismo de inmovilización en los ladrillos de arcilla cocida aún no se ha comprendido con certeza [39,176]. Además, de acuerdo con Mao y col. 2018 [178], la liberación de metales se puede reducir disminuyendo la porosidad y la superficie específica de los ladrillos.

Es importante llevar a cabo una evaluación ambiental y de compatibilidad, conociendo cómo se comportan los metales tóxicos en la arcilla, para determinar si es posible la incorporación de desechos peligrosos en ladrillos de arcilla cocida y su posterior uso en la construcción civil [37,38]. Para ello, deben realizarse pruebas de lixiviación a las matrices cerámicas fabricadas y los hallazgos ser difundidos para apoyar las aplicaciones a futuro de estos materiales de construcción sostenibles [181]. Por lo tanto, los ladrillos fabricados a partir de desechos peligrosos se podrán utilizar en la construcción siempre que cumplan con las normativas y el nivel de lixiviación de contaminantes sea el permitido sin generar daños a largo plazo para el medio ambiente [162]. En este sentido, los resultados disponibles en la literatura son muy prometedores [181].

# MATERIALES Y MÉTODOS



## 4.2. Materiales y Métodos

### 4.2.1. Materias primas utilizadas para elaborar los ladrillos

Como se mencionó en el marco teórico de este capítulo, los ladrillos de construcción se fabrican a partir de tierras y arcillas comunes de bajo costo de origen natural. La materia prima que se empleó como matriz en la elaboración de las piezas cerámicas estudiadas fue provista por la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A. localizada en la ciudad de Batán. Dicha ladrillera brindó una importante colaboración en la ejecución del presente trabajo de tesis, debido a su gran interés por incluir materiales de desecho en procesos futuros de fabricación. La materia prima consistió en la mezcla de 70 - 60% en peso de tierra y de 30 - 40% en peso de arcilla, siendo la misma que utiliza el fabricante en el proceso de producción de ladrillos huecos mediante el método de extrusión.

La empresa extrae la arcilla de canteras ubicadas en las proximidades de la localidad de San Manuel en el Partido de Lobería, Buenos Aires, por medio de voladuras con explosivos. La tierra o suelo proviene de debajo del manto superficial de tierra negra de canteras cercanas al predio donde se encuentra la ladrillera. Ambos materiales se almacenan por separado formando acopios al aire libre en la planta de producción durante un tiempo suficiente para reducir la materia orgánica. La arcilla se acondiciona granulométricamente mediante trituración y molienda. Luego, ésta se mezcla con la tierra en las proporciones adecuadas, y la mezcla húmeda y homogénea pasa por cilindros laminadores para reducir el tamaño de partícula a aproximadamente menos de 2 mm. En la Figura 4.2.1. a) se muestran los acopios de arcilla y tierra en el predio de la ladrillera y en la Figura 4.2.1. b) se muestra el aspecto macroscópico de la mezcla utilizada que se llamará simplemente arcilla a lo largo de este trabajo de tesis.



**Figura 4.2.1.** (A) Acopios de arcilla y tierra; (B) aspecto macroscópico de la mezcla de arcilla y tierra, denominada arcilla, empleada en la elaboración de los ladrillos

Este trabajo de investigación propone el empleo, como agentes formadores de poros, de residuos de la agroindustria previamente utilizados como adsorbentes de metales pesados, los cuales podrán ser inmovilizados en dichas matrices cerámicas. Por lo tanto, la fabricación de las piezas en el laboratorio se llevó a cabo añadiendo a la arcilla las biomásas de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz, y el biochar de aserrín de pino, preparados teniendo en cuenta las condiciones del escalado x 20, tal como se explicó en el Capítulo 3.

#### 4.2.1.1. Caracterización de las materias primas

El origen natural de la arcilla hace que no tenga una constitución definida ya que depende del ambiente en el que se formó, y de la composición química y mineralógica del material de origen. Por lo tanto, existe la necesidad de una caracterización y estricto control de esta materia prima, para garantizar la reproducción de las propiedades de los productos cerámicos fabricados. Las características relevantes de la arcilla se obtuvieron a partir de

diversos enfoques experimentales, el equipamiento utilizado para tal fin y los principios fundamentales aplicados se nombraron y explicaron en el Capítulo 3. En el presente capítulo se reportan los resultados de la determinación de la distribución del tamaño de partícula de la muestra arcillosa, y de los residuos de biomasa y biochar. La caracterización de dichos residuos agroindustriales, antes y después de ser utilizados como adsorbentes de metales pesados, se mostró y discutió en el Capítulo 3.

#### 4.2.1.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se determinó la morfología y microestructura de la arcilla utilizada.

#### 4.2.1.1.2. Difracción de Rayos X

Las principales fases cristalinas en la arcilla fueron detectadas a partir de Difracción de Rayos X (DRX) en un rango de medición de 5 - 80° (2 $\theta$ ).

#### 4.2.1.1.3. Fluorescencia de Rayos X

La composición química elemental de la arcilla se determinó a partir de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

#### 4.2.1.1.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada

La Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF) en modo Reflectancia Total Atenuada (RTA) se utilizó para obtener información sobre los enlaces químicos e identificar los grupos funcionales en la arcilla.

#### 4.2.1.1.5. Distribución del tamaño de partícula

El tamaño de las partículas puede influir en el empaquetamiento de las partículas de las materias primas de los ladrillos en verde y, por lo tanto, en las propiedades físicas y mecánicas de los productos, afectando significativamente su calidad y desempeño. El análisis de la distribución del tamaño de partícula de la arcilla y los residuos de aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz se llevó a cabo por el método de tamizado en seco. Para este análisis se emplearon los desechos agroindustriales limpios (antes del proceso de adsorción).

En la técnica se utilizó una serie de 12 tamices entre las mallas N° 7 (2830  $\mu\text{m}$ ) y N° 325 (44  $\mu\text{m}$ ) dispuestos en forma de columna. Una cantidad representativa de material mezclado homogéneamente y secado previamente en estufa se colocó en el tamiz superior (correspondiente al de menor número de malla o mayor tamaño de partícula) y se agitó la columna de tamices durante 10 minutos empleando un agitador orbital (SK-0330-Pro) a una velocidad de 220-250 rpm. En la Figura 4.2.2. se muestra la disposición de los tamices sobre el agitador orbital. Un pincel se utilizó para ayudar al proceso de tamizado, sobre todo, de los desechos cuyas partículas no siempre tienen forma esférica. Finalmente, se pesó la cantidad de masa retenida en cada tamiz y se determinó la curva acumulada “menor

que” cada uno de los tamaños de partícula trabajados, es decir, el porcentaje de material que pasó por cada tamiz.



**Figura 4.2.2.** Tamices y agitador usados en la determinación de la distribución del tamaño de partícula de la arcilla y de los residuos de interés

#### 4.2.1.1.6. Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Los Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) se llevaron a cabo para conocer el comportamiento de la arcilla, las biomásas y el biochar limpios (antes del proceso de adsorción) a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento térmico estará estrechamente relacionado con las propiedades que alcanzarán los ladrillos fabricados cuando sean sometidos a la etapa de cocción.

### 4.2.2. Preparación de los ladrillos de arcilla

El proceso de elaboración de los ladrillos de arcilla comprende una serie de pasos que influyen sobre las propiedades del producto final, por lo que deben ser informados en detalle [70,170]. La preparación de las piezas cerámicas se diseñó considerando las características y propiedades de la arcilla de trabajo, el comportamiento térmico de los residuos estudiados, y teniendo en cuenta los pasos detallados en la literatura [36,70,75]. Se utilizó una presión de moldeo adecuada para simular la presión de 21 - 23 MPa con que la extrusora actúa en la planta ladrillera. Las temperaturas de cocción utilizadas son acordes a las empleadas en la fábrica, 950 - 980 °C. En relación al tiempo del ciclo de cocción, en este trabajo se estableció un tiempo de duración del ciclo similar a los utilizados en la fábrica (12 a 22 h).

En una serie de vasos de precipitados, se homogenizaron, en forma manual y con una varilla de vidrio, un volumen fijo de arcilla y 20% en volumen, respecto al volumen de arcilla, de las biomasas y el biochar, antes y después de haber sido usados como adsorbentes de metales pesados. La masa de arcilla en cada ladrillo fue de 90 g para lograr, luego del moldeo, relaciones similares entre el largo, espesor y ancho que en un ladrillo tradicional. Los residuos se agregaron en volumen y no en peso debido a su baja densidad que hace que un 20% en peso de residuo implique un volumen muy grande del desecho respecto de la cantidad de arcilla utilizada. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones encontradas en la literatura la incorporación de desecho se realizó en peso. Es importante tener en cuenta este hecho si se quieren comparar los resultados con los de otras investigaciones [147].

El método de conformado tradicional que se empleó para darle forma de ladrillo a las mezclas fue el prensado uniaxial. Por tratarse de un método por vía seca o semiseca (7

- 15% de humedad), al material de partida en polvo se le agregaron 8 mL de agua destilada para lograr plasticidad y cohesión en la mezcla al momento de moldear las piezas, y así evitar defectos. El prensado uniaxial consiste en la compactación de polvos en un molde rígido por aplicación de una presión (20 - 300 MPa) en una dirección a través de un pistón rígido. En la primera etapa del proceso se llenó el molde tratando de lograr la mayor densidad de llenado, es decir, el menor contenido de aire en el polvo y menor recorrido del pistón. Para ello, las mezclas se colocaron en un molde de acero endurecido para adquirir las dimensiones de 70 mm x 40 mm y un espesor aproximado de 18 mm. Luego, se utilizó una prensa hidráulica (motor de 3 hp y diámetro de pistón de 4 pulgadas) para llevar a cabo la etapa de compactación. Se aplicó una presión de moldeo de 25 MPa mantenida durante 10 segundos sobre la muestra. De acuerdo con Leiva y col. 2016 [163], en la literatura se reportan valores de presión de moldeo de 5 a 50 MPa. Esto es importante porque cuando la presión de moldeo aumenta, la distancia entre las partículas de la mezcla disminuye, y como consecuencia la resistencia a la compresión aumenta y la porosidad total baja. Sin embargo, una presión muy alta afecta la calidad del ladrillo ya que genera mayores gradientes de presión y defectos. En esta etapa ocurre, inicialmente, un desplazamiento y un reacomodamiento de las partículas sin fracturas ni deformaciones, seguido en algunos casos de deformación local y fractura de las partículas, y finalmente una compresión elástica en volumen. Por último, se retiró el pistón y se relajaron las tensiones residuales ocasionadas por la deformación elástica en la etapa anterior, que produjo un *springback* o expansión volumétrica.

Los ladrillos se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 h para reducir el contenido de humedad, y evitar deformaciones y grietas. Finalmente, la cocción de los ladrillos se logró tratando las piezas en verde térmicamente en un horno eléctrico (INDEF 332) mediante un proceso de calentamiento seguido de enfriamiento controlado, como se

representa en la Figura 4.2.3. Las muestras se calentaron a una velocidad de 1 °C/min, para evitar la formación de núcleos negros atribuidos a la materia orgánica y a una elevada velocidad de calentamiento, que hacen que la oxidación incompleta genere la producción de carbono residual [30,165,166]. El calentamiento se llevó a cabo hasta una temperatura de 950 °C que se mantuvo durante 3 h. Finalmente, los ladrillos se enfriaron a una velocidad de 5 °C/min hasta temperatura ambiente para asegurar que el producto final tenga una forma adecuada [75]. Con este programa de calentamiento, se buscó que todo el material alcance la temperatura de cocción seleccionada y que se lleve a cabo la combustión total del carbono presente en la arcilla y los desechos. Tal como se explicó en el marco teórico, en esta etapa se producen cambios que determinan el aspecto físico (color, peso y dimensiones) y las propiedades, resistencia y cohesión definitiva, del producto para poder emplearse como materiales de construcción.

Un esquema del procedimiento de fabricación de los ladrillos se muestra en la Figura 4.2.4. Para cada tipo de ladrillo se hicieron tres especímenes iguales. La composición de los ladrillos de arcilla fabricados se informa en la Tabla 4.2.1. La estimación de los moles metálicos dentro de cada probeta se calculó teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción y la masa de residuo correspondiente al 20% en volumen de arcilla. En dicha tabla se incluyen las denominaciones de las muestras a utilizar en adelante.

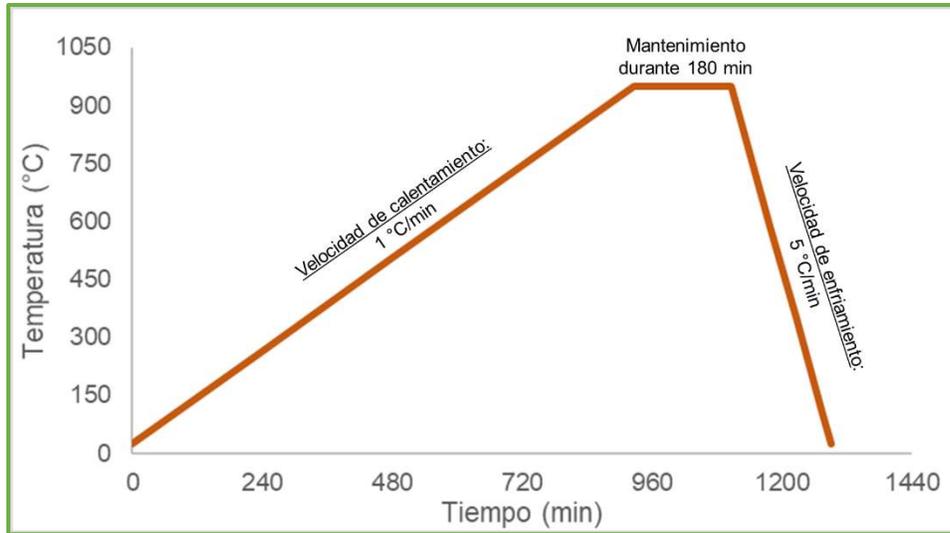


Figura 4.2.3. Ciclo térmico empleado en la cocción de los ladrillos

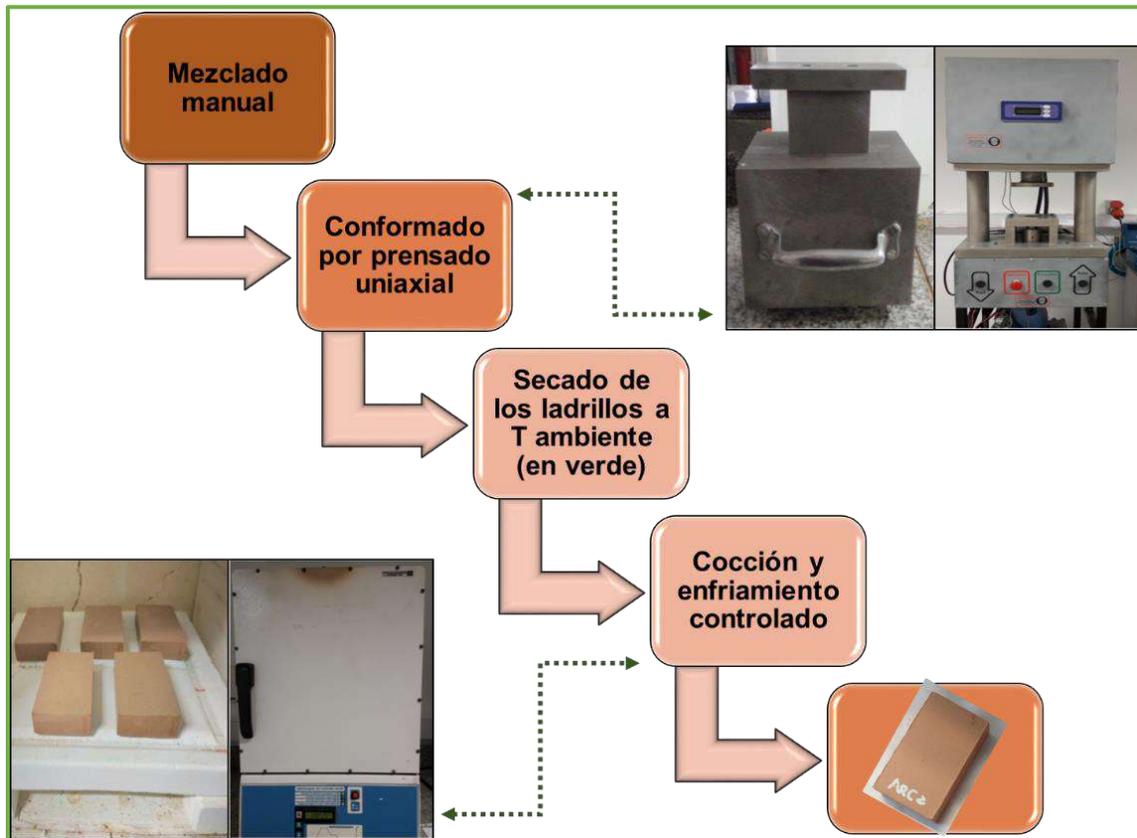


Figura 4.2.4. Procesamiento de los ladrillos

**Tabla 4.2.1.** Composición estimada de los ladrillos elaborados a partir de la adición de las biomásas y el biochar antes y después de haber sido usados como adsorbentes

Ladrillo	Residuo (% por volumen de arcilla)				Metales pesados (x 10 <sup>-5</sup> moles)		
	Aserrín de pino	Char de aserrín de pino	Cáscaras de semillas de girasol	Residuos de maíz	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
ARC	-	-	-	-	-	-	-
AA20	20	-	-	-	-	-	-
AAM20	20	-	-	-	1,5	2,9	3,1
AANi20	20	-	-	-	2,8	-	-
AAZn20	20	-	-	-	-	3,8	-
AACd20	20	-	-	-	-	-	4,0
ACh20	-	20	-	-	-	-	-
AChM20	-	20	-	-	6,3	6,3	6,3
AChNi20	-	20	-	-	6,3	-	-
AChZn20	-	20	-	-	-	6,3	-
AChCd20	-	20	-	-	-	-	6,3
AG20	-	-	20	-	-	-	-
AGM20	-	-	20	-	4,2	5,6	6,0
AGNi20	-	-	20	-	4,5	-	-
AGZn20	-	-	20	-	-	5,6	-
AGCd20	-	-	20	-	-	-	6,1
AM20	-	-	-	20	-	-	-
AMM20	-	-	-	20	2,6	4,0	4,2
AMNi20	-	-	-	20	2,7	-	-
AMZn20	-	-	-	20	-	3,7	-
AMCd20	-	-	-	20	-	-	4,1

<b>D E N O M I N A C I O N E S</b>	ARC: arcilla sin agregado de residuos. Muestra de referencia.
	AA20: arcilla + aserrín de pino
	AAM20: arcilla + aserrín de pino con mezcla de contaminantes
	AANi20: arcilla + aserrín de pino contaminado con Ni
	AAZn20: arcilla + aserrín de pino contaminado con Zn
	AACd20: arcilla + aserrín de pino contaminado con Cd
	ACh20: arcilla + char de pino
	AChM20: arcilla + char de pino con mezcla de contaminantes
	AChNi20: arcilla + char de pino contaminado con Ni
	AChZn20: arcilla + char de pino contaminado con Zn
	AChCd20: arcilla + char de pino contaminado con Cd
	AG20: arcilla + residuo de girasol
	AGM20: arcilla + residuo de girasol con mezcla de contaminantes
	AGNi20: arcilla + residuo de girasol contaminado con Ni
	AGZn20: arcilla + residuo de girasol contaminado con Zn
	AGCd20: arcilla + residuo de girasol contaminado con Cd
	AM20: arcilla + residuos de maíz
	AMM20: arcilla + residuos de maíz con mezcla de contaminantes
	AMNi20: arcilla + residuos de maíz contaminado con Ni
	AMZn20: arcilla + residuos de maíz contaminado con Zn
AMCd20: arcilla + residuos de maíz contaminado con Cd	

#### 4.2.2.1. Ladrillos de arcilla en verde

##### 4.2.2.1.1. Aspecto macroscópico

Se observó y analizó el aspecto macroscópico de todos los ladrillos en verde antes de ser tratados térmicamente y luego de la etapa de secado a temperatura ambiente durante 24 h. Se compararon los ladrillos elaborados a partir de la adición de desechos con los ladrillos ARC en busca de la presencia de defectos.

##### 4.2.2.1.2. Curvas de secado

Como se mencionó en el marco teórico, el procesamiento de un ladrillo involucra dos pérdidas de peso. La primera de éstas se produce durante el secado (PPS) y corresponde a la evaporación del agua superficial y a la migración del agua desde el interior hacia la superficie de la pieza conformada, que una vez seca recibe el nombre de “ladrillo en verde” [167]. El porcentaje correspondiente a dicha pérdida de peso se determinó pesando todos los ladrillos antes y después de la etapa de secado.

Se realizaron las curvas de secado de los ladrillos fabricados, para evaluar el comportamiento respecto a la humedad y si existen cambios entre los ladrillos de control (ARC) y las piezas con agregado de biomasa o biochar limpios (AA20, ACh20, AG20, AM20). Para ello, los ladrillos se colocaron en un desecador inmediatamente después de haber sido conformados, y se registró el peso de cada uno en función del tiempo transcurrido.

#### 4.2.2.2. Ladrillos de arcilla cocidos

Todos los ladrillos de arcilla cocidos se caracterizaron y ensayaron con el objetivo de evaluar el impacto de los desechos y metales pesados adsorbidos, sobre la calidad y aptitud de los mismos en servicio.

##### 4.2.2.2.1. Aspecto macroscópico

Se observó y analizó el aspecto macroscópico de todos los ladrillos luego de ser sometidos a la etapa cocción. Se hizo foco en los cambios de color y estructura, respecto de los ladrillos en verde, y se compararon los ladrillos elaborados a partir de la adición de desechos con los ladrillos ARC en busca de la presencia de defectos como poros y fisuras.

##### 4.2.2.2.2. Pérdida de peso por calcinación

La segunda pérdida de peso se da durante la cocción de los ladrillos y es la más significativa. Dicha pérdida de peso se denomina pérdida de peso por calcinación (PPC). Ésta puede ser asociada a los fenómenos térmicos de la arcilla y también a las reacciones térmicas que tienen lugar en los desechos de biomasa y biochar [17,147,182]. La magnitud de PPC influye sobre el rendimiento del producto final y se calculó para todos los ladrillos fabricados de acuerdo a la ecuación 4.1., donde  $P_{seco}$  (g) es el peso del ladrillo luego de la etapa de secado y  $P_{cocido}$  (g) es el peso del ladrillo luego de la etapa de cocción [29,75,169].

$$PPC (\%) = \frac{(P_{seco} - P_{cocido}) \times 100}{P_{seco}} \quad (4.1.)$$

#### 4.2.2.2.3. Contracción lineal

Durante la cocción de los ladrillos tienen lugar fenómenos y reacciones que no sólo pueden generar cambios en la masa de las piezas cerámicas, sino también en sus dimensiones [34,75,182]. La contracción lineal (CL) se define como la disminución de longitud que experimenta un ladrillo durante la cocción. Éste es un parámetro de la calidad del ladrillo ya que un cambio estructural significativo puede ocasionar tensiones y fallas dentro del material [29,32,162]. Para ello, se midió con un calibre de  $\pm 0,01$  mm de precisión, la longitud de cada muestra antes y después de la etapa de cocción en tres puntos distintos (ambos extremos y el centro). CL se calculó a partir de la ecuación 4.2., donde  $L_{seco}$  (mm) es la longitud del ladrillo luego de la etapa de secado y  $L_{cocido}$  (mm) es la longitud del ladrillo luego de la etapa de cocción [29,75].

$$CL (\%) = \frac{(L_{seco} - L_{cocido}) \times 100}{L_{seco}} \quad (4.2.)$$

#### 4.2.2.2.4. Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua

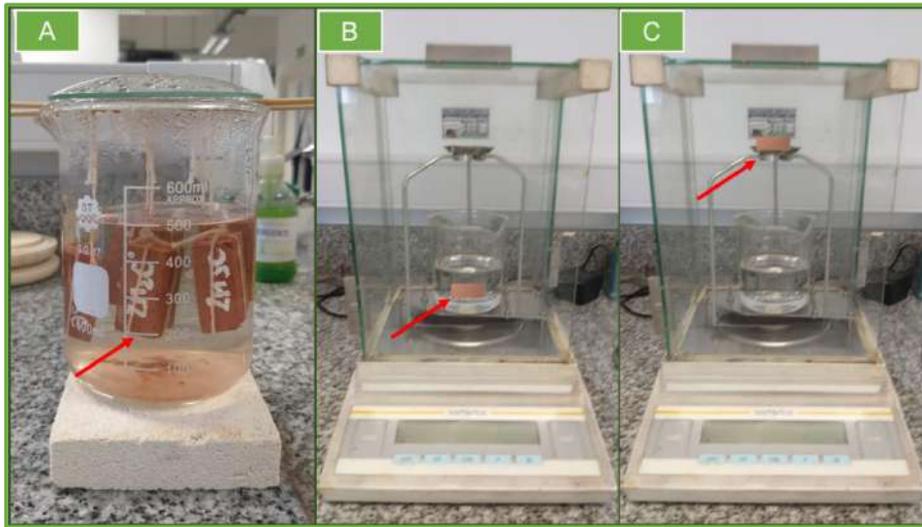
Los ladrillos pueden tener poros cerrados y abiertos. Los poros abiertos son las cavidades que se comunican con la superficie del sólido, es decir, con el exterior [167]. La porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ) es el cociente entre el volumen de los poros abiertos y el volumen aparente del cuerpo [30]. La densidad aparente ( $p_{ap}$ ) se define como el cociente entre el peso del cuerpo seco y su volumen aparente. La cantidad de agua que puede retener un ladrillo después de estar inmerso en agua se denomina absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ) y es el cociente entre el peso del agua absorbida y el peso del cuerpo seco [182].

La porosidad aparente, densidad aparente y agua absorbida ejercen una gran influencia sobre las propiedades y desempeño del producto cocido [147]. Un aumento de  $\pi_{ap}$  y, por lo tanto, una disminución de  $p_{ap}$  puede ser beneficioso desde el punto de vista del aislamiento térmico y acústico, manejo, transporte y puesta en obras de los ladrillos, y reducción del peso del edificio [147,162]. Sin embargo, la durabilidad y el rendimiento mecánico de las matrices cerámicas pueden verse comprometidas [75]. Además,  $\pi_{ap}$  está vinculada a  $H_2O_{abs}$  que es un factor muy importante que determina la durabilidad del ladrillo y la mampostería [183]. Cuanto mayor es la porosidad, mayor es la absorción de agua, y menor es la resistencia del ladrillo a la intemperie, dando lugar a su posible desmoronamiento con el tiempo. De esta manera, el ladrillo sin revestir es susceptible a sufrir daños por congelación que es cuando el agua absorbida pasa de estado líquido a sólido y genera presión al aumentar su volumen, o eflorescencia que se reconoce por la presencia de manchas blancas en la superficie provenientes de la precipitación de sales (sulfatos, cloruros y nitratos, etc.) disueltas en el agua o humedad [162,184].

En base a los lineamientos de la norma IRAM 12510 [185] se determinaron  $\pi_{ap}$ ,  $H_2O_{abs}$  y  $\rho_{ap}$ , a partir del método de Arquímedes. Para ello se utilizó una balanza analítica (Sartorius BP 221 S) con los accesorios correspondientes.

Se cortaron dos probetas para cada tipo de ladrillo fabricado, de aproximadamente 18 mm x 40 mm x 18 mm, con una cortadora de precisión de alta velocidad con disco diamantado ( $\varnothing$ : 100 mm), y se quitaron las partículas que no estaban firmemente adheridas a éstas. Las probetas se secaron en una estufa a 105 °C durante 24 h y se registró su peso seco,  $P_{seco}$  (g). Luego, las probetas se colocaron en un vaso grande de precipitados, se sumergieron en agua destilada sin tocar el fondo ni las paredes del recipiente, y se hirvieron durante 2 h. La Figura 4.2.5. a) muestra una imagen de las piezas cerámicas sumergidas en agua destilada y sometidas a hervor. Se enfriaron las probetas a temperatura ambiente,

manteniéndolas sumergidas y haciéndoles circular agua fría. Se hizo uso de los accesorios de la balanza analítica para determinar el peso de la probeta sumergida en agua destilada,  $P_{sumergido}$  (g), y el peso de la probeta saturada y de superficie seca,  $P_{saturado}$  (g), que se obtuvo retirando el agua de la superficie externa suavemente con un paño de algodón húmedo. El procedimiento llevado a cabo con la balanza analítica se puede observar en la Figura 4.2.5. b) y c). Se tomó la temperatura del agua usada para determinar  $P_{sumergido}$  y  $P_{saturado}$  y así determinar su densidad. Las ecuaciones 4.3., 4.4. y 4.5. se emplearon para calcular  $\rho_{ap}$ ,  $\pi_{ap}$  y  $H_2O_{abs}$ , respectivamente. Además, estos tres parámetros se determinaron y calcularon para probetas de tres tipos de ladrillos comerciales (COM1, COM2 y COM3) con el objetivo de compararlos con los obtenidos para las piezas cerámicas fabricadas.



**Figura 4.2.5.** Equipamiento usado en la determinación de la densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ): (A) probetas de ladrillos luego de 2 h de hervor, (B) probeta de ladrillo sumergida en agua destilada, (C) probeta de ladrillo saturada de superficie seca

$$\rho_{ap} \left( \frac{g}{mL} \right) = \frac{P_{seco} \times \rho_{agua}}{(P_{saturado} - P_{sumergido})} \quad (4.3.)$$

$$\pi_{ap} (\%) = \frac{(P_{saturado} - P_{seco}) \times 100}{(P_{saturado} - P_{sumergido})} \quad (4.4.)$$

$$H_2O_{abs} (\%) = \frac{(P_{saturado} - P_{seco}) \times 100}{P_{seco}} \quad (4.5.)$$

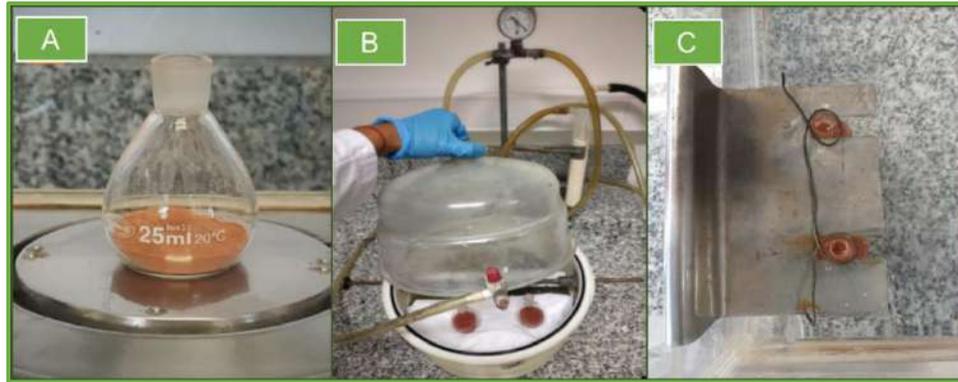
#### 4.2.2.2.5. Densidad picnométrica, porosidad verdadera y porosidad cerrada

La porosidad verdadera ( $\pi_v$ ) es la porosidad total, la cual considera el volumen de poros cerrados y abiertos. La porosidad cerrada ( $\pi_c$ ) considera los poros o cavidades que no tienen comunicación con la superficie del sólido. La densidad picnométrica ( $\rho_{pic}$ ) se determinó por picnometría utilizando querosén como fluido y siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 12517 [186].

Los ensayos de picnometría se llevaron a cabo por duplicado para cada tipo de ladrillo. Los picnómetros (recipientes de volumen calibrado), limpios y secos, se pesaron con sus respectivas tapas en una balanza analítica (Sartorius BP 221 S). Esta cantidad se identificó como  $P_0$  (g). Aproximadamente 4,5 g de muestra de ladrillo molida hasta un tamaño de partícula menor a 0,21 mm (n° 70 de malla de tamiz),  $P_m$  (g), se colocó en cada picnómetro y se tomó el peso  $P_2$  (g). Los picnómetros cargados se llenaron con querosén hasta 1 cm por encima de la muestra y sin las tapas se sometieron a vacío durante 30 min. Luego, se los completó con querosén hasta el cuello y se los colocó en un baño termostatzado a 37 °C durante 15 min. Para finalizar, los picnómetros se llenaron con querosén hasta el borde, se retiraron del baño, se les colocaron las tapas, se pesaron en la balanza analítica y se anotó su peso  $P_3$  (g).

El peso del querosén  $P_k$  (g) se determinó por única vez y fue el mismo para todas las mediciones ya que no se cambió de fluido. Para ello, se llenaron los picnómetros con querosén, se estabilizaron en el baño sin las tapas durante 15 min. Luego, se les colocaron las tapas, se secaron y se registró el peso  $P_1$  (g). De esta forma  $P_k$  se calculó como la diferencia entre  $P_1$  y  $P_0$ .

En la Figura 4.2.6. se muestran imágenes del procedimiento. Las ecuaciones 4.6., 4.7. y 4.8. se utilizaron para calcular  $\rho_{pic}$ ,  $\pi_v$  y  $\pi_c$ , respectivamente.



**Figura 4.2.6.** Ensayo de picnometría: (A) picnómetro con la muestra de ladrillo en polvo, (B) picnómetros con la muestra y querosén sometidos a vacío, (C) picnómetros con la muestra y querosén en baño termostatizado

$$\rho_{pic} \left( \frac{g}{mL} \right) = \frac{P_m \times \rho_k}{(P_m + P_k - P_3 + P_0)} \quad (4.6.)$$

$$\pi_v (\%) = \frac{(\rho_{pic} - \rho_{ap}) \times 100}{\rho_{pic}} \quad (4.7.)$$

$$\pi_c (\%) = \pi_v - \pi_{ap} \quad (4.8.)$$

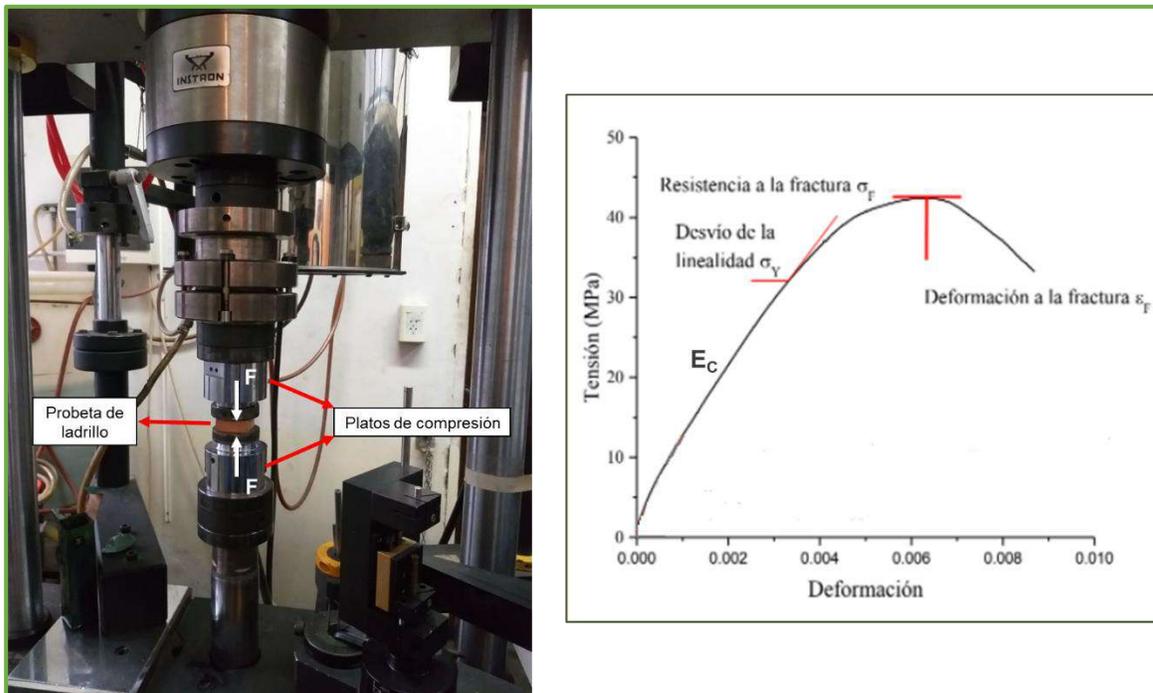
#### 4.2.2.2.6. Ensayo de resistencia a la compresión

Los ladrillos de construcción deberán estar sujetos a cargas durante toda su vida útil. Por lo tanto, es necesario analizar la respuesta de estos materiales al solicitarlos a diferentes esfuerzos mecánicos, con el fin de evitar la avería del material en servicio y evaluar su calidad ingenieril [75].

Si bien, el ensayo de tracción es el más adecuado para evaluar la resistencia mecánica, ya que genera una distribución casi homogénea de tensiones, los materiales cerámicos al ser frágiles son sensibles a este tipo de esfuerzos, ya que favorecen la propagación catastrófica de fisuras. Sin embargo, estos materiales presentan alta resistencia a la compresión. El ensayo de compresión consiste en la aplicación de una carga externa ( $F$ ) sobre la sección, y su distribución en el material genera un estado de tensiones bidimensional, debido al efecto de fricción en la zona de contacto. Además, los ensayos de compresión son más adecuados para estos materiales porque la sollicitación natural como materiales para aplicaciones estructurales (paredes, pisos, etc.) implica cargas en compresión [164,187].

Los ladrillos fabricados se sometieron a ensayos de compresión uniaxial. Los ensayos se llevaron a cabo aplicando una carga de compresión uniaxial monotónica creciente sobre la cara de la probeta que responde a la posición normal de su uso, hasta la falla o rotura del material [183]. Para la realización de estos ensayos se siguieron los lineamientos y la relación de aspecto de las muestras establecidos en la norma IRAM 12586 [188]. Para esto, se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica Instron, modelo 8501, con una celda de carga Instron de 100 kN. Se ensayaron por duplicado probetas a escala de dimensiones 35 mm x 40 mm x 18 mm para todos los ladrillos, incluidas COM1, COM2 y COM3. Las probetas se obtuvieron cortando las piezas

cerámicas a la mitad de su longitud con una cortadora de precisión de alta velocidad con disco diamantado ( $\varnothing$ : 100 mm). La Figura 4.2.7. muestra una fotografía de la máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica con una de las probetas de ladrillo a ensayar. Una vez posicionada cada probeta se cerró el tren de carga, y se ajustó una precarga de 0,5 kN y una velocidad de control de carga de 8,25 kN/min. Se registró la carga aplicada,  $P$  (kN), y la posición,  $D$  (mm), y se determinaron por cálculo la tensión ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\epsilon$ ) usando las ecuaciones 4.9 y 4.10, respectivamente, siendo  $L$  el largo de la probeta (m),  $b$  el ancho de la probeta (m),  $d$  el alto de la probeta (mm) y  $\Delta D$  la diferencia entre la posición final e inicial.



**Figura 4.2.7.** Ensayo de compresión uniaxial de probeta de ladrillo en máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica, F: carga externa aplicada (izquierda); curva de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curva s-s) de un cerámico refractario (derecha), a modo de ejemplo

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{-P}{(L \times b \times 1000)} \quad (4.9.)$$

$$\varepsilon = \frac{-\Delta D}{d} \quad (4.10.)$$

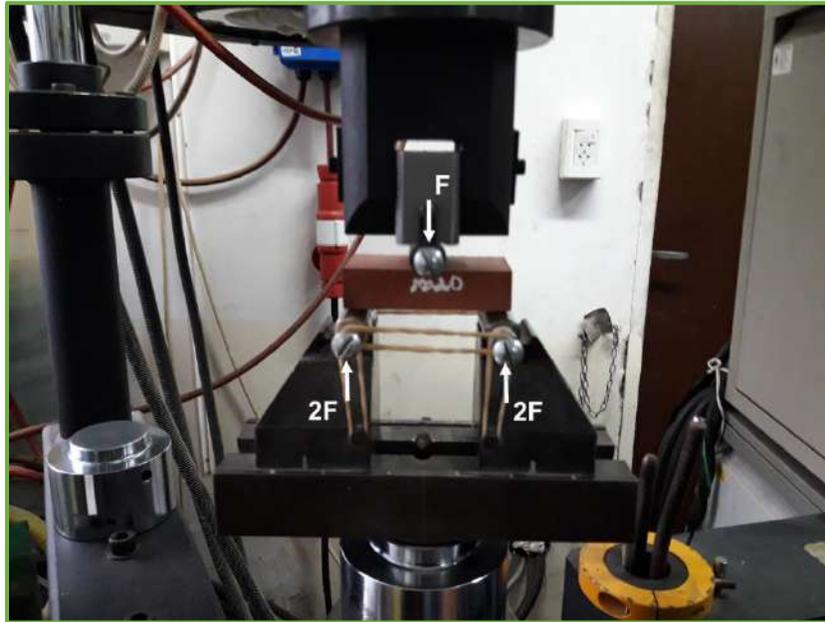
En la literatura, la evaluación mecánica de ladrillos de arcilla cocida se limita a reportar los valores de resistencia a la compresión. Sin embargo, la obtención y análisis de las curvas de tensión vs deformación o curvas s-s (*stress-strain*) es una aproximación al comportamiento mecánico del material. Una curva s-s del tipo que la representada en la Figura 4.2.7. para un cerámico refractario, permite hacer una descripción del comportamiento mecánico del material a partir de la forma de ésta y la determinación de parámetros mecánicos como:

- **Resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ):** determinada a partir del valor máximo de tensión alcanzado y se considera crítica en los materiales de construcción [34,152].
- **Deformación a la fractura ( $\varepsilon_F$ ):** considerada la deformación correspondiente a la tensión máxima.
- **Módulo elástico o de Young ( $E_c$ ):** determinado a partir de la pendiente de una recta secante a la curva s-s en la región inicial elástica. Se relaciona con la rigidez del material [149,152].
- **Tensión en la que el comportamiento se desvía de la linealidad ( $\sigma_Y$ ):** considerada análoga a la tensión de fluencia y a partir de ella se estima el grado de linealidad de la curva s-s mediante el cálculo del parámetro  $\sigma_Y/\sigma_F$  (%).

#### 4.2.2.2.7. Ensayo de flexión

Como se mencionó anteriormente, los materiales cerámicos son frágiles y, por lo tanto, no pueden someterse a ensayos de tracción. En consecuencia, la resistencia mecánica de estos materiales a la tracción se mide indirectamente en ensayos de flexión (en 3 o 4 puntos). Estos ensayos utilizan dispositivos que transmiten la carga externa ( $F$ ), aplicada mediante un actuador o prensa. De esta forma, la muestra está sometida a esfuerzos de tracción y de compresión en el plano inferior y en el plano superior, respectivamente, estableciéndose un perfil de tensiones en el sentido del espesor. Los puntos de apoyo separados una cierta distancia (*span*) generan un momento flector que provoca la deflexión de la barra [187].

Los ensayos de flexión en 3 puntos se llevaron a cabo siguiendo las directrices y relación de aspecto de las muestras establecidas en la norma IRAM 12587 [189]. Todos los ladrillos, incluidos las probetas COM1, COM2, y COM3, de dimensiones 70 mm x 40 mm x 18 mm se ensayaron por duplicado, utilizando la misma máquina Instron que para el ensayo de compresión. Cada muestra se colocó en el soporte apoyando los extremos con un *span* de 6,1 cm. La carga creciente se aplicó, entre los apoyos, a una velocidad de 0,5 mm/min en control de desplazamiento. La precarga fue de 0,03 kN. La Figura 4.2.8. muestra un ladrillo preparado para ser ensayado por flexión en 3 puntos. El desplazamiento y la carga correspondiente fueron registrados durante el ensayo.



**Figura 4.2.8.** Ensayo de flexión en 3 puntos de uno de los ladrillos en máquina universal de ensayos mecánicos servo-hidráulica, F: carga externa aplicada

El módulo de rotura (MOR) se suele utilizar para entender el mecanismo de falla de la mampostería y como criterio de durabilidad [183]. Éste es definido como el esfuerzo de flexión máximo que se produce en la muestra en el momento de la rotura y se calculó según la ecuación 4.11. En dicha ecuación,  $P$  es la carga de rotura (daN),  $L$  es la distancia entre ejes de los apoyos (cm),  $b$  es el ancho promedio de la probeta (cm) y  $d$  es la altura promedio de la probeta (cm). Además, se obtuvieron y analizaron las curvas de carga en función de deflexión para cada muestra. A partir de la pendiente de la curva, se obtuvo el módulo de elasticidad o de Young en flexión ( $E_f$ ) siguiendo la ecuación 4.12. donde  $L$ ,  $b$  y  $d$  se encuentran en mm [187]. Este parámetro es una medida de la rigidez del material y es aplicable solamente a condiciones de trabajo que se encuentren dentro la zona elástica de la curva.

$$MOR (MPa) = \frac{1}{10} \times \frac{3}{2} \times \frac{P \times L}{b \times d^2} \quad (4.11.)$$

$$E_F (GPa) = \frac{L^3 \times pendiente}{4 \times b \times d^3} \quad (4.12.)$$

#### 4.2.2.2.8. Microscopía Electrónica de Barrido

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se determinó la morfología y microestructura de los ladrillos fabricados, tamaño, forma y conectividad de los poros. Mediante el software para análisis de imágenes, Image-ProPlus 0.6, se midió el tamaño y el área de los poros. La combinación de MEB con un analizador de dispersión de energía proporcionó un análisis semicuantitativo de la composición elemental en porcentaje en masa de las piezas cerámicas. La distribución de los elementos sobre las muestras se analizó a partir de mapeos composicionales sobre las probetas.

Se cortaron cubos de ladrillos de 18 mm de lado con una cortadora de precisión de alta velocidad con disco diamantado ( $\varnothing$ : 100 mm). Para que se puedan revelar las fases presentes, las muestras necesitaron de un adecuado acondicionamiento superficial. Por lo tanto, a partir de los cubos de ladrillo se prepararon probetas siguiendo el proceso representado en la Figura 4.2.9. y descrito a continuación:

- 1) Se embutieron los cubos cerámicos usando una resina poliéster y vacío para evitar la disgregación del ladrillo durante el pulido. En la Figura 4.2.9. a) se muestra el molde empleado para embutir las muestras junto a la cámara para hacer vacío.

2) Se cortaron las probetas embutidas con la cortadora de precisión de alta velocidad hasta una altura de aproximadamente 1 cm. La Figura 4.2.9. b) muestra una imagen del corte de una de las probetas embutidas.

3) Como las superficies de las muestras deben ser plano paralelas, se llevó a cabo el procedimiento de pulido hasta superficie espejo, empleando una pulidora semiautomática Prazis. Se utilizaron una serie de papeles de SiC al agua de 500, 1000, 1500, 3000 y 4000, y una suspensión diamantada de 1  $\mu\text{m}$ . En la Figura 4.2.9. c) se muestra el procedimiento de pulido de las muestras y el resultado final.



**Figura 4.2.9.** Preparación de las probetas de ladrillo con pulido espejo: (A) embutido de los cubos de ladrillo, (B) corte de las probetas embutidas, (C) pulido de las probetas embutidas

#### 4.2.2.2.9. Ensayos de lixiviación de metales pesados

Cuando se fabrican ladrillos de arcilla cocida a partir de desechos peligrosos, existe preocupación por la posible migración de metales pesados al medio ambiente [162]. Tal como se explicó en el marco teórico, los ladrillos no sólo deben ser óptimos para la

construcción desde el punto de vista fisicoquímico y mecánico, sino también ambiental. Por lo tanto, es importante evaluar la movilidad de los metales pesados presentes en los ladrillos fabricados para determinar la viabilidad de la fijación de estos contaminantes en la estructura cerámica [37,176].

Se llevó a cabo el ensayo de lixiviación siguiendo los lineamientos del método 1311 de la EPA [190]. Este método es aceptado por las leyes argentinas para la evaluación de lixiviados en productos químicos peligrosos de acuerdo con la Ley Nacional 24051 y su decreto reglamentario [191]. En primer lugar, se determinó el solvente de lixiviación entre dos soluciones lixiviantes:

- Solución lixivante N° 1: Preparada a partir de la adición de 5,7 mL de ácido acético a 500 mL de agua destilada, añadiendo 64,3 mL de hidróxido de sodio 1 mol/L y diluyendo hasta 1 L (pH de la solución  $4,93 \pm 0,05$ ).
- Solución lixivante N° 2: Preparada a partir de la dilución de 5,7 mL de ácido acético glacial en agua destilada hasta 1 L (pH de la solución:  $2,88 \pm 0,05$ ).

Para ello, se pesaron 5 g de ladrillo en polvo de tamaño de partícula menor a 1 mm (con un mortero de ágata se molieron los fragmentos de ladrillo obtenidos después del ensayo de compresión uniaxial), en un vaso de precipitados. Se agregó 96,5 mL de agua destilada. El vaso de precipitados se cubrió con un vidrio de reloj y se agitó durante 5 min con un agitador magnético. Finalmente, se filtró y se midió el pH de la solución. Como el pH fue mayor a 5, a la solución se le añadió 3,5 mL de HCl 1 mol/L, y se calentó hasta 50 °C y se agitó durante 10 min. Luego, la solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se midió

el pH que resultó menor a 5. Por lo tanto, se eligió la solución lixivante 1 para llevar a cabo los ensayos de lixiviación de los ladrillos fabricados.

Para las pruebas de lixiviación se pesaron 5 g de ladrillo en polvo, con tamaño de partícula menor a 9,5 mm, en un vaso de precipitados y se agregó 20 veces el peso de la muestra de la solución lixivante 1. El vaso se tapó y se agitó a una velocidad de 100 rpm en un agitador orbital (SK-0330-Pro) durante 22 h, tal como se muestra en la Figura 4.2.10. Por último, la mezcla se filtró con papel de filtro lavado con ácido nítrico 1 mol/L y enjuagado con agua destilada. El líquido obtenido se consideró como el extracto TCLP (TCLP, por sus siglas en inglés: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) de la fase sólida. A 30 mL del extracto se le añadió 3 mL de ácido nítrico concentrado hasta  $\text{pH} < 2$  y se almacenó el extracto en refrigeración a 4 °C hasta su análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA) Shimadzu 6800 c/ llama del Centro Biotecnológico Fres Taie.



**Figura 4.2.10.** Ensayo de lixiviación de los ladrillos fabricados

Se calculó la eficiencia de retención de cada metal en el ladrillo ( $E_R$ ) a partir de la ecuación 4.13. [192]. Donde  $M_{mi}$  es la masa de metal incorporada en el ladrillo (g) y  $M_{me}$  es la masa de metal extraído en el lixiviado (g).

$$E_R (\%) = \frac{(M_{ml} - M_{me}) \times 100}{M_{ml}} \quad (4.13.)$$

### 4.2.3. Aumento del contenido de metales pesados en ladrillos de arcilla

Se fabricaron ladrillos siguiendo exactamente el mismo procedimiento descrito con anterioridad, pero a partir del agregado de aserrín de pino usado previamente como adsorbente de una cantidad inicial significativamente mayor de Ni(II) o Zn(II) (Capítulo 3). Se evaluaron posibles cambios sobre el aspecto, calidad y desempeño de las muestras cerámicas debidos al mayor contenido de metales pesados, y si a estas concentraciones los contaminantes permanecieron inmovilizados en la matriz arcillosa.

Para cada uno de estos ladrillos, denominados AANi20\* y AAZn20\*, se hicieron tres ejemplares. En la Tabla 4.2.2. se presenta la composición de estos ladrillos, los cuales se caracterizaron y ensayaron fisicoquímica, mecánica y ambientalmente, y se compararon con sus homólogos elaborados con menor contenido de metal.

**Tabla 4.2.2.** Composición estimada de los ladrillos elaborados a partir de la adición del aserrín de pino después de haber sido usado como adsorbente de una cantidad inicial significativamente mayor de Ni(II) y Zn(II)

Ladrillo	Residuo (% por volumen de arcilla)		Metales pesados (x 10 <sup>-3</sup> moles)	
	Aserrín de pino		Ni(II)	Zn(II)
AANi20*	20		9,0	-
AAZn20*	20		-	14,1

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

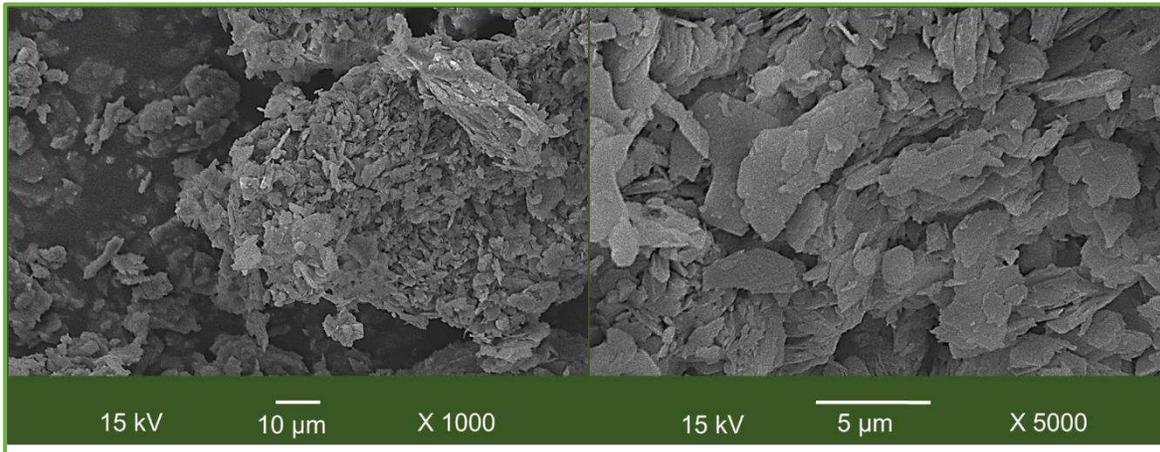


## 4.3. Resultados y Discusión

### 4.3.1. Caracterización de las materias primas utilizadas en la elaboración de los ladrillos

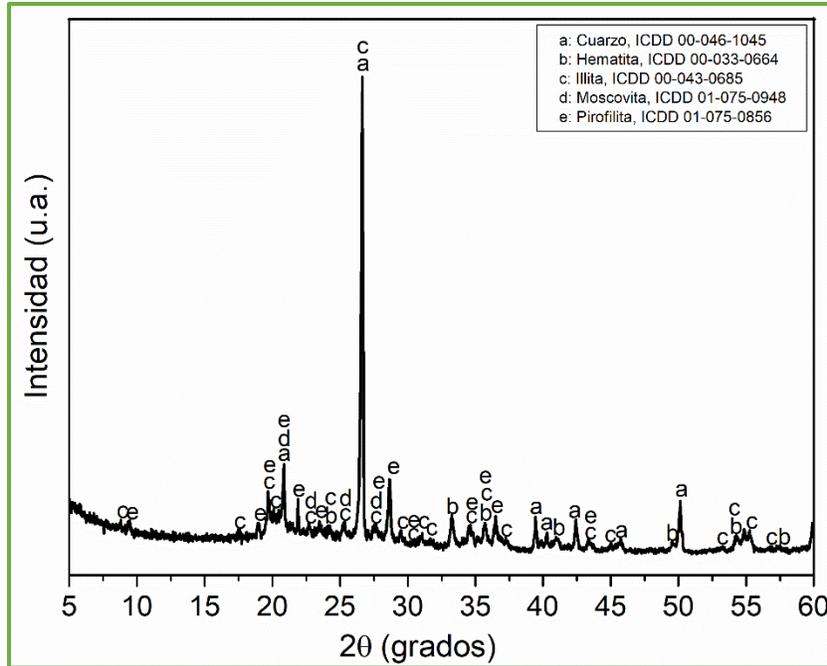
Tal como se mencionó previamente, la caracterización de los residuos de aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz, antes y después de la puesta en contacto con las soluciones de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla de los tres, se detalló en el Capítulo 3. Por este motivo, en este apartado se analizarán, fundamentalmente, la micromorfología, composición mineralógica y química, distribución del tamaño de partícula, y el comportamiento térmico de la arcilla utilizada como matriz en la elaboración de los ladrillos. De acuerdo con Muñoz Velasco y col. 2014 [70] varias propiedades de los ladrillos de arcilla cocida están muy influenciados por la composición y características de la arcilla. Por lo tanto, la caracterización de la arcilla fue necesaria para que la influencia de los agregados de biomasa y biochar pueda discutirse adecuadamente.

En la Figura 4.3.1. se muestra la micromorfología y características superficiales de la arcilla utilizada, a partir de imágenes de dos magnificaciones diferentes obtenidas por MEB. Las partículas que componen la arcilla presentaron una distribución uniforme en forma de placa, que pone en evidencia la naturaleza laminar de la estructura de los aluminosilicatos [173]. Estas placas mostraron una superficie irregular con tendencia a aglomerarse debido a defectos estructurales. Además, la arcilla se identificó como de grano fino con partículas de diferentes tamaños, incluso menores a 5  $\mu\text{m}$  en al menos una de sus dimensiones. El pequeño tamaño de las partículas y la alta superficie específica facilitarán el proceso de cocción de los ladrillos.



**Figura 4.3.1.** Imágenes obtenidas por MEB de la arcilla x 1000 y x 5000

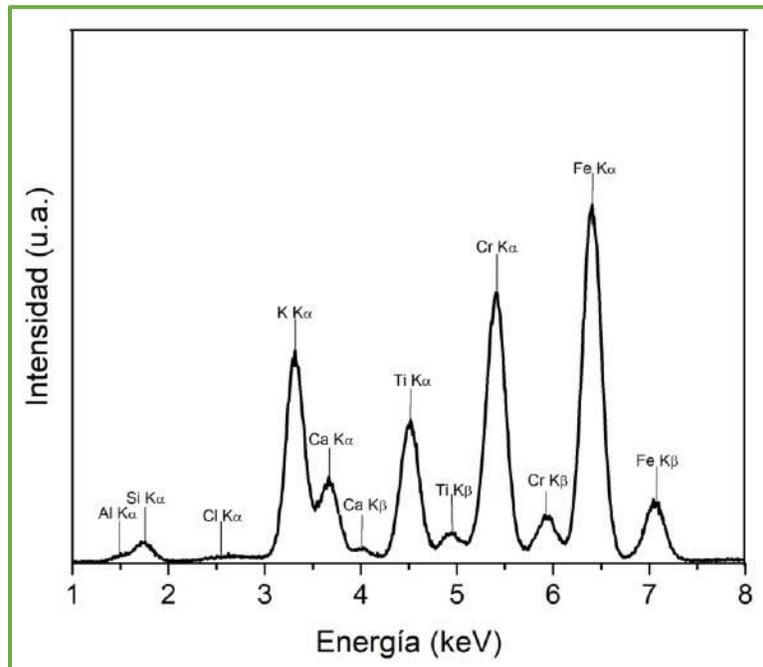
La composición de las arcillas está definida por una serie de factores que inciden durante su formación, como la naturaleza de la roca inicial, el proceso de meteorización de las rocas y el suelo, la proporción de agua, la presencia de organismos y materia orgánica, el tiempo y la temperatura. Por este motivo, la identificación de las fases cristalinas de la arcilla es muy importante en la fabricación de los ladrillos [70,193]. La Figura 4.3.2. muestra el difractograma con los picos principales de las posibles fases presentes en la arcilla utilizada. Se identificaron fases cristalinas correspondientes a componentes típicos de las arcillas comunes, como illita (mineral arcilloso, aluminosilicato hidratado pertenecientes al grupo de los filosilicatos), moscovita (mineral no arcilloso perteneciente al grupo de los filosilicatos y las micas), cuarzo (mineral no arcilloso formado a partir de rocas primarias y sedimentarias), pirofilita (mineral refractario no arcilloso perteneciente al grupo de los filosilicatos) e impurezas de hierro como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [37,116,164,170,194–197].



**Figura 4.3.2.** Diffractograma de la arcilla

La composición química de la arcilla determinada por FRX se muestra en la Figura 4.3.3. El equipo empleado no permite medir elementos más livianos que Na y los picos de Cr provienen del tubo empleado como fuente (ánodo). Dentro de los componentes de la arcilla se identificaron señales correspondientes a Fe, Si y Al, en concordancia con la literatura [118,151,164,169,194]. Estos elementos corresponden a especies que hacen que la arcilla sea considerada potencialmente adecuada para la fabricación de productos cerámicos estructurales [198]. Si bien el  $Al_2O_3$  incrementa la resistencia mecánica de los ladrillos, el  $SiO_2$  en grandes cantidades aumenta la porosidad y el riesgo de grietas durante el enfriamiento después de la cocción de los ladrillos, y el  $Fe_2O_3$  puede dar problemas de eflorescencia o núcleos negros en las muestras cerámicas si su contenido es alto [199]. El Si se asoció a los minerales identificados por DRX y al cuarzo [184]. La presencia de Fe se debió principalmente a la hematita que le otorga al ladrillo su color rojo después de la cocción [176,200]. El Al, junto al Si, son los componentes fundamentales de los minerales

arcillosos [166,184]. El K y el Ca podrían estar relacionados con el intercambio catiónico en minerales arcillosos, y el Ti es un elemento abundante en la corteza terrestre y está presente en el suelo. De acuerdo con la literatura [184,193,200,201],  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  y  $CaO$  pueden promover una mejor vitrificación y densificación de los ladrillos durante la sinterización.



**Figura 4.3.3.** Diagrama de FRX de la arcilla

La Figura 4.3.4. muestra el espectro de IRTF de la arcilla. Las bandas identificadas se resumen en la Tabla 4.3.1. y se asociaron a la presencia de grupos funcionales en la superficie de la arcilla. Estas bandas estuvieron de acuerdo con las fases cristalinas halladas en dicha materia prima mediante el análisis por DRX y con lo informado en la literatura [149,156,160,196,202–205].

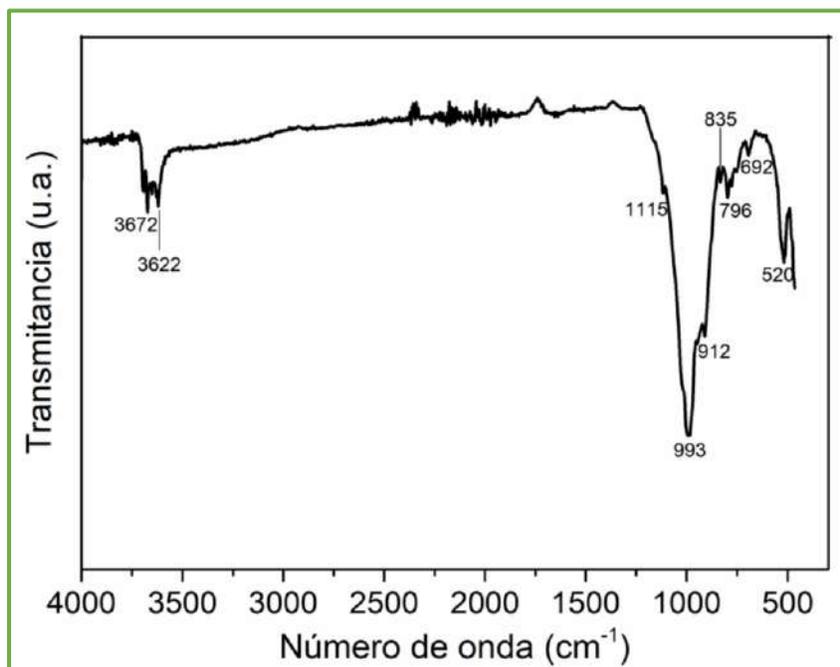
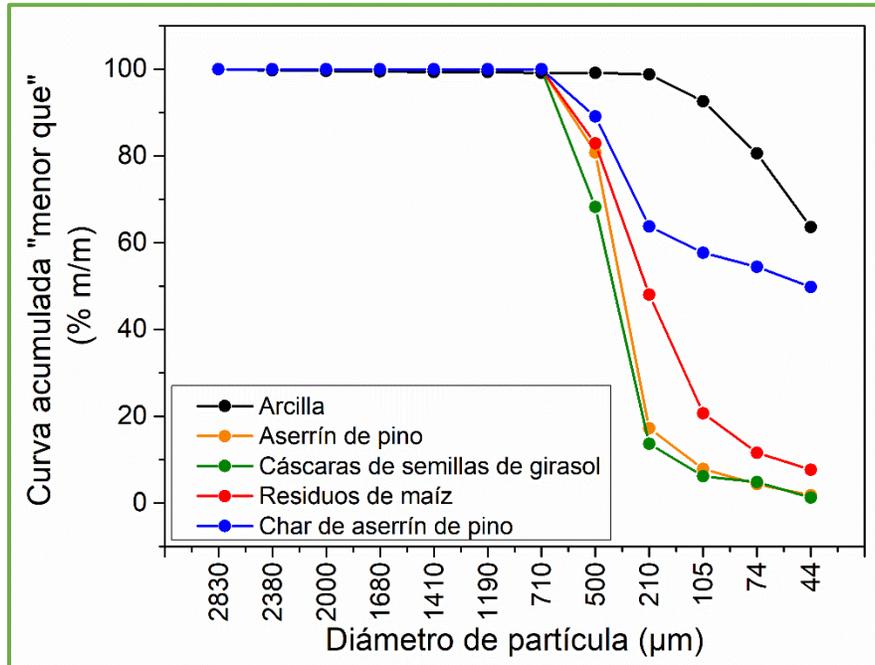


Figura 4.3.4. Espectro de IRTF de la arcilla

Tabla 4.3.1. Bandas principales identificadas por IRTF, y los grupos funcionales y compuestos minerales correspondientes

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Compuesto mineral
3672	Estiramiento O-H y O-H de la superficie interna	Cuarzo, Illita
3622	Estiramiento O-H (inter- tetraedrico y octaedrico)	Moscovita, Illita
1115	Estiramiento Si-O	Cuarzo, Illita
993	Estiramiento Si-O-Si, Si-O	Cuarzo, Illita
912	Flexión Al-O-H	Illita, Pirofillita, vibraciones de Hematita
835	Flexión O-H de las láminas de silicato (octaedrico)	Moscovita, Illita
796	Estiramiento Si-O, Si-O-Al, (Al,Mg)-O-H, Si-O-(Al,Mg)	Cuarzo, Illita
692	Estiramiento Si-O, Si-O-Al	Cuarzo, Illita
520	Estiramiento Si-O y Si-Fe-O, y flexión Si-O-Al	Cuarzo, Hematita

La distribución del tamaño de partícula de la arcilla, y las biomásas y el biochar, sin metales pesados adsorbidos, se muestra en la Figura 4.3.5. De acuerdo con la curva acumulada “menor que”, la arcilla fue considerada principalmente de grano fino ( $< 105 \mu\text{m}$ ) con un porcentaje del 93% de las partículas, mientras que los residuos estudiados presentaron una gran proporción de partículas correspondientes a la fracción gruesa. Estos resultados indicaron que debido a la presencia de residuos, la mezcla empleada para elaborar los ladrillos será más porosa [206]. Según lo informado por dos Reis y col. 2020 [193] y Goel y col. 2021 [200], las partículas finas ejercen una gran influencia sobre la calidad y propiedades fisicoquímicas del ladrillo ya que contribuyen a la formación de una estructura compacta, y pueden aumentar la plasticidad del material cuando se humedecen. De esta manera, los residuos de cáscaras de semillas de girasol y aserrín de pino presentaron sólo un 6% y un 8% de partículas finas, respectivamente, mientras que para los residuos de maíz y biochar de aserrín de pino este porcentaje fue mayor, 21% y 58%, respectivamente. De acuerdo con la literatura [199], las partículas finas de los residuos se mueven mucho más fácilmente entre las partículas de arcilla debido al área superficial más alta. En consecuencia, el grado alcanzable de mezcla y consolidación (interacciones mecánicas fuertes entre las partículas) de los residuos de maíz y biochar con la arcilla se espera que sea mayor que para los residuos de aserrín y girasol.



**Figura 4.3.5.** Curva acumulada “menor que” obtenida del ensayo de distribución de tamaño de partícula de las materias primas de los ladrillos elaborados

El conocimiento del comportamiento térmico de las materias primas a altas temperaturas (cerca de los 1000 °C) es fundamental para su uso en la fabricación de ladrillos. Para que los ladrillos sean sólidos y compactos, y adquieran resistencia mecánica y durabilidad, deben pasar por una etapa de cocción.

En la Figura 4.3.6. se presentan los diagramas de ATG y ATD de la arcilla. De acuerdo con el diagrama de ATG, la pérdida de peso total fue de 8,2% y se debió, fundamentalmente, a la deshidratación y deshidroxilación de los minerales que componen la arcilla [33,37,164,166,167,202]. El análisis termogravimétrico y termogravimétrico de la arcilla presentó una curva típica de este tipo de materiales silicoaluminosos.

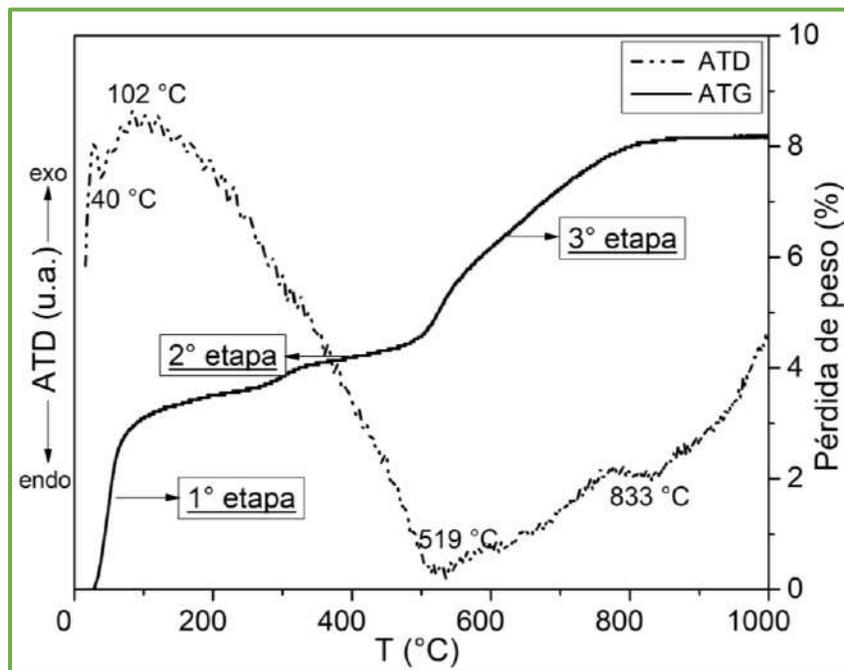
Se observó una pérdida de peso continua en la que se diferencian tres etapas. Una primera etapa que se relacionó a la desorción de gases y agua de superficie e interlaminar, que tuvo lugar hasta los 250 °C, con una variación de peso estimada del 3,6%. En esta

etapa se identificó en la curva ATD un lomo exotérmico, con pequeños picos exotérmicos montados. Una segunda etapa se presentó en el rango de temperaturas 250 - 530 °C, con una pérdida de peso de 1,6%. En este rango de temperaturas tuvieron lugar simultáneamente reacciones de deshidroxilación de la arcilla y la combustión de la materia orgánica presente. De acuerdo con la curva ATD, en este rango de temperaturas, lo que prevaleció es la primera de las reacciones mencionadas que se reflejó en un pico endotérmico con un máximo a 519 °C. Ambos tipos de procesos continuaron a mayores temperaturas, constituyendo la tercera etapa de pérdida de peso registrada, de 3%, que se extendió hasta aproximadamente los 800 °C. La deshidroxilación de minerales de arcilla se produce mediante la liberación y separación de grupos OH de la estructura, mientras que la combustión de materia orgánica depende de los biopolímeros presentes, aunque se hallen en pequeñas cantidades, y por ello no presentaron picos específicos en el ATD.

A temperaturas mayores a 800 °C ya no se detectaron pérdidas de peso, pero sin embargo se observó la presencia de un pico pequeño ancho en la curva ATD. Esto es común en la mayoría de las arcillas y se debe a transformaciones de fase de compuestos aluminosilicatos. Se trata de reacciones reversibles, esto es, si se registra la curva ATD en calentamiento y en enfriamiento se detecta el mismo pico, en un sentido endotérmico y en el contrario exotérmico.

Los diagramas de ATG y ATD de los residuos de biomasa y biochar se analizaron y discutieron en el Capítulo 3. Según los resultados obtenidos, dichos materiales se quemarán en un gran porcentaje en un amplio rango de temperatura entre 200 y 500 °C durante el proceso de cocción de los ladrillos. Este comportamiento térmico favorecerá la lenta difusión de los productos gaseosos dentro del ladrillo, evitando la formación de grietas que pudieran alterar la calidad del producto, siempre y cuando se utilicen cantidades adecuadas de estos desechos [117,207]. De acuerdo con Bories y col. 2015 [172], se

recomienda que los aditivos se descompongan antes de la transformación del cuarzo (573 °C) para evitar que el material se debilite. Este ensayo, junto con la determinación del contenido de cenizas (Capítulo 3) indicó, además, que después del tratamiento térmico de las muestras cerámicas, el material residual que eventualmente se incorporará a los ladrillos (cenizas) lo hará en diferentes proporciones, siendo, en las biomásas de 0,2 a 10% en peso y en el biochar de 36% en peso.

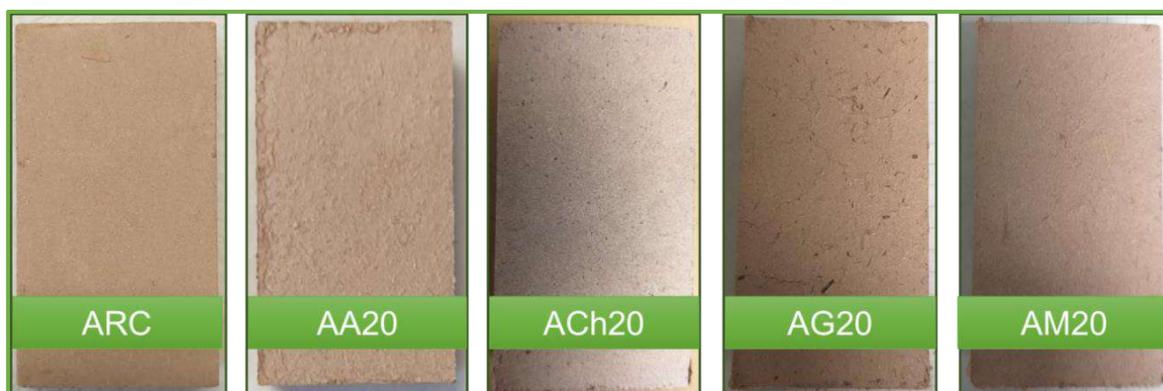


**Figura 4.3.6.** Diagramas de ATG y ATD de la arcilla

### 4.3.2. Ladrillos de arcilla en verde

La presencia de metales pesados en las cantidades analizadas no produjo cambios en la apariencia de las piezas cerámicas en verde. Por este motivo, en la Figura 4.3.7., a través de una serie de fotografías, sólo se muestra el aspecto macroscópico de los ladrillos

de control (ARC) y los elaborados a partir de la adición de los residuos de biomasa y biochar que no estuvieron en contacto con soluciones acuosas de metales pesados (AA20, ACh20, AG20 y AM20). Los ladrillos en verde presentaron una forma compacta y definida luego de la etapa de secado a temperatura ambiente. La superficie de los ladrillos ARC fue lisa al igual que la de las muestras con agregado de biochar (serie ACh) de colores más grisáceos. Por el contrario, los ladrillos con biomazas (series AA, AG y AM) mostraron una superficie rugosa y mayor desgranamiento de la estructura. Esto fue más visible para los ladrillos con cáscaras de semillas de girasol, seguidos por las muestras con aserrín de pino, y en menor medida por los ladrillos con residuos de maíz.



**Figura 4.3.7.** Aspecto macroscópico de los ladrillos en verde: control (ARC) y con agregado de residuos (AA20, ACh20, AG20 y AM20)

La Tabla 4.3.2. muestra las pérdidas de peso por secado (PPS) de los ladrillos en verde, obtenidas a temperatura ambiente luego de un período de tiempo de 24 h. Los valores de PPS fueron cercanos a 5% para todos los ladrillos fabricados.

**Tabla 4.3.2.** Pérdida de peso por secado (PPS) de los ladrillos en verde

Ladrillo	PPS (%)
ARC	4,5 ± 0,3
AA20	5,05 ± 0,08
AAM20	5,6 ± 0,1
AANi20	5,0 ± 0,2
AAZn20	5,1 ± 0,2
AACd20	5,1 ± 0,2
ACh20	4,6 ± 0,4
AChM20	5,5 ± 0,5
AChNi20	5,6 ± 0,4
AChZn20	6,0 ± 0,2
AChCd20	6,3 ± 0,2
AG20	4,5 ± 0,2
AGM20	5,4 ± 0,4
AGNi20	5,37 ± 0,04
AGZn20	5,1 ± 0,1
AGCd20	6,0 ± 0,3
AM20	3,8 ± 0,4
AMM20	5,0 ± 0,6
AMNi20	4,2 ± 0,2
AMZn20	5,1 ± 0,8
AMCd20	5,9 ± 0,6

En la Figura 4.3.8. se presentan las curvas de secado obtenidas para los ladrillos ARC, AA20, ACh20, AG20 y AM20. Todas las curvas mostraron una pendiente recta inicial correspondiente al secado que se produce únicamente por difusión desde las superficies húmedas, de acuerdo con Cultrone y col 2020 [208]. A continuación, se observó un cambio de pendiente. En este sentido, Cotes y col. 2013 [167] explicaron que la pérdida de agua durante el secado no es lineal y consiste en tres etapas: 1) Pérdida del agua de los poros, 2) Pérdida del agua residual y 3) Pérdida del agua absorbida. Luego, de la etapa lineal, las curvas de secado presentaron las diferencias más notorias. Estas diferencias podrían deberse al grado de compactación o empaquetamiento de las piezas cerámicas, determinada por el tamaño de partícula (Figura 4.3.5), de los materiales utilizados para la elaboración de los ladrillos. Mohanta y col. 2014 [152], estudiaron que las muestras preparadas a partir de polvos más gruesos tenían una densidad en verde más baja que

aquellas preparadas con polvos más finos. Por lo tanto, la incorporación de aserrín de pino y cáscaras de semillas de girasol a la arcilla condujo hacia la formación de poros de mayor tamaño y conectividad durante el conformado que facilitaron el secado respecto a los ladrillos ARC [209]. Los ladrillos AM20 y ACh20 presentaron un mayor grado de compactación o empaquetamiento que AA20 y AG20. Además, el biochar y el maíz podrían retener el agua más fuertemente que el aserrín y el girasol debido a su naturaleza y textura, por ejemplo, mayor porosidad [210], lo que podría explicar la velocidad de secado inferior respecto de los ladrillos de control.

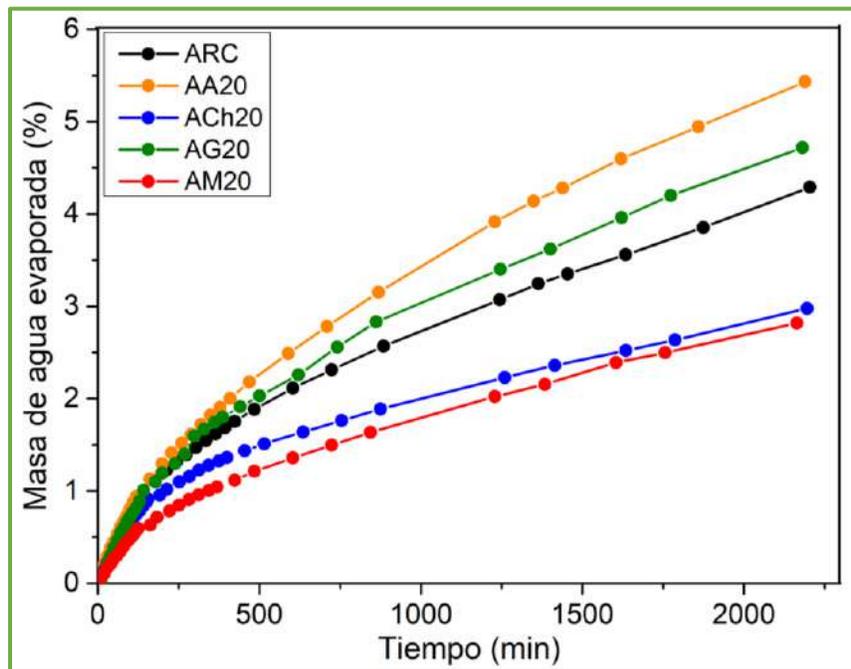
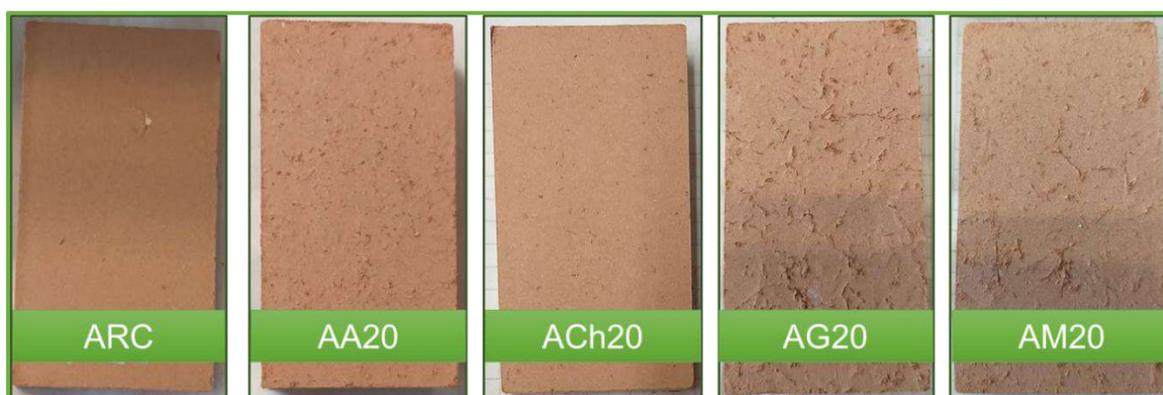


Figura 4.3.8. Curvas de secado de ladrillos en verde

### 4.3.3. Ladrillos de arcilla cocidos

El aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos, de control (ARC) y con agregado de las biomásas y el biochar, sin metales pesados, se muestra en la Figura 4.3.9. Cabe

aclarar que, la presencia de metales pesados en las cantidades analizadas no produjo cambios en la apariencia de las piezas cerámicas luego de la cocción. En todos los casos, las muestras obtenidas fueron compactas, con aristas agudas, sin desgranamiento de la estructura, y de color uniforme rojizo debido al contenido de Fe de la arcilla natural, como ya se mencionó. Además, se observó una mayor porosidad abierta y superficie irregular en los ladrillos con adición de residuos, especialmente en los de las series AA, AG y AM, en sintonía con lo que ya manifestaban en verde. Como se analizó en los diagramas de ATG y ATD de los residuos, estos desechos se quemaron en un gran porcentaje y se liberaron gases durante la cocción de las muestras, lo que generó un aumento de la porosidad muy notable respecto a ARC. Los ladrillos con adición de char de aserrín de pino presentaron aspecto y superficies de características intermedias entre el ladrillo de control y los que contienen las biomasas.



**Figura 4.3.9.** Aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos: de control (ARC) y con agregado de residuos (AA20, ACh20, AG20 y AM20)

La calidad de las muestras cerámicas se puede evaluar a partir de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales o de desempeño mecánico. En la Tabla 4.3.3. se presentan los resultados de pérdida de peso por calcinación (PPC) y contracción lineal (CL) obtenidos

para los ladrillos fabricados. Como ya se mencionó, la evaluación de PPC y CL es importante debido a que durante la cocción se producen cambios en la masa y dimensiones de las muestras cerámicas.

PPC está relacionada con los fenómenos térmicos observados por ATG y ATD de la arcilla y los residuos, principalmente la deshidratación y deshidroxilación de los minerales de la arcilla, y la descomposición de los componentes estructurales de las biomásas y el biochar [17,32,162,166]. Por este motivo, los ladrillos elaborados a partir del agregado de desecho presentaron valores de PPC más altos que los ladrillos de control, tal como se reportó en la literatura para la adición de otros residuos orgánicos [17,75,165,172,200]. Esto concuerda con el análisis térmico de estos materiales, que demostró que a la temperatura de cocción de las muestras cerámicas los residuos se quemaron en un gran porcentaje. Sin embargo, en todos los casos PPC fue inferior al 15% que es el valor normal para que un ladrillo de arcilla presente un buen desempeño mecánico, evitando el debilitamiento de la estructura de la cual forma parte [75,147,172,184,202].

CL es un parámetro importante ya que se pueden crear fallas y tensiones en un ladrillo debido a un cambio dimensional impedido [75]. Los ladrillos deben tener valores de CL inferiores al 8% para tener un rendimiento mecánico aceptable y ser considerados de buena calidad [184,193,202]. Si bien, se espera que la cocción provoque la contracción de la muestra debido a la mayor proximidad de las partículas, los valores de CL en todas las piezas cerámicas mostraron expansiones menores al 1%. Este comportamiento ocurre comúnmente cuando los materiales contienen pequeñas cantidades de agua o la cocción de las pastas porosas genera poco líquido [75,166]. Además, el pequeño cambio dimensional podría deberse a la alta presión de moldeo de las piezas cerámicas en verde que promueve la compactación o empaquetamiento de las partículas de las materias primas, la presencia de cuarzo cristalino en la arcilla que no es plástico y es inerte a la

temperatura de cocción utilizada, así como un aumento en la porosidad generada por la materia orgánica de residuos agregados [37,113,162,182,207]. En relación a esto, se midió el índice de plasticidad (PI) de la arcilla utilizada que resultó ser 11% y que corresponde a una arcilla de baja plasticidad (PI 0-5%: sin plasticidad, PI 15-30%: baja plasticidad y PI mayor a 35%: alta plasticidad [199]). Cabe destacar que, de acuerdo con Borjes y col. 2014 [75], cuanto menor es el resultado de CL mejores propiedades tendrá el producto final.

**Tabla 4.3.3.** Pérdida de peso por calcinación (PPC) y contracción lineal (CL) de los ladrillos

Ladrillo	PPC (%)	CL (%)
ARC	9,6 ± 0,2	-0,58 ± 0,04
AA20	11,24 ± 0,09	-0,62 ± 0,01
AAM20	10,9 ± 0,1	-0,6 ± 0,1
AANi20	11,7 ± 0,2	-0,18 ± 0,08
AAZn20	11,7 ± 0,2	-0,18 ± 0,07
AACd20	11,3 ± 0,1	-0,50 ± 0,09
ACh20	10,9 ± 0,3	-0,75 ± 0,03
AChM20	11,1 ± 0,3	-0,38 ± 0,05
AChNi20	10,5 ± 0,5	-0,48 ± 0,01
AChZn20	10,88 ± 0,04	-0,57 ± 0,03
AChCd20	10,4 ± 0,2	-0,81 ± 0,06
AG20	12,6 ± 0,4	-0,56 ± 0,03
AGM20	11,5 ± 0,4	-0,42 ± 0,02
AGNi20	11,89 ± 0,03	-0,34 ± 0,04
AGZn20	12,12 ± 0,08	-0,43 ± 0,03
AGCd20	11,6 ± 0,3	-0,45 ± 0,03
AM20	12,0 ± 0,4	-0,66 ± 0,03
AMM20	11,0 ± 0,5	-0,58 ± 0,03
AMNi20	11,1 ± 0,7	-0,57 ± 0,07
AMZn20	10,9 ± 0,8	-0,69 ± 0,06
AMCd20	10,1 ± 0,6	-0,65 ± 0,05

Los resultados de densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), porosidad cerrada ( $\pi_c$ ), porosidad verdadera ( $\pi_v$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ) de los ladrillos fabricados se muestran en la Tabla 4.3.4. La densidad picnométrica ( $\rho_{pic}$ ) obtenida fue  $2,9 \pm 0,6$  g/mL, que fue la misma para todas las muestras y que coincide con la densidad de la

arcilla informada en la literatura [211]. Además,  $\rho_{ap}$ ,  $\pi_{ap}$ ,  $\pi_c$ ,  $\pi_v$  y  $H_2O_{abs}$  se determinaron para las probetas de tres tipos de ladrillos comerciales (COM1, COM2 y COM3).

Aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz actuaron como agentes formadores de poros en los ladrillos y su adición incrementó la porosidad abierta, con respecto a los ladrillos de control. Esto estuvo de acuerdo con trabajos de la literatura que utilizan este tipo de residuos [30,166,170], y con el aspecto macroscópico observado en la Figura 4.3.9. y los mayores valores obtenidos de PPC para estos ladrillos. Estos resultados se asociaron a las emisiones de gases y pérdidas de peso, identificadas en los diagramas de ATG y ATD, tanto de las biomásas y biochar como de la arcilla, como consecuencia de la descomposición de los componentes orgánicos durante la cocción de los ladrillos con agregado de residuos.

Las diferencias entre los valores de  $\pi_{ap}$  obtenidos para las series AA, ACh, AG y AM podrían deberse a la forma y distribución del tamaño de partícula de residuo que determinan la conectividad de los poros, y al contenido de cenizas de las biomásas y el biochar. De acuerdo con el trabajo de Kizinievič y col. 2018 [113], la porosidad abierta de un ladrillo está determinada por la cantidad, tamaño y distribución de los poros. Según Nigay y col. 2017 [210], la adición de aditivos orgánicos con partículas grandes da como resultado poros de mayor tamaño. Además, el biochar ya estaba en parte quemado al agregarlo a la arcilla, a diferencia de las biomásas, y las cáscaras de semillas de girasol se descompusieron más rápido durante la cocción que el resto de las biomásas (ATG y ATD del Capítulo 3). De esta manera, los ladrillos de la serie ACh presentaron los valores de  $\pi_{ap}$  más bajos, mientras que las muestras de la serie AG los más altos y similares a las probetas de COM1 y COM2, pero menores a las de COM3.

De acuerdo con la literatura, el aumento de la porosidad abierta puede ser beneficioso desde el punto de vista del aislamiento térmico y acústico, transporte y

manipulación de los ladrillos y reducción del peso del edificio [174,200,201,212]. Aunque no existe un límite máximo de porosidad para ladrillos, la durabilidad y el rendimiento mecánico de las muestras cerámicas se pueden ver comprometidos ya que el ladrillo estaría compuesto por una gran proporción de cavidades con respecto al volumen total del mismo [75]. De acuerdo con Abjaghou y col. 2020 [169], después de la cocción a 950 °C, las muestras cerámicas convencionales tienen una porosidad de aproximadamente el 30%, así que al incorporar desechos la porosidad debería ser mayor a este valor.

**Tabla 4.3.4.** Densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), porosidad cerrada ( $\pi_c$ ), porosidad verdadera ( $\pi_v$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ) de los ladrillos

Ladrillo	$\pi_{ap}$ (%)	$\pi_c$ (%)	$\pi_v$ (%)	$\rho_{ap}$ (g/mL)	$H_2O_{abs}$ (%)
ARC	30 ± 3	5 ± 1	35 ± 5	1,89 ± 0,04	16 ± 2
AA20	40,9 ± 0,5	3,9 ± 0,5	45 ± 5	1,60 ± 0,01	25,5 ± 0,5
AAM20	40,6 ± 0,4	3,9 ± 0,5	44 ± 5	1,61 ± 0,01	25,1 ± 0,4
AANi20	40,54 ± 0,04	5,5 ± 0,7	46 ± 6	1,619 ± 0,001	25,003 ± 0,005
AAZn20	41,13 ± 0,04	3,8 ± 0,5	45 ± 6	1,597 ± 0,002	25,71 ± 0,06
AACd20	41,3 ± 0,2	3,9 ± 0,5	45 ± 5	1,589 ± 0,008	25,9 ± 0,3
ACh20	37,8 ± 0,3	4,7 ± 0,6	42 ± 5	1,668 ± 0,007	22,6 ± 0,3
AChM20	39,3 ± 0,6	4,5 ± 0,6	44 ± 5	1,63 ± 0,02	24,1 ± 0,6
AChNi20	37,7 ± 0,5	4,4 ± 0,6	42 ± 5	1,676 ± 0,009	22,5 ± 0,4
AChZn20	37,6 ± 0,2	4,6 ± 0,6	42 ± 5	1,6768 ± 0,0004	22,35 ± 0,09
AChCd20	38,3 ± 0,2	4,8 ± 0,6	43 ± 5	1,650 ± 0,004	23,2 ± 0,2
AG20	44,2 ± 0,4	4,0 ± 0,5	48 ± 5	1,50363 ± 0,00006	29,31 ± 0,03
AGM20	43,3 ± 0,1	3,8 ± 0,4	47 ± 5	1,535 ± 0,004	28,1 ± 0,2
AGNi20	43,4 ± 0,2	3,6 ± 0,4	47 ± 5	1,536 ± 0,008	28,2 ± 0,3
AGZn20	43,51 ± 0,08	3,8 ± 0,4	47 ± 5	1,528 ± 0,002	28,41 ± 0,09
AGCd20	44,0 ± 0,1	3,6 ± 0,4	48 ± 5	1,520 ± 0,008	28,4 ± 0,4
AM20	40,6 ± 0,6	3,5 ± 0,5	44 ± 5	1,62 ± 0,01	24,9 ± 0,5
AMM20	41,0 ± 0,1	3,7 ± 0,4	45 ± 5	1,604 ± 0,004	25,5 ± 0,2
AMNi20	41,4 ± 0,3	3,5 ± 0,4	45 ± 5	1,597 ± 0,009	25,8 ± 0,4
AMZn20	40,7 ± 0,3	3,8 ± 0,5	44 ± 5	1,61 ± 0,01	25,1 ± 0,4
AMCd20	39,1 ± 0,1	3,6 ± 0,4	43 ± 5	1,661 ± 0,003	23,5 ± 0,1
COM1	44,2 ± 0,4	8,6 ± 0,9	53 ± 5	1,37 ± 0,01	32,15 ± 0,05
COM2	44,1 ± 0,2	7,3 ± 0,8	51 ± 5	1,41 ± 0,01	31,1 ± 0,4
COM3	46,77 ± 0,08	8,4 ± 0,8	55 ± 5	1,299 ± 0,002	35,9 ± 0,1

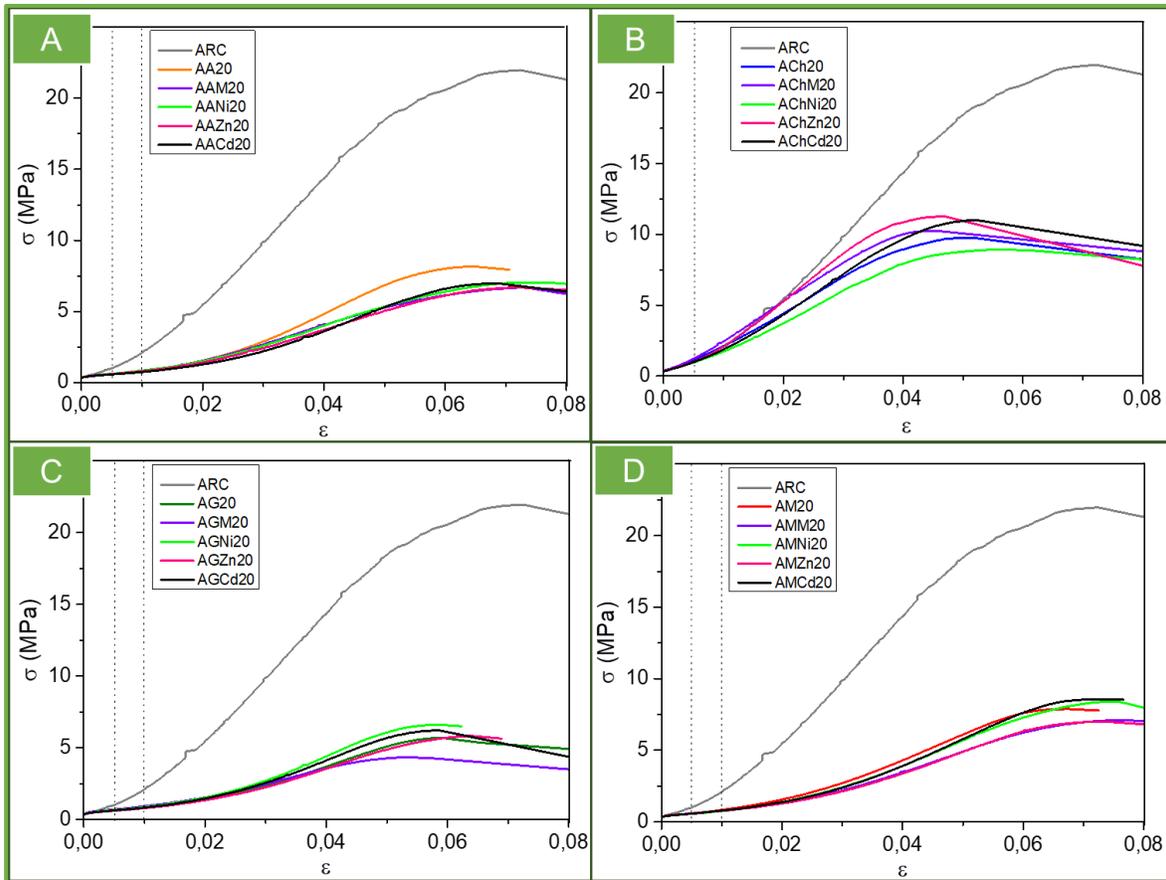
La porosidad de los ladrillos de arcilla se debe principalmente a la porosidad abierta, mientras que los poros cerrados se encuentran en menor proporción [213]. Los valores de

$\pi_c$  fueron similares para todos los especímenes, excepto para las probetas de ladrillos comerciales donde fueron mayores. Sin embargo, en los ladrillos de las series AA, AG y AM la porosidad cerrada fue ligeramente menor que en los ladrillos ARC y ACh. Esto se relacionó a la mayor porosidad abierta originada por los residuos de aserrín, girasol y maíz (en estos casos, partículas de residuo se conectaron entre sí lo que generó mayor conectividad entre los poros pudiendo llegar a la superficie) [152]. Como consecuencia de la variación de  $\pi_{ap}$  y  $\pi_c$  con el agregado de material de desecho, los valores de  $\pi_v$  fueron superiores en este tipo de ladrillos con respecto a los de control, siendo la serie ACh la que presentó los valores más bajos y la serie AG los más altos. De todas maneras, los resultados de porosidad verdadera obtenidos para todos los especímenes fueron menores a los de COM1, COM2 y COM3.

Los ladrillos de control presentaron valores de  $\rho_{ap}$  entre 1,8 y 2 g/mL que son típicos de los ladrillos tradicionales [75,85,163,174]. El aumento de  $\pi_{ap}$  en los ladrillos con agregado de las biomásas y el biochar, se relacionó con una disminución de  $\rho_{ap}$  respecto de los ladrillos denominados ARC [167]. De acuerdo con la revisión bibliográfica de Al-Fakih y col. 2019 [148], estos ladrillos se pueden considerar como ladrillos ligeros ya que presentaron valores de  $\rho_{ap}$  menores a 1,68 g/mL. Esto también coincide con lo informado por Achik y col. 2021 [202], donde los buenos ladrillos ligeros deben tener valores de  $\rho_{ap}$  comprendidos entre 1,5 y 1,8 g/mL. Según lo informado por Limami y col. 2021 [214], los ladrillos elaborados mostraron valores de densidad acordes a estructuras de edificación ligeras con  $\rho_{ap}$  menores a 1,75 g/mL. Sin embargo, todas las muestras de ARC, AA, ACh, AG y AM resultaron más densas que las probetas de los ladrillos comerciales y presentaron valores mayores a 1,5 g/mL que es el límite para evitar una caída catastrófica en la resistencia [174]. Demasiada reducción de la densidad podría provocar defectos estructurales, especialmente mecánicos [75].

La absorción de agua es un parámetro que determina la permeabilidad del ladrillo relacionada con la porosidad abierta, y que, por tanto, influye en la durabilidad y resistencia de las piezas cerámicas al medio natural [184,199,201,207]. Los poros se llenan con agua y, dependiendo de la disposición y la forma en la que están unidos, el líquido puede penetrar en el material más o menos fácilmente, con una vía preferencial [75]. El aumento de  $\pi_{ap}$  determinó un incremento de  $H_2O_{abs}$  en los ladrillos con residuos respecto de los ladrillos de control. De acuerdo a lo reportado en la literatura [113,199,202,213], la norma ASTM C62-17 [215] para ladrillos de construcción establece límites máximos de  $H_2O_{abs}$  para ladrillos expuestos a condiciones de intemperie severas (17%) y moderadas (22%). Los ladrillos ARC presentaron valores de  $H_2O_{abs}$  de aproximadamente 17%, mientras que todos los ladrillos con residuos mostraron valores superiores a los límites establecidos, sin embargo, la norma no establece límites si los ladrillos están expuestos a condiciones de intemperie insignificantes, pero se recomienda recubrirlos o usarlos en paredes interiores [147,148,170,199]. A pesar de esto, los ladrillos elaborados mostraron valores de  $H_2O_{abs}$  inferiores a los ladrillos comerciales y estuvieron dentro de los límites de 26% o 30%, informados por algunos autores [173].

Para asegurar la calidad en servicio de un material, especialmente para su uso en la construcción y evitar la caída de edificios, las pruebas mecánicas son esenciales, siendo la resistencia a la compresión uno de los valores más críticos [34,75,213]. En la Figura 4.3.10. se muestran las curvas s-s (*stress-strain*) típicas obtenidas a partir de los ensayos de resistencia a la compresión para los ladrillos de control y las muestras con agregado de residuos. Los resultados de los parámetros derivados de las curvas s-s para la resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), deformación a la fractura ( $\epsilon_F$ ), módulo elástico ( $E_C$ ) y la tensión en la que el comportamiento se desvía de la linealidad ( $\sigma_Y$ ) para los ladrillos elaborados y las probetas de los ladrillos comerciales, se presentan en la Tabla 4.3.5.



**Figura 4.3.10.** Curvas de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curvas s-s) obtenidas del ensayo de compresión uniaxial para los ladrillos ARC y: (A) AA, (B) ACh, (C) AG y (D) AM, (las líneas punteadas señalan el final de la etapa inicial)

Se observó un comportamiento general de curvas “tipo S” que se intensificó en los especímenes con residuos de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz. Las curvas s-s de los ladrillos fabricados mostraron una etapa inicial de acomodamiento de la muestra que podría deberse a una deficiencia en la alineación de las caras plano-paralelas del ladrillo y las placas de compresión. Sin embargo, esta etapa inicial fue más marcada en los ladrillos con aserrín, girasol y maíz, lo que podría estar relacionado con la distribución del tamaño de los poros, la forma y la conectividad ocasionada por los componentes volátiles de las biomásas, que afectaría la resistencia de las paredes del poro [118,152,173]. De esta forma, se produjo un posible el colapso de las paredes de los poros

(zonas estructurales más débiles) mientras se incrementaba la carga, y la deformación aumentó a mayor velocidad que la tensión hasta que las paredes entraron en contacto, permitiendo que la estructura recupere la rigidez. Por lo tanto, la energía entregada al sistema se disipó en la rotura de las secciones resistentes (las “paredes de los poros”) en la región de contacto, retrasando la fractura macroscópica de la probeta. Por este motivo, esta etapa inicial se extendió hasta valores de  $\epsilon$  de 0,01 para los ladrillos AA, AG y AM, mientras que para los ladrillos ACh y ARC la extensión fue hasta deformaciones de 0,005, es decir, menores.

Luego de la etapa inicial, las curvas s-s mostraron un comportamiento lineal determinado por  $E_c$ , relacionado con la rigidez del material y que, por lo tanto, disminuyó con la adición de residuos en los ladrillos debido al aumento de la porosidad, lo que estuvo de acuerdo con la literatura [152]. Goel y Kalamdhad 2017 [149], encontraron valores de  $E_c$  para ladrillos de suelo de laterita de 0,5 GPa, y que este valor disminuyó hasta un 62% en ladrillos con desechos sólidos municipales degradados, lo que indicó una reducción de la rigidez en estas muestras.

Cuando la tensión excedió  $\sigma_y$ , las curvas s-s mostraron una desviación de la linealidad y la muestra comenzó a presentar grietas que ocasionaron el colapso de la estructura. Al tratarse de materiales frágiles, la deformación plástica previa al fallo fue prácticamente nula, sin embargo, se observó deformación irreversible que produjo la desviación de la linealidad. Al igual que con  $E_c$ , los ladrillos de las series AA, ACh, AG y AM presentaron valores de  $\sigma_F$  más bajos respecto de los ladrillos tipo ARC. La incorporación de residuos de origen lignocelulósico en la matriz de arcilla favoreció la formación de poros y fisuras, y redujo la densidad de los ladrillos, cuando se quemaron durante la cocción. Esto estuvo de acuerdo con lo reportado en la literatura de que, en general, existe una correlación positiva entre  $\sigma_F$  y  $\rho_{ap}$ , y negativa entre  $\sigma_F$  y  $H_2O_{abs}$  [33,75,113,165,193,199].

Además, Mohanta y col. 2014 [152] informaron de una relación en la cual la resistencia disminuye exponencialmente con la porosidad. En resumen, una mayor concentración de defectos estructurales en los ladrillos con agregado de residuos, dio como resultado un área de sección transversal más pequeña para soportar la carga aplicada a la muestra, y se favoreció la deformación irreversible por microfisuración, es decir, la extensión de las fisuras pre-existentes (y las que pudieran formarse durante la carga) [70]. Además, en el caso de los especímenes de la serie ACh la falla ocurrió a menor deformación que para los ladrillos de control, mientras que los  $\epsilon_F$  para los ladrillos con biomásas fueron mayores o similares a los de ARC.

La norma IRAM 12566-1 [216] establece que los ladrillos deben presentar una resistencia a la compresión mayor o igual a 4 MPa. El documento CIRSOC 501 [217], considerado por el mercado argentino, regula el uso de mampostería y establece que la resistencia a la compresión debe ser mayor o igual a 5 MPa. De acuerdo con estos valores, el resultado de resistencia a la fractura obtenido para los ladrillos de control fue muy superior. Las muestras ARC pueden considerarse como ladrillos de primera clase ( $\sigma_F > 10$  MPa) y el valor obtenido se asemejó al informado en la literatura [153,183]. Además, según la literatura [184,193] y las especificaciones para ladrillos de construcción de la norma ASTM C62-17 [215], los valores de resistencia a la fractura de los ladrillos de control se encontraron dentro de los límites mínimos establecidos para condiciones de intemperismo severas (20,7 MPa). De esta manera, se pueden introducir residuos en los ladrillos contemplando un cierto rango de pérdida de resistencia. De hecho, la adición de los desechos de aserrín, biochar, girasol y maíz produjo una disminución significativa de la resistencia mecánica, aunque dentro de la normativa argentina de mampostería, y superiores o similares a los resultados obtenidos para COM1, COM2 y COM3.

**Tabla 4.3.5.** Resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), deformación a la fractura ( $\epsilon_F$ ), módulo elástico ( $E_c$ ) y grado de linealidad ( $\sigma_V/\sigma_F$  (%)), obtenidos a partir de curvas de tensión ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) (curvas s-s) del ensayo de compresión uniaxial

Ladrillo	$\sigma_F$ (MPa)	$\epsilon_F$	$E_c$ (GPa)	$\sigma_V/\sigma_F$ (%)
ARC	24 ± 2	0,06 ± 0,01	0,5 ± 0,1	85 ± 2
AA20	8,168 ± 0,002	0,061 ± 0,003	0,211 ± 0,009	89 ± 2
AAM20	7,6 ± 0,9	0,069 ± 0,004	0,17 ± 0,04	83 ± 4
AANi20	7,6 ± 0,6	0,069 ± 0,004	0,16 ± 0,03	87 ± 5
AAZn20	6,8 ± 0,1	0,0713 ± 0,0006	0,134 ± 0,003	79 ± 4
AACd20	6,6 ± 0,4	0,0690 ± 0,0002	0,15 ± 0,01	84,8 ± 0,3
ACh20	10,3 ± 0,5	0,049 ± 0,003	0,27 ± 0,02	85 ± 2
AChM20	10,9 ± 0,7	0,044 ± 0,002	0,30 ± 0,02	83 ± 2
AChNi20	8,99 ± 0,05	0,055 ± 0,001	0,24 ± 0,01	77 ± 2
AChZn20	10,7 ± 0,6	0,0461 ± 0,0009	0,31 ± 0,03	82,9 ± 0,6
AChCd20	11,8 ± 0,8	0,050 ± 0,002	0,32 ± 0,03	83 ± 2
AG20	5,5 ± 0,2	0,056 ± 0,003	0,133 ± 0,006	88 ± 3
AGM20	4,9 ± 0,6	0,051 ± 0,002	0,13 ± 0,03	90,9 ± 0,9
AGNi20	6,8 ± 0,2	0,0586 ± 0,0003	0,181 ± 0,008	91,07 ± 0,03
AGZn20	5,76 ± 0,07	0,062 ± 0,002	0,136 ± 0,004	88 ± 2
AGCd20	6,4 ± 0,1	0,060 ± 0,001	0,1605 ± 0,0005	90,5 ± 0,8
AM20	9 ± 1	0,069 ± 0,002	0,20 ± 0,03	90 ± 1
AMM20	6,9 ± 0,2	0,080 ± 0,004	0,13 ± 0,01	86 ± 1
AMNi20	9,1 ± 0,6	0,077 ± 0,001	0,18 ± 0,01	86,9 ± 0,3
AMZn20	6,98 ± 0,04	0,075 ± 0,002	0,144 ± 0,002	90 ± 2
AMCd20	7,8 ± 0,7	0,0716 ± 0,0006	0,17 ± 0,02	90,2 ± 0,2
COM1	2,9 ± 0,4	0,057 ± 0,007	0,11 ± 0,02	84 ± 6
COM2	6,6 ± 0,2	0,030 ± 0,003	0,26 ± 0,01	90 ± 4
COM3	5,4 ± 0,6	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,03	81 ± 7

Los valores de  $\sigma_F$  de los ladrillos de la serie ACh, según la literatura [184,193] y la norma ASTM C62-17 [215], se encontraron dentro de los límites para condiciones de intemperismo insignificante (10,3 MPa), y junto con ladrillos de las series AA y AM se pueden clasificar como ladrillos de segunda clase ( $\sigma_F > 7$  MPa) [151]. Estos ladrillos con agregado de aserrín, biochar y maíz podrían ser aptos para trabajos de albañilería ordinarios, para el centrado de estructuras de ladrillo reforzado y cemento reforzado, y trabajos exteriores enlucidos [113]. Esto coincidió con los resultados de densidad aparente y agua absorbida mostrados en la Tabla 4.3.4. Por ello, la disminución de  $\sigma_F$  fue menor para la serie ACh y mayor para la serie AG, en concordancia con las diferencias encontradas en la literatura para ladrillos con desechos de papel y ladrillos con lodo de papel, ambos de

distinto contenido orgánico [32]. Además, según Martínez y col. 2012 [182] y Aouba y col 2016 [29], las propiedades mecánicas de los ladrillos no sólo están afectadas por el número total de poros, sino también por la distribución, tamaño y forma de los poros dentro de la matriz sólida. Georgiev y col. 2017 [35], también encontraron que los ladrillos con cáscaras de semillas de girasol fueron los más frágiles, al compararlos con los elaborados con agregado de paja de trigo.

En conclusión, las curvas s-s mostraron diferencias de comportamiento mecánico fuertemente asociadas al tipo de material residual. Los metales pesados, en las cantidades utilizadas, no introdujeron cambios significativos.

Los valores del módulo de rotura en flexión (MOR) para los ladrillos de control y los elaborados con agregado de residuos, junto con las probetas de ladrillos comerciales, se presentan en la Tabla 4.3.6. Los poros en la estructura de las muestras cerámicas, principalmente las de las series AA, ACh, AG y AM, afectaron la cohesión y por lo tanto actuaron como concentradores de tensiones bajo esfuerzos de tracción [201,218]. Esto produjo una disminución en los valores de MOR para estos especímenes con respecto a los de los ladrillos ARC, en concordancia con lo encontrado por Saiah y col 2010 [30] para ladrillos porosos hechos con residuos vegetales (trigo, colza, maíz, girasol y madera). Las normas IRAM no presentan valores límite para MOR. Sin embargo, se estima que los ladrillos deben poseer valores de módulo de rotura entre el 10% y el 30% del valor determinado en compresión [183]. Los ladrillos de control y los de AA, ACh y AM mostraron una relación entre los valores de MOR y  $\sigma_F$  dentro del rango recomendado, y presentaron valores de MOR similares (o mayores en el caso de ARC) a los de las muestras de COM1, COM2 y COM3. De acuerdo con las pautas establecidas por ASTM [118,219], todos los ladrillos elaborados (excepto los de la serie AG) presentaron valores MOR aceptables (límite mínimo permitido de 0,65 MPa). En las cantidades utilizadas, el metal o tipo de metal

pesado no influyó en el valor MOR.

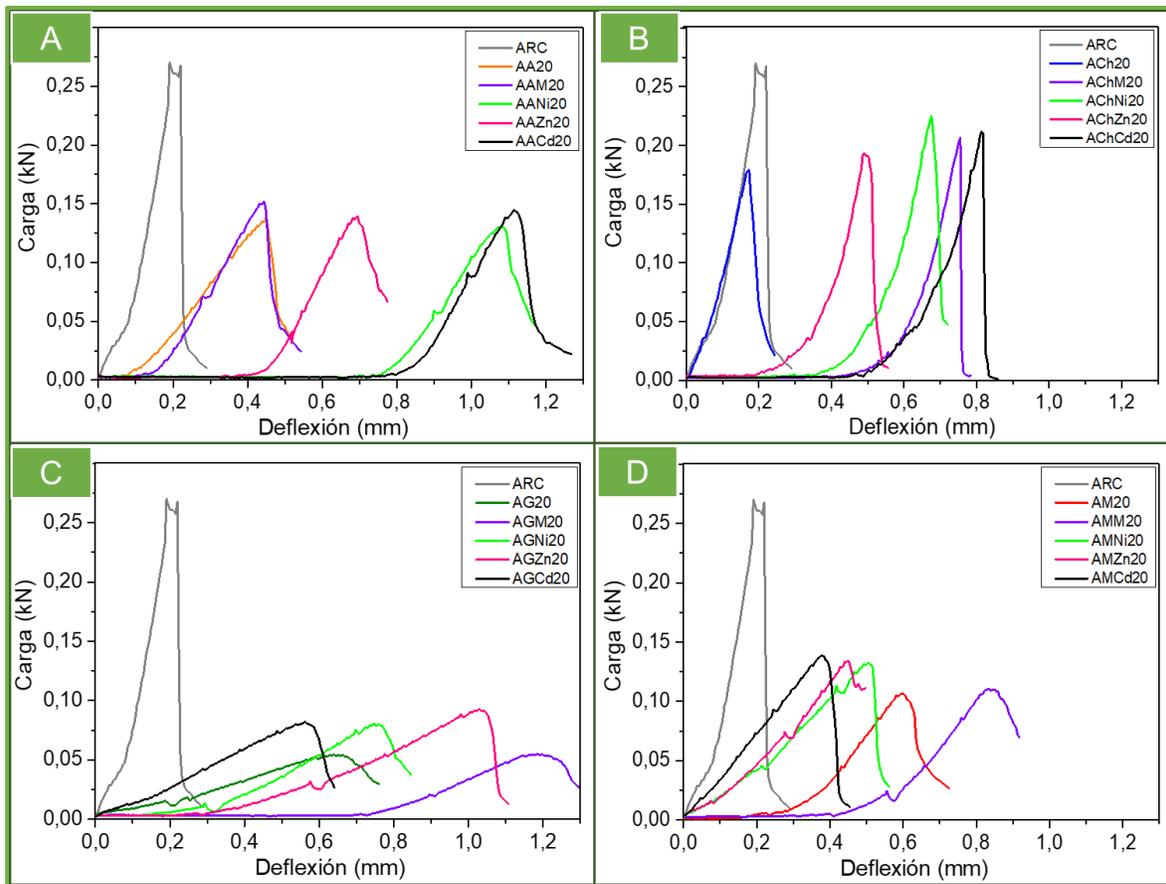
**Tabla 4.3.6.** Módulo de rotura en flexión (MOR), relación MOR/ $\sigma_F$  y módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ), obtenidos a partir de curvas de carga vs deflexión del ensayo de flexión en tres puntos

Ladrillo	MOR (MPa)	MOR/ $\sigma_F$ (%)	$E_F$ (GPa)
ARC	2,30 ± 0,05	10	0,64 ± 0,02
AA20	0,8 ± 0,2	10	0,09 ± 0,02
AAM20	0,9 ± 0,2	12	0,10 ± 0,04
AANi20	0,86 ± 0,04	11	0,13 ± 0,02
AAZn20	1,005 ± 0,005	15	0,16 ± 0,01
AACd20	0,97 ± 0,02	15	0,125 ± 0,005
ACh20	1,43 ± 0,02	14	0,38 ± 0,02
AChM20	1,3 ± 0,2	12	0,30 ± 0,05
AChNi20	1,67 ± 0,02	19	0,365 ± 0,005
AChZn20	1,47 ± 0,02	14	0,37 ± 0,02
AChCd20	1,60 ± 0,01	14	0,315 ± 0,005
AG20	0,4 ± 0,1	7	0,022 ± 0,005
AGM20	0,4 ± 0,1	8	0,05 ± 0,02
AGNi20	0,52 ± 0,03	8	0,045 ± 0,005
AGZn20	0,553 ± 0,003	10	0,04 ± 0,01
AGCd20	0,6 ± 0,1	9	0,04 ± 0,01
AM20	0,8 ± 0,1	9	0,12 ± 0,02
AMM20	0,84 ± 0,05	12	0,10 ± 0,02
AMNi20	0,8 ± 0,1	9	0,06 ± 0,02
AMZn20	0,8 ± 0,2	11	0,10 ± 0,02
AMCd20	1,15 ± 0,05	15	0,13 ± 0,02
COM1	1,7 ± 0,1	59	0,35 ± 0,03
COM2	0,9 ± 0,1	14	0,22 ± 0,04
COM3	1,0 ± 0,2	19	0,16 ± 0,02

En la Tabla 4.3.6. también se presentan los valores del módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ), obtenidos como las pendientes de las curvas carga vs deflexión, presentadas en la Figura 4.3.11. La tendencia general de los valores del módulo de elasticidad bajo carga de flexión estuvo de acuerdo con la observada en las curvas s-s compresivas, con valores más bajos que ARC en términos de rigidez y alcanzando la serie ACh valores más altos y la serie AG los más bajos.

Cuando los ladrillos se sometieron a flexión, parte de la estructura desarrolló

esfuerzos en tracción, y los poros actuaron como concentradores de tensiones permitiendo la propagación más fácil de la grieta debido a la apertura de las superficies de fractura [30]. Como consecuencia, la falla ocurrió con menos carga como se muestra en la Figura 4.3.11. (es importante tener en cuenta que en compresión se desarrolla una distribución biaxial de tensiones, y la tracción es menor para una carga equivalente). De la misma forma que en el caso del empleo de carga compresiva, se observó la influencia del tipo de material residual en la respuesta mecánica en flexión, mientras que los metales pesados en las cantidades utilizadas no mostraron diferencias apreciables. Los ladrillos con biochar mostraron un comportamiento más frágil que el resto de los ladrillos con residuos.



**Figura 4.3.11.** Curvas de carga vs deflexión obtenidas del ensayo de flexión en tres puntos para los ladrillos ARC y: (A) AA, (B) ACh, (C) AG y (D) AM

La Tabla 4.3.7. resume los principales resultados fisicoquímicos y mecánicos obtenidos en este trabajo de tesis, y presenta los aspectos destacados de estudios de la literatura que utilizan otros desechos de interés como agregado a la arcilla o tierra en la fabricación de ladrillos cocidos. Los materiales de desecho presentados en dicha tabla fueron estudiados, fundamentalmente, debido a su disponibilidad y bajo costo, siendo incluso gratuitos [75].

La revisión de la literatura exhibió una evidente potencialidad y versatilidad de estos nuevos materiales de construcción, y que no hay un consenso con respecto a la cantidad de residuos que pueden ser añadidos [36,148,208]. También, se observó que la calidad y desempeño de los ladrillos varían con el tipo, composición y fuente de origen de las materias primas, y con los métodos de preparación (moldeado), secado y cocción de las muestras cerámicas [70,75,113,219]. Por ejemplo, la resistencia a la compresión de los ladrillos se ve profundamente afectada por la temperatura de cocción, el método de producción, y las propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de la materia prima [193]. La absorción de agua y la resistencia a la compresión son dos parámetros comunes considerados por la mayoría de los investigadores, al momento de evaluar la calidad y desempeño de los ladrillos [161].

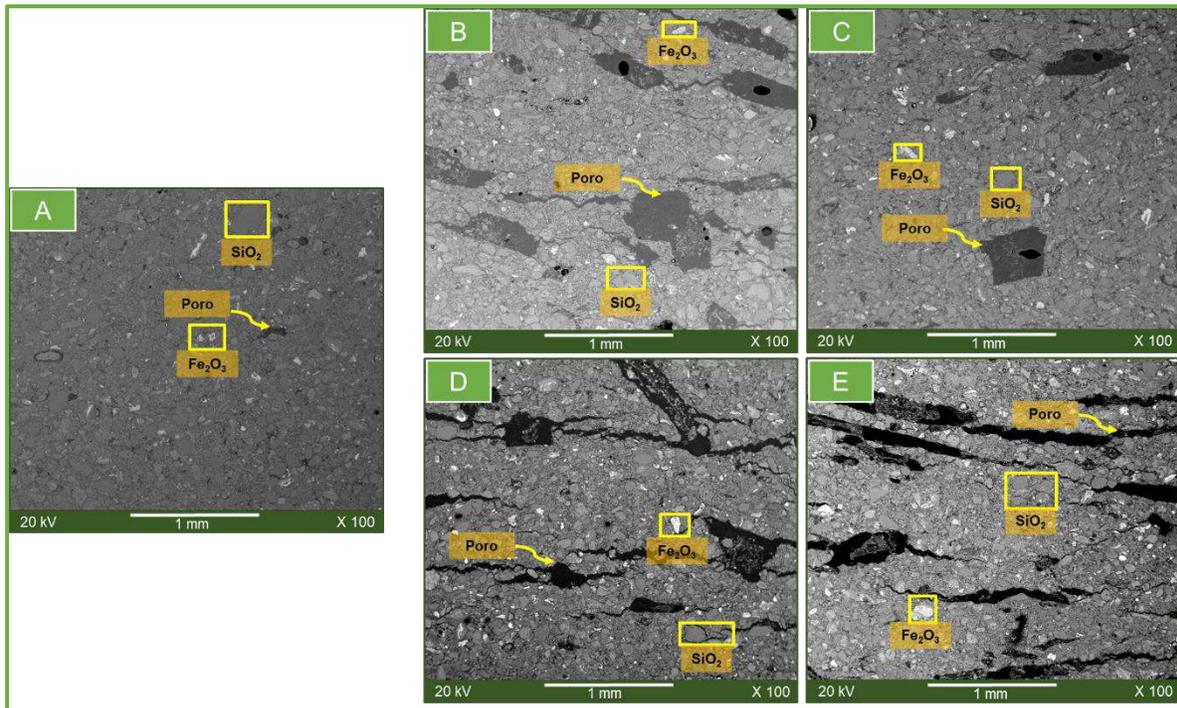
Los resultados obtenidos en este trabajo representaron un incremento de  $\pi_{ap}$  y  $H_2O_{abs}$ , y una disminución de  $\rho_{ap}$  y propiedades mecánicas, con respecto a los ladrillos de control, dentro de los esperados para estos residuos y procesamiento utilizado. La Tabla 4.3.7. muestra, para 20% en peso (m/m en dicha tabla) de cascarillas de avena y de cebada, caídas en la resistencia a la fractura superiores al 90%, que son muy altas para estructuras de construcción [214]. En el trabajo de revisión de Bories y col. 2014 [75] se han recopilado valores muy variados de: CL de -1 a 6%, PPC de 5 a 16%,  $\pi_{ap}$  de 30 a 65%,  $H_2O_{abs}$  de 5 a 50%,  $\rho_{ap}$  de 1 a 2 g/mL y  $\sigma_F$  de 2 a 78 MPa, para trigo, maíz, colza, girasol, olivo, piña, palma, arroz, madera, cigarrillos, cerveza, papel, caña de azúcar, café, té, carbón y lodos.

**Tabla 4.3.7.** Resumen de los principales aspectos destacados de la literatura sobre ladrillos hechos con desechos como agregado a la arcilla o tierra; entre paréntesis se muestra el incremento (+) o decremento (-) respecto al ladrillo de control

Residuo	Porcentaje agregado a arcilla/tierra	Preparación del ladrillo	Características fisicoquímicas	Características mecánicas	Ref.
Aserrín de pino ( <i>Pinus elliottii</i> ) sin y con Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla	20% v/v (3,2% m/m)		PPC: 11,4% (+19%) CL: < 1,0% $\pi_{\text{ap}}$ : 40,9% (+36%), $\rho_{\text{ap}}$ : 1,6 g/mL (-15%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 25,4% (+59%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 7,4 MPa (-69%) y $\text{E}_{\text{c}}$ : 0,2 GPa (-60%) MOR: 0,9 MPa (-61%)	
Char de aserrín de pino sin y con Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla	20% v/v (3,9% m/m)	<u>Tamaño:</u> 70 mm x 40 mm x 18 mm <u>Conformado:</u> Prensado uniaxial (25 MPa) <u>Secado:</u> Temperatura ambiente (24 h)	PPC: 10,8% (+13%) CL: < 1,0% $\pi_{\text{ap}}$ : 38,2% (+27%), $\rho_{\text{ap}}$ : 1,7 g/mL (-10%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 23,0% (+44%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 10,5 MPa (-56%) y $\text{E}_{\text{c}}$ : 0,3 GPa (-40%) MOR: 1,5 MPa (-35%)	Esta tesis
Cáscaras de semillas de girasol ( <i>Helianthus annuus</i> ) sin y con Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla	20% v/v (3,9% m/m)	<u>Cocción:</u> Temperatura 950°C, velocidad de calentamiento 1°C/min, tiempo de espera 3 h, velocidad de enfriamiento 5°C/min	PPC: 11,9% (+24%) CL: < 1,0% $\pi_{\text{ap}}$ : 43,7% (+46%), $\rho_{\text{ap}}$ : 1,5 g/mL (-21%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 28,5% (+78%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 5,9 MPa (-75%) y $\text{E}_{\text{c}}$ : 0,1 GPa (-80%) MOR: 0,5 MPa (-78%)	
Residuos de maíz ( <i>Zea mays var. saccharata</i> ) sin y con Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla	20% v/v (2,8% m/m)		PPC: 11,0% (+15%) CL: < 1,0% $\pi_{\text{ap}}$ : 40,6% (+35%), $\rho_{\text{ap}}$ : 1,6 g/mL (-15%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 25,0% (+56%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 8,0 MPa (-67%) y $\text{E}_{\text{c}}$ : 0,2 GPa (-60%) MOR: 0,9 MPa (-61%)	
Cáscaras de almendra	7,5 a 25% v/v	<u>Tamaño:</u> 60 mm x 30 mm x 10 mm <u>Conformado:</u> Prensado uniaxial (2,5 MPa) <u>Secado:</u> 100°C (24h) <u>Cocción:</u> Temperatura 850°C, velocidad de calentamiento 1,22°C/min, tiempo de espera 30 min	PPC: 16,0 a 19,0% (+5 a 24%) $\pi_{\text{ap}}$ : 43,0 a 45,0% (+2 a 7%), $\rho_{\text{ap}}$ : 1,4 a 1,3 g/mL (-13 a 19%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 30,0 a 34,0% (+16 a 31%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 30,0 a 15,0 MPa (-52 a 76%)	
Colillas de cigarrillo	2,5 a 10% m/m Recomiendan 1% m/m	<u>Tamaño:</u> 300 mm x 100 mm x 50 mm <u>Conformado:</u> Manual <u>Secado:</u> 105°C (24h) <u>Cocción:</u> Temperatura 1050°C, velocidad de calentamiento 0,7°C/min, tiempo de espera 3 h	CL: 6,8 a 7,7 (+5 a 19%) $\rho_{\text{ap}}$ : 1,9 a 1,5 g/mL (-8 a 30%) y $\text{H}_2\text{O}_{\text{abs}}$ : 9,0 a 18,0% (+80 a 260%)	$\sigma_{\text{F}}$ : 12,6 a 3,0 MPa (-51 a 88%) MOR: 2,5 a 1,2 MPa (-11 a 56%)	[201]
Aserrín	2,5 a 10% m/m Recomiendan 5% m/m		PPC: 12,9 a 19,0% (+39 a 106%) CL < 1,0% $\pi_{\text{ap}}$ : 33,5 a 43,5%	$\sigma_{\text{F}}$ : 31,0 a 10,0 MPa (-19 a 74%)	

		<u>Tamaño:</u> 60 mm x 10 mm x 10 mm <u>Conformado:</u> Prensado uniaxial (54,5 MPa) <u>Secado:</u> 110°C <u>Cocción:</u> Temperatura 950°C, velocidad de calentamiento 3°C/min, tiempo de espera 4 h	(+6 a 38%), $\rho_{ap}$ : 1,8 a 1,6 g/mL (-4 a 16%) y $H_2O_{abs}$ : 18,5 a 28,0% (+9 a 65%)		
Compost	5 a 30% m/m Recomiendan 10% m/m		PPC: 11,6 a 19,5% (+26 a 111%) CL < 1,0% $\pi_{ap}$ : 32,0 a 46,0% (+2 a 46%), $\rho_{ap}$ : 1,8 a 1,5 g/mL (-2 a 20%) y $H_2O_{abs}$ : 17,5 a 32,0% (+3 a 88%)	$\sigma_F$ : 37,5 a 9,0 MPa (-2 a 77%)	[166]
Semillas de uva	5 y 10% m/m Recomiendan 5% m/m	<u>Tamaño:</u> 140 mm x 24 mm x 11 mm <u>Conformado:</u> Extrusión <u>Secado:</u> Temperatura ambiente (24 h) y a 100°C (2 h) <u>Cocción:</u> Temperatura 980°C, velocidad de calentamiento 5°C/min, tiempo de espera 120 min	PPC: 18,2 y 21,5% (+30 y 54) CL: 7,9 y 6,5% (en general menores a control) $\pi_{ap}$ : aumentó respecto a control, $\rho_{ap}$ : 1,3 y 1,2 g/mL (-21 y 29%) y $H_2O_{abs}$ : 27,0 y 41,0% (+69 y 156%)	MOR: 12,5 y 6,0 MPa (-24 y 64%)	[170]
Mazorca de maíz	2 a 15% m/m Recomiendan 2 y 5% m/m para construcción, y 10 y 15% m/m para aislantes	<u>Tamaño:</u> 60 mm x 30 mm x (5 - 17) mm <u>Conformado:</u> Prensado uniaxial (3 MPa) <u>Secado:</u> 105°C (48h) <u>Cocción:</u> Temperatura 950°C, velocidad de calentamiento 5°C/min, tiempo de espera 2 h	CL: 2,3 a 2,8 % (menores o mayores a control) $\pi_{ap}$ : 38,5 a 47,0% (-1 a +21%), $\rho_{ap}$ : 1,7 a 1,3 g/mL (-6 a 28%) y $H_2O_{abs}$ : 23,0 a 37,5% (+2 a 67%)	MOR: 3,2 a 1,0 MPa (-35 a 80%)	[218]
Cascarilla de avena		<u>Tamaño:</u> 70 mm x 70 mm x 70 mm <u>Conformado:</u> Prensado uniaxial <u>Secado:</u> 105°C <u>Cocción:</u> Temperatura 1000°C, tiempo de espera 1h	CL: 9,5 a 7,5% (-17 a 35%) $\pi_{ap}$ : 35,3 a 58,4% (+82 a 201%), $\rho_{ap}$ : 1,8 a 1,3 g/mL (-18 a 41%) y $H_2O_{abs}$ : 14,0 a 35,6% (+92 a 388%)	$\sigma_F$ : 7,5 a 1,0 MPa (-74 a 97%)	
Cascarilla de cebada	5 a 20% m/m (reemplazo de arcilla) Recomiendan 5% m/m		CL: 10,5 a 9,0% (-9 a 22%) $\pi_{ap}$ : 34,3 a 56,0% (+77 a 189%), $\rho_{ap}$ : 1,7 a 1,3 g/mL (-23 a 41%) y $H_2O_{abs}$ : 13,7 a 38,1% (+88 a 422%)	$\sigma_F$ : 9,5 a 2,5 MPa (-67 a 91%)	[173]
Cenizas de cáscaras de arroz y de bagazo de caña de azúcar	5% m/m ceniza residuo arroz + 5% m/m ceniza residuo azúcar	<u>Tamaño:</u> 229 mm x 114 mm x 76 mm <u>Conformado:</u> Manual <u>Secado:</u> Al sol (10 días) <u>Cocción:</u> En horno por 45 días	$\pi_{ap}$ : 39,7% (+111%), $H_2O_{abs}$ : 20,9% (+20%)	$\sigma_F$ : 5,1 MPa (-39%) MOR: 0,7 MPa (-52%)	[219]

Las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los ladrillos de arcilla cocida son definidas por la microestructura de las muestras, por lo que siempre es importante realizar este tipo de análisis [173]. En la Figura 4.3.12. se muestran las imágenes obtenidas por MEB, a partir de un detector de electrones retrodispersados, para los ladrillos de control y las muestras elaboradas con la adición de residuos usados como adsorbentes de Ni(II), a modo de ejemplo. Las zonas más claras corresponden a los elementos más pesados, en este caso hierro que forma parte de la hematita. Las zonas más oscuras señalan la presencia de elementos más livianos como el carbono de la resina utilizada para la preparación de las muestras y que cubrió algunos de los poros. Además de los poros y del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en las imágenes de MEB se indicaron partículas de cuarzo.



**Figura 4.3.12.** Imágenes obtenidas por MEB de los ladrillos: (A) ARC, (B) AANi20, (C) AChNi20, (D) AGNi20, (E) AMNi20

Los ladrillos de control presentaron una matriz densa con una superficie homogénea y poros pequeños, tal como se observa en la Figura 4.3.12. Esta microestructura estuvo de acuerdo con el aspecto macroscópico, propiedades fisicoquímicas y desempeño mecánico de los ladrillos ARC. Con el analizador de imágenes se pudieron medir poros de hasta 0,2 mm de longitud y áreas de hasta 0,01 mm<sup>2</sup>.

La descomposición de los componentes estructurales de las biomásas y el biochar durante la cocción de los ladrillos incrementó el tamaño, área y el número de poros, respecto de los ladrillos de control. Fue evidente la presencia de poros de forma irregular (similar a la forma de las partículas de los desechos agregados) aislados y, fundamentalmente, interconectados por microgrietas, responsables de los macrodefectos detectados en la superficie de las muestras, que la hacen más rugosa, de los especímenes de las series AA, AG y AM (Figura 4.3.9.). Como se resumió en la Tabla 4.3.4. la mayoría de los poros en los ladrillos manufacturados fueron del tipo abierto. Se midieron poros de hasta 0,8 mm de largo y de hasta 0,2 mm<sup>2</sup> de área para el ladrillo con agregado de biochar. Mientras que para los ladrillos con aserrín, girasol y maíz se observaron poros (teniendo en cuenta las interconexiones generadas por las microgrietas) de longitudes de hasta 2,5 mm, 3,0 mm y 3,0 mm, y áreas de hasta 0,5 mm<sup>2</sup>, 0,5 mm<sup>2</sup> y 0,3 mm<sup>2</sup>, respectivamente. Las diferencias en la microestructura de los ladrillos con residuos, principalmente biomásas, respecto de los ladrillos de control, determinó un incremento en la absorción de agua, y una disminución en la densidad y propiedades mecánicas de estas muestras cerámicas.

Los mapeos composicionales obtenidos por MEB-EED no pudieron corroborar la presencia de metales pesados en los ladrillos debido a que se encontraron en porcentajes muy pequeños, por debajo del límite de detección de la técnica (0,05%). Sin embargo, las muestras cerámicas evidenciaron una composición típica de las arcillas, con varias áreas que constituían partes de silicatos originales (Si, Al, Mg, Ca, K y Fe, entre otros)

[173,179,213]. Además, se pudo apreciar la presencia de Ti proveniente del suelo [173]. En la Tabla 4.3.8., de modo ilustrativo, se muestra el microanálisis semicuantitativo obtenido por EED para los ladrillos ARC y AChNi20. La composición detectada fue la misma para todos los especímenes analizados.

**Tabla 4.3.8.** Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo MEB-EED de los ladrillos ARC y AChNi20

Elemento	Masa (%)	
	ARC	AChNi20
C	40,8	45,2
O	39,5	35,8
Al	4,8	4,8
Si	11,3	10,3
K	1,1	1,0
Fe	1,9	2,2
Ti	0,2	0,2
Ca	0,2	0,2
Na	0,1	0,2
Mg	0,1	0,1

Tal como se mencionó, una preocupación común al utilizar residuos con metales pesados en la elaboración de ladrillos de arcilla cocidos es la posible migración de estos contaminantes al medio ambiente. En este sentido, es importante evaluar la lixiviación de las muestras cerámicas. Para ello, se llevaron a cabo los ensayos de lixiviación de acuerdo con el protocolo descrito en la sección de materiales y métodos. Para simplificar, sólo se ensayaron los ladrillos elaborados a partir de las biomásas y el biochar con la mezcla de metales pesados retenidos: AAM20, AChM20, AGM20 y AMM20.

En la Tabla 4.3.9. se presentan las concentraciones de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) detectadas en los líquidos lixiviados. Estos resultados se encontraron por debajo de los límites de detección del equipo de AA, y se compararon con las concentraciones máximas

permitidas según el Decreto N° 2020 de 2007 de la Ley N° 2214 de la Ciudad de Buenos Aires (CABA), el Código de Regulaciones Federales de la EPA de EEUU de 2012 y los límites legales admitidos por UNE-EN 12457-4 2003. Las concentraciones obtenidas para estos metales pesados fueron inferiores a los límites establecidos, en concordancia con el trabajo de revisión de Chang y col. 2020 [181]. Esto es importante para el níquel en el ladrillo con biochar y para el cadmio en todos los ladrillos, cuyas concentraciones, en el caso de que la lixiviación de estos metales pesados fuese total, superarían los límites permitidos. Además, los ladrillos fabricados se pueden considerar materiales inertes de acuerdo con los valores umbral aceptados por el Consejo de la Unión Europea (Decisión 2003/33/EC) en lixiviados: 0,04 mg/Kg para Cd, 4 mg/Kg para Zn, 0,4 mg/Kg para Ni [113,163,194]. Cabe mencionar que, las concentraciones de contaminantes detectadas en el lixiviado, a partir de la muestra en polvo, podrían sobreestimar las obtenidas a partir de un ladrillo entero, ya que el aplastamiento del material aumenta el índice de liberación del metal [176,194,220].

La eficiencia de retención de cada metal en el ladrillo ( $E_R$ ) se muestra, también, en la Tabla 4.3.9. para los ladrillos AAM20, AChM20, AGM20 y AMM20. Estos valores fueron muy prometedores y cercanos al 100%. En otras palabras, fue posible inmovilizar níquel, cinc y cadmio en ladrillos de arcilla cocida, y dar una disposición final a los residuos de aserrín, char de aserrín, girasol y maíz luego de ser utilizados como adsorbentes de estos contaminantes. Además, una pintura común como el látex, podría actuar como una "barrera" y reforzar la no lixiviación de los metales pesados desde el interior del ladrillo [191].

Por lo tanto, estos ladrillos se pueden utilizar de forma segura en la construcción y también se pueden desechar de forma segura después del final de su vida útil, de acuerdo con los ensayos de lixiviación realizados. Los resultados obtenidos coincidieron con lo informado en la literatura [194,200]. En resumen, las pruebas de lixiviación demostraron

que, durante el proceso de cocción de los ladrillos, los residuos orgánicos se quemaron y los metales pesados se encapsularon en la matriz de arcilla formando fases estables al interactuar con minerales de silicato a alta temperatura, aunque el mecanismo aún no se haya comprendido en su totalidad [178,194,195,207].

**Tabla 4.3.9.** Concentración de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) en el extracto TCLP de los ladrillos, comparación con los límites máximos establecidos, y resultados de eficiencia de retención del metal en el ladrillo ( $E_R$ )

Ladrillo	Concentración de metales pesados en el lixiviado (mg/L)			$E_R$ (%)		
	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
AAM20	< 0,06	< 0,02	< 0,06	> 88,5	> 98,2	> 97,1
AChM20	< 0,06	< 0,02	< 0,06	> 97,3	> 99,2	> 98,6
AGM20	< 0,06	< 0,02	< 0,06	> 95,9	> 99,1	> 98,5
AMM20	< 0,06	< 0,02	< 0,06	> 93,4	> 98,7	> 97,9
Ciudad de Buenos Aires <sup>1</sup>	5	no inf.	1			
EPA <sup>2</sup>	no inf.	no inf.	1			
UNE-EN <sup>3</sup>	2 - 0,4	10 - 2	0,5 - 0,1			

1. Decreto N°. 2020 de 2007 de la Ley N° 2214 de la Ciudad de Buenos Aires (CABA).

2. Code of Federal Regulations, 2012. Section 261.24 - Toxicity Characteristic. 40. US Government Printing Office.

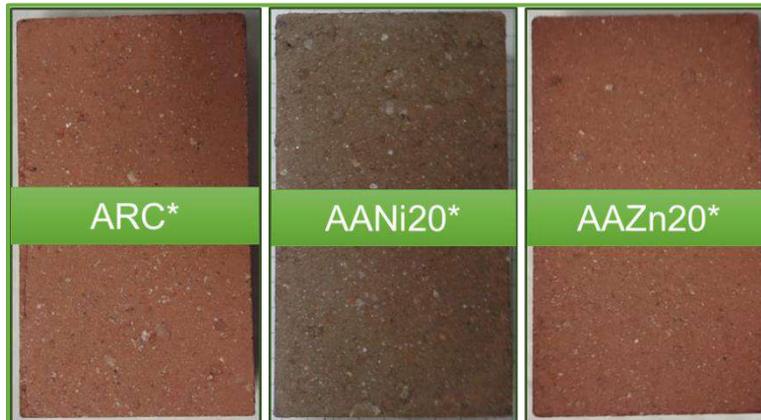
3. Límites legales admitidos por UNE-EN 12457-4 2003.

#### 4.3.4. Aumento del contenido de metales pesados en ladrillos de arcilla

En la Figura 4.3.13. se muestra el aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos AANi20\* y AAZn20\* elaborados a partir del agregado del aserrín de pino usado previamente como adsorbente de una cantidad inicial significativamente mayor de Ni(II) y Zn(II) (Capítulo 3), respectivamente. La muestra de control sin agregado de residuos ARC\*, se diferenció en este caso de la utilizada a lo largo de la tesis ARC, debido a que, si bien se trata de arcillas del mismo origen, las mismas corresponden a dos partidas diferentes de material.

Por ese motivo, además, en estos estudios se compararon los valores correspondientes a las muestras de referencia en cada caso.

Los especímenes con cinc y níquel presentaron una forma compacta, con aristas agudas, sin desgranamiento de la estructura, y con características superficiales similares a las del ladrillo de control, con excepción de la tonalidad final de las piezas. Los ladrillos AAZn20\* y ARC\* mostraron una coloración rojiza como es habitual en este tipo de materiales, debido a la oxidación del Fe presente en la arcilla, pero los ladrillos AANi20\* exhibieron una tonalidad amarronada similar a la de las piezas en verde, que podría estar relacionada con la presencia de níquel en proporciones importantes en la matriz, que estaría actuando como un protector de oxidación del Fe. Es importante tener en cuenta que en muchas industrias, y en particular en el sector de la construcción, el color es a menudo la primera impresión que influye en la elección del consumidor [170]. Si bien, el color es una propiedad importante para las unidades de mampostería que se utilizarán sin una cubierta (ladrillos de revestimiento), no es relevante en unidades que se emplearán recubiertas (unidades de mampostería de baja densidad) [165,197].



**Figura 4.3.13.** Aspecto macroscópico de los ladrillos cocidos: de control (ARC\*) y con agregado de aserrín (AANi20\* y AAZn20\*)

Los valores de contracción lineal (CL) para AANi20\* y AAZn20\* correspondieron a expansiones menores al 1% ( $-0,07 \pm 0,02$  y  $-0,28 \pm 0,09$  para el ladrillo con níquel y el ladrillo con cinc, respectivamente). La densidad picnométrica ( $\rho_{pic}$ ) obtenida fue para todas las muestras  $2,8 \pm 0,6$  g/mL, en concordancia con la de la arcilla. Los resultados de PPC para estos nuevos ladrillos fueron menores al 15%, valor establecido como límite normal de pérdida de peso para este tipo de materiales.

En la Tabla 4.3.10. se presentan los valores de porosidad verdadera ( $\pi_v$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ) y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ) para los ladrillos AANi20\*, AAZn20\*, y su muestra de control ARC\*. Estos valores se comparan, en dicha tabla, con los observados para las muestras con contenidos mucho menores de Ni y Zn, AANi20 y AAZn20, y su muestra de referencia ARC.

En primer lugar, es importante notar que a pesar de ser arcillas similares las utilizadas para las muestras de referencias ARC y ARC\*, se apreció un comportamiento diferente a pesar de haber sido sometidas a igual procesamiento y tratamiento térmico posterior, ya que se observaron diferencias en sus valores de porosidad, densidad y absorción de agua. Las muestras ARC mostraron porosidades  $\pi_v$  y  $\pi_{ap}$  superiores a las presentadas por ARC\* en 17% y 13%, respectivamente. En este mismo sentido se presenta la absorción de agua, que resultó un 18% superior para el caso de ARC, mientras que los valores de densidad de estas muestras difirieron en un 6%.

En cuanto a las muestras que contienen las biomásas contaminadas, las porosidades presentadas fueron superiores, como es de esperar debido a la combustión de las mismas, con respecto a sus muestras de referencia ARC\* y ARC. Además, no se determinó una diferencia relevante entre las muestras que contienen Ni y las que contienen Zn, en cada caso.

En relación a los valores de densidad determinados, relacionados a la porosidad abierta de las muestras, los resultados para los ladrillos con mayor cantidad de metal mostraron un decremento del 7 - 8% en relación a los ladrillos de control ARC\*. Este cambio en  $\rho_{ap}$  fue inferior al detectado en los ladrillos con menor contenido de níquel y cinc, respecto a su muestra de referencia ARC. Una situación similar ocurrió con los incrementos observados en las determinaciones de  $H_2O_{abs}$  que resultaron superiores en ambos casos a las muestras de control, y mayores aún en proporción para los especímenes con menores contenidos de Ni y Zn.

**Tabla 4.3.10.** Comparación de los valores de porosidad verdadera ( $\pi_v$ ), porosidad aparente ( $\pi_{ap}$ ), densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ), y absorción de agua ( $H_2O_{abs}$ ), de los ladrillos con proporciones muy diferenciadas de Ni y Zn

Ladrillo	$\pi_v$	$\pi_{ap}$	$\rho_{ap}$	$H_2O_{abs}$
ARC*	29 ± 4	26,2 ± 0,2	1,994 ± 0,001	13,10 ± 0,07
AANi20*	34 ± 5	31,28 ± 0,02	1,854 ± 0,003	16,85 ± 0,04
AAZn20*	34 ± 5	31,4 ± 0,7	1,84 ± 0,02	17,0 ± 0,5
ARC	35 ± 5	30 ± 3	1,89 ± 0,04	16 ± 2
AANi20	46 ± 6	40,54 ± 0,04	1,619 ± 0,001	25,003 ± 0,005
AAZn20	45 ± 6	41,13 ± 0,04	1,597 ± 0,002	25,71 ± 0,06

Con el fin de determinar si es factible incorporar mayores cantidades de metal en las muestras cerámicas sin perder las propiedades en servicio necesarias para su requerimiento de mercado, se procedió a evaluar el desempeño mecánico de los ladrillos AANi20\* y AAZn20\*. En la Tabla 4.3.11. se resumen los valores de resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), módulo de elasticidad en compresión ( $E_C$ ), módulo de rotura en flexión (MOR) y módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ) para estos nuevos ladrillos, con respecto a ARC\*, y se comparan con los observados para los especímenes AANi20 y AAZn20, en función de lo obtenido para su correspondiente muestra de control.

**Tabla 4.3.11.** Comparación de los valores resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), módulo de elasticidad en compresión ( $E_c$ ), módulo de rotura en flexión (MOR) y módulo de elasticidad en flexión ( $E_F$ ) de los ladrillos con proporciones muy diferenciadas de Ni y Zn

Ladrillo	$\sigma_F$	$E_c$	MOR	$E_F$
ARC*	24,3 ± 0,5	0,64 ± 0,02	2,8 ± 0,3	0,80 ± 0,08
AANi20*	10,5 ± 0,4	0,263 ± 0,009	1,86 ± 0,07	0,34 ± 0,03
AAZn20*	9,8 ± 0,4	0,231 ± 0,009	2,38 ± 0,04	0,375 ± 0,005
ARC	24 ± 2	0,5 ± 0,1	2,30 ± 0,05	0,64 ± 0,02
AANi20	7,6 ± 0,6	0,16 ± 0,03	0,86 ± 0,04	0,13 ± 0,02
AAZn20	6,8 ± 0,1	0,134 ± 0,003	1,005 ± 0,005	0,16 ± 0,01

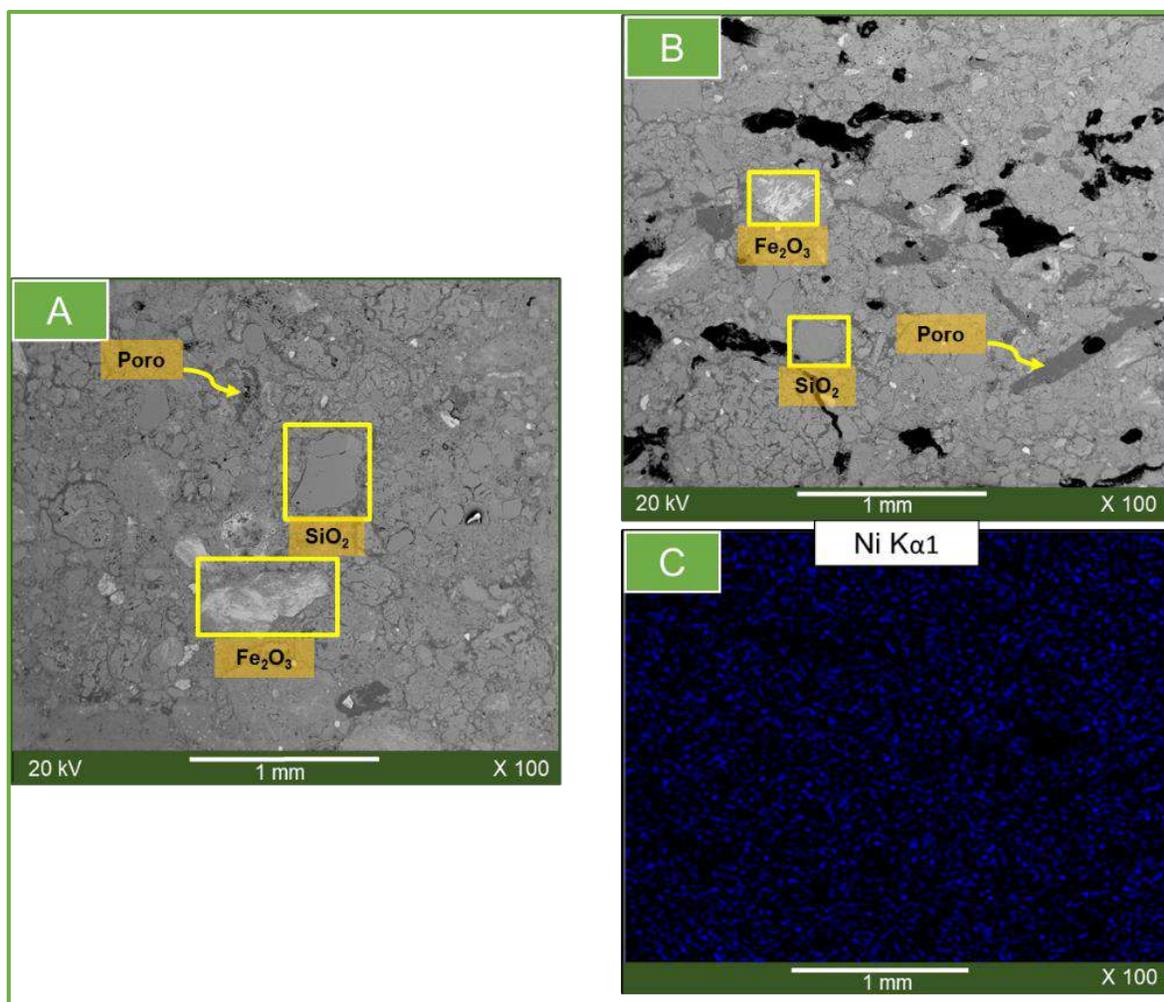
Las propiedades mecánicas tanto en compresión como en flexión se vieron disminuidas en las muestras que contienen las biomásas contaminadas con respecto a las de arcilla sola, de referencia. Este hecho, como se mencionó con anterioridad se relaciona directamente con la variación de porosidad observada en los ladrillos.

Con respecto a la influencia de variar las cantidades de metal incorporado,  $\sigma_F$  presentó valores similares en ARC y ARC\*. Sin embargo, en las muestras con menor contenido de níquel y cinc, la resistencia a la fractura se vio más afectada que en aquellas con mayor contenido de estos contaminantes. Esta tendencia se vuelve más notoria si se analizan los parámetros obtenidos del ensayo de flexión en tres puntos, si bien en la Tabla 4.3.11. no se evidencia claramente porque los valores de las muestras de control también difirieron entre sí. Los valores de MOR de las muestras con biomásas con contenidos de níquel diferentes, disminuyeron respectivamente 63% y 34% para contenidos bajos y altos de Ni, en relación a sus muestras de referencia. En el caso del Zn, las disminuciones de MOR determinadas fueron 56% y 15% para contenidos bajos y altos de Zn respectivamente.

Teniendo en cuenta estos resultados podría decirse que el incremento de níquel y cinc en el aserrín adicionado pudo haber producido las diferencias a favor apreciadas sobre los parámetros evaluados. De todas maneras, el efecto generado por la combustión de la

materia orgánica del aserrín prevaleció por sobre cualquier otro factor, incrementando la porosidad y disminuyendo la calidad y desempeño mecánico en comparación con ARC y ARC\*. El aumento considerable de los contenidos de Ni y Zn en estas muestras pareció atenuar el detrimento en las propiedades de los ladrillos obtenidos. Esto podría deberse a la formación de fases minerales de níquel y cinc en una mayor proporción en AANi20\* y AAZn20\*, comparado con AANi20 y AAZn20 (aunque no se pudieron observar por DRX por ser la masa de Ni y Zn menor al 2% respecto de la masa de ladrillo [195]). Otra posibilidad es que el aserrín impregnado con mayores cantidades de NiCl<sub>2</sub> y ZnCl<sub>2</sub>, empleado en la fabricación de AANi20\* y AAZn20\*, pudiera favorecer el conformado y grado de compactación o empaquetamiento respecto a los ladrillos con menor contenido de metal.

En las Figura 4.3.14. se muestran las imágenes obtenidas por MEB para los ladrillos ARC\* y AANi20\*, a modo de ejemplo. Los ladrillos de control mostraron poros de hasta 0,3 mm de largo y 0,04 mm<sup>2</sup> de área. En las muestras con aserrín se observó un incremento de la porosidad con poros de forma irregular e interconectados. Se observó que estos poros alcanzaron longitudes de hasta 1,0 mm y áreas de hasta 0,1 mm<sup>2</sup> (al tener en cuenta las microgrietas).



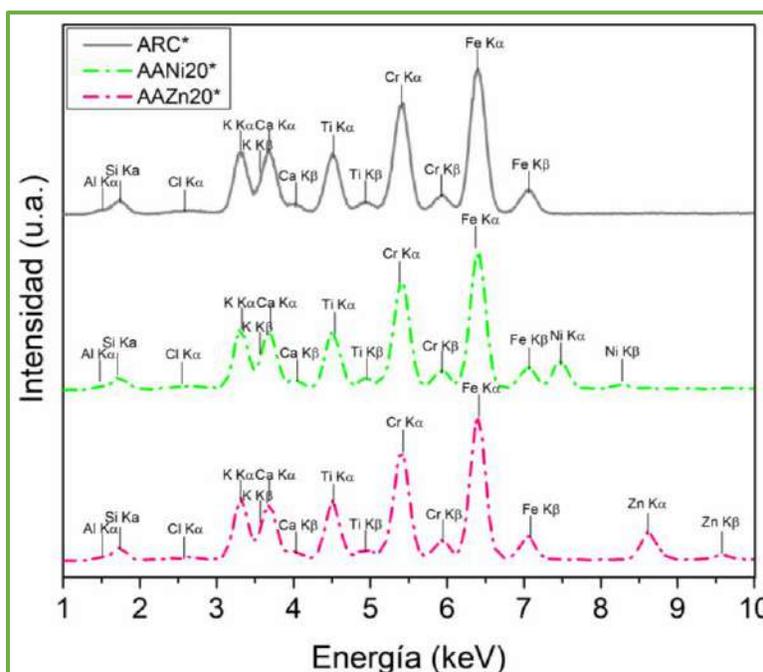
**Figura 4.3.14.** Imágenes obtenidas por MEB de los ladrillos: (A) ARC\*, (B) AANi20\*; (C) distribución de Ni obtenida por MEB-EED para AANi20\*

Los mapeos composicionales obtenidos por MEB-EED permitieron corroborar la presencia de níquel y cinc en los ladrillos AANi20\* y AAZn20\*, respectivamente. En la Figura 4.3.14. se presenta el mapeo de níquel en la probeta de ladrillo AANi20\*. Se pudo observar una distribución homogénea de níquel. En la Tabla 4.3.12. se resume el microanálisis semicuantitativo de este tipo de ladrillo junto al de control.

**Tabla 4.3.12.** Composición elemental obtenida del análisis químico semicuantitativo MEB-EED de los ladrillos ARC\* y AANi20\*

Elemento	Masa (%)	
	ARC*	AANi20*
C	41,6	45,7
O	33,4	29,5
Al	5,7	5,4
Si	14,3	13,8
K	0,9	0,9
Fe	2,8	2,9
Ti	0,3	0,3
Ca	0,6	0,5
Na	0,4	0,4
Mg	-	0,2
Ni	-	0,4

En la Figura 4.3.15. se presentan los diagramas de FRX para ARC\*, AANi20\* y AAZn20\*. Se pudieron identificar líneas a 7,5 y 8,5 keV de Ni (Ni K $\alpha$  y Ni K $\beta$ ), 8,5 y 9,5 keV de Zn (Zn K $\alpha$  y Zn K $\beta$ ) en los ladrillos AANi20\* y AAZn20\*, respectivamente.



**Figura 4.3.15.** Diagrama de FRX de los ladrillos ARC\*, AANi20\* y AAZn20\*

Finalmente, se evaluó la lixiviación de los iones níquel y cinc de las muestras AANi20\* y AAZn20\*. Además, se calculó la eficiencia de retención de cada uno de los metales en cada una de estas matrices cerámicas ( $E_R$ ). Estos resultados se muestran en la Tabla 4.3.13. Las concentraciones de Ni(II) y Zn(II) en los extractos TCLP fueron inferiores a los límites máximos establecidos en normas nacionales e internacionales. Esto es muy importante, porque en el caso de que la lixiviación fuese total, las concentraciones de níquel y cinc superarían significativamente los valores establecidos. Además, estos ladrillos se pueden considerar inertes (AAZn20\*) y no peligrosos (AANi20\*) de acuerdo con los valores umbrales aceptables por el Consejo de la Unión Europea (Decisión 2003/33/EC) en lixiviados: 4 mg/Kg para Zn, 10 mg/Kg para Ni. Tanto para AANi20\* como para AAZn20\* los valores de  $E_R$  obtenidos fueron cercanos a 100% por lo que se considera que los metales pesados fueron inmovilizados dentro de la matriz de arcilla.

**Tabla 4.3.13.** Concentración de Ni(II) y Zn(II) en el extracto TCLP de AANi20\* y AAZn20\*, comparación con los límites máximos establecidos, y resultados de eficiencia de retención del metal en el ladrillo ( $E_R$ )

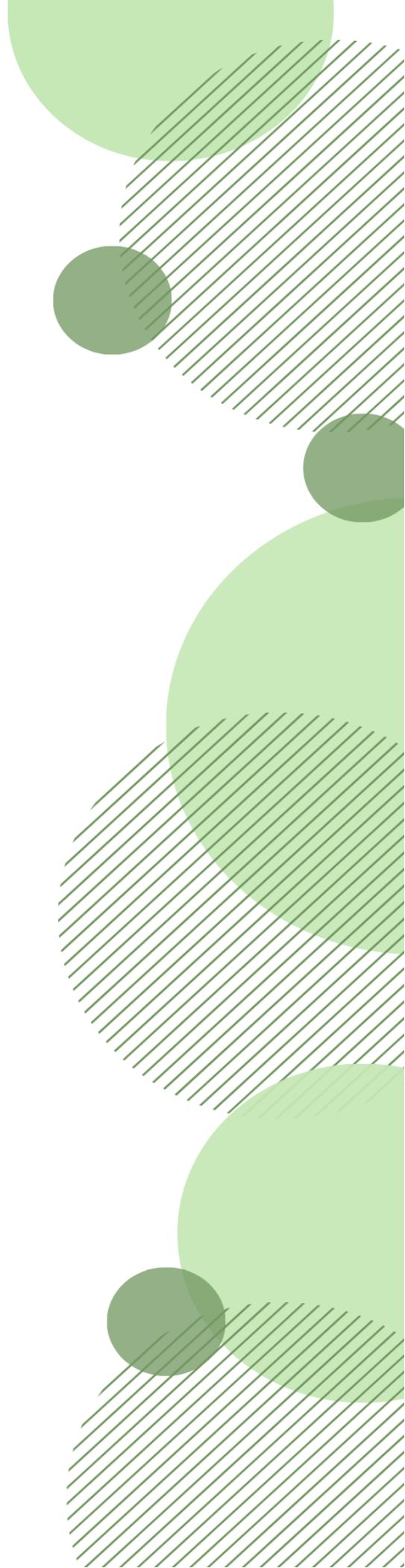
Ladrillo	Concentración de metales pesados en el lixiviado (mg/L)		$E_R$ (%)	
	Ni(II)	Zn(II)	Ni(II)	Zn(II)
AANi20*	0,7	-	99,8	-
AAZn20*	-	1,0	-	99,8
Ciudad de Buenos Aires <sup>1</sup>	5	no inf.		
EPA <sup>2</sup>	no inf.	no inf.		
UNE-EN <sup>3</sup>	2 - 0,4	10 - 2		

1. Decreto N°. 2020 de 2007 de la Ley N°. 2214 de la Ciudad de Buenos Aires (CABA).

2. Code of Federal Regulations, 2012. Section 261.24 – Toxicity Characteristics. 40. US Government Printing Office.

3. Límites legales admitidos por UNE-EN 12457-4 2003.

# CONCLUSIONES



## 4.4. Conclusiones

En este capítulo se presentó una alternativa para la disposición segura de residuos agroindustriales usados como adsorbentes de metales pesados. Se incorporaron con éxito los residuos de aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz, una vez utilizados como adsorbentes de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla de ellos, en la elaboración de ladrillos de arcilla cocida utilizados en la construcción.

La micromorfología, composición mineralógica y química, distribución de tamaño de partícula, y el comportamiento térmico de la arcilla fue analizado. Así, se pudo discutir cómo los residuos añadidos, caracterizados previamente, disminuyeron el desempeño mecánico y la calidad de los ladrillos manufacturados.

La presencia y tipo de residuo (aserrín, girasol, maíz y biochar) influyeron sobre la consolidación de la mezcla con arcilla, el secado de los ladrillos y el aspecto macroscópico de los ladrillos en verde. Además, los desechos actuaron como formadores de poros en los cerámicos debido a su elevado porcentaje de material orgánico que se quemó en un amplio rango de temperaturas durante la cocción. Los ladrillos porosos son importantes en la construcción por su capacidad aislante y bajo peso debido a su baja densidad. El incremento (+) de la porosidad aparente, observada en imágenes de MEB, fue menor para los ladrillos preparados con biochar (+27%) y mayor para las muestras con girasol (+46%), lo que podría estar relacionado con la distribución del tamaño de partícula y la forma de éstos, junto con la combustión de los residuos y el contenido de ceniza. Este incremento determinó un aumento de la absorción de agua hacia valores, entre 23,0 y 28,5% propios de ladrillos expuestos a condiciones climáticas insignificantes, ladrillos recubiertos o empleados en paredes interiores.

Las curvas *stress-strain*, del ensayo de resistencia a la compresión, fueron diferentes

de acuerdo al material residual empleado, aunque no se observaron diferencias por presencia de metales pesados. Las curvas “tipo S” se intensificaron en las piezas cerámicas elaboradas con adición de aserrín, girasol y maíz con una etapa inicial hacia mayores valores de deformación que los ladrillos de control y muestras con biochar. El aumento de la porosidad aparente por la incorporación de las biomásas y el biochar determinó un decremento (-) del módulo elástico en compresión (-40 a -80%). Los valores de resistencia a la fractura (5,9 a 10,5 MPa) cumplieron con los requisitos del mercado nacional y fueron similares o superiores a los correspondientes a las probetas de ladrillos comerciales, siendo los ladrillos de la serie AG los que mostraron los valores más bajos. Los cerámicos de las series AA, ACh y AM pueden ser considerados de segunda clase ( $\sigma_F > 7$  MPa).

Las curvas de carga vs deflexión, del ensayo de flexión, también mostraron diferencias según el tipo de material residual pero no se observó ningún efecto por parte de los metales pesados. El módulo elástico en flexión disminuyó con el incremento de la porosidad. Los ladrillos con agregado de maíz, aserrín y biochar presentaron valores de módulo de rotura (0,9 a 1,5 MPa) similares a las probetas de los ladrillos comerciales, lo cual se enmarca dentro de la normativa internacional. Caso contrario ocurrió con las muestras preparadas con girasol, cuyos módulos de rotura (0,5 MPa) no cumplieron con las normas ASTM, ni sus valores estuvieron dentro del rango de 10 al 30% de la resistencia a la fractura.

Un aumento de 1400 veces más moles de Ni(II) y Zn(II) retenidos en los residuos de aserrín generó cambios en el aspecto macroscópico de los ladrillos elaborados, en especial el que contiene Ni, y diferencias en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las muestras. Esto podría deberse a una mejor compactación o conformado de los especímenes y/o a la generación de mayor contenido de fases minerales de níquel y cinc formadas durante la cocción de los ladrillos. Sin embargo, estos ladrillos también mostraron

un incremento de la porosidad, y disminución de la calidad y del desempeño mecánico en comparación con la muestra de referencia de arcilla sola, debido a la combustión del aserrín. En general se observó que mayores cantidades de metal agregado podrían disminuir el detrimento sufrido en las propiedades de las piezas cerámicas durante la combustión de la biomasa. Mediante FRX y MEB-EED se pudo corroborar la presencia de metal.

Las eficiencias de retención de los metales pesados en los ladrillos cocidos fueron cercanas al 100%, aún al aumentar su contenido en el aserrín, y las concentraciones de estos contaminantes en los lixiviados estuvieron dentro de los límites máximos establecidos en las normas nacionales e internacionales. De acuerdo con la evaluación ambiental realizada, la eliminación de desechos agroindustriales, luego de ser empleados como bioadsorbentes, en la fabricación de ladrillos cocidos podría ser un método eficaz en la estrategia de inmovilización de metales pesados.

Los resultados obtenidos estuvieron dentro de lo esperado según hallazgos de literatura sobre la incorporación de este tipo de agregados a la arcilla en la elaboración de ladrillos. La fabricación de ladrillos de arcilla no sólo es útil para eliminar estos desechos de manera segura, sino que también, estos residuos podrían otorgar propiedades interesantes a los ladrillos cocidos. Por lo tanto, la adición de los bioadsorbentes agotados a la arcilla podría ser adecuado para la fabricación de ladrillos porosos, aunque es necesario realizar pruebas técnicas adicionales (sobre todo con girasol), y, a priori, su uso no produciría problemas ambientales asociados con la presencia de metales pesados. En consecuencia, la utilización de residuos de la agroindustria cargados con metales pesados podría tener aplicaciones prácticas en términos de la disposición final de los bioadsorbentes, ahorro de energía, e impulso del desarrollo sostenible y economía circular, aunque se requieren estudios económicos para que sea viable.



# **CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVA A FUTURO**

## Conclusiones Finales

Uno de los desafíos de nuestro tiempo es la minimización de los residuos generados por actividades industriales, como las concernientes a la agroindustria, y/o la reutilización de estos residuos en aplicaciones que mejoren la calidad de vida y el ambiente. En este sentido, si se considera que aún no existe un proceso universal para eliminar metales pesados de aguas residuales y efluentes, la adsorción a partir de residuos de la agroindustria, ha demostrado ser una alternativa sencilla y eficiente. En este trabajo de tesis se estudió la adsorción de soluciones acuosas de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y de una mezcla de ellos, a partir de aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz. Los resultados obtenidos son prometedores y los principales hallazgos se resaltan a continuación:

- El Ni(II) presentó los menores valores de eficiencia y capacidad de adsorción.
- La pirolisis del aserrín de pino incrementó su desempeño como adsorbente (biochar).
- La competencia por los sitios activos del adsorbente en presencia de la mezcla de metales fue mayor al aumentar la concentración inicial de adsorbato.
- Los sitios activos del adsorbente evidenciaron su limitación al incrementar significativamente la cantidad de metal inicial manteniendo constante la cantidad de bioadsorbente.
- Las isothermas de adsorción para soluciones de Cd(II) se pudieron modelar mediante Langmuir y Freundlich con buenos coeficientes de determinación.
- Por IRTF en modo RTA, MEB-EED y FRX fue posible corroborar la presencia de metales pesados en los residuos luego de la adsorción.

Una solución a la disposición segura de los bioadsorbentes luego del proceso de adsorción fue propuesta en el presente trabajo de tesis. Por lo general, este aspecto no es tenido en cuenta en la literatura, pero es muy importante ya que los residuos de aserrín, biochar, girasol y maíz, una vez adsorbidos los metales pesados, se convierten en contaminantes secundarios. El depósito en el suelo de estos adsorbentes agotados podría conducir a una posible contaminación de las fuentes de agua superficial y subterránea a través de la filtración hacia las napas de agua. Bajo este supuesto, la reutilización de estos residuos en ladrillos porosos de arcilla empleados en la construcción se presenta como una alternativa alentadora para la inmovilización de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla de ellos. De esta manera, se detallan a continuación las conclusiones más importantes que fueron obtenidas:

- Los residuos de biomasa y biochar incrementaron la porosidad de las muestras cerámicas, pero disminuyeron la calidad de los ladrillos manufacturados.
- El tipo de residuo influyó sobre el aspecto macro y microscópico, grado de compactación o empaquetamiento, secado y desempeño mecánico de los especímenes.
- Los ladrillos elaborados con adición de cáscaras de semillas de girasol presentaron los valores de resistencia a la fractura más bajos en comparación al resto de las biomásas, mientras que aquellos con biochar de aserrín mostraron los más altos. Los módulos de rotura para los ladrillos con residuos de girasol estuvieron por debajo de los límites recomendados.
- La presencia de cantidades significativas de metales pesados, como Ni(II) y Zn(II), podría disminuir el detrimento sobre las propiedades mecánicas de las muestras.
- Los metales pesados se inmovilizaron en la matriz arcillosa luego de la cocción de los ladrillos, y MEB-EED y FRX permitieron corroborar la presencia de dichos contaminantes en las muestras cerámicas.

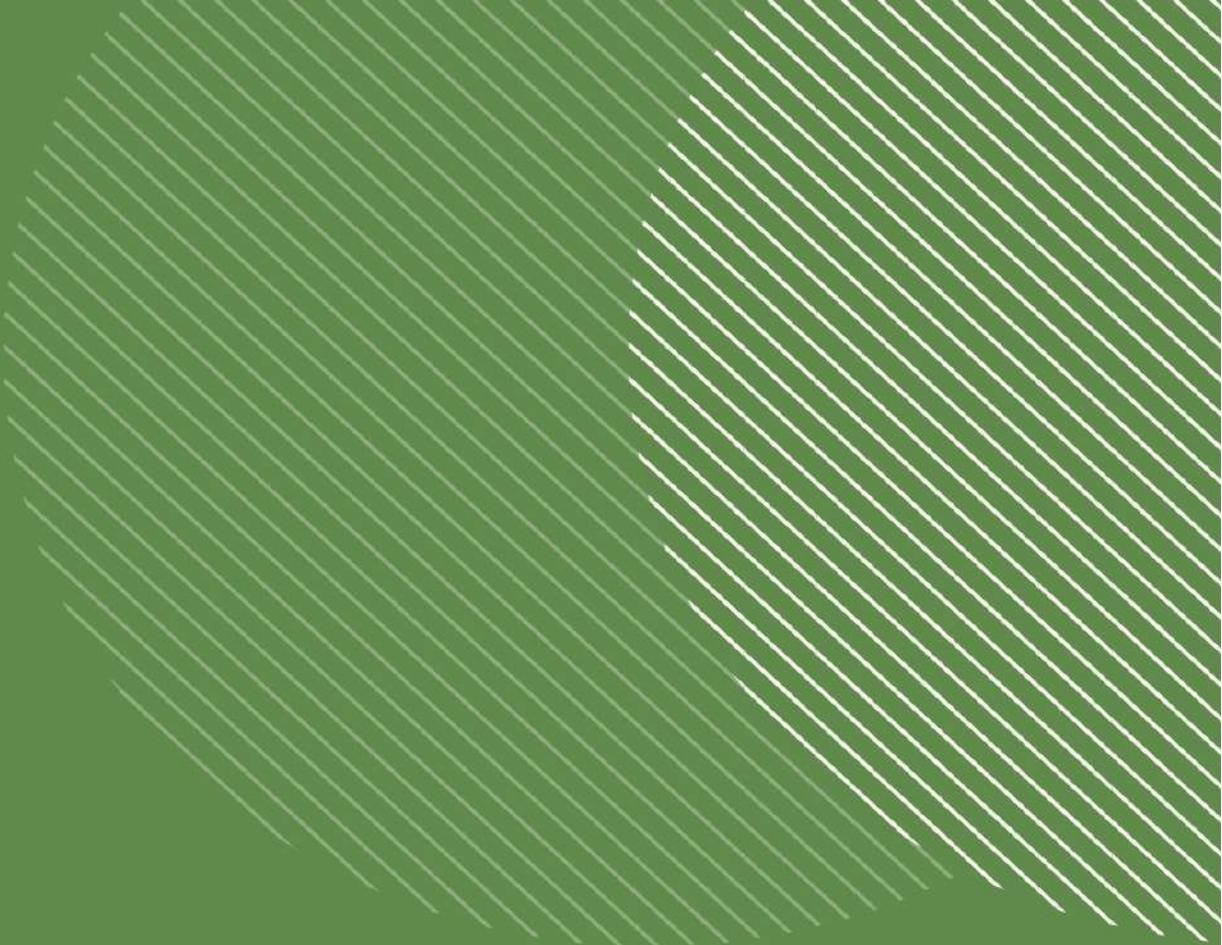
Todos los resultados y valores obtenidos se encontraron dentro de lo esperado y reportado en la literatura. Sin embargo, es fundamental llevar a cabo más estudios técnicos y ambientales, así como también estudios económicos para la real implementación de la adsorción de metales pesados sobre residuos agroindustriales y su posterior incorporación en materiales destinados a la construcción. Para ello, se alienta a desarrollar políticas gubernamentales, establecer normas, y a educar a la población acerca de la reutilización y el reciclaje de residuos, desarrollo sostenible y Economía Circular.

## Perspectiva a Futuro

A partir de este trabajo de tesis, se pueden plantear una serie de objetivos que resultan interesantes para abordar en futuras investigaciones.

- *Identificar en el país cuáles son los materiales de desecho que requieren ser gestionados adecuadamente y que pueden llegar a ser efectivos como adsorbentes de metales pesados. Para ello, llevar a cabo más caracterizaciones de estos potenciales bioadsorbentes. Además, prestar atención a las actividades industriales que contribuyen de manera frecuente a la contaminación de los cuerpos de agua por aumento de metales pesados.*
- *Incrementar la eficiencia y capacidad de adsorción de adsorbentes de bajo costo, optimizando las condiciones de ensayo y empleando agentes precursores de grupos funcionales, porosidad y área superficial específica.*
- *Evaluar el desempeño como bioadsorbentes de estos materiales con efluentes reales, como los de origen industrial, fuentes fluviales y lacustres, y aguas residuales domésticas.*

- *Estudiar el proceso de adsorción mediante sistemas de fluido continuo. Las operaciones industriales se basan en la adsorción mediante sistemas de columna para eliminar los contaminantes de corrientes de aguas residuales. Así, se podría conocer el rendimiento del adsorbente y su aplicación sostenible, determinar el impacto total y la viabilidad comercial de la técnica.*
- *Llevar a cabo estudios de desorción para identificar los mecanismos de adsorción, reciclar los adsorbentes usados y recuperar los metales pesados.*
- *Encontrar un compromiso entre el incremento de la porosidad y la pérdida de peso, y la resistencia de los ladrillos. Realizar más caracterizaciones de materias primas y de desechos, a fin de poder comparar y ampliar resultados.*
- *Analizar la aislación térmica y acústica de los ladrillos como consecuencia del incremento de la porosidad. Esto es muy importante debido al aumento de los requisitos de ahorro y reducción del consumo de energía en los materiales de construcción, así como también la protección de la salud debido a la exposición al ruido dentro de las urbes.*
- *Evaluar la durabilidad y lixiviación de los especímenes a lo largo del tiempo, y en diferentes escenarios y condiciones. Identificar los mecanismos de estabilización química dentro de la matriz cerámica, y la posible selectividad hacia determinados iones metálicos.*
- *Analizar el ciclo de vida de los ladrillos manufacturados para minimizar la huella de carbono y determinar la viabilidad comercial de estos productos.*



# **BIBLIOGRAFÍA**

## Bibliografia

- [1] C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, M. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.
- [2] S. Afroze, T.K. Sen, A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents, *Water, Air, Soil Pollut.* 229 (2018) 1–50. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>.
- [3] N. Saha, M.S. Rahman, M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk, *J. Environ. Manage.* 185 (2017) 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.023>.
- [4] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy metal toxicity and the environment, in: A. Luch (Ed.), *Mol. Clin. Environ. Toxicol. Exp. Suppl.*, Springer, Basel, 2012: pp. 133–164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>.
- [5] L. Joseph, B.-M. Jun, J.R.V. Flora, C.M. Park, Y. Yoon, Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review, *Chemosphere.* 229 (2019) 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
- [6] M.J.K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *J. Water Process Eng.* 10 (2016) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.014>.
- [7] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>.
- [8] C. Peng, L.-Y. Chai, C.-J. Tang, X.-B. Min, M. Ali, Y.-X. Song, W.-M. Qi, Feasibility and enhancement of copper and ammonia removal from wastewater using struvite formation: a comparative research, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 325–333. <https://doi.org/10.1002/jctb.5009>.
- [9] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M.R. Qtaishat, M. Alkasrawi, Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>.
- [10] B. An, Q. Liang, D. Zhao, Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles, *Water Res.* 45 (2011) 1961–1972. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.004>.
- [11] S. Kim, K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, M. Jang, D.-H. Kim, M. Yu, J. Heo, Y. Yoon, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 896–914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>.
- [12] M.A. Barakat, E. Schmidt, Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination.* 256 (2010) 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.008>.
- [13] H. Tounsadi, A. Khalidi, A. Machrouhi, M. Farnane, R. Elmoubarki, A. Elhalil, M. Sadiq, N. Barka, Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of

- preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4549–4564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.020>.
- [14] K. Tanong, L.-H. Tran, G. Mercier, J.-F. Blais, Recovery of Zn(II), Mn(II), Cd(II) and Ni(II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods, *J. Clean. Prod.* 148 (2017) 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.158>.
- [15] N. Rohmah, G. Pikra, A. Salim, Organic rankine cycle system preliminary design with corn cob biomass waste burning as heat source, *Energy Procedia.* 32 (2013) 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.026>.
- [16] P.M. Velasco, M.P.M. Ortiz, M.A.M. Giró, D.M. Melia, J.H. Rehbein, Development of sustainable fired clay bricks by adding kindling from vine shoot: Study of thermal and mechanical properties, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.017>.
- [17] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, R. Taurino, Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks, *Waste Manag.* 33 (2013) 2307–2315. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.014>.
- [18] W. Pranata Putra, A. Kamari, S. Najiah Mohd Yusoff, C. Fauziah Ishak, A. Mohamed, N. Hashim, I. Md Isa, Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected waste materials: Adsorption and characterisation studies, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* 4 (2014) 25–35. <https://doi.org/10.4236/jeas.2014.41004>.
- [19] S. Sobhanardakani, H. Parvizimosaed, E. Olyaie, Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 5265–5271. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1516-1>.
- [20] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of heavy metals using rice husk: A review, *Int. J. Environ. Res. Dev.* 4 (2014) 165–170. <http://www.ripublication.com/ijerd.htm>.
- [21] S. Demcak, M. Balintova, M. Hurakova, M. V. Frontasyeva, I. Zinicovscaia, N. Yushin, Utilization of poplar wood sawdust for heavy metals removal from model solutions, *Nov. Biotechnol. Chim.* 16 (2017) 26–31. <https://doi.org/10.1515/nbec-2017-0004>.
- [22] M. Mahmood-UI-Hassan, M. Yasin, M. Yousra, R. Ahmad, S. Sarwar, Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto *Picea smithiana* sawdust, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 12570–12578. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1300-3>.
- [23] L.A. Romero-Cano, H. García-Rosero, L. V. González-Gutiérrez, L.A. Baldenegro-Pérez, F. Carrasco-Marín, Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution, *J. Clean. Prod.* 162 (2017) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.032>.
- [24] G. Vilardi, L. Di Palma, N. Verdone, Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 455–464. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.026>.
- [25] I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, A review for coffee adsorbents, *J. Mol. Liq.* 229 (2017) 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.096>.
- [26] S. Wierzba, A. Kłos, Heavy metal sorption in biosorbents – Using spent grain from the brewing industry, *J. Clean. Prod.* 225 (2019) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.286>.

- [27] M.I. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A. Zimmerman, A. Mosa, P. Pullammanappallil, Y.S. Ok, X. Cao, A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2015) 406–433. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>.
- [28] N.E. Davila-Guzman, F.J. Cerino-Córdova, M. Loredó-Cancino, J.R. Rangel-Mendez, R. Gómez-González, E. Soto-Regalado, Studies of adsorption of heavy metals onto spent coffee ground: Equilibrium, regeneration, and dynamic performance in a fixed-bed column, *Int. J. Chem. Eng.* 2016 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/9413879>.
- [29] L. Aouba, C. Bories, M. Coutand, B. Perrin, H. Lemerrier, Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: Cases of olive stone flour and wheat straw residues, *Constr. Build. Mater.* 102 (2016) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.040>.
- [30] R. Saiah, B. Perrin, L. Rigal, Improvement of thermal properties of fired clays by introduction of vegetable matter, *J. Build. Phys.* 34 (2010) 124–142. <https://doi.org/10.1177/1744259109360059>.
- [31] M.S. Mohammed, A.E.-S.I. Ahmed, R.M. Osman, I. Khattab, Combinations of organic and inorganic wastes for brick production, *Polym. Compos.* 35 (2014) 174–179. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [32] C. Martínez, T. Cotes, F.A. Corpas, Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials, *Fuel Process. Technol.* 103 (2012) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.017>.
- [33] G. Görhan, O. Şimşek, Porous clay bricks manufactured with rice husks, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.110>.
- [34] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, J. Martín-Pascual, M. Martín-Morales, M. Zamorano, Comparative study of the use of different biomass from olive grove in the manufacture of sustainable ceramic lightweight bricks, *Constr. Build. Mater.* 231 (2020) 117103. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117103>.
- [35] A. Georgiev, A. Yoleva, S. Djambazov, Effect of wheat straw and sunflower seeds husks as pore forming agents on the properties of porous clay bricks, *J. Chem. Technol. Metall.* 52 (2017) 885–891.
- [36] S.P. Raut, R. V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane, Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 4037–4042. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038>.
- [37] M. Zhang, C. Chen, L. Mao, Q. Wu, Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation, *Constr. Build. Mater.* 159 (2018) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.130>.
- [38] A. Ukwatta, A. Mohajerani, Leachate analysis of green and fired-clay bricks incorporated with biosolids, *Waste Manag.* 66 (2017) 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.041>.
- [39] M. Li, P. Su, Y. Guo, W. Zhang, L. Mao, Effects of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on leachability of Zn, Cu and Cr in ceramics incorporated with electroplating sludge, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3143–3150. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.019>.
- [40] Y.A. Vargas Corredor, L.I. Pérez Pérez, Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente, *Rev. Fac. Ciencias Básicas.* 14 (2018) 59–72.

<https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>.

- [41] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- [42] B. Noroozi, G.A. Sorial, Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review, *J. Environ. Sci. (China)*. 25 (2013) 419–429. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6).
- [43] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [44] I. Cabrera Estrada, I.L. Rodríguez Rico, I. Alomá, Y. Correa Cortés, Potencialidades del uso del aserrín de madera de pino como biosorbente, *Rev. Cent. Azúcar*. 40 (2013) 16–24.
- [45] Y. Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao, Y. Chen, X. Zhang, F. Gao, Y. Zhang, Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review, *Chemosphere*. 211 (2018) 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
- [46] N. Fayoud, S. Tahiri, S. Alami Younssi, A. Albizane, D. Gallart-Mateu, M.L. Cervera, M. de la Guardia, Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of methylene blue dye onto agro-based cellulosic materials, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 16611–16625. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079249>.
- [47] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- [48] J. Acharya, U. Kumar, P.M. Rafi, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent-A review, *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 8 (2018) 526–530. <https://doi.org/10.14741/ijcet/v.8.3.6>.
- [49] A.S. Ayangbenro, O.O. Babalola, A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 14 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.3390/ijerph14010094>.
- [50] Z. Rahman, V.P. Singh, The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: An overview, *Environ. Monit. Assess.* 191 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>.
- [51] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review, *ChemBioEng Rev.* 4 (2017) 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>.
- [52] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [53] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain, A.B.H. Susan, Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: A review, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2020) 1–38. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>.
- [54] R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya, Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent

- regeneration, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 239–259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>.
- [55] D.I. Caviedes Rubio, R.A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, I.J. Sandoval Rojas, Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión, Ing. y Región. 13 (2015) 73–90. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>.
- [56] S. Chowdhury, M.A.J. Mazumder, O. Al-Attas, T. Husain, Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, Sci. Total Environ. 569–570 (2016) 476–488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>.
- [57] R. Ouafi, Z. Rais, M. Taleb, M. Benabbou, M. Asri, Sawdust in the treatment of heavy metals-contaminated wastewater, in: Environ. Res. J., Nova Science Publishers, Inc., 2017: pp. 111–132.
- [58] A. Núñez-Delgado, M.J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez, L. Cutillas-Barreiro, J. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, Cr(VI) sorption/desorption on pine sawdust and oak wood ash, Int. J. Environ. Res. Public Health. 12 (2015) 8849–8860. <https://doi.org/10.3390/ijerph120808849>.
- [59] N. Rodríguez Bormioli, M. Reale, S. Hanela, M.D.L.Á. Davico, Y. El Kassisse, D. Tagliavini, A. Duek, E.A. Comellas, C.E. Gómez, Estudio comparativo de límites de vertido para efluentes industriales en cinco regiones de la República Argentina, in: Encuentro Investig. En Form. En Recur. Hídricos, 2018: pp. 1–20.
- [60] D.S. Malik, C.K. Jain, A.K. Yadav, Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: A review, Appl. Water Sci. 7 (2017) 2113–2136. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0401-8>.
- [61] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis, Chem. Soc. Rev. 48 (2019) 463–487. <https://doi.org/10.1039/c8cs00493e>.
- [62] O. Hamdaoui, Adsorption of Cu(II) from aqueous phase by Cedar bark, J. Dispers. Sci. Technol. 38 (2016) 1087–1091. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1225261>.
- [63] M. Farasati, S. Haghighi, S. Boroun, Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 11162–11172. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1043588>.
- [64] K. Cury R., Y. Aguas M., A. Martínez M., R. Olivero V., L. Chams Ch., Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento, Rev. Colomb. Cienc. Anim. - RECIA. 9 (2017) 122. <https://doi.org/10.24188/recia.v9.ns.2017.530>.
- [65] S. Saval, Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Pasado , presente y futuro, BioTecnología. 16 (2012) 14–46.
- [66] Gobierno de la Nación, Argenitna.gob.ar, (2020). <https://www.argentina.gob.ar/ciencia/argentina-innovadora-2030/plan-argentina-innovadora-2020/agroindustria>.
- [67] Bolsa de Comercio de Rosario (BCR), bcr.com.a, (2020). <https://www.bcr.com.ar/es>.
- [68] V.G. Zuin, L.Z. Ramin, Green and sustainable separation of natural products from agro-

- industrial waste: Challenges, potentialities, and perspectives on emerging approaches, *Top. Curr. Chem.* 376 (2018) 3–54. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0182-z>.
- [69] N. Aimaretti, C. Ybalo, M. Escorcia, A. Codevilla, Revalorización de descartes agroindustriales para la obtención de bioetanol, *Inven. Rev. Investig. Académica.* 15 (2012) 141–157.
- [70] P. Muñoz Velasco, M.P. Morales Ortiz, M.A. Mendivil Giró, L. Muñoz Velasco, Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material - A review, *Constr. Build. Mater.* 63 (2014) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.045>.
- [71] L.A. Lett, Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular, *Rev. Argent. Microbiol.* 46 (2014) 1–2. [https://doi.org/10.1016/S0325-7541\(14\)70039-2](https://doi.org/10.1016/S0325-7541(14)70039-2).
- [72] N.E. Quaranta, G.G. Pelozo, A. Cesari, A.A. Cristóbal, Characterization of sunflower husk ashes and feasibility analysis of their incorporation in soil and clay mixtures for ceramics, *WIT Trans. Ecol. Environ.* 203 (2016) 13–23. <https://doi.org/10.2495/EID160021>.
- [73] M. Yusuf, Agro-industrial waste materials and their recycled value-added applications: Review, in: L.M.T. Martinez (Ed.), *Handb. Ecomater.*, 1st ed., Springer, 2017: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1>.
- [74] J.K. Prusty, S.K. Patro, S.S. Basarkar, Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 5 (2016) 312–333. <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2016.06.003>.
- [75] C. Bories, M.-E. Borredon, E. Vedrenne, G. Vilarem, Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review, *J. Environ. Manage.* 143 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.006>.
- [76] R. De-Carvalho, F. Teixeira-Dias, H. Varum, Cyclic behaviour of a lightweight mortar with cork granulate composite, *Compos. Struct.* 95 (2013) 748–755. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.08.043>.
- [77] R. Ravindran, S.S. Hassan, G.A. Williams, A.K. Jaiswal, A review on bioconversion of agro-industrial wastes to industrially important enzymes, *Bioengineering.* 5 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.3390/bioengineering5040093>.
- [78] R. Panesar, S. Kaur, P.S. Panesar, Production of microbial pigments utilizing agro-industrial waste: A review, *Curr. Opin. Food Sci.* 1 (2015) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2014.12.002>.
- [79] C. Gowe, Review on potential use of fruit and vegetables by-products as a valuable source of natural food additives, *Food Sci. Qual. Manag.* 45 (2015) 47–61. [www.iiste.org](http://www.iiste.org).
- [80] M. Brodin, M. Vallejos, M.T. Opedal, M.C. Area, G. Chinga-Carrasco, Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review, *J. Clean. Prod.* 162 (2017) 646–664. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.209>.
- [81] N. Mejías-Brizuela, E. Orozco-Guillen, N. Galaán-Hernández, Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales, Rev. Ciencias Ambient. y Recur. Nat.* 2 (2016) 27–41.
- [82] K.H. Vardhan, P.S. Kumar, R.C. Panda, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *J. Mol. Liq.* 290 (2019) 111197.

- <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- [83] S.S. Fiyadh, M.A. AlSaadi, W.Z. Jaafar, M.K. AlOmar, S.S. Fayaed, N.S. Mohd, L.S. Hin, A. El-Shafie, Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *J. Clean. Prod.* 230 (2019) 783–793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>.
- [84] M.N. Sahmoune, Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions, *Microchem. J.* 141 (2018) 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.009>.
- [85] V.K. Rathore, P. Mondal, Stabilization of arsenic and fluoride bearing spent adsorbent in clay bricks: Preparation, characterization and leaching studies, *J. Environ. Manage.* 200 (2017) 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.081>.
- [86] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58.
- [87] X. Chen, Y. Guo, S. Ding, H.Y. Zhang, F.Y. Xia, J. Wang, M. Zhou, Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions, *J. Clean. Prod.* 207 (2019) 789–800. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.263>.
- [88] R. Shyam, J.K. Puri, H. Kaur, R. Amutha, A. Kapila, Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 178 (2013) 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.031>.
- [89] T.C. Nguyen, P. Loganathan, T.V. Nguyen, J. Kandasamy, R. Naidu, S. Vigneswaran, Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 20430–20438. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9610-4>.
- [90] A. Bogusz, P. Oleszczuk, R. Dobrowolski, Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil, *Environ. Geochem. Health.* 41 (2019) 1663–1674. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-0036-1>.
- [91] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, L. Garcés-Jaraba, Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico, *Tecno Lógicas.* 18 (2015) 109–123. <https://doi.org/ISSN: 0123-7799>.
- [92] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6017–6027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>.
- [93] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [94] A. Petrella, D. Spasiano, P. Acquafredda, N. De Vietro, E. Ranieri, P. Cosma, V. Rizzi, V. Petruzzelli, D. Petruzzelli, Heavy metals retention (Pb(II), Cd(II), Ni(II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations, *Process Saf. Environ. Prot.* 114 (2018) 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.010>.
- [95] T.M. Abdel-Fattah, M.E. Mahmoud, S.B. Ahmed, M.D. Huff, J.W. Lee, S. Kumar, Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.030>.
- [96] A. Escalante Rebolledo, G. Pérez López, C. Hidalgo Moreno, J. López Collado, J. Campo

- Alves, E. Valtierra Pacheco, J.D. Etchevers Barra, Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo, *Terra Latinoam.* 34 (2016) 367–382.
- [97] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere.* 99 (2014) 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- [98] X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, A.G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8877–8884. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.078>.
- [99] J.J. Zhao, X.J. Shen, X. Domene, J.M. Alcañiz, X. Liao, C. Palet, Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>.
- [100] H. Ali, E. Khan, I. Ilahi, Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation, *J. Chem.* 2019 (2019) 14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
- [101] V.O. Njoku, Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn(II) from aqueous phase, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 881–887. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.003>.
- [102] N. Barka, M. Abdennouri, A. Boussaoud, M. EL Makhfouk, Biosorption characteristics of cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent, *Desalination.* 258 (2010) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.046>.
- [103] J. Zhao, R. Boada, G. Cibir, C. Palet, Enhancement of selective adsorption of Cr species via modification of pine biomass, *Sci. Total Environ.* 756 (2020) 143816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143816>.
- [104] A.G. Vallejos, J.C. Silenzi, N.E. Echeverría, M. De Lucía, Utilización de cáscaras de girasol (*Helianthus annuus* L.) como enmienda orgánica y sus efectos sobre propiedades del suelo, *Agro-Ciencia, Chil. J. Agric. Anim. Sci.* 28 (2012) 117–126.
- [105] D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovačević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 684–692. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.055>.
- [106] ASTM E1755-01, Standard test method for ash in biomass, (2020).
- [107] H.N. Bhatti, Q. Zaman, A. Kausar, S. Noreen, M. Iqbal, Efficient remediation of Zr(IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Ecol. Eng.* 95 (2016) 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.087>.
- [108] R. Najam, S.M.A. Andrabi, Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-equilibrium and thermodynamic studies: Treatment of effluents from electroplating industry, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 27363–27373. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1166350>.
- [109] C. Ramón de los Santos, J. Barajas Fernández, G. Pérez Hernández, M.Á. Hernández Rivera, L.L. Díaz Flores, Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO<sub>3</sub> biogénico nanoestructurado, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 58 (2019) 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>.

- [110] F. Ates, U. Tezcan Un, Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 103 (2013) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.021>.
- [111] S. Cheng, Y. Liu, B. Xing, X. Qin, C. Zhang, H. Xia, Lead and cadmium clean removal from wastewater by sustainable biochar derived from poplar saw dust, *J. Clean. Prod.* 314 (2021) 128074. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128074>.
- [112] N. Quaranta, M. Caligaris, G. Pelozo, M. Unsen, A. Cristóbal, The characterization of brewing waste and feasibility of its use for the production of porous ceramics, *WIT Trans. Ecol. Environ.* 202 (2016) 299–310. <https://doi.org/10.2495/wm160271>.
- [113] O. Kizinievič, V. Kizinievič, J. Malaiškienė, Analysis of the effect of paper sludge on the properties, microstructure and frost resistance of clay bricks, *Constr. Build. Mater.* 169 (2018) 689–696. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.024>.
- [114] I.P.A.F. Souza, A.L. Cazetta, O. Pezoti, V.C. Almeida, Preparation of biosorbents from the Jatoba (*Hymenaea courbaril*) fruit shell for removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution, *Environ. Monit. Assess.* 189 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6330-7>.
- [115] Ö. Özgenç, S. Durmaz, I.H. Boyacı, H. Eksi-Kocak, Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.026>.
- [116] M. Romano, G. Pelozo, N. Quaranta, V. Corne, M. del C. García, Ceramic matrices for immobilization of heavy metals adsorbed on rice husk, *SN Appl. Sci.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2767-3>.
- [117] N. Quaranta, M. Caligaris, G. Pelozo, A. Césari, A. Cristóbal, Use of wastes from the peanut industry in the manufacture of building materials, *Int. J. Sustain. Dev. Plan.* 13 (2018) 662–670. <https://doi.org/10.2495/SDP-V13-N4-662-670>.
- [118] A.M. Heniegal, M.A. Ramadan, A. Naguib, I.S. Agwa, Study on properties of clay brick incorporating sludge of water treatment plant and agriculture waste, *Case Stud. Constr. Mater.* 13 (2020) e00397. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00397>.
- [119] S. Betancourt, P. Gañán, A. Jiménez, L.J. Cruz, Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano (estudio cinético), *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* S1 (2009) 215–219. [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html).
- [120] N. Gao, A. Li, C. Quan, L. Du, Y. Duan, TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 100 (2013) 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.009>.
- [121] J.J. Alvarado Flores, J.G. Rutiaga Quiñones, Estudio de cinética en procesos termogravimétricos de materiales lignocelulósicos, *Maderas. Cienc. y Tecnol.* 20 (2018) 221–238. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2018005002601>.
- [122] E.U. Khan, R.A. Khushnood, W.L. Baloch, Spalling sensitivity and mechanical response of an ecofriendly sawdust high strength concrete at elevated temperatures, *Constr. Build. Mater.* 258 (2020) 119656. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119656>.
- [123] O. Quesada-González, E. Torres-García, F.E. Alfonso-Martínez, Estudio de la degradación térmica del residuo de la naranja, *Rev. Cuba. Química*. XXIII (2011) 25–33.

- [124] J.J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.040>.
- [125] S. Wang, J.H. Kwak, M.S. Islam, M.A. Naeth, M. Gamal El-Din, S.X. Chang, Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136538>.
- [126] M. Mahmood-ul-Hassan, V. Suthor, E. Rafique, M. Yasin, Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes, *Environ. Monit. Assess.* 187 (2015) 19. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4258-8>.
- [127] J. Qu, X. Tian, Z. Jiang, B. Cao, M.S. Akindolie, Q. Hu, C. Feng, Y. Feng, X. Meng, Y. Zhang, Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) onto microwave-functionalized cellulose: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and application for electroplating wastewater purification, *J. Hazard. Mater.* 387 (2020) 121718. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121718>.
- [128] O. Sulaiman, N.S. Ghani, M. Rafatullah, R. Hashim, A. Ahmad, Sorption equilibrium and thermodynamic studies of zinc (II) ions from aqueous solutions by bamboo sawdust, *J. Dispers. Sci. Technol.* 32 (2011) 583–590. <https://doi.org/10.1080/01932691003757322>.
- [129] M. Shafiq, A.A. Alazba, M.T. Amin, Kinetic and isotherm studies of Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from synthetic wastewater using eucalyptus *camdulensis*—derived biochar, *Sustain.* 13 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/su13073785>.
- [130] S.A. Abdulhussein, A.I. Al wared, Single and binary adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions by sunflower seed husk, *Assoc. Arab Univ. J. Eng. Sci.* 26 (2019) 35–43. <https://doi.org/10.33261/jaaru.2019.26.1.005>.
- [131] M. Jalali, F. Aboulghazi, Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15 (2013) 548–555. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0096-3>.
- [132] A.A.H. Saeed, N.Y. Harun, S. Sufian, M.F. Bin Aznan, Effect of adsorption parameter on the removal of nickel (II) by low-cost adsorbent extracted from corn cob, *Int. J. Adv. Res. Eng. Technol.* 11 (2020) 981–989. <https://doi.org/10.34218/IJARET.11.09.2020.096>.
- [133] T. Melese, K. Chala, Y. Ayele, M. Abdisa, Preparation , characterization of raw corncob adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution using batch method, *African J. Pure Appl. Chem.* 14 (2020) 81–90. <https://doi.org/10.5897/AJPAC2019.0817>.
- [134] L. Semerjian, Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Environ. Technol. Innov.* 12 (2018) 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.005>.
- [135] S. Qin, H. Liu, Z. Nie, Z. Rengel, W. Gao, C. Li, P. Zhao, Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: A review, *Pedosphere.* 30 (2020) 168–180. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(20\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60002-9).
- [136] W. Gwenzi, T. Musarurwa, P. Nyamugafata, N. Chaukura, A. Chaparadza, S. Mbera, Adsorption of Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> in a binary aqueous solution by biosorbents derived from sawdust and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), *Water Sci. Technol.* 70 (2014) 1419–1427. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.391>.

- [137] O.G. Abatan, P.A. Alaba, B.A. Oni, K. Akpojevwe, V. Efevbokhan, F. Abnisa, Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater, *SN Appl. Sci.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03866-w>.
- [138] P.D. Deshmukh, G.K. Khadse, V.M. Shinde, P. Labhasetwar, Cadmium removal from aqueous solutions using dried banana peels as an adsorbent: Kinetics and equilibrium modeling, *J. Bioremediation Biodegrad.* 8 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000395>.
- [139] M.S. Romano, V. Corne, R.R. Azario, M.C. García, Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos regionales para la remoción de cadmio en solución, *Av. En Ciencias e Ing.* 11 (2020) 11–22.
- [140] T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.002>.
- [141] H. Zhang, Y. Tang, D. Cai, X. Liu, X. Wang, Q. Huang, Z. Yu, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 801–808. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.084>.
- [142] M. López-Mesas, E.R. Navarrete, F. Carrillo, C. Palet, Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.026>.
- [143] H. Zhang, F. Carrillo, M. López-Mesas, C. Palet, Valorization of keratin biofibers for removing heavy metals from aqueous solutions, *Text. Res. J.* 89 (2019) 1153–1165. <https://doi.org/10.1177/0040517518764008>.
- [144] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [145] M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, IOP Publishing Ltd, 2003.
- [146] E.A. Mari, *Los materiales cerámicos. Aplicaciones estructurales, funcionales y artísticas*, Alsina, 2001.
- [147] M. Martín-Morales, D. Eliche-Quesada, M. López-Alonso, J. Martín-Pascual, L. Pérez-Villarejo, D.P. Ruiz-Padillo, M. Zamorano, Comportamiento de ecoladrillos con inclusión de biomásas residuales, *Rev. Tecnol. Cienc. y Educ.* 11 (2018) 61–79. <https://doi.org/10.51302/tce.2018.223>.
- [148] A. Al-Fakih, B.S. Mohammed, M.S. Liew, E. Nikbakht, Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks: An update review, *J. Build. Eng.* 21 (2019) 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.job.2018.09.023>.
- [149] G. Goel, A.S. Kalamdhad, Degraded municipal solid waste as partial substitute for manufacturing fired bricks, *Constr. Build. Mater.* 155 (2017) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.067>.
- [150] L. Jiménez López, *Técnica de la construcción con ladrillo*, Ediciones Ceac, S.A., 2005.
- [151] M.H. Riaz, A. Khitab, S. Ahmed, Evaluation of sustainable clay bricks incorporating Brick Kiln Dust, *J. Build. Eng.* 24 (2019) 100725. <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.02.017>.

- [152] K. Mohanta, A. Kumar, O. Parkash, D. Kumar, Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2401–2412. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.024>.
- [153] J.S. Reed, *Principies of ceramic processing*, Wiley & Sons, 1995.
- [154] S.C. Aboudi Mana, M.M. Hanafiah, A.J.K. Chowdhury, Environmental characteristics of clay and clay-based minerals, *Geol. Ecol. Landscapes.* 1 (2017) 155–161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>.
- [155] L.A. Díaz Rodríguez, R. Torrecillas, Arcillas cerámicas: Una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 41 (2002) 459–470. <https://doi.org/10.3989/cyv.2002.v41.i5.665>.
- [156] R.P.J.E. Muñoz Meneses R. A., Muñoz Chaves J.A., Mancilla P, Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi- costa pacífica caucana (Colombiana), *Química.* 31 (2007) 537–544.
- [157] C.A. García Ubaque, M.C. García Vaca, M.L. Vaca Bohórquez, Encapsulamiento de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria automotriz en matrices de arcilla, *Rev. Tecnura.* 17 (2013) 26–36. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2013.4.a02>.
- [158] A. Wang, W. Wang, *Nanomaterials from clay minerals. A new approach to green functional materials.*, Elsevier Inc., 2019.
- [159] G. Picasso, M. del R. Sun Kou, Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas, *Rev. La Soc. Química Del Perú.* 74 (2008).
- [160] R. Fuentes-Ramírez, O. Mejía Ordaz, M.G. De la Rosa Álvarez, B. Caudillo, J.J. Guzmán Andrade, Y. Gallaga Ortega, Evaluación de mezclas de arcillas de la región de Guanajuato, *Acta Univ.* 18 (2008) 20–26. <https://doi.org/10.15174/au.2008.122>.
- [161] L. Zhang, Production of bricks from waste materials - A review, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 643–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>.
- [162] M.A.I. Juel, A. Mizan, T. Ahmed, Sustainable use of tannery sludge in brick manufacturing in Bangladesh, *Waste Manag.* 60 (2017) 259–269. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.041>.
- [163] C. Leiva, C. Arenas, B. Alonso-fariñas, L.F. Vilches, B. Peceño, M. Rodríguez-galán, F. Baena, Characteristics of fired bricks with co-combustion fly ashes, *J. Build. Eng.* 5 (2016) 114–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobe.2015.12.001>.
- [164] M. Sutcu, H. Alptekin, E. Erdogmus, Y. Er, O. Gencel, Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials, *Constr. Build. Mater.* 82 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.055>.
- [165] J.A. De La Casa, I. Romero, J. Jiménez, E. Castro, Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo), *Ceram. Int.* 38 (2012) 5027–5037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.003>.
- [166] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing, *Constr. Build. Mater.* 34 (2012) 275–284.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.079>.
- [167] M.T. Cotes, C. Martínez, F.J. Iglesias, F.A. Corpas, Estudio de la influencia del método de moldeo de materiales cerámicos elaborados a partir de residuos en sus propiedades, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 52 (2013) 169–176. <https://doi.org/10.3989/cyv.222013>.
- [168] D. Eliche-Quesada, M.A. Felipe-Sesé, A. Infantes-Molina, Olive stone ash as secondary raw material for fired clay bricks, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/8219437>.
- [169] H. Abjaghrou, J. Bourret, N. Tessier-Doyen, M. Fassier, M.A. Bruneaux, A. Lacanilao, V. Quint, A. Smith, D.S. Smith, C. Peyratout, Incorporation of wooden furniture wastes in fired clay bricks for improved thermal insulation: A feasibility study, *Waste and Biomass Valorization*. 11 (2020) 6943–6951. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00933-6>.
- [170] R. Taurino, D. Ferretti, L. Cattani, F. Bozzoli, F. Bondioli, Lightweight clay bricks manufactured by using locally available wine industry waste, *J. Build. Eng.* 26 (2019) 100892. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100892>.
- [171] N. Quaranta, M. Unsen, H. López, A. Cristóbal, Ladrillos cerámicos porosos a partir de mezclas de arcilla y carozos de durazno, *Rev. Tecnol. y Cienc.* (2020) 37–49. <https://doi.org/10.33414/rtyc.38.37-49.2020>.
- [172] C. Bories, L. Aouba, E. Vedrenne, G. Vilarem, Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization, *Constr. Build. Mater.* 91 (2015) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.006>.
- [173] O. Kizinievič, V. Kizinievič, I. Pundiene, D. Molotokas, Eco-friendly fired clay brick manufactured with agricultural solid waste, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 18 (2018) 1156–1165. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.03.003>.
- [174] A. Ketov, L. Rudakova, I. Vaisman, I. Ketov, V. Haritonovs, G. Sahmenko, Recycling of rice husks ash for the preparation of resistant, lightweight and environment-friendly fired bricks, *Constr. Build. Mater.* 302 (2021) 124385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124385>.
- [175] G.C. Girondi Delaqua, M.T. Marvila, D. Souza, R.J. Sanchez Rodriguez, H.A. Colorado, C.M. Fontes Vieira, Evaluation of the application of macrophyte biomass *Salvinia auriculata* Aublet in red ceramics, *J. Environ. Manage.* 275 (2020) 111253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111253>.
- [176] J.J. Castañeda Bocanegra, E. Espejo Mora, G.I. Cubillos González, Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties, *Environ. Technol. Innov.* 16 (2019) 100459. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100459>.
- [177] G. Wang, X. an Ning, X. Lu, X. Lai, H. Cai, Y. Liu, T. Zhang, Effect of sintering temperature on mineral composition and heavy metals mobility in tailings bricks, *Waste Manag.* 93 (2019) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.001>.
- [178] L. Mao, H. Guo, W. Zhang, Addition of waste glass for improving the immobilization of heavy metals during the use of electroplating sludge in the production of clay bricks, *Constr. Build. Mater.* 163 (2018) 875–879. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.177>.
- [179] L. Pérez-Villarejo, S. Martínez-Martínez, B. Carrasco-Hurtado, D. Eliche-Quesada, C. Ureña-Nieto, P.J. Sánchez-Soto, Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks,

- Appl. Clay Sci. 105–106 (2015) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022>.
- [180] K.L. Lin, Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1810–1816. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.027>.
- [181] Z. Chang, G. Long, J.L. Zhou, C. Ma, Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 154 (2020) 104606. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606>.
- [182] M.L. Martínez, D. Eliche, N. Cruz, F.A. Corpas, Utilización de bagazo de la industria cervecera para la producción de ladrillos para construcción, *Mater. Constr.* 62 (2012) 199–212. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.63410>.
- [183] N. Afanador García, G. Guerrero Gómez, R. Monroy Sepúlveda, Propiedades físicas y mecánicas de ladrillos macizos cerámicos para mampostería, *Cienc. e Ing. Neogranadin.* 22 (2012) 43–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.18359/rcin.248>.
- [184] A. Mezencevova, N.N. Yeboah, S.E. Burns, L.F. Kahn, K.E. Kurtis, Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw material in production of fired brick, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.030>.
- [185] IRAM 12510, Materiales refractarios. Métodos de determinación de la porosidad total, porosidad aparente, porosidad cerrada, absorción de agua, densidad aparente en aire y densidad aparente en agua, (1973).
- [186] IRAM 12517, Materiales refractarios. Método de determinación del peso específico real, (1973).
- [187] A. de S. Jayatilaka, *Fracture of engineering brittle materials*, Applied Science Publishers, 1979.
- [188] IRAM 12586, Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de muros. Método de ensayo de la resistencia a la compresión, (2004).
- [189] IRAM 12587, Ladrillos y bloques cerámicos para muros. Método de determinación de las características físicas. Ensayo a la flexión, (1982).
- [190] SW-846 Test Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (1992).
- [191] L. Bertini, M. Dwek, I. Pastore, A. Correnti, Inmovilización en Cemento de óxidos de metales pesados: Revalorización de un residuo con fines sociales y ambientales, in: *Ing. 2014 .LATINOAMERICA Y EL CARIBELATINOAMERICA Y EL CARIBE*, 2014.
- [192] O. Yilmaz, K. Ünlü, E. Cokca, Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants, *J. Environ. Eng.* 129 (2003) 366–376. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:4\(366\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(366)).
- [193] G.S. dos Reis, B.G. Cazacliu, A. Cothenet, P. Poullain, M. Wilhelm, C.H. Sampaio, E.C. Lima, W. Ambros, J.M. Torrenti, Fabrication, microstructure, and properties of fired clay bricks using construction and demolition waste sludge as the main additive, *J. Clean. Prod.* 258 (2020) 120733. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120733>.
- [194] H. Makni, M. Khlif, F. Becquart, N.-E. Abriak, C. Bradai, Leaching test for assessing compliance with environmental requirements of fired clay bricks incorporated by deinking paper sludge, *Constr. Build. Mater.* 289 (2021) 123155.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123155>.
- [195] J. Sun, H. Zhou, H. Jiang, W. Zhang, L. Mao, Recycling municipal solid waste incineration fly ash in fired bricks: An evaluation of physical-mechanical and environmental properties, *Constr. Build. Mater.* 294 (2021) 123476. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123476>.
- [196] P.S. Nayak, B.K. Singh, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 235–238. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs12034-007-0042-5.pdf%0Ahttp://psrcentre.org/images/extraimages/1012143.pdf>.
- [197] J.A. De La Casa, E. Castro, Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing, *Constr. Build. Mater.* 61 (2014) 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026>.
- [198] C. Fernández-Pereira, J.A. De La Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, Y. Luna, Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing, *Fuel*. 90 (2011) 220–232. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.057>.
- [199] G.H.M.J. Subashi De Silva, B.V.A. Perera, Effect of waste rice husk ash (RHA) on structural, thermal and acoustic properties of fired clay bricks, *J. Build. Eng.* 18 (2018) 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.03.019>.
- [200] G. Goel, M.V. Vasić, N.K. Katiyar, S.K. Kirthika, M. Pezo, P. Dinakar, Potential pathway for recycling of the paper mill sludge compost for brick making, *Constr. Build. Mater.* 278 (2021) 122384. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122384>.
- [201] A. Mohajerani, A.A. Kadir, L. Larobina, A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks, *Waste Manag.* 52 (2016) 228–244. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.012>.
- [202] M. Achik, H. Benmoussa, A. Oulmekki, M. Ijjaali, N. El Moudden, A. Touache, G. Gonzalez Álvaro, F. Guitián Rivera, A. Infantes-Molina, D. Eliche-Quesada, O. Kizinievic, Evaluation of technological properties of fired clay bricks containing pyrrhotite ash, *Constr. Build. Mater.* 269 (2021) 121312. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121312>.
- [203] M.F. Omar, H.M. Akil, M.F.A. Rasyid, J.M. Sharif, Thermal properties of polypropylene/muscovite layered silicate composites: Effects of organic modifications and compatibilisers, *J. Compos. Mater.* 49 (2015) 1195–1209. <https://doi.org/10.1177/0021998314531311>.
- [204] F. Hammami-Ben Zaied, R. Abidi, N. Slim-Shimi, A.K. Somarin, Potentiality of clay raw materials from Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.027>.
- [205] M.A. Trezza, A. Tironi, E.F. Irassar, Thermal activation of two complex clays (kaolinite-pyrophyllite-illite) from tandilia system, Buenos Aires, Argentina, in: *Calcined Clays Sustain. Concr.*, 2018: pp. 469–474. [https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9\\_75](https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_75).
- [206] G.H.M.J. Subashi De Silva, M.P.D.P. Mallwattha, Strength, durability, thermal and run-off properties of fired clay roof tiles incorporated with ceramic sludge, *Constr. Build. Mater.* 179 (2018) 390–399. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.187>.
- [207] L. Luo, K. Li, F. Weng, C. Liu, S. Yang, Preparation, characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings, *Constr. Build. Mater.* 232 (2020) 117250.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117250>.
- [208] G. Cultrone, I. Aurrekoetxea, C. Casado, A. Arizzi, Sawdust recycling in the production of lightweight bricks: How the amount of additive and the firing temperature influence the physical properties of the bricks, *Constr. Build. Mater.* 235 (2020) 117436. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117436>.
- [209] D. Betancourt, Y. Díaz, F. Martirena, Influencia de la adición de un 2% de carbonato de calcio en el proceso de fabricación de los ladrillos de cerámica roja: etapas de secado y cocción, *Rev. Ing. Construcción RIC.* 28 (2013) 113–124.
- [210] P.M. Nigay, R. Sani, T. Cutard, A. Nzihou, Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives, *Mater. Sci. Eng. A.* 708 (2017) 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.131>.
- [211] M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 701–710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.153>.
- [212] T. Jiang, S. Liu, F. AlMutawa, J.E. Tanner, G. Tan, Comprehensive reuse of pyrolysis chars from coals for fabrication of highly insulating building materials, *J. Clean. Prod.* 222 (2019) 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.048>.
- [213] D. Eliche-Quesada, J. Leite-Costa, Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks, *Waste Manag.* 48 (2016) 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.042>.
- [214] H. Limami, I. Manssouri, K. Cherkaoui, A. Khaldoun, Physicochemical, mechanical and thermal performance of lightweight bricks with recycled date pits waste additives, *J. Build. Eng.* 34 (2021) 101867. <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101867>.
- [215] ASTM C62-17, Standard specification for building brick (solid masonry units made from clay or shale), (2017).
- [216] IRAM 12566-1, Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de tabiques y muros. Parte 1: Macizos, (2005).
- [217] CIRSOC 501, Reglamento argentino de estructuras de mampostería, (2007).
- [218] D.E. Njeumen Nkayem, J.A. Mbey, B.B. Kenne Dikko, D. Njopwouo, Preliminary study on the use of corn cob as pore forming agent in lightweight clay bricks: Physical and mechanical features, *J. Build. Eng.* 5 (2016) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.job.2016.01.006>.
- [219] S.M.S. Kazmi, S. Abbas, M.J. Munir, A. Khitab, Exploratory study on the effect of waste rice husk and sugarcane bagasse ashes in burnt clay bricks, *J. Build. Eng.* 7 (2016) 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.job.2016.08.001>.
- [220] M. Liu, C. Wang, Y. Bai, G. Xu, Effects of sintering temperature on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment, *J. Alloys Compd.* 748 (2018) 522–527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.216>.

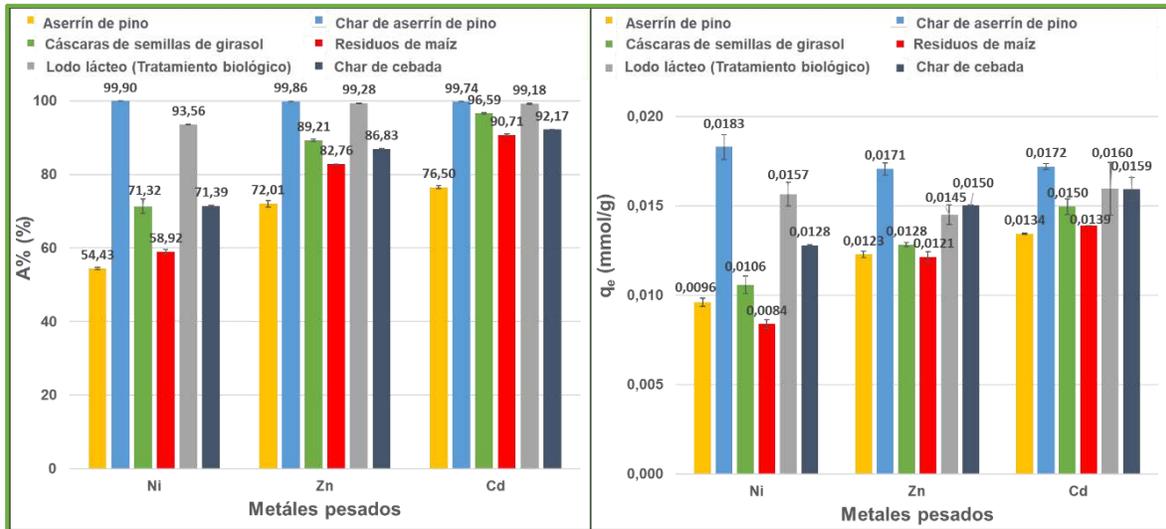


# APÉNDICE

## Apéndice (Capítulo 3)

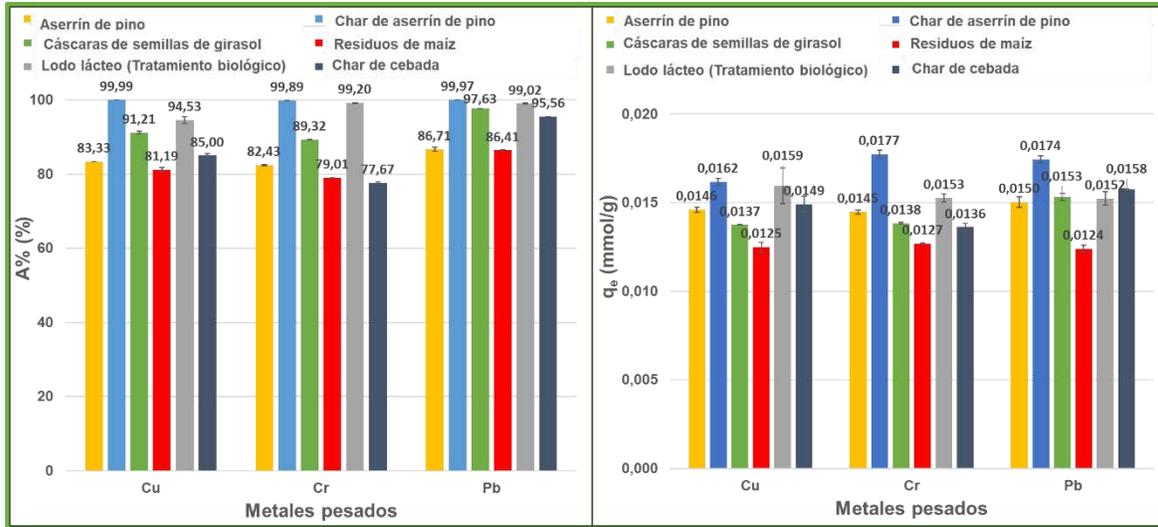
Tal como se explicó en los Resultados y Discusión del Capítulo 3, dentro del estudio de la adsorción de metales pesados a partir de adsorbentes de bajo costo, se llevaron a cabo ensayos de adsorción adicionales. Éstos consistieron en la remoción de Ni(II), Zn(II), Cd(II) y la mezcla de ellos empleando otros dos residuos de la agroindustria, lodo lácteo y char de cebada. Además, se ensayaron estos dos nuevos desechos, junto con los residuos de aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz, como bioadsorbentes de otros metales pesados de interés ambiental, Cu(II), Cr(III), Pb(II) y la mezcla constituida por ellos y Cd(II). A continuación, se presentan los resultados preliminares de estos ensayos de adsorción. Si bien, estos resultados no serán analizados en este trabajo de tesis, sí se compararán brevemente con los informados en el Capítulo 3.

En la Figura A1. se muestran los resultados de porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ), para la adsorción de 10 mL de soluciones acuosas mono-metal de concentración 0,18 mmol/L de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) empleando como adsorbente 0,1 g de lodo lácteo y char de cebada. Estos resultados se compararon con los obtenidos a partir de los bioadsorbentes estudiados en el Capítulo 3. Según estos valores, el desempeño como adsorbente de estos metales por parte del char de aserrín de pino fue superior al del char de cebada. Esto demostró que la composición y estructura de los biocharres, y por lo tanto su aptitud como adsorbentes, depende de la biomasa de origen y de las condiciones de pirolisis, en concordancia con la literatura [1,2]. Al igual que ocurrió con las biomásas de aserrín, girasol y maíz, la adsorción de Ni(II) sobre el char de cebada fue menor que para el Zn(II) y Cd(II), no así cuando se utilizó el lodo lácteo como adsorbente con el cual se obtuvieron valores similares para los tres metales pesados.



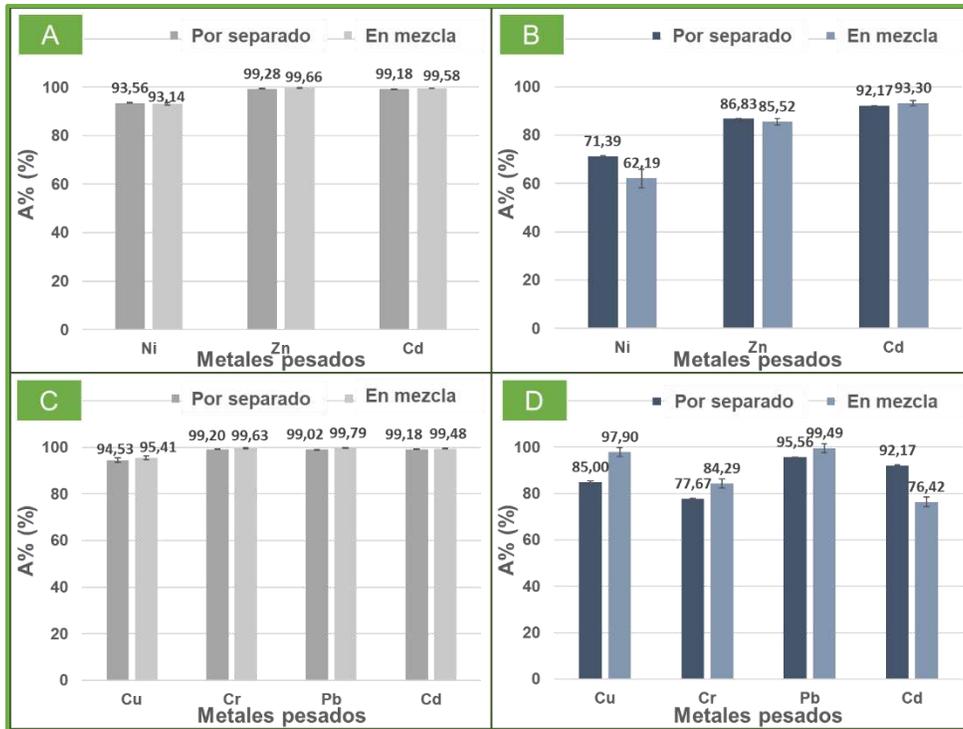
**Figura A1.** Porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción (q<sub>e</sub>) para la adsorción de soluciones acuosas de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol, residuos de maíz, lodo lácteo y char de cebada

Los valores de A% y q<sub>e</sub> obtenidos para la adsorción de 10 mL de soluciones acuosas mono-metal de concentración 0,18 mmol/L de Cu(II), Cr(III) y Pb(II) empleando como adsorbente 0,1 g de los residuos estudiados en el Capítulo 3, junto con lodo lácteo y char de cebada, se presentan en la Figura A2. El níquel continuó siendo el adsorbato con los valores de adsorción más bajos para los residuos de aserrín, girasol, maíz y char de cebada. Para estos nuevos metales, el porcentaje de adsorción y la capacidad de adsorción obtenidos con aserrín de pino fueron superiores a los de los marlos de maíz. Además, el char de aserrín de pino siguió siendo un adsorbente más eficaz respecto a la biomasa de aserrín y mostró valores de adsorción mayores que el char de cebada. La capacidad de adsorción de metales pesados en diferentes tipos de materias primas se clasifica de la siguiente manera: lodos y biocharres > biomasa de madera y de agricultura de acuerdo con la literatura [2].

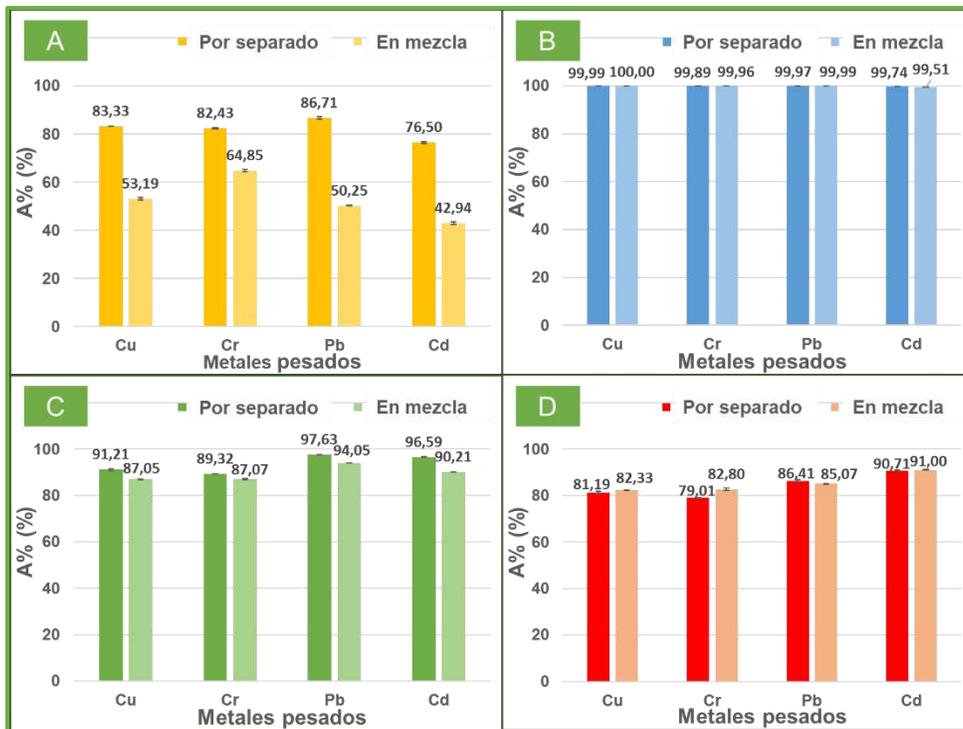


**Figura A2.** Porcentaje de adsorción (A%) y capacidad de adsorción ( $q_e$ ) para la adsorción de soluciones acuosas de Cu(II), Cr(III) y Pb(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol, residuos de maíz, lodo lácteo y char de cebada

En la Figura A3. y en la Figura A4. se muestran los resultados de A% obtenidos para el ensayo de adsorción de soluciones acuosas mono-metal de Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II) y la solución acuosa multi-metal de concentración 0,18 mmol/L de cada uno de ellos, sobre los residuos estudiados en el Capítulo 3, junto con lodo lácteo y char de cebada. En el char de cebada fue notoria la diferencia entre la adsorción de los iones cadmio por separado y dentro de la mezcla de cuatro metales. Los valores de porcentaje de adsorción para los iones cobre, cromo, cadmio y plomo en la solución multi-metal también disminuyeron respecto de los obtenidos de manera individual en el aserrín de pino, siendo la adsorción de los iones cobre, cadmio y plomo la más afectada. A estos valores de concentración, la adsorción de Cd(II) sobre aserrín fue mucho más baja cuando se encontró dentro de la mezcla de cuatro metales que cuando formó parte de la mezcla de tres metales estudiada en el Capítulo 3.

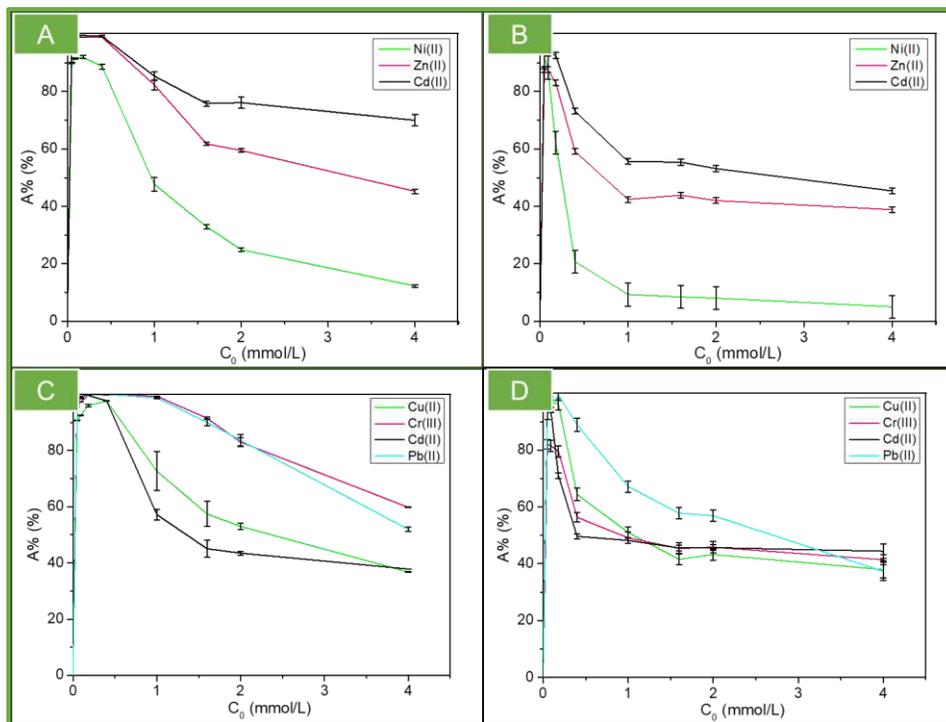


**Figura A3.** Porcentaje de adsorción (A%) de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), por separado y en mezcla, en: (A) lodo biológico, (B) char de cebada; porcentaje de adsorción (A%) de Cu(II), Cr(III), Pb(II) y Cd(II), por separado y en mezcla, en: (C) lodo biológico, (D) char de cebada

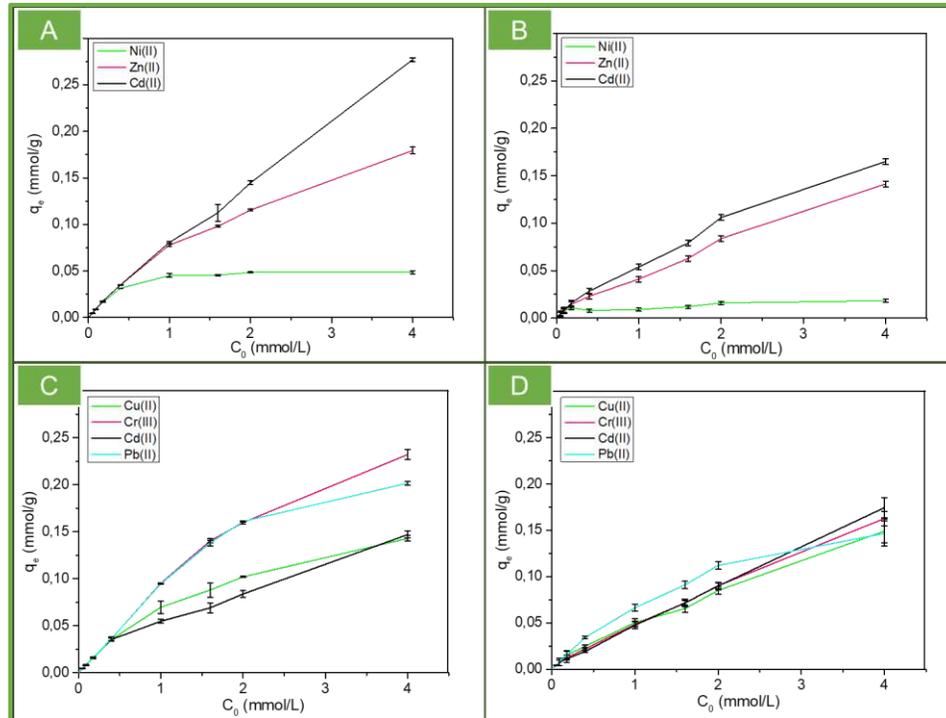


**Figura A4.** Porcentaje de adsorción (A%) de Cu(II), Cr(III), Pb(II) y Cd(II), por separado y en mezcla, en: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

La Figura A5. y la Figura A6. muestran la variación de A% y  $q_e$  en función de la concentración inicial de metal ( $C_0$ ) desde 0,05 a 4 mmol/L, comparando a las dos mezclas, por un lado, la formada por Ni(II), Zn(II) y Cd(II), y por el otro, la constituida por Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), cuando se utilizaron como bioadsorbentes lodo lácteo y char de cebada. La disminución de A% y el incremento de  $q_e$  a medida que aumentó la concentración inicial de metal fue explicada en el Capítulo 3. La adsorción de los iones níquel fue menor con respecto a los iones cinc y cadmio en estos dos adsorbentes, tal como ocurrió cuando se utilizaron como bioadsorbentes los residuos de aserrín, biochar de aserrín, girasol y maíz.



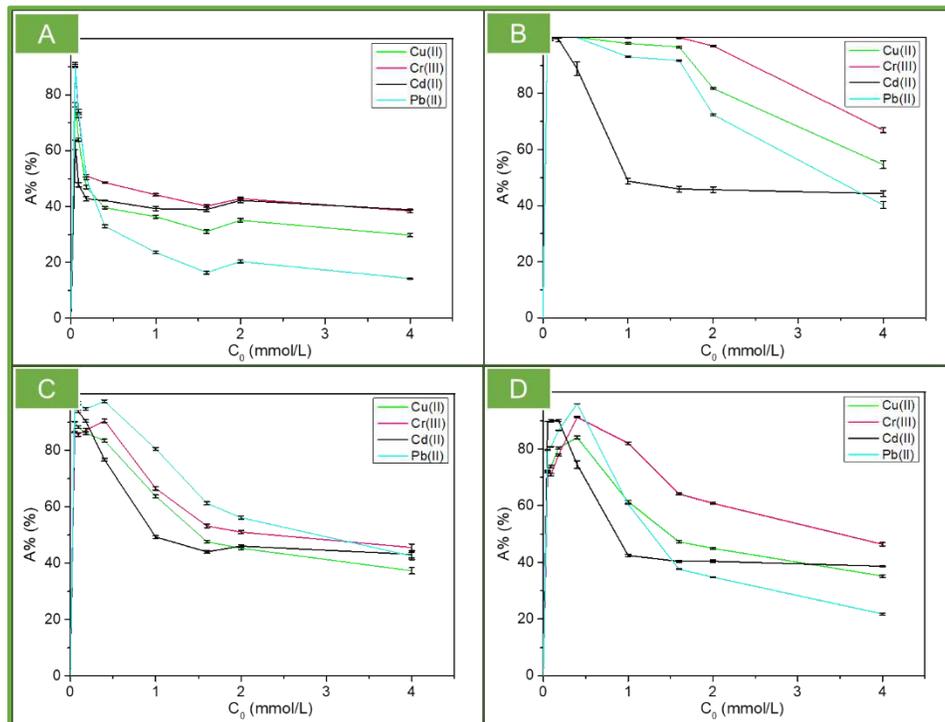
**Figura A5.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada; variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (C) lodo lácteo, (D) char de cebada



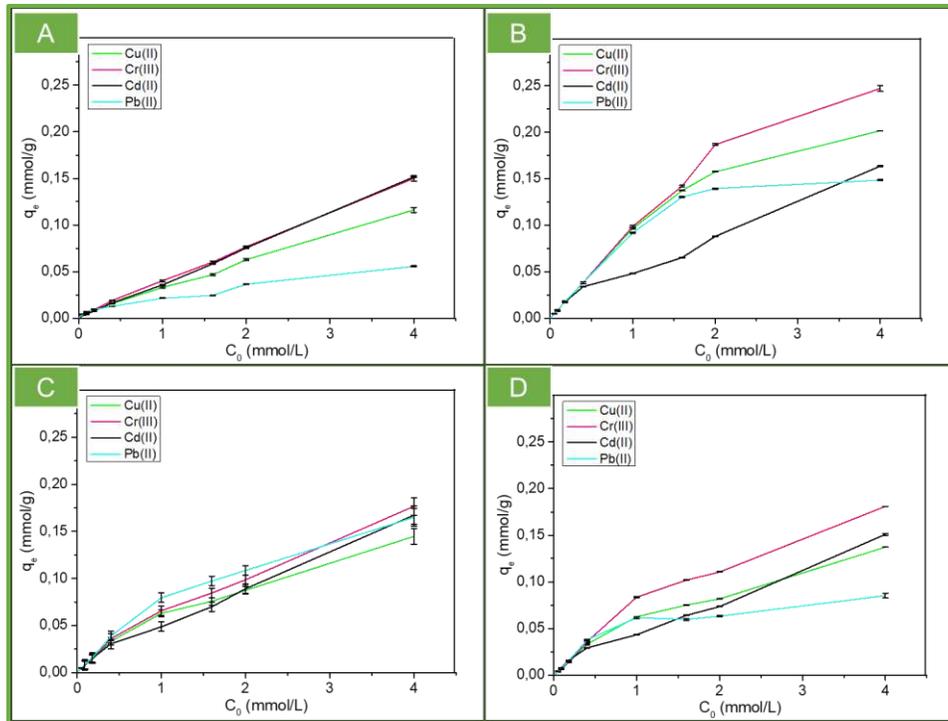
**Figura A6.** Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada; variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (C) lodo lácteo, (D) char de cebada

En la Figura A7. y en la Figura A8. se presentan la tendencia de  $A\%$  y  $q_e$  al incrementar  $C_0$ , desde 0,05 a 4 mmol/L, de la mezcla de metales formada por Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II) sobre aserrín de pino, char de aserrín de pino, cáscaras de semillas de girasol y residuos de maíz. La disminución de  $A\%$  y el incremento de  $q_e$  a medida que aumentó la concentración inicial de metal fue explicada en el Capítulo 3. Con esta mezcla no se observó en todos los bioadsorbentes el mismo orden de adsorción de los metales constituyentes, como sí ocurrió en la solución multi-metal constituida por Ni(II), Zn(II) y Cd(II). Esto demostró que la captación del metal por parte del bioadsorbente no sólo depende de las condiciones experimentales, sino también de las características de los adsorbentes y de los metales pesados, así como también de la interacción entre ellos, lo que determinará el mecanismo de adsorción (Capítulo 3) [3]. Sin embargo, la adsorción de Cr(III) fue mayor para todos los

bioadsorbentes y estuvo de acuerdo con lo informado por Zhao y col. 2019 [2] para la adsorción de la misma mezcla de metales sobre aserrín de álamo, char de aserrín de álamo y maíz.

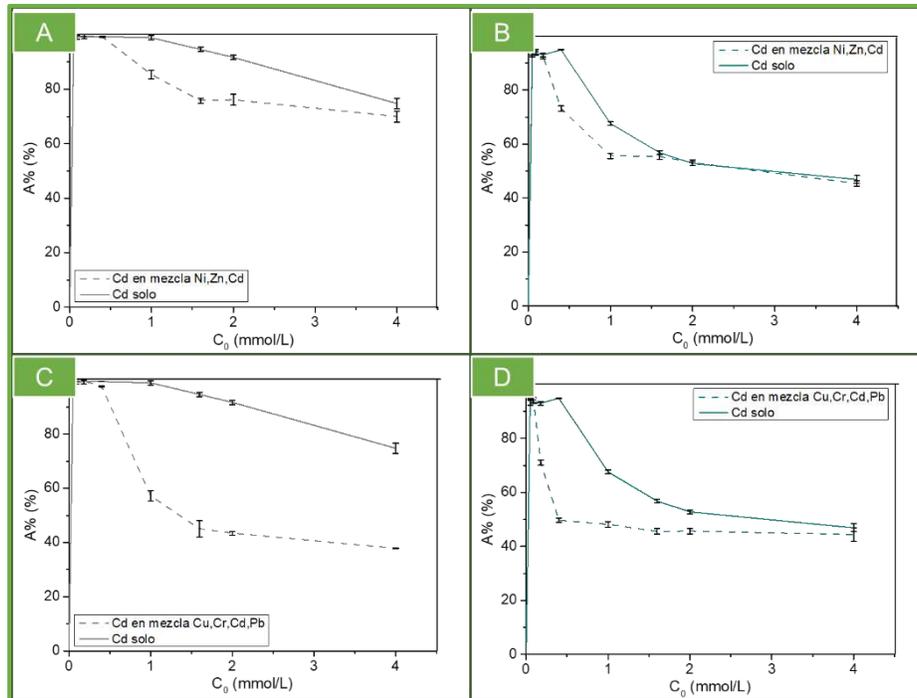


**Figura A7.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

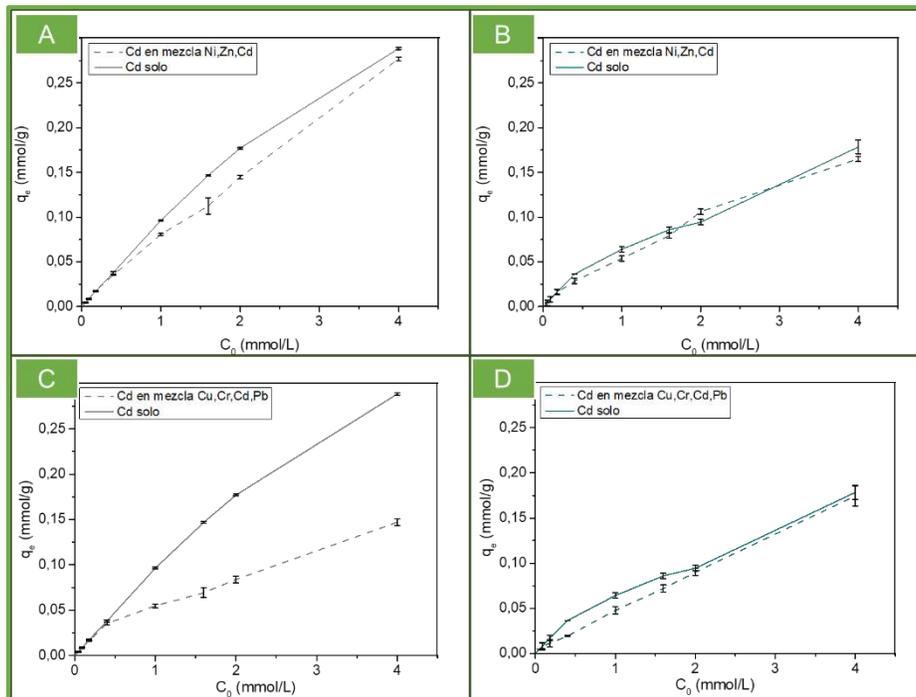


**Figura A8.** Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de la mezcla de Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

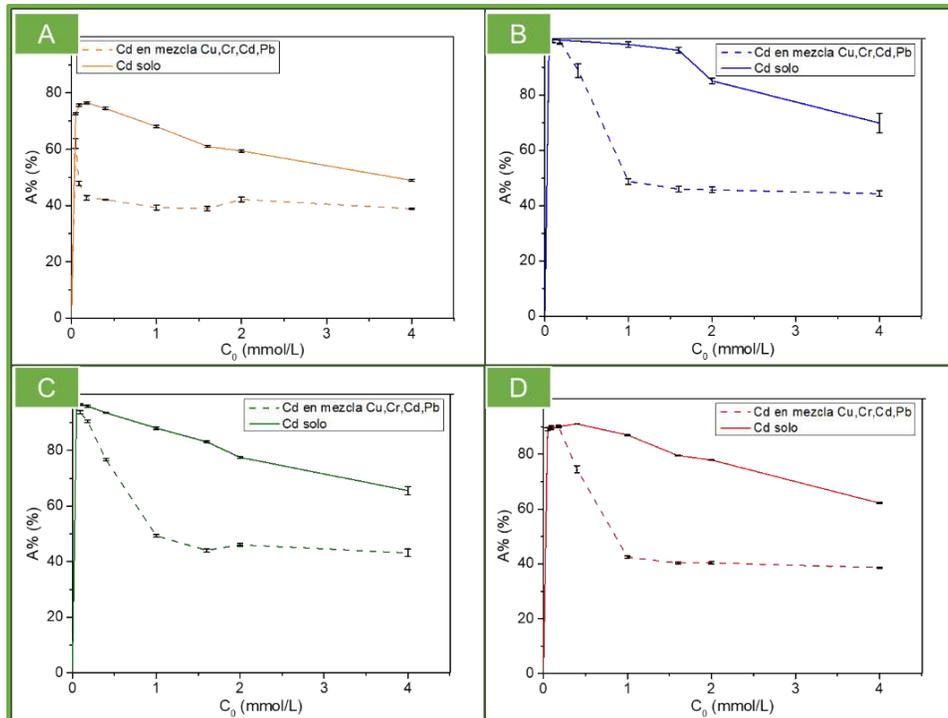
Las Figuras A9., A10., A11. y A12. presentan la variación de A% y  $q_e$  en función de  $C_0$  para el Cd(II) solo y formando parte de la mezcla original Ni(II), Zn(II) y Cd(II), y de la mezcla de 4 metales Cu(II), Cr(III), Pb(II) y Cd(II), empleando como adsorbentes los residuos estudiados en el Capítulo 3, junto con el lodo y el char de cebada. Fue mayor la disminución de los valores de adsorción del Cd, al aumentar  $C_0$ , cuando éste formó parte de esta mezcla de cuatro metales que cuando estuvo acompañado por los iones níquel y cinc. Esto se debió a una mayor competencia por los sitios activos del adsorbente que podría estar dada por la naturaleza del Cu(II), Cr(III) y Pb(II) o la mayor cantidad de elementos en esta mezcla.



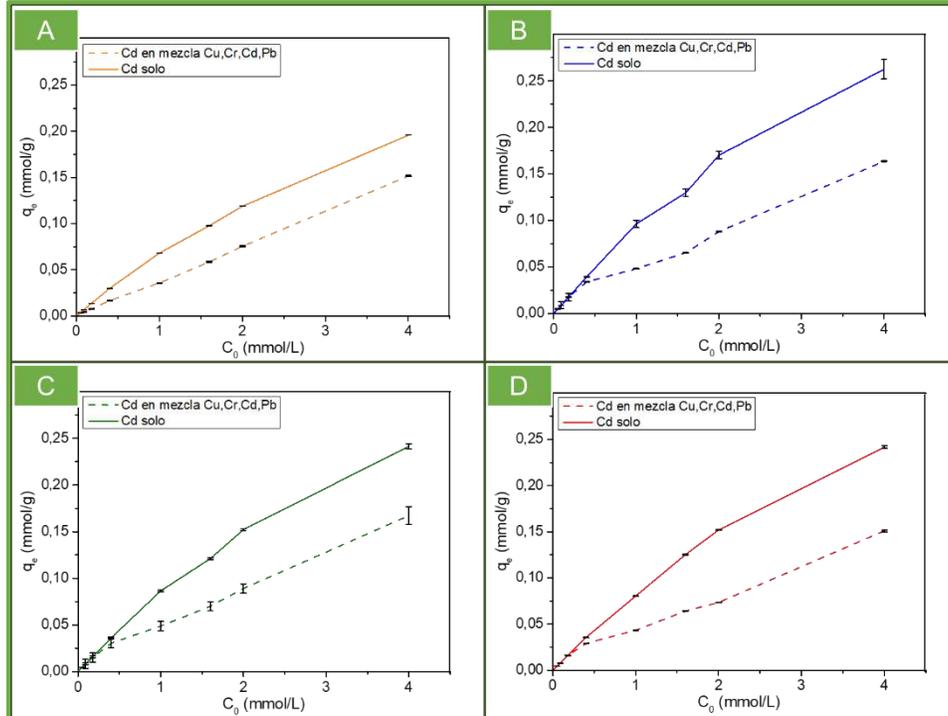
**Figura A9.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada; variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (C) lodo lácteo, (D) char de cebada



**Figura A10.** Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Ni(II), Zn(II) y Cd(II), sobre: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada; variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (C) lodo lácteo, (D) char de cebada

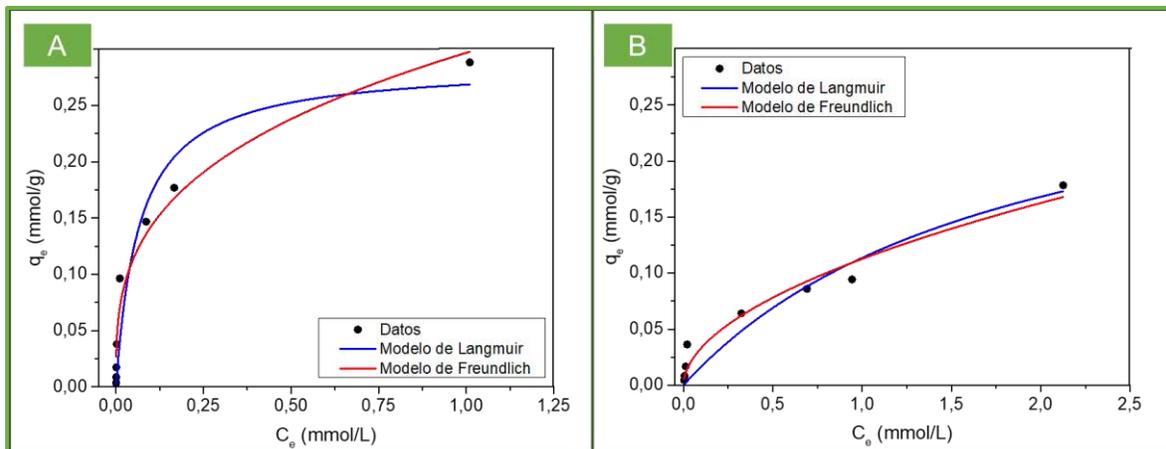


**Figura A11.** Variación del porcentaje de adsorción (A%) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz



**Figura A12.** Variación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial ( $C_0$ ) de Cd(II) solo y dentro de la mezcla Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II), sobre: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol, (D) residuos de maíz

En la Figura A13. se muestran las isothermas de adsorción de Cd(II) sobre lodo lácteo y char de cebada, y en la Tabla A1. se presentan los parámetros derivados de los modelos no lineales de Langmuir y Freundlich. Las isothermas de equilibrio de adsorción para la remoción de iones cadmio sobre lodo lácteo y char de cebada se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, de acuerdo con los valores del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y considerando los valores de Chi-cuadrado.



**Figura A13.** Isothermas de adsorción de Cd(II) solo, sobre: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada

**Tabla A1.** Parámetros derivados de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) sobre lodo lácteo y char de cebada

Adsorbato / Adsorbente	Modelo de Isotherma de Langmuir			Modelo de Isotherma de Freundlich		
	$R^2$	$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (L/mmol)	$R^2$	$n$	$K_F$ (mmol <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
Cd(II) / lodo lácteo	0,912	0,29 ± 0,04	15 ± 7	0,96324	3,1 ± 0,3	0,30 ± 0,02
Cd(II) / char de cebada	0,910	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0,95634	1,9 ± 0,3	0,113 ± 0,006

La constante de equilibrio de Freundlich ( $K_F$ ), asociada a la capacidad del adsorbente, fue mayor para el char de aserrín que para el char de cebada, siendo para este último inferior al de las cáscaras de semillas de girasol. De todas maneras, el bioadsorbente que presentó el valor de  $K_F$  más alto fue el lodo lácteo. La intensidad de adsorción o heterogeneidad ( $n$ ) para la adsorción de Cd(II) sobre char de cebada y lodo lácteo indicó que la adsorción fue favorable en ambos casos. El cociente  $1/n$  fue más cercano a cero para el lodo lácteo. En el trabajo de Sassi y col. 2010 [4] la adsorción de Cd(II) sobre un lodo de lechería se ajustó mejor al modelo de isoterma de Langmuir, sin embargo, el ajuste por Freundlich también fue bueno con un  $R^2$  de 0,967.

En la Figura A14. y en la Figura A15. se presentan los porcentajes de adsorción para las condiciones de ensayo escaladas (20 veces la cantidad de adsorbato y adsorbente) de la mezcla de Ni(II), Zn(II) y Cd(II), y la mezcla formada por Cu(II), Cr(III), Cd(II) y Pb(II) sobre el lodo lácteo y el char de cebada, junto con las biomásas y el biochar estudiados en el Capítulo 3; como se puede observar, estos porcentajes se mantuvieron constantes en la mayoría de los casos.

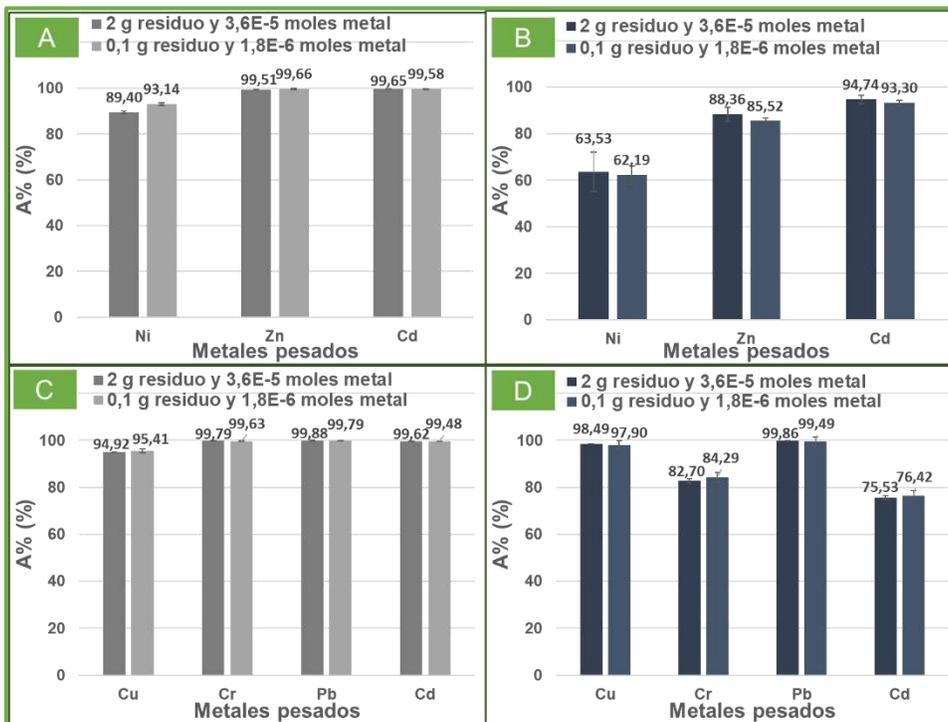


Figura A14. Comparación del porcentaje de adsorción (A%) de la mezcla de metales con escalado x 20, manteniendo la relación adsorbato/adsorbente para: (A) lodo lácteo, (B) char de cebada, (C) lodo lácteo (mezcla de 4 elementos), (D) char de cebada (mezcla de 4 elementos)

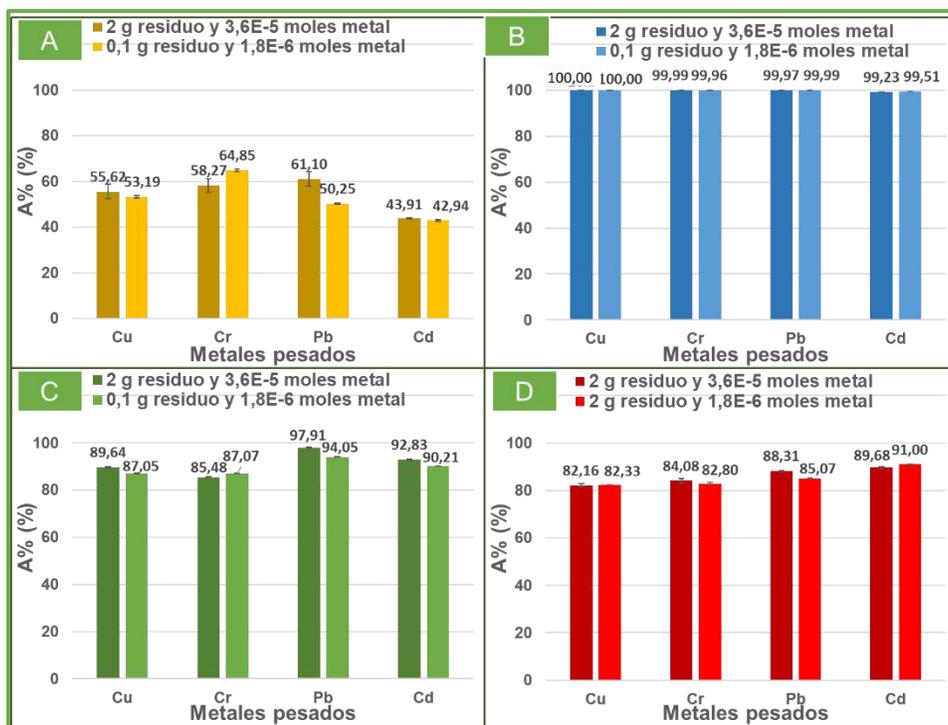


Figura A15. Comparación del porcentaje de adsorción (A%) de la mezcla de metales con escalado x 20, manteniendo la relación adsorbato/adsorbente para: (A) aserrín de pino, (B) char de aserrín de pino, (C) cáscaras de semillas de girasol (D) residuos de maíz

- [1] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*. 99 (2014) 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- [2] J.J. Zhao, X.J. Shen, X. Domene, J.M. Alcañiz, X. Liao, C. Palet, Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>.
- [3] S. Afroze, T.K. Sen, A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents, *Water, Air, Soil Pollut.* 229 (2018) 1–50. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>.
- [4] M. Sassi, B. Bestani, A. Hadj Said, N. Benderdouche, E. Guibal, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant, *Desalination*. 262 (2010) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.022>.