

## **EQUILIBRIOS DE DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS ENTRE LA FASE ACUOSA Y LA SUPERFICIE DE LODOS RESIDUALES, GENERADOS POR PLANTAS DE TRATAMIENTO AEROBIO PARA AGUAS NEGRAS.**

Mendoza, J.; Díaz González Escamilla, J. C.; Angulo Jiménez, C. O.; Narro y Quesada, E. F.

Secretaría de Marina, Eje 2 Ote. Tramo Hca. Esc. Nav. Mil. No. 861, Los Cipreses, Coyoacán.  
México D.F., CP 04830. Tel. 01 (55) 56 24 6500, Ext. 7286. Fax:

[jorgemendozaperez@yahoo.com](mailto:jorgemendozaperez@yahoo.com)

Fernández Moro, B.; Veiga, M.C. y Kennes, C.

Universidad de La Coruña, España. Depto. de Química Física e Ingeniería Química.

### **RESUMEN.**

Se realizaron isotermas de adsorción para determinar el equilibrio de distribución de tres metales, Cadmio, Zinc y Níquel, entre la fase acuosa y la superficie de un lodo residual de una planta de tratamiento de aguas negras, con el fin de determinar la capacidad de adsorción y las condiciones necesarias para que los lodos generados se integren a sistemas de tratamiento de efluentes contaminados con elevadas concentraciones de iones metálicos. Los datos se ajustaron con las expresiones linealizadas de Langmuir y Freundlich, encontrándose un mejor ajuste para la primera. La afinidad obtenida de los metales por el ligando orgánico (biosorbente) sigue la secuencia:  $Cd > Zn > Ni$ . Se observó que la capacidad de adsorción está relacionada al pH del medio, a la concentración y actividad de la biomasa y a la concentración de metales por contaminación de origen que los lodos presentan.

### **SUMMARY.**

Several sorption isotherms were performed in order to establish the distribution of three metals: Cadmium, Zinc and Nickel, between the aqueous phase and the solid surface of a residual sludge from a wastewater treatment plant, the principal aim of this research was to determine the sorption capacity and the minimal conditions needed to integrate the residual sludge in treatment systems for those effluents contaminated with high concentrations of heavy metals. The obtained data were adjusted with the Langmuir and Freundlich linear expressions, finding a better adjustment with the first one. The resulting affinity of the metals for the organic binder (biosorbent) follows the sequence:  $Cd > Zn > Ni$ . It was observed that the sorption capacity is directly related to the pH conditions, the biomass concentration and its activity and also to an initial metal concentration in the sludge due to an original source contamination.

### **PALABRAS CLAVE.**

Biosorción, Equilibrio de Distribución, Isoterma Langmuir, Isoterma Freundlich, Lodos Aerobios, Absorción Atómica.

## GLOSARIO.

AA = Espectroscopia de absorción atómica  
b = constante relativa de entalpía de adsorción (L/mMol)  
Cd = Cadmio  
Cf = concentración de metal en la disolución al alcanzarse el equilibrio (mMol/L)  
k = constante de Freundlich  
n = constante relativa de entalpía de Freundlich  
Ni = Níquel  
qc = cantidad de metal adsorbido (mMol/g SSV)  
Qo = cantidad de metal que formaría una monocapa completa (mMol/g SSV)  
RPM = Revoluciones por minuto  
SSV = Sólidos suspendidos volátiles  
UV-VIS = Espectroscopia de Ultravioleta – Visible  
Zn = Zinc

## INTRODUCCIÓN.

La toxicidad de los metales pesados está gobernada por su especiación química. Estos pueden aparecer en el medio ambiente acuoso como especies iónicas hidratadas, formando una amplia variedad de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos que incluyen interacciones electrostáticas y/o covalentes asociadas a coloides o materia particulada en suspensión.

Son muchos los compuestos inorgánicos metálicos y organometálicos incluidos en las listas de sustancias tóxicas ó peligrosas cuyo vertido debe ser controlado, reducido o eliminado (Cotoruelo y Marqués, 2000). Los más estudiados son Zinc, Cadmio y Níquel, debido a su elevada importancia en procesos biológicos, ya sea participando como metaloenzimas (Zinc), como antagonistas metabólicos (Cadmio) ó bien relacionados a efectos mutagénicos y cancerígenos (Níquel). Los procesos biológicos juegan un importante papel en el tratamiento de suelos, sedimentos y aguas contaminadas por metales, porque pueden retirar estos elementos por medio de diferentes organismos que han desarrollado mecanismos de resistencia a estos tóxicos y que incluyen transformaciones a otra forma física ó química (especiación) del metal. Los microorganismos no sólo actúan como agentes biosorbentes (Ford y Mitchell, 1992), se sabe que participan en una gran variedad de interacciones con metales.

La acumulación extracelular se basa en que los metales se depositen en la superficie celular por precipitación ó por enlace a grupos funcionales. Esta adsorción de metales por bacterias y algas, es un proceso pasivo que no implica gasto de energía metabólica, está controlado por factores fisicoquímicos y es posible recuperar parte del metal adsorbido mediante posterior tratamiento físico ó químico de la biomasa. La pared celular de bacterias, algas y hongos tienen características aniónicas debido a la presencia de grupos carboxilo, hidroxilo, sulfinílicos y fosfonílicos que son muy importantes en la adsorción de metales, pero también existe presencia de grupos funcionales neutros que se coordinan con gran número de cationes metálicos (por ejemplo nitrógeno de los péptidos). Los mecanismos implicados en la adsorción son el

intercambio iónico, la complejación, la quelación y microprecipitación dándose individualmente ó de manera combinada (Fernández, 2001).

## **OBJETIVOS.**

El objetivo concreto es estudiar mediante ensayos de adsorción en discontinuo la disponibilidad de metales en un medio y evaluar la acumulación de éstos en la biomasa (lodos aerobios) proveniente de plantas de tratamiento de agua residual ubicadas en bases y establecimientos navales de la Secretaría de Marina.

## **MÉTODOS.**

### ENSAYOS DE ADSORCIÓN.

Estos ensayos pretenden establecer la relación existente entre la cantidad de metal adsorbido por la biomasa y el metal que permanece en disolución. Para eso se pusieron en contacto en viales de 500 mL, 3.5 g SSV/L de lodo con 100 mL de medio (agua destilada libre de sales), sin nutrientes y adicionando concentraciones de Zinc, Cadmio y Níquel de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mM de manera individual para cada experimento. Los ensayos se realizaron por duplicado.

El lodo procede de una planta de tratamiento aerobia de agua residual tipo doméstica que opera con el proceso de aireación extendida, ubicada en el Sector Naval de Manzanillo, Col., el consorcio de microorganismos existente no ha sido caracterizado. El lodo fue centrifugado durante 10 minutos a 500 RPM y se eliminó el sobrenadante para evitar interferencias por precipitación o complejación del metal con ligandos orgánicos propios del medio de suspensión. Tras la centrifugación, una fracción de lodo fue sometida a digestión, extracción y análisis por absorción atómica, para determinar la presencia de metales por contaminación de origen. El lodo se empleó en condición activada y también fue inactivado por medio de autoclave durante 30 minutos a 125°C y 1.5 bars. El pH en los ensayos se estableció de 7.1 a 7.8 pero no se amortiguó el medio para evitar interferencias por precipitación. La determinación del pH se realizó con un electrodo Crisón pH 52-03, calibrando diariamente con disoluciones amortiguadoras Crisón de pH 7.02 y 4.00 a 20°C. Los viales se colocaron en agitación a temperatura constante (30°C) y se tomaron muestras a tiempo cero, posteriormente se muestreó a diferentes tiempos siendo todos estos similares para cada ensayo.

### MÉTODO ANALÍTICO.

Los metales utilizados en el estudio fueron analizados aplicando espectroscopía de absorción atómica de llama, en donde un volumen del líquido de la muestra es pulverizado mediante un nebulizador, con lo cual se obtiene un aerosol que es introducido a la llama. Es ahí donde se obtienen una serie de átomos y iones elementales en estado gaseoso. Estos átomos gaseosos son capaces de absorber radiación de longitudes de onda característicos de las transiciones electrónicas de un estado fundamental a estados excitados superiores. Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) "Instrumentation Laboratory" (IL) modelo 251, propiedad de la ENCB-IPN, Laboratorio de Química Orgánica Ambiental. Como fuente se utilizó una lámpara de cátodo hueco rellena con el metal por analizar, el sistema se acopla a un detector

de UV-VIS. Las muestras se filtraron en membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro y se le añadió al filtrado 100  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) por cada 10 mL de muestra. Las diferentes diluciones se prepararon con agua acidulada (1.5 mL de  $\text{HNO}_3/\text{L}$ ) que es la misma que se emplea como blanco. Los calibrados se realizaron diariamente con patrones de calidad Panreac de 99.8% de pureza y diluidos también en agua acidulada. Al final de la toma de datos se repitió el calibrado para comprobar estabilidad del equipo. Las diferentes muestras se prepararon en tubos de polipropileno y para cada análisis se realizó la cuantificación del metal por el método de las adiciones, comparando los resultados con los de un calibrado patrón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adsorción puede definirse como la captación de moléculas por la superficie interna o externa de un sólido o por la superficie de un líquido. Este proceso resulta de fuerzas de tipo atractivo entre átomos ó moléculas del medio con la superficie (Fisisorción) o bien puede ser originado por una reacción química entre el adsorbente y la molécula del adsorbato (Quimisorción).

La eliminación de metales pesados en disoluciones acuosas por biomasa recibe el nombre de Biosorción. Los iones metálicos actúan como ácidos de Lewis aceptando pares electrónicos de los ligandos. Pearson divide los iones metálicos en dos grupos: a) Cationes duros, que forman enlaces iónicos y generalmente son afines al primer átomo de cada grupo periódico.

b) Cationes blandos, que forman enlaces covalentes y generalmente no son afines al primer átomo de cada grupo periódico pero sí a casi todos los siguientes.

Las relaciones matemáticas para describir el equilibrio de distribución de un soluto entre las fases líquido y sólido se aplican cuando se realizan ensayos de adsorción a temperatura constante, recibiendo el nombre de isotermas de adsorción (Benefield et. al, 1992). Las relaciones aplicadas en este estudio fueron:

Isoterma de Langmuir, asume que todos los puntos de adsorción tienen la misma afinidad por las moléculas de adsorbato y la adsorción ocurre en una monocapa.

La expresión linearizada es la siguiente:

$$\frac{1}{qc} = \frac{1}{Qo} + \left( \frac{1}{bQo} \right) \frac{1}{Cf}$$

Donde,  
 $qc$  = cantidad de metal adsorbido (mMol/g SSV)  
 $Qo$  = cantidad de metal que formaría una monocapa completa (mMol/g SSV)  
 $Cf$  = concentración de metal en la disolución al alcanzarse el equilibrio (mMol/L)  
 $b$  = constante relativa de entalpía de adsorción (L/mMol)

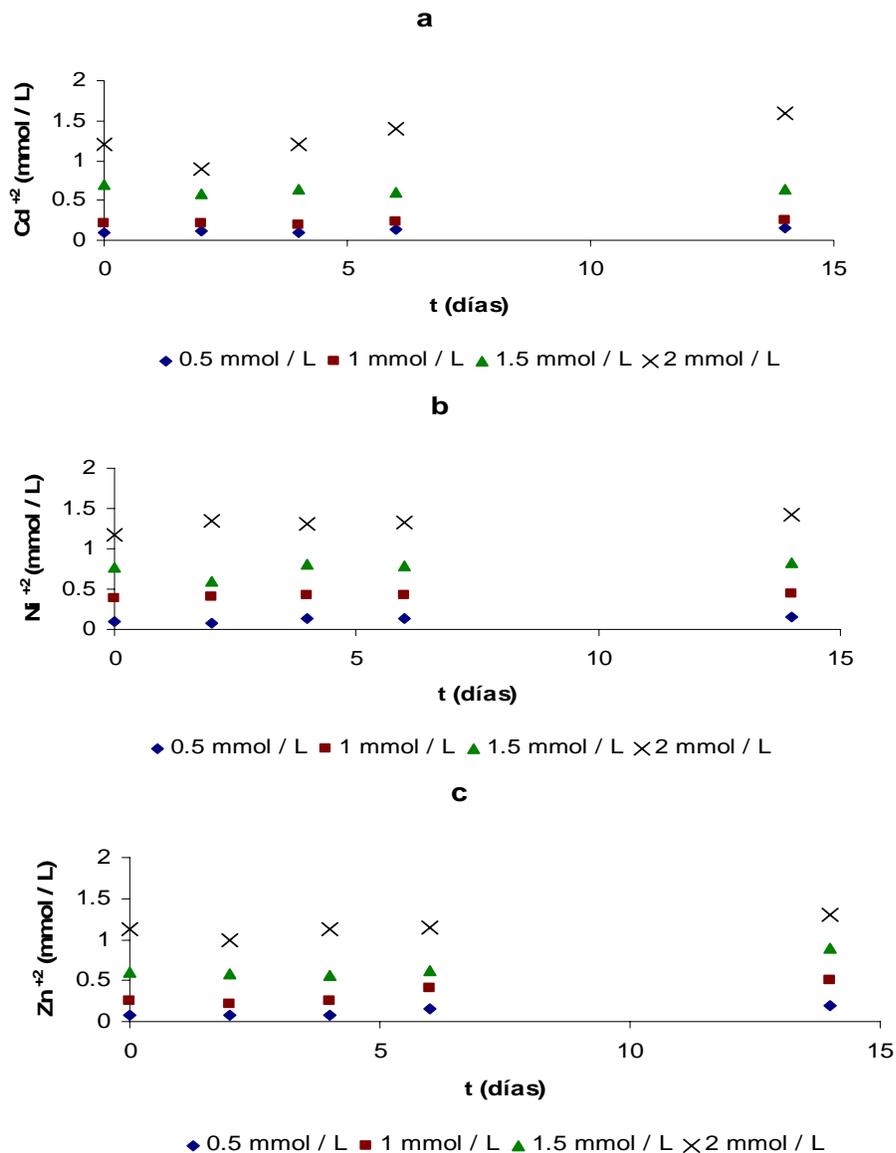
Isoterma de Freundlich, asume que el adsorbente tiene una superficie con diferentes sitios de adsorción y cada sitio puede presentar una isoterma distinta. Las moléculas adsorbidas pueden desplazarse por la superficie, pudiendo existir interacciones entre las mismas.

La expresión linearizada es la siguiente:

$$\log qc = \log k + n \log Cf$$

Donde,  $k$  &  $n$  = constantes de Freundlich

La adsorción es un proceso que sucede a gran velocidad, como lo constatan Mattuschka y Straube (1993), quienes determinaron que en apenas 30 minutos se puede alcanzar de un 80 a 90 % de capacidad total de adsorción de ciertos metales pesados en las condiciones descritas por dichos autores. En la Fig. 1 (a, b y c) se observan los cambios ocurridos en la concentración de los cationes en la fase acuosa. La desaparición inicial (a tiempo cero) del catión confirma esa alta velocidad para alcanzar el equilibrio de adsorción.



**Figura 1.** Variación media de las concentraciones de los metales en los ensayos de adsorción.

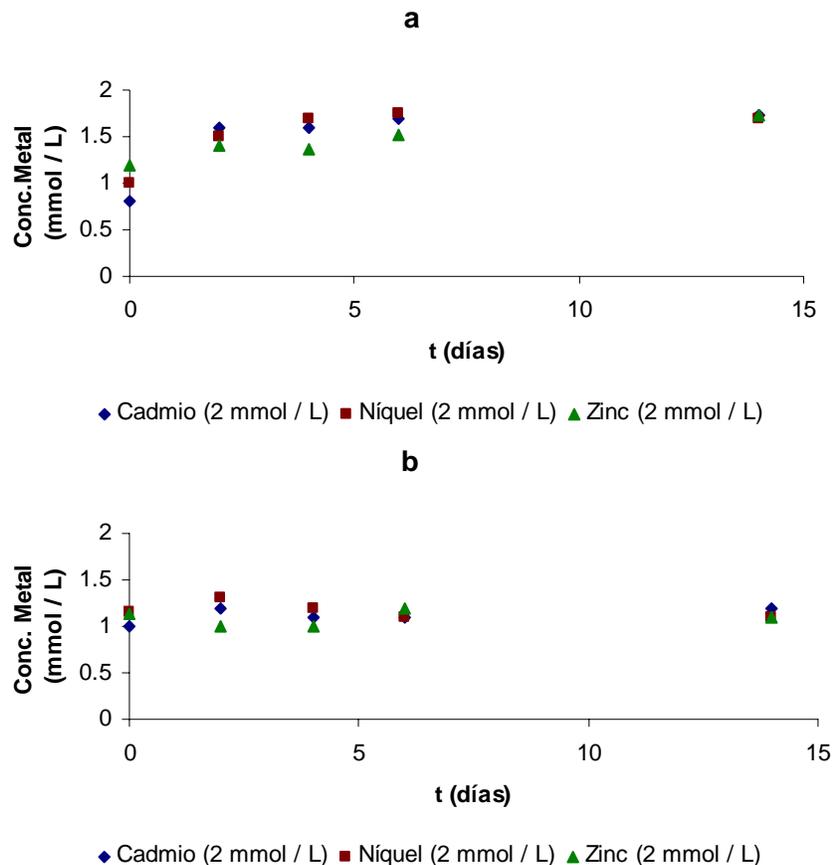
En la Tabla 1 se presentan los valores de pH inicial y final para cada experimento, en todos los casos hay un descenso del mismo. Mishra et. al (1998) observan que existen cambios en la

capacidad de adsorción para Zinc, Cromo y Mercurio al disminuir el pH, alcanzándose inhibición total de la adsorción del metal a pH 3.0. Esto se explica por la competencia entre metales y protones libres por los sitios de enlace. Esta parece ser la explicación más lógica al porqué cuando disminuyó el pH en los ensayos, la concentración de metales en disolución aumentó. La comprobación se realizó disminuyendo con ácido clorhídrico (1 N) el pH a un valor cercano a 4.0 en dos ensayos para cada metal, una hora después de iniciado el experimento, observándose como respuesta el incremento de la concentración del catión en el medio (ver Fig. 2a).

**Tabla 1.** Variación media del pH inicial y final en los ensayos de adsorción.

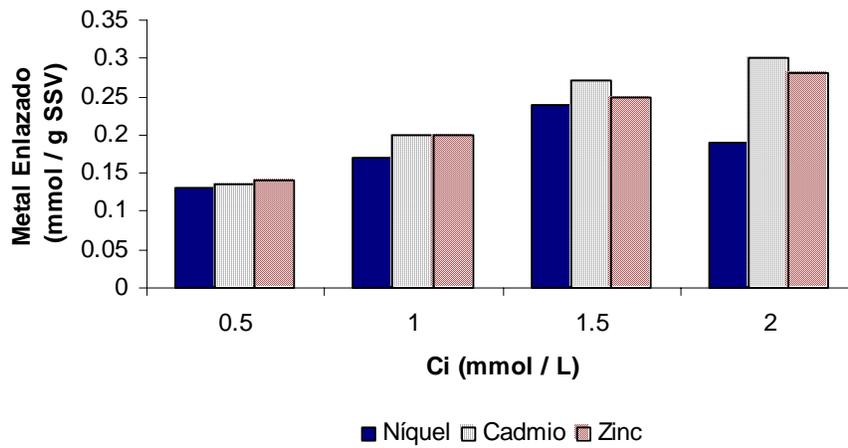
Concentración del metal	pH inicial			pH final		
	Cadmio	Níquel	Zinc	Cadmio	Níquel	Zinc
0.5	7.89	7.79	7.68	6.45	6.60	6.18
1.0	7.67	7.52	7.36	6.27	6.39	6.21
1.5	7.48	7.45	7.22	6.17	6.32	6.34
2	7.42	7.46	7.25	6.17	6.22	6.27

En los estudios realizados con el lodo inactivado térmicamente la disminución del pH fue menor y casi no se observó incremento de la concentración del metal en disolución (ver Fig. 2b).



**Figura 2.** (a) Ensayos con pH de 4.0 a 4.8, (b) Ensayos con lodos inactivados térmicamente y pH de 7.2 a 7.8.

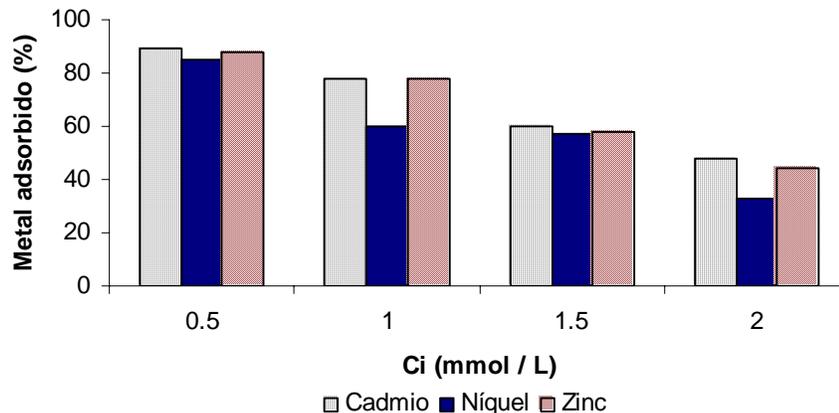
Además que se pudo cuantificar de manera aceptable la capacidad de Biosorción de la biomasa, se puede apreciar que la cantidad de catión adsorbido por unidad de masa de biosorbente tiende a aumentar con el incremento de la concentración del metal (ver Fig. 3), siempre y cuando no se alcance la saturación de la superficie del biosorbente ó mientras el pH no varíe al punto de afectar el proceso de bioadsorción.



**Figura 3.** Metal adsorbido por unidad de biomasa.

Se establece que el Zinc y el Cadmio presentan casi la misma afinidad por la biomasa y para el níquel resultó ser menor.

Sin embargo, si representamos el porcentaje de metal adsorbido como el cociente del metal adsorbido (diferencia entre el metal añadido al inicio y el que continúa en disolución) y el metal teórico total inicial en el medio (suma del metal adicionado y el metal determinado de origen en la biomasa) se obtiene que el porcentaje va disminuyendo con el incremento de la concentración del catión (ver Fig. 4).



**Figura 4.** Porcentaje de metal adsorbido.

La explicación a la disminución del porcentaje de metal adsorbido se obtuvo al realizarse estudios para un intervalo más elevado de concentraciones de los cationes, los resultados iniciales indican que:

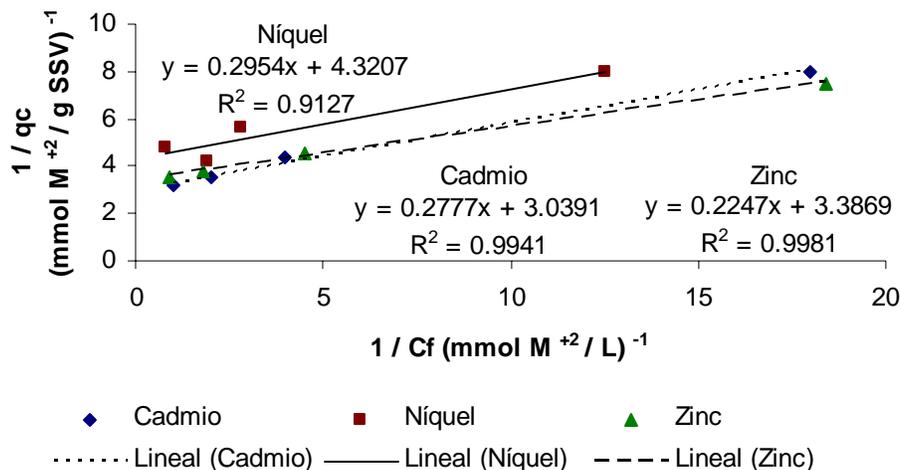
- Cuando la concentración de biomasa en el sistema no es elevada, tras alcanzar la saturación de la superficie del biosorbente, si se continúa añadiendo metal, éste permanece en disolución hasta alcanzar el límite de precipitación a partir del cual todo metal añadido se precipita.
- Si la concentración de la biomasa es alta, se observa que con la adición de cantidades elevadas de metal, se forma un precipitado incluso sin haber alcanzado la saturación de la superficie del biosorbente establecida en el ensayo con baja concentración de biomasa.

La Tabla 2 presenta las constantes de equilibrio obtenidas para Cadmio, Níquel y Zinc. Para su cálculo se ajustaron los datos con las expresiones linealizadas de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

**Tabla 2.** Constantes de equilibrio obtenidas.

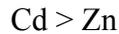
Metal	Langmuir			Freundlich		
	Qo (mmol / g SSV)	b (L / mmol)	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>
Cadmio	0.305	12.333	0.9941	0.314	0.306	0.9846
Níquel	0.238	12.998	0.9127	0.230	0.236	0.7836
Zinc	0.296	13.144	0.9981	0.301	0.286	0.9712

El mejor ajuste en los tres casos se obtuvo con la expresión de Langmuir, que se presenta para los tres metales en la Fig. 5. La secuencia de afinidad de los metales por la biomasa es la siguiente:



**Figura 5.** Isotermas de Langmuir para los tres cationes.

Este resultado es acorde a la hipótesis, que cuanto mayor sea el índice de covalencia del catión, mayor tiene que ser su afinidad para formar enlaces covalentes con ligandos orgánicos (Brady y Tobin, 1995) y si la afinidad del Zinc y el Cadmio por la biomasa es muy similar, la secuencia resultante para ese par de metales estudiados, de acuerdo al planteamiento referido será:



### CONCLUSIONES.

Se puede concluir que:

- Los cationes metálicos son adsorbidos por la biomasa, ajustándose a los datos obtenidos por la Isoterma de Langmuir.
- La capacidad de adsorción disminuye de acuerdo con la secuencia:



- Una disminución de pH inhibe la capacidad de adsorción del metal a la superficie del adsorbente.
- Si el lodo es inactivado térmicamente presenta una capacidad de adsorción similar al lodo activo, pero en el caso del inactivado no se observa una pronta disminución del pH. En el lodo activo, la actividad hidrolítica y acidogénica de algunos microorganismos disminuye el pH del medio y se provoca liberación del metal adsorbido por competencia con los protones de los compuestos ácidos generados.
- Es de gran interés proseguir estudiando el proceso de Biosorción considerando la concentración de biomasa en el medio dado que los resultados al depurar muestras con concentraciones elevadas de metal, en contacto con altas concentraciones de biosorbente indican que se pueden inducir a la precipitación del metal aún sin alcanzar la saturación de la superficie, lo cual se puede considerar como una ventaja para la depuración de efluentes contaminados. En el caso contrario (baja concentración de biomasa) la eficiencia del proceso depende exclusivamente de la capacidad de adsorción de la biomasa.
- Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que los lodos generados como residuos de las plantas de tratamiento de aguas residuales de tipo doméstico pueden ser empleados, previo acondicionamiento del pH, para depurar efluentes industriales contaminados con elevadas concentraciones de metales pesados, integrando así los lodos en un tren de tratamiento específico para aguas residuales de procedencia industrial como

pueden ser los efluentes de galvanizadoras, curtidoras, fábricas de baterías y productoras de pinturas y pigmentos.

### AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a los Mandos Navales y al Personal Naval Militar encargado de operar la planta de tratamiento de agua residual del Sector Naval de Manzanillo, Col., por la donación del lodo residual utilizado en los ensayos.

Se agradece ampliamente al Dr. en Ciencias en Química Orgánica Javier Peralta de la ENCB - IPN por permitir el uso de su equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica, por el préstamo de las lámparas de irradiación y por proporcionar los patrones para calibrado.

### REFERENCIAS.

Benefield, L. D.; Judkins, J. F.; Weand, B. L. (1992). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, New Jersey.

Brady, J. M.; Tobin, J. M. (1995). *Binding of Hard and Soft Metals to Rhizopus Arrhizus biomass*. *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 791-796.

Cotoruelo, L. M.; Marqués, M<sup>a</sup>. D. (2000). *Eliminación de Nutrientes en Aguas Residuales*. *Ingeniería Química*, Febrero, 161-166.

Fernández Moro, B. (2001). *Memorias de Tesis*. Universidad de La Coruña, España.

Ford, T.; Mitchell, R. (1992). *Microbial Transport of Toxic Metals*. *Environmental Microbiology*, 83-101. Wiley-Liss, Inc. New York.

Mattuschka, B.; Straube, G. (1993). *Biosorption of Metals by a Waste Biomass*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 58, 57-63.

Mishra, S. P.; Tiwari, D.; Dubey, R. S.; Mishra, M. (1998). *Biosorptive behaviour of Casein for Zn +2, Hg +2, and Cr +2: Effects of Physico-Chemical Treatments*. *Bioresource Technology*, 63, 1-5.

Pearson, A.; Richens, D. T. (1997). *The Chemistry of Aqua Ions*. John Wiley & Sons., Chichester.