

# Estudio sobre la Remoción de Metales Pesados en Aguas de Desecho bajo la Técnica de Aglomeración Esférica.

B. Proal Nájera<sup>1</sup>, L. Martínez Tabche<sup>1</sup>, M. Mueller<sup>2</sup>

## RESUMEN:

La presencia de metales pesados en aguas residuales industriales y municipales exige un tratamiento efectivo de las mismas para su uso posterior o bien para un confiable desecho a corrientes y cuerpos de agua, tales como ríos y sus deltas, lagos, lagunas, presas, estuarios y costas (fronteras al mar en general), etc., todo ello acorde a la Normatividad Establecida. El propósito de este trabajo fue la eliminación de metales pesados de aguas de desecho industrial. El contenido de metales en éstas debe disminuir por precipitación bajo la Técnica de Aglomeración Esférica. Fueron determinados los parámetros óptimos de reacción (rangos de pH, velocidad de dosificación de NAOH y sobresaturación de la solución) para los procesos de precipitación y aglomeración de los metales pesados en "modelos" de solución acuosa y en función de la temperatura (de 20°C a 80°C) y de la concentración de iones metálicos (de 74 a 1236 mg/L) en la solución.

Los resultados de investigación en los patrones fueron aplicados a muestras verdaderas de aguas residuales industriales y municipales, altamente concentradas en Co, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Cd y Mn.

Los resultados muestran que el crecimiento de las partículas, así como su separación del medio; dependen principalmente de la sobresaturación de NAOH en la solución. Es de fundamental importancia la completa precipitación del metal, que ocurre en un rango específico de pH.

## Introducción

La presencia de metales pesados en aguas residuales industriales y municipales exige un tratamiento efectivo de las mismas para su uso posterior o bien para un confiable desecho a corrientes y

Mediante la variación de las velocidades de dosificación de NAOH fué posible, esencialmente, reducir la cantidad necesaria de agente tensoactivo en el proceso de aglomeración. La efectividad de la técnica puede juzgarse por los resultados de concentración residual por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS).

## ABSTRACT

The purpose of this work was the investigation of the elimination of heavy metals from an industrial waste water. After precipitation with NAOH, the hydroxides were separated from water by spherical agglomeration. The important parameters (pH, supersaturation of NaOH) influencing the precipitation and agglomeration were optimized as a function of temperature (from 20°C to 80°C) and metal concentration (from 74 to 1236 mg/l). These results were transferred to a model solution of a waste water and an industrial waste water containing specially Co, Zn, Fe, Cu and Mn.

The main parameter influencing particle growth and separation is the supersaturation of NaOH, leading to a reduction of tenside consumption. Precipitation is complete in a specific pH-range.

cuerpos de agua, todo ello acorde a la normatividad establecida.

Los metales pesados en las aguas de desecho representan principalmente cationes en solución acuosa y pueden ser precipitados en forma de hidróxidos. Un procedimiento hasta ahora generalizado en la separación de lodos voluminosos de hidróxidos, es la precipitación por medio de agentes floculantes de naturaleza polimérica.

<sup>1</sup> INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas(ENCB).

<sup>2</sup> UNIVERSIDAD DE KARLSRUHE  
Instituto de Mecánica y de los Procedimientos Mecánicos

Una alternativa sería la disminución de la solubilidad de los hidróxidos del metal pesado en las soluciones acuosas mediante la Aglomeración Esférica, la cual consiste, esencialmente, en el cambio de la naturaleza hidrofílica de la superficie coloidal a la hidrofóbica, mediante la adición de efectivos agentes tensoactivos (Dawei y col., 1982 y Kawashiwa.1986).

$$\sigma = \{C_{OH^-} - C^*_{OH^-}\} / C^*_{OH^-} \quad \text{-----Ecuación (1)}$$

La primera parte del presente trabajo, establece la relación entre la morfología de los productos de precipitación, mediante la variación de la temperatura y la saturación relativa de NaOH en la solución, a fin de tener en cuenta la influencia de la aglomeración en la rentabilidad comparativa del proceso.

En la segunda parte del trabajo, se estudia la aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica a patrones de agua residual y a muestras verdaderas de desecho industrial de un proceso de producción de la Industria BASF-Rep.Fed. de Alemania. La efectividad del proceso de aglomeración debe juzgarse por las concentraciones residuales de metal pesado en solución.

#### ANTECEDENTES:

La Técnica de Aglomeración Esférica encuentra sus primeras aplicaciones en la aglomeración de partículas de carbón en la preparación de minerales, en la industria farmacéutica y de lacas y pinturas. En el procedimiento son aglomerados los cuerpos sólidos suspendidos con ayuda de un agente unificador, el cual debe ser inmisible en agua y ser una sustancia de mejor humectación con respecto a los productos de precipitación (en este caso hidróxidos de metal) que el solvente (agua). Los hidróxidos de metales pesados

constituyen geles captadores de moléculas de agua, demasiado voluminosos debido a la formación de puentes hidrógeno (Apfet, 1992). Al realizar una precipitación, el medio de precipitación (NaOH) se encuentra, por lo general en gran exceso, o sea, existe una alta sobresaturación relativa ( $\sigma$ ), definida por la ecuación (1) Mersmann (1988).

en donde  $C_{OH^-}$  y  $C^*_{OH^-}$  son la concentración de iones  $OH^-$  en el momento de la medición y en el equilibrio, respectivamente.

La sobresaturación se puede alcanzar reduciendo las velocidades de dosificación, sin embargo, la concentración de los iones en el equilibrio no puede ser determinada con gran exactitud y consecuentemente, no es fácil de conocer ( $\sigma$ ). Es por ello que resulta conveniente representar la velocidad de dosificación ( $v$  en mL/min) como función de la masa suministrada (Apfet, 1992).

El proceso de precipitación debe realizarse bajo una mínima y controlada dosificación de NaOH, de lo contrario existe el peligro de una redisolución del hidróxido de metal hacia la solución, dando lugar a los no deseados hidroxicomplejos. Es importante tener en cuenta que la precipitación del hidróxido de un metal dado, ocurre sólo en un rango específico de pH (Laurent, 1993).

Para llevar a cabo la aglomeración del hidróxido del metal con sustancias orgánicas hidrofóbicas de unificación (n-heptano), es necesario "acondicionar" la superficie hidrofílica del precipitado con el empleo de agentes tensoactivos. El agente acondicionante utilizado en este trabajo fué oleato de sodio ( $C_{17}H_{33}COONa$ ), su tarea consiste en cambiar la geografía hidrofílica de la superficie de los cuerpos sólidos hacia la

naturaleza hidrofóbica de los mismos, lo cual significa que las largas cadenas orgánicas (hidrofóbicas) del tensoactivo se orientarán hacia el exterior. En este punto se enfrentan de manera irremediable dos aspectos; por un lado, las largas cadenas hidrofóbicas negativas del tensoactivo no se adsorben directamente sobre la superficie del sólido, ya que debido a la región alcalina en la cual éste se encuentra, se favorece la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  y por otro lado, la formación de enlaces oleato-oleato sería inminente si no se controlase el exceso del agente acondicionador. Esto último daría lugar a la formación de micelas bajo altos rangos de concentración de tensoactivos (Laurent, 1993).

La adición del "iniciador" ( $\text{Ca}^{2+}$ ) va encaminada, en primer lugar, a cambiar la naturaleza de la carga superficial de la partícula (de negativa a positiva) dando lugar a la redistribución de cargas en el sistema hidrofóbico coloidal y por otra parte, reaccionar con los iones oleato libres en la solución por el exceso de agente acondicionador.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TECNICAS DE MEDICION:

La experimentación bajo diferentes temperaturas ( $20\text{ }^\circ\text{C}$  -  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) se llevó a cabo en un recipiente con termostato ( $V=750\text{ ml}$  -  $2500\text{ ml}$ ) con sistema de agitación variable, para patrones de agua residual y muestras verdaderas de un proceso de producción de la Industria BASF -Rep. Fed. de Alemania.

La concentración de metales pesados en los estándar de solución residual (de  $74$  a  $1236\text{ mg/L}$ ) es exactamente la misma que la contenida en las muestras de origen. Dicha concentración, así como aquella del contenido de orgánicos y aniones inorgánicos fueron determinadas por diferentes métodos de

análisis, tales como Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS), etc.

La concentración de solución de NaOH utilizada para la formación de hidróxidos de metal fué  $1\text{M}$ , suministrada automáticamente por una bureta electrónica bajo diferentes velocidades de adición (de  $1$  a  $40\text{ mL/min}$ ). Después de adicionar NaOH se estudió minuciosamente el tamaño de partícula en equipos de medición de alta resolución (Goesele, 1986 y Goesele y col., 1986); como son los Análisis Digitales de Preparados por Microscopía de Luz y la Microscopía Electrónica de Rastreo.

Los experimentos de aglomeración se llevaron a cabo primero, con modelos de agua residual y después, bajo la optimización y extrapolación de resultados con muestras originales de agua residual, en el rango señalado de concentraciones.

Para cada  $150\text{ mL}$  de muestra original y de modelo de solución se agregaron volúmenes equivalentes de NaOH hasta alcanzar un valor de pH en el intervalo de  $7$  a  $11$ .

La agitación fué controlada en las diferentes fases de experimentación, desde la formación del coloide hasta el final del proceso de la aglomeración (desde  $500\text{ U/min}$  hasta  $1020\text{ U/min}$ ). Dicha agitación fué mantenida  $20\text{-}30$  minutos después de la adición de oleato, durante  $12$  minutos después de adicionar agente "unificador" (n-heptano) y  $120$  minutos después de la adición del agente "iniciador" (solución  $1\text{M}$  de  $\text{CaCl}_2$ ).

Después de la aplicación del método señalado se procedió al análisis de concentración residual de metales pesados (para cada muestra) por AAS y bajo las Normas y Estándares Locales (Alemanes) de Calidad del Agua Potable (Bundesgesetzblatt, 1990).

**RESULTADOS Y DISCUSION:**

Se calcularon los rangos de pH para la precipitación del metal en los modelos individuales de solución, siendo las ecuaciones (2) y (3) las que indican el valor al inicio y al final de la misma, respectivamente.

$$\text{pH} = \text{pK}_e + (\log \text{Men}^+ - \text{pK}_s \text{Me}(\text{OH})_n) / n \text{-----ecuación (2)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pK}_s \text{Me}(\text{OH})_n - 1 / (n+1) \text{-----ecuación (3)}$$

en donde  $K_e$  y  $K_s$  son las constantes de equilibrio y solubilidad, respectivamente. En la Tabla (I) se observan dichos rangos de pH, así como se muestra también la dosis estequiométrica óptima de NaOH para diferentes cationes en modelos individuales.

Tabla I.-Magnitud del pH al inicio y final de la precipitación, así como la relación estequiométrica óptima de NaOH en la reacción para diferentes cationes en la solución modelo.

| Cationes en solución (patrón) | Valor-Ph (Inicio de precipitac.) | Valor-Ph (Final de precipitac.) | Relación Estequiom. Optima de Na OH |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Al (3+)                       | 4.22                             | 5.78                            | ---                                 |
| Co (2+)                       | 7.63                             | 9.01                            | 1.00                                |
| Cu (2+)                       | 6.70                             | 7.58                            | -----                               |
| Fe (3+)                       | 2.42                             | 4.35                            | 0.86                                |
| Mg (2+)                       | 10.10                            | 10.25                           | -----                               |
| Mn (2+)                       | 9.81                             | 10.25                           | 1.50                                |
| Ni (2+)                       | 8.31                             | 8.91                            | -----                               |
| Zn (2+)                       | 6.98                             | 8.60                            | 0.95                                |

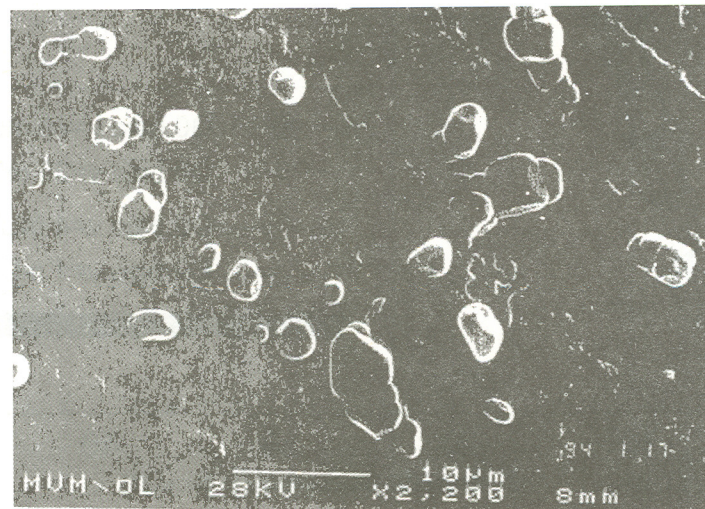


Fig.1.-Hidróxido de manganeso a T= 22°C bajo Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Microscope)

Los resultados muestran que la formación del hidróxido de manganeso es incompleta en aquellos experimentos con metales llevados a cabo a un  $\text{pH} < 10.25$  (de acuerdo a los análisis de concentración residual por AAS). Al trabajar en rango de  $\text{pH} > 11$  se alcanza el óptimo nivel de precipitación del metal, manteniéndose constantes las concentraciones residuales con el tiempo y dentro de las normas para agua potable.

Antes de optimizar los parámetros fisicoquímicos de aglomeración se estudió la relación que guarda la magnitud del  $\text{pH}$  con la temperatura (de  $20^\circ\text{C}$  -  $80^\circ\text{C}$ ) y con la velocidad de adición de  $\text{NaOH}$  (desde  $V=1$  ml/min hasta  $V=40$  mL/min) para cada elemento.

La Figura (1), es una micrografía que muestra la exposición de hidróxido de manganeso por Microscopía Electrónica de Rastreo, en ella se observa claramente el tamaño de partícula (aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ ) en un aumento de cuadro de 2200. El precipitado se obtuvo a  $22^\circ\text{C}$  y bajo una velocidad de adición de  $40 \text{ mL/min}$ .

Se estudió la influencia de la sobresaturación y de la temperatura en el tamaño de partícula de los productos de precipitación de modelos individuales de metal en solución. En la Fig.(2) se observa la influencia de la sobresaturación (velocidad de dosificación de  $\text{NaOH}$ ) sobre el tamaño de partícula para hidróxido de manganeso a  $22^\circ\text{C}$  y como bien se observa, la velocidad de dosificación no la afecta significativamente

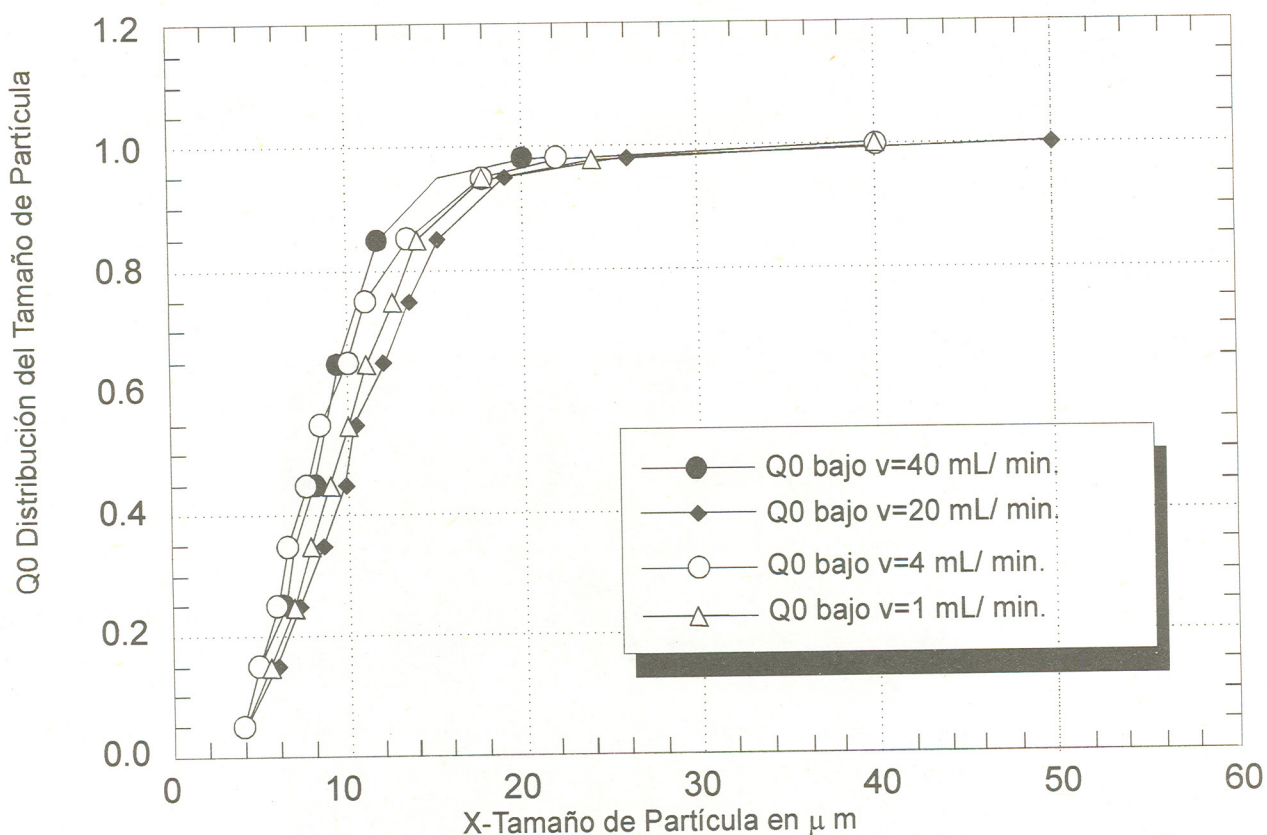


Fig.2.-Influencia de la velocidad de adición de  $\text{NaOH}$  en la distribución del tamaño de partículas para  $\text{Mn}^{(2+)}$  At =  $22^\circ\text{C}$ .

(extrapolación Qo-50). Sin embargo, las concentraciones residuales del metal se ven severamente afectadas por la influencia de la velocidad de dosificación de NaOH. Este efecto puede observarse en la Fig. (3), la cual corresponde al análisis de concentración residual para  $Mn^{2+}$  a diferentes temperaturas en función de las velocidades de dosificación de NaOH. Las altas velocidades de

dosificación (rápida sobresaturación) optimizan el proceso de precipitación del metal de la solución del modelo individual.

La Fig. (4) muestra la dependencia de pH (para el modelo individual  $Fe^{3+}$ ) con la velocidad de dosificación de NaOH a diferentes temperaturas. Se observa la ventaja de utilizar altas velocidades de dosificación de NaOH a cualquier temperatura, esto se explica

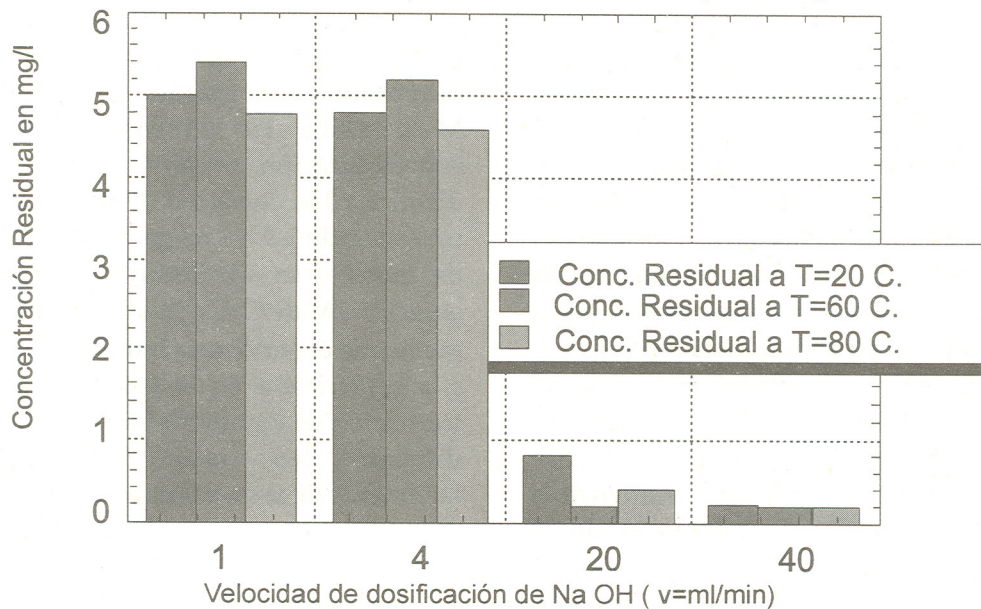


Fig.3.- Concentración residual de  $Mn^{2+}$  en función de la velocidad de dosificación de Na OH a T = constante.

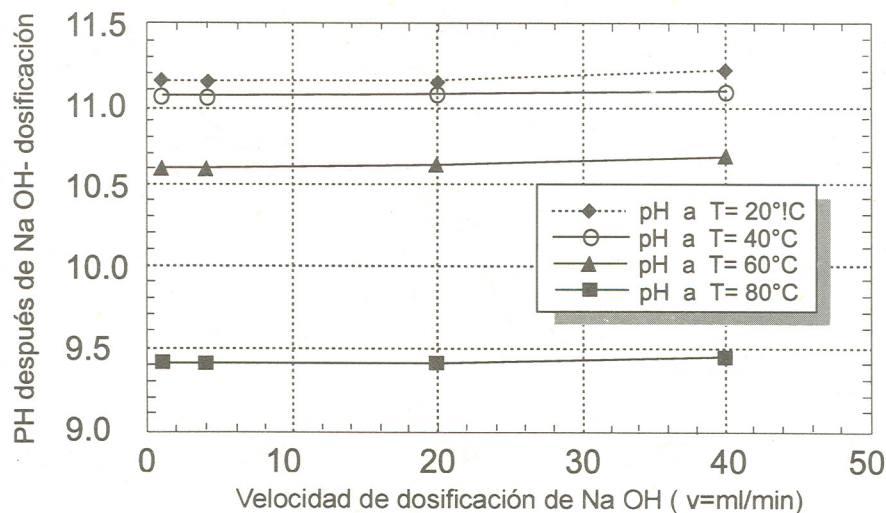


Fig.4.- Influencia de la adición de Na OH sobre pH para  $Fe^{3+} = 0.001$  mol/l.

por la relación existente entre el crecimiento de partícula y sobresaturación relativa de la solución.

Los análisis de las muestras originales de agua residual industrial (ver tabla II) muestran una muy alta concentración de metal pesado, decenas y cientos de veces superior a las normas establecidas para agua potable, principalmente para Co, Cu, Zn, Fe, Cr, Ni y Mn.

Como una siguiente caracterización analítica de las aguas residuales, se llevó a cabo una titulación de las mismas y como patrón de comparación se procedió a titular, paralelamente, el modelo de agua residual. En ambos se determinaron las variaciones de pH y conductividad eléctrica (mS/cm) en función de la base adicionada (NaOH en mmol/L). Los datos obtenidos se presentan en la Fig. (5).

Como se puede observar en ésta, el transcurso de la titulación para ambos casos es prácticamente el mismo a partir de pH=3.5, que es el valor de pH en el cual comienza la titulación del modelo. La titulación de la

muestra de agua residual inicia a un pH=1.4, la diferencia de pH en la titulación del agua residual corresponde a la neutralización del ácido; habiéndose utilizado para ello 35 mmol/l más de NaOH que para la titulación del modelo. Entre los valores de pH=3.5 a pH=11 tiene lugar la precipitación de los metales pesados, por debajo de este último, su precipitación es incompleta.

Para el proceso de aglomeración fueron utilizados aproximadamente 6.3 ml de n-heptano por gramo de metal pesado. Mediante la disminución de la sobresaturación relativa de la solución se disminuyó el consumo de oleato de sodio en un rango de 1.5 a 1.68 gr de oleato por gramo de metal y se añadieron de 10 a 20 ml de solución 1M de  $\text{CaCl}_2$  (iniciador) por gramo de metal. Se observó una inmediata clarificación y aglomeración en la solución, así como la formación de aglomerados de hasta 0.5 cm de diámetro, los cuales pudieron separarse fácilmente de la solución por filtración.

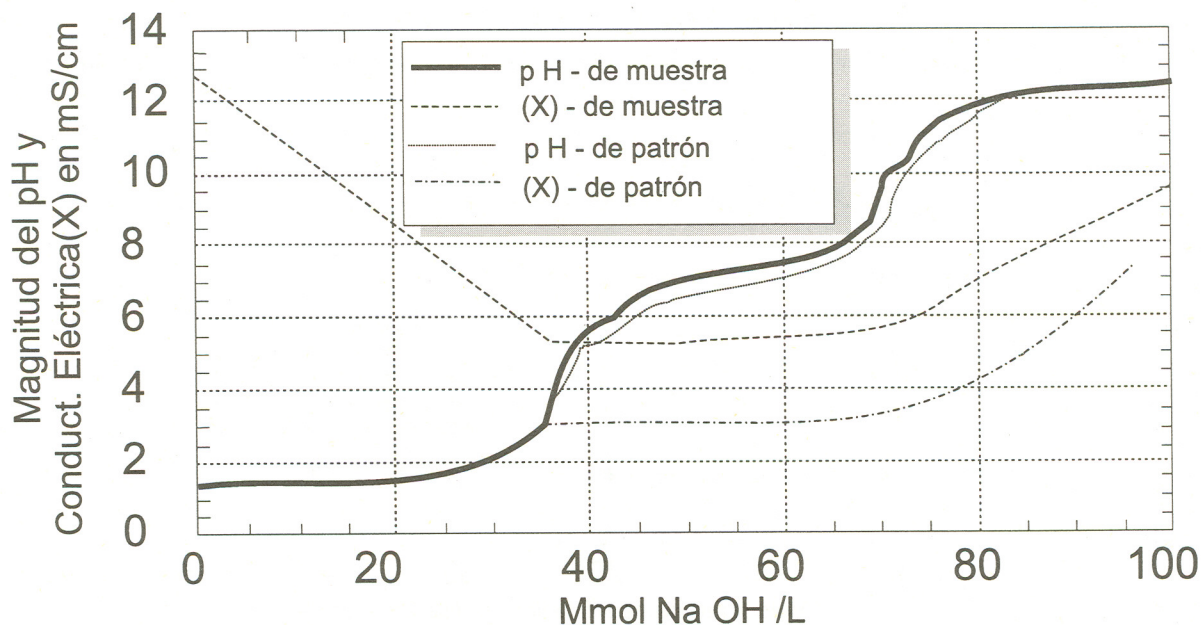


Fig.5.- Variación del Ph y la conductividad eléctrica en el patrón y muestras residuales durante la titulación.

El agua de tratamiento se sometió finalmente al análisis de concentración residual de metales por AAS (Absorción Atómica), detectando la presencia de los mismos sólo en magnitudes menores a los límites permisibles por las normas establecidas para agua potable (ver tabla II).

La parcial desventaja de esta técnica, como se observa en la tabla (II), consiste en la alta concentración de sodio restante en la solución y por ende, la elevada magnitud en la conductividad eléctrica (mS/cm).

#### CONCLUSIONES:

Los experimentos del presente trabajo fueron llevados a cabo con soluciones patrón y con aguas residuales industriales de un proceso de producción de la Industria BASF - Rep. Fed. de Alemania.

Los parámetros que directamente influyen en los procesos de precipitación y aglomeración esférica son el rango de pH, la concentración de los medios de precipitación (óptimo

Tabla II.- Comparación de la concentración (en ppm) antes y después de la precipitación y aglomeración para el patrón y muestra de origen con las Normas Alemanas para agua potable

| Catión metal       | Límite para H <sub>2</sub> O Potable (ppm) | Muestra Muestra Residual (ppm) | Solución "Modelo" (ppm) | Concentr. Residual (muestra/modelo) |
|--------------------|--|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Aluminio           | 0.20                                       | 8.20                           | -----                   | <0.2                                |
| Antimonio          | 0.01                                       | 0.05                           | -----                   | -----                               |
| Arsénico           | 0.01                                       | 0.01                           | -----                   | <0.01                               |
| Bario              | 1.00                                       | 0.13                           | -----                   | <0.1                                |
| Boro               | 1.00                                       | 0.15                           | -----                   | <0.0                                |
| Plomo              | 0.04                                       | 0.99                           | -----                   | -----                               |
| Cadmio             | 0.005                                      | 0.03                           | -----                   | <0.03                               |
| Calcio             | 400  | 42.00                          | -----                   | <50                                 |
| Cromo              | 0.05                                       | 2.60                           | -----                   | <0.2                                |
| Fierro             | 0.20                                       | 8.40                           | 345.6                   | 0,2/0.2                             |
| Potasio            | 12.00                                      | 0.00                           | -----                   | 0.00                                |
| Cobalto            | 0.20                                       | 355.00                         | 355.0                   | 0.2/0.2                             |
| Cobre              | 3.00                                       | 258.00                         | -----                   | <0.2                                |
| Magnesio           | 50.00                                      | 8.60                           | -----                   | <0.2                                |
| Manganeso          | 0.05                                       | 74.40                          | 74,4                    | 0.2/0.2                             |
| Sodio              | 150.00                                     | 17.10                          | -----                   | 1100                                |
| Niquel             | 0.05                                       | 7.80                           | -----                   | <0.01                               |
| Plata              | 0.01                                       | 0.01                           | -----                   | <0.01                               |
| Zing               | 5.00                                       | 446.00                         | 568.6                   | 0.1/0.05                            |
| Rango-pH           | 6.5-9.5                                    | 1.40                           | 2.31                    | 8.7/8.5                             |
| Cond.-eléc (mS/cm) | 2.00                                       | 18.00                          | 4.45                    | 6.1/3.8                             |



estequiométrico de reacción), la velocidad de dosificación de NaOH (sobresaturación) y las proporciones del agente aglomerador (n-heptano) y del agente iniciador (CaCl<sub>2</sub>).

Se encontró un pH óptimo de precipitación-aglomeración cercano a 11, el cual se alcanza mediante la adición controlada del agente acondicionante (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa) inmediatamente después de la adición de NaOH.

Las proporciones estequiométricas óptimas para el proceso de precipitación son:

- 0.86 partes estequiométricas de NaOH para Fe(3+)
- 0.95 partes estequiométricas de NaOH para Zn(2+)
- 1.0 partes estequiométricas de NaOH para Co(2+) y
- 1.5 partes estequiométricas de NaOH para Mn(2+).

Se encontraron las siguientes proporciones óptimas para el proceso de aglomeración:

- 1.5g de oleato por gramo de metal pesado.
- 6.30ml de n-heptano por gramo de metal pesado
- 10 ml de solución 1M de CaCl<sub>2</sub> por gramo de metal pesado.

Lo cual comprueba las grandes perspectivas de aplicación de esta técnica, dada su comparativa rentabilidad económica con respecto a otras ya existentes.

Las concentraciones residuales de los cationes

metálicos están por debajo de los niveles establecidos por las Normas Locales (Alemanas) para el Agua Potable. Los resultados anteriores son altamente recomendables para sugerir la utilización de la Técnica de Aglomeración Esférica a nivel industrial, en la remoción de metales pesados en solución acuosa, en un rango de concentraciones de 74 a 1236 mg/L.

#### BIBLIOGRAFIA:

- [1] Apfel H.P. *Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Umbenetzungs-agglomeration zur Reinigung Schwermetallhaltiger Abwaesser*. Studienarbeit, Univ. Karlsruhe, N° 726,1992.
- [2] Bundesgesetzblatt, Teil I. *Bekanntmachung der Neufassung der Trinkwasser-verordnung*. Bonn, Dez.1990.
- [3] Dawei, W., Kewu, W., Jicun Q.; *Internacional Journal of Mineral Processing* 1986, 17, 261-271.
- [4] Goesele, W., *Chem.- Ing. Technik*. 1986, 58 Nr. 3,169-175.
- [5] Goesele W., Egel - Hess, W., *Chem.- Ing.-Technik*. 1986, 62Nr.7, 544-552.
- [6] Kawashiwa Y., Handa T., Takeuchi, H; *Powder Technol.*, 1986, 46, 61-66.
- [7] Laurent B. *Untersuchungen zur Behandlung Schwermetallhaltiger Abwaesser der Umbenetzungs agglomeration*. Diplomarbeit, Univ. Kadsruhe, p. 9-27,1993.
- [8] Mersmann, A., Kind, M. *Chem. Eng. Technology*. 1988, 11, 264-276.