

## **Evaluación de la adsorción de rodamina WT, litio y cloruro en reactores por carga inoculados con lodo anaerobio**

### **Adsorption evaluation of Rhodamine WT, lithium and chloride in batch reactors inoculated with anaerobic sludge**

*Jhonny Pérez<sup>1\*</sup>, Nancy Rincón<sup>2</sup>, Nibis Bracho<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Universidad de La Guajira, Facultad de Ingeniería, Grupo GISA, Km 5 vía a Maicao, Riohacha, La Guajira, Colombia

<sup>2</sup>Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, DISA, Avenida Guajira, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela

<sup>3</sup>Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Centro de Investigaciones del agua, CIA, Avenida 12, urbanización el Rosal, Villa Gabriel Casa N.º 5, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela

(Recibido el 23 de marzo de 2010. Aceptado el 25 de agosto de 2010)

#### **Resumen**

La presente investigación tiene como propósito evaluar la adsorción de la Rodamina WT (RWT), litio y cloruro en contacto con lodo anaerobio usando reactores por lotes. Se instalaron 4 reactores de 1 L (uno para cada trazador y un blanco). Se inocularon 200 mL (20%) de lodo anaerobio granular proveniente de una cervecería local y posteriormente se alimentó con agua residual municipal (ARM) de la ciudad de Maracaibo. Cada trazador se agregó cuando el tratamiento estaba estable lo cual se evidenció por una producción de biogás entre 35,5 y 40,5 mL/d. La alcalinidad de los reactores (360-430 mgCaCO<sub>3</sub>/L) fue suficiente para mantener el pH en un intervalo cercano a la neutralidad (6,41 a 6,62). Los resultados mostraron una adsorción favorable para la RWT de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir la que aumentó con el incremento en la concentración. Se encontraron adsorbancias ( $q_e$ ) desde 1,777E-5 hasta 3,462E-5 mg<sub>RWT</sub>/g<sub>lodo</sub>, para la RWT, lo que no ocurrió para el litio y el cloruro.

----- *Palabras clave:* Trazador, adsorción, Langmuir, Freundlich

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 58 + 412 + 070 28 11, fax: + 58 + 261 + 759 71 82, correo electrónico: jpemon@hotmail.com (J. Pérez)

### Abstract

The aim of this study is to evaluate trace's mass adsorptive property of anaerobic sludge in batch reactors. Three types of tracers were prepared, i.e. Rhodamine WT (RWT), lithium and chlorine. 4 reactors of one liter were inoculated with 200 mL (20%) of anaerobic granular sludge from a local brewery and fed with municipal wastewater (ARM) from Maracaibo city. The systems were considered stable when the biogas production was between 35.5 and 40.5 mL/d. At that moment the tracers were added to either reactor. The alkalinity were measured from 360-430 mgCaCO<sub>3</sub>/L, sufficient to maintain the pH in the range close to neutral (6.41 to 6.62). The results show that RWT tracer's mass was favorable for adsorption and according to Langmuir adsorption model it increased with increasing concentration. Adsorption (qe) varied from 1.777 E-5 - 3.462 E-5 mg<sub>WRT</sub>/g<sub>sludge</sub>. No adsorption was observed with lithium and chlorine.

----- **Keywords:** Tracer, adsorption, Langmuir, Freundlich

### Introducción

Un sistema de tratamiento consta de dos partes esenciales sin las que no puede describirse adecuadamente su dinámica: la hidráulica y la cinética [1]. La hidráulica en reactores no ideales puede evaluarse usando una solución como trazador [2]. Los trazadores han sido ampliamente empleados para evaluar el funcionamiento de una unidad de tratamiento desde el punto de vista hidráulico, [3], estudiar la hidrología de aguas superficiales [4-5] y subterráneas [6], modelar el comportamiento del agua en el suelo [7], en plantas de tratamiento de agua potable en este caso, como floculadores y sedimentadores [8]. Adicionalmente, los trazadores han sido usados en diversos sistemas de tratamiento biológico para determinar la hidráulica y los patrones de flujo: en reactores anaerobios de flujo ascendente (RAFA) a escala de laboratorio usando litio (Li<sup>+</sup>) como trazador (bajo la forma de cloruro de litio) [9] y RWT [10-12]. A escala real se ha evaluado el comportamiento hidrodinámico usando Li<sup>+</sup> [13-16]. Para evaluar el comportamiento hidráulico en lagunas de estabilización se usaron rodamina B (RB), cloruro de sodio (NaCl) y fluoruro de sodio (NaF) [17], RWT [18-19] y agua Tritiada (H<sup>3</sup>) [20-21].

Un buen trazador debe ser de fácil detección, conservativo e inerte, pero pocos compuestos

cumplen con estas características. El aspecto más negativo cuando se emplean trazadores, es la pérdida del mismo por la interacción de éste con elementos presentes en el sistema donde se aplica [22]. Los colorantes han sido usados como trazadores conservativos, pero varias investigaciones han revelado que estas sustancias pueden ser adsorbidas por sedimentos [23-26], por lodo anaerobio [27-29]; por contacto con grava [22]; y por degradación fotoquímica o biológica [30]. En un ambiente natural la adsorción de la RWT puede depender de la concentración inicial, del tipo de sedimento y del contenido de materia orgánica [30, 26]. Si bien la RWT fue mejorada con respecto a la RB para aumentar su solubilidad ésta mantiene el mismo grupo carboxilo presente en la RB responsable de tendencia hacia la adsorción [31].

En la literatura consultada no se reportan estudios de adsorción para el litio y el cloruro usados como trazador. En el caso del cloruro de sodio, éste ha sido poco utilizado debido a su presencia y a la variación natural de su concentración en las aguas [32]. El porcentaje de recuperación es un indicador de lo conservativo de un trazador. Aldana y col, 1995 reportaron una recuperación del 80% de cloruro en una investigación en Lagunas de maduración (LM) [17]. En estudios desarrollados en LM usando RWT, se encontró

una recuperación del 70% a escala real [18], y del 52% en un modelo a escala piloto de LM [19]; por otra parte, con el mismo trazador, en pantano artificial a escala real se recuperó el 29% y a escala de laboratorio, el 59% [32]. En un estudio desarrollado de forma simultánea en pantano a escala de laboratorio usando bromo como trazador conservativo se recuperó el 85%, afirmando que el 15% perdido es inexplicable pero que es posible que esté dentro del rango de incertidumbre de la prueba. [33]. En reactores anaerobios de flujo ascendente (RAFA) a escala de laboratorio agregado simultáneamente se recuperó 52,66% para la RWT y 99,34% para el litio [34], a igual escala se reportaron valores similares para el litio: 99,85% [35], 100% [36] y a escala real, 95% [14].

La recuperación del trazador en el efluente tiene una gran importancia para la confiabilidad de los datos, debiendo ser del orden del 90% [21] porque permite predecir mejor el funcionamiento hidráulico del sistema. En este sentido, la experiencia indica una mayor recuperación con litio, en comparación con el resto de los trazadores enunciados previamente. De la literatura citada se infiere que de acuerdo a su recuperación, la RWT no supera las expectativas como trazador aunque presenta la ventaja de una fácil detección en línea [18-19]. Algunos autores atribuyen la pérdida del trazador a la incertidumbre del experimento, a lo que se puede sumar el error humano en la preparación de las soluciones, y el error instrumental. Sin embargo en el estudio realizado por Wu e Hickey, 1997 [36] se observó una recuperación del 100%.

Contrario al interés de algunos investigadores de usar lodo anaerobio para adsorber algunos residuos industriales, como por ejemplo los colorantes (RB) [27-29], la presente investigación se fundamenta en evaluar las propiedades de adsorción de tres trazadores (RWT, Litio y cloruro) expuestos a lodo anaerobio en un tratamiento biológico por carga, con la agitación propia generada por el biogás producido en el proceso. Los resultados de esta investigación

fueron usados para seleccionar el trazador más adecuado para realizar la evaluación hidráulica de un reactor anaerobio de flujo ascendente (RAFA) conocido como UASB por sus siglas en inglés (upflow anaerobic sludge blanket).

## **Materiales y métodos**

### ***Montaje e inoculación de la unidad experimental***

Se instalaron cuatro (4) reactores por carga de 1000 mL inoculados con 200 mL de lodo granular (20%) provenientes de una cervecería de la localidad, con un contenido de ST de 258,8 mg/L, SV 93,42 mg/L, SF 165,38 mg/L y una densidad de 1,0434 g/mL. Se usaron tres reactores (uno para cada trazador) y un reactor fue usado como blanco para observar posible efecto del trazador en el tratamiento. La temperatura se mantuvo constante a 30 °C con el uso de un baño termostático que garantizó las condiciones isotérmicas. El biogás producido se recolectó en un cilindro graduado por desplazamiento de agua [37].

### ***Arranque y operación***

El agua residual municipal (ARM), usada como sustrato, fue tomada de forma puntal del colector C de la Ciudad de Maracaibo ubicado en las instalaciones del Centro de Investigaciones del Agua (CIA) de la Universidad del Zulia y preservada a 4 °C en un cuarto de refrigeración. Después de la inoculación se alimentó manualmente el sistema con ARM cuyas características se presentan en la tabla 1 con su respectivo método de medición [38] y se dejó por carga durante 4 días hasta que se observó una producción de biogás de 25 mL en cada reactor, lo que indicó actividad anaerobia. Posteriormente, éstos se alimentaron diariamente. Los siguientes parámetros se monitorearon a cada reactor: temperatura, pH, demanda química de oxígeno (DQO), alcalinidad, sólidos suspendidos. Todos los análisis se basaron en lo establecido en el estándar Métodos [38].

**Tabla 1** Características del agua residual utilizada y sus respectivos métodos de análisis

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Método de análisis</i>	<i>Fundamento</i>	<i>Referencia</i>
Temperatura (°C)	30	2550 B	Potenciométrico	APHA, 1998
pH	7,55	4500-H <sup>+</sup>	Potenciométrico	APHA, 1998
DQO soluble (mg/L)	194	5220 C	Titulométrico	APHA, 1998
DQO total (mg/L)	535	5220 C	Titulométrico	APHA, 1998
Alcalinidad total (mgCaCO/L)	250	2320 B	Titulométrico	APHA, 1998
Sólidos totales (ST, mg/L)	615	2540 D	Gravimétrico	APHA, 1998
Sólidos totales volátiles (SSV, mg/L)	318	2540 E	Gravimétrico	APHA, 1998
Sólidos totales fijos (STF, mg/L)	297	2540 E	Gravimétrico	APHA, 1998
Sólidos suspendidos totales (SST, mg/L)	136,1	2540 B	Gravimétrico	APHA, 1998
Sólidos suspendidos volátiles (SSV, mg/L)	87,9	2540 E	Gravimétrico	APHA, 1998
Sólidos suspendidos fijos (SSF, mg/L)	48,2	2540 E	Gravimétrico	APHA, 1998
Nitrógeno total Kjeldahl (NTK, mg/L)	53,8	450-N <sub>org</sub> C	Gravimétrico	APHA, 1998
Fosforo Total (mg/L)	7,30	4500-P C	Colorimétrico	APHA, 1998
Ortofosfato (PO <sub>4</sub> , mg/L)	6,85	4500-P C	Colorimétrico	APHA, 1998
Cloruro (mg/L)	58,0	4500-Cl-B	Titulométrico	APHA, 1998

### **Aplicación de trazador**

Antes de aplicar el trazador se tomó una muestra en el sobrenadante para conocer la línea de absorbancia base de cada trazador. Con los reactores estabilizados (producción de biogás casi constante), se evaluaron por duplicado 3 concentraciones diferentes, tomando un volumen de muestra de 20 mL para el análisis de cada trazador. Las muestras de cada trazador fueron recolectadas a 2, 4, 6, 8, 10 y 22 horas. A tres reactores se les agregó la cantidad de trazador (RWT, Li<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>) necesaria para obtener la concentración deseada, el cuarto reactor fue tomado como blanco para observar posibles efectos o inhibición del trazador en el tratamiento.

Fluorímetro usado en esta investigación (marca Turner Designs modelo 10-005-, serial 5852 con sensibilidad por debajo de 0,5 mg/L y precisión de 0,5%) y el intervalo de concentraciones usado en estudios hidráulicos realizados por otros investigadores (desde 0,029 mg/L [15] hasta 0,30 mg/L [39]). En este caso no se consideró el valor máximo (0,3 mg/L) debido a que la mayoría de las investigaciones reportan bajas concentraciones, ya que a escala real se requiere de un mayor volumen de RWT, elevando de forma innecesaria los costos del estudio. Además de seleccionar éste trazador para las evaluaciones hidráulicas se usará dicho rango de concentraciones. Antes de su medición, las muestras fueron centrifugadas para evitar la posible interferencia de los sólidos en la lectura.

### **Rodamina WT**

Las concentraciones utilizadas fueron 0,018 mg/L; 0,028 mg/L y 0,037 mg/L. Esta selección se hizo teniendo en cuenta la sensibilidad del

### **Litio**

Diversas concentraciones de litio se han usado en la hidráulica de sistemas de tratamiento con presencia de lodo, desde 0,3 mg Li<sup>+</sup>/L [13] hasta

2,55 mgLi<sup>+</sup>/L [15]. Por tanto las concentraciones fueron de 0,43 mg/L, 1,41 mg/L y 2,5 mg/L. Para la preparación de las soluciones se usó un patrón de litio líquido como cloruro soluble en agua No 38565 marca Fixanal, Riedel-de Haen. Las muestras de litio se preservaron con HNO<sub>3</sub> y fueron digestadas en un microondas marca Milestone, tipo Ethos 1 modelo 129297, tal como lo establece el estándar métodos. [38] Las concentraciones de litio se midieron en un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer modelo, 3110 método de llama 670,80nm, gas aire-acetileno).

### Cloruro

En este caso previamente se midió la concentración presente, de este ión, en el agua residual (58 mg/L) y se tuvo en cuenta como criterio agregar una concentración de cloruro en el rango de 3 a 5 veces la concentración encontrada [17]. De acuerdo con éste criterio, las concentraciones usadas fueron 144,9 mg/L; 217,5 mg/L y 287,3 mg/L equivalentes a 2,5; 3,75 y 4,95 veces la concentración de cloruro presente. Para preparar las soluciones se usó un patrón marca Fixanal, Riedel-de Haen No 13423.

Para determinar la cantidad de adsorbato (trazador) adsorbido por el adsorbente (lodo) se usó la ecuación (1) [40, 27, 28].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g),  $C_o$  es la concentración inicial del trazador (mg/L),  $C_e$  es la concentración del trazador en el equilibrio en la fase líquida,  $m$  es la masa del adsorbente (g) y  $V$  el volumen de la solución (L). La masa de lodo usado se tomó en base húmeda (39,88% de humedad).

Para determinar la isoterma de adsorción y conocer cómo interactúa el adsorbato (trazador) con el adsorbente (lodo) se usaron la ecuaciones de adsorción de Freundlich y Langmuir en su forma lineal (ecuaciones (2) y (3) respectivamente) [29,

40]. La suma de los errores relativos al cuadrado ( $E_r$ ) se determinaron de acuerdo a la ecuación de Myers (ecuación (4)) [41]. La característica esencial de la isoterma Langmuir se expresa por la constante adimensional denominada parámetro de equilibrio ( $R_L$ ) definido por McKay y col. (ecuación (5)); un valor de  $R_L$  entre 0 y 1 indica adsorción favorable [42].

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bK_L C_e} + \frac{1}{b} \quad (3)$$

$$E_r = \sum \left( \frac{q_t - q_e}{q_e} \right)^2 \quad (4)$$

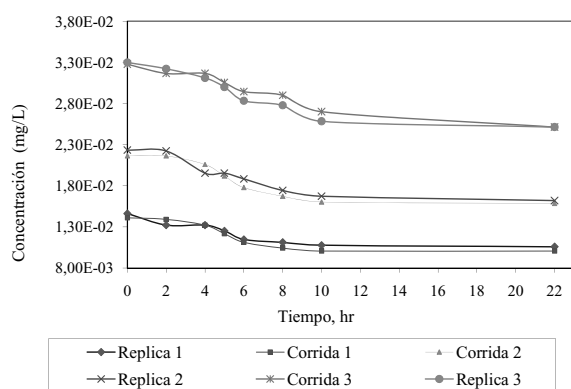
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (5)$$

Donde  $n$  es la constante de heterogeneidad de los sitios de energía,  $K_F$  es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción (L/g),  $b$  es la constante de la capacidad de adsorción (mg/g),  $K_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir (L/g), y  $q_t$  es cantidad de adsorbato (trazadores) adsorbido (mg/g) estimada desde el modelo Langmuir o Freundlich. Los demás términos que aparecen en las ecuaciones conservan la definición dada para la ecuación (1).

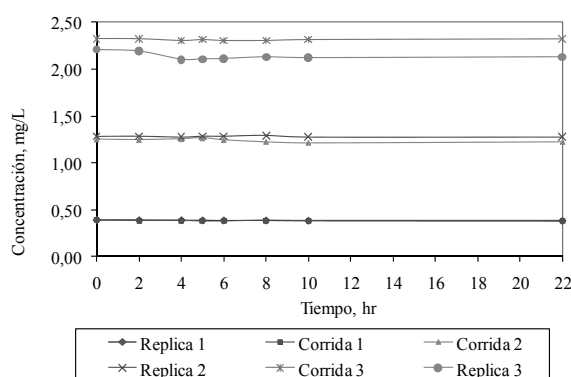
## Resultados y discusión

En las figuras 1, 2 y 3 se puede observar el comportamiento de las concentraciones de los trazadores con el tiempo de exposición al lodo anaerobio para la RWT, Li<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> respectivamente.

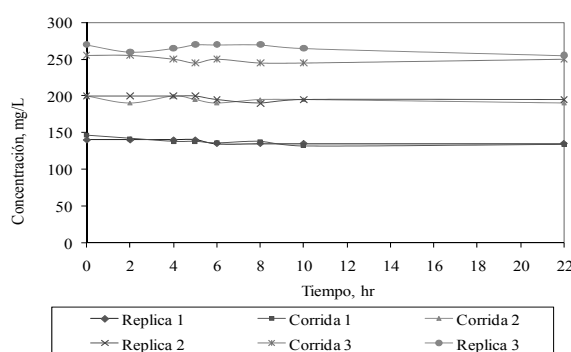
En la figura 1 es evidente el descenso de la concentración de la RWT con el tiempo de contacto, observándose un equilibrio en 10 horas para cada una de las concentraciones ensayadas, esto muestra la favorabilidad de la adsorción de la RTW, comportamiento similar había sido observado a varias concentraciones de lodo [27]; lo que no ocurrió para el Li y Cl<sup>-</sup>.



**Figura 1** Comportamiento de la RWT con el tiempo de exposición al lodo anaerobio



**Figura 2** Comportamiento del  $\text{Li}^+$  con el tiempo de exposición al lodo anaerobio



**Figura 3** Comportamiento del  $\text{Cl}^-$  con el tiempo de exposición al lodo anaerobio

En la tabla 2 se presentan los resultados experimentales de los trazadores usados y las

condiciones de operación. Como se observa, la concentraciones iniciales ( $C_0$ ) fueron ligeramente menores a las deseadas debido a que éstas fueron calculadas tomando el volumen líquido (volumen total – volumen de lodo) sin considerar el líquido contenido en el lodo (humedad del 39,88%), lo anterior para ser consistente con la forma como se aplica el trazador en las evaluaciones hidráulicas. El valor de  $q_e$  fue obtenido aplicando la ecuación (1), el volumen líquido de cada reactor fue de 920 mL (medido en cada ensayo) y la masa de lodo fue de 608,68 g. Para conocer la DQO de entrada, ésta fue determinada al momento de alimentar los reactores. La eficiencia en la remoción de la DQO (de 59,8% en promedio) en los 4 reactores fue muy similar al igual que la producción de biogás (38,4mL/d) lo que permite afirmar que las concentraciones usadas para cada trazador no generaron alteraciones ni inhibición en el tratamiento, indicando además que los reactores estaban en su fase de estabilidad al momento de aplicar el trazador, se observó que la alcalinidad del proceso fue suficiente para mantener un pH cercano a la neutralidad evitando la acidificación del medio.

Usando los datos de la tabla 2 y las ecuaciones (2), (3) y (4) se obtuvieron los datos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, los cuales se presentan en tabla 3.

Para la RWT, se obtuvo una fuerte correlación lineal ( $r^2 > 0,98$ ) para ambos modelos siendo ligeramente superior para el modelo de Langmuir ( $r^2 > 0,988$ ), indicando que el 98,8% de la variabilidad total de la cantidad de adsorbato adsorbido ( $q_e$ ) por el lodo es explicada por la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ), que de acuerdo a éste modelo existió tendencia de una adsorción monocapa para la RWT. El valor de  $R_L$  para RWT fue de 0,70 lo que indica que es favorable a la adsorción [28, 42]. Caso contrario ocurre con el litio y el cloruro donde se observó que no existe un ajuste de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich. Esto se debe a que el litio se disocia en contacto con el agua. Este ión tiene bajo peso atómico (6,941 g) y muy baja electronegatividad

(0,98) [43], lo que le da mayor afinidad con el agua como solvente. Las concentraciones de  $L^{i+}$  al final de los ensayos ( $C_e$ ) fueron ligeramente menores a la inicial ( $C_o$ ) lo que pudo deberse a la disolución de éste en el agua contenida en el lodo, dificultando mantener el equilibrio con el litio contenido en el sobrenadante; este es un proceso de oclusión mecánica y no de adsorción.

El ión cloruro (peso atómico de 35,8) con su alta electronegatividad (3,16) favorece ampliamente su solubilidad en el agua y poca afinidad por el lodo como adsorbente, al igual que el litio pudo existir la oclusión mecánica al aumentar la concentración con respecto a la inicialmente presente en las aguas residuales utilizada y por ende en el lodo.

**Tabla 2** Datos operacionales de los experimentos

Nº (**)	$C_o$ trazador mg/L	$C_e$ mg/L	$q_e$ mg/g	pHe (*)	Alc	DQOa <sup>(*)</sup> mg/L	DQOe <sup>(*)</sup> mg/L	Eficiencia %	Biogas, ml/d
<b>RWT</b>									
1	1,409E-02	1,01E-02	1,777E-05	6,62	355	450	195	56,7	37,6
1r	1,462E-02	1,06E-02	1,777E-05	6,41	430	420	172	59,0	38,5
2	2,163E-02	1,58E-02	2,549E-05	6,44	405	494	151	69,4	37,6
2r	2,233E-02	1,62E-02	2,704E-05	6,62	360	386	145	62,4	38,1
3	3,276E-02	2,51E-02	3,364E-05	6,59	415	376	146	61,2	38,4
3r	3,299E-02	2,51E-02	3,462E-05	6,54	370	476	226	52,5	39,0
<b>Litio</b>									
1	0,387	0,385	8,195E-06	6,61	360	450	185	58,9	38,6
1r	0,561	0,380	4,409E-05	6,45	425	420	200	52,4	39,5
2	1,253	1,229	1,065E-04	6,45	395	494	186	62,3	40,0
2r	1,283	1,275	3,278E-05	6,60	360	386	159	58,8	37,9
3	2,327	2,323	1,639E-05	6,58	390	376	166	55,9	37,9
3r	2,210	2,130	3,524E-04	6,60	365	476	186	60,9	40,5
<b>Cloruro</b>									
1	146,00	134,00	5,290E-02	6,54	375	450	160	64,4	36,7
1r	139,94	134,95	2,203E-02	6,48	425	420	159	62,1	39,0
2	199,92	189,92	4,407E-02	6,48	400	494	170	65,6	40,0
2r	199,92	194,92	2,203E-02	6,65	365	386	158	59,1	35,5
3	254,90	249,90	2,203E-02	6,60	405	376	138	63,3	36,7
3r	269,89	254,90	6,610E-02	6,66	370	476	223	53,2	39,5

Notas:

(\*) Subíndice "a": afluente, "e": efluente

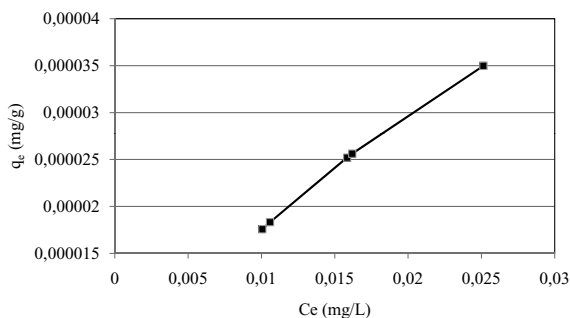
(\*\*) r: réplica de la corrida inmediata superior

**Tabla 3** Datos de isoterma obtenidos de acuerdo al modelo de Freundlich y Langmuir

Trazador	Freundlich				Langmuir			
	<i>n</i>	$K_F$ L/g	$r^2$	$E_{rF}$	$K_e$ , L/mg	$b$ , mg/g	$r^2$	$E_{rL}$
<b>RWT</b>	1,3659	5,176E-04	0,9811	8,04E-3	20,371	1,033E-04	0,9880	3,20E-5
<b>L*</b>	1,3160	4,330E-05	0,2073	NA	0,643	7,252E-05	0,2520	NA
<b>Cf</b>	6,614	1,559E-02	0,0072	NA	0,105	3,275E-02	0,0010	NA

NA= No aplica

La suma de los errores relativos al cuadrado ( $E_r$ ) para la RWT fue mucho menor al 5%: 8,04E-3 y 3,2E-5 para el modelo de Freundlich y Langmuir respectivamente, ratificando un mejor ajuste para el modelo de Langmuir. La forma de la isoterma se muestran en la figura 4, la cual mostró la forma tipo L según la clasificación propuesta por Giles de las isotermas de adsorción de solutos en soluciones acuosas [44]. La forma L de la isoterma indica que no hay una competencia fuerte entre el solvente (agua) y el adsorbato (RWT) por ocupar los sitios de la superficie del adsorbente (lodo), lo que justifica la adsorción de la RWT en el lodo. La prueba se llevó a cabo al pH resultante del tratamiento, el cual fue ligeramente menor a 7, este incrementó la presencia de los iones  $H^+$  favoreciendo la adsorción por intercambio iónico con los grupos carboxilos ( $COO^-$ ) presentes en la RWT [31].



**Figura 4** Isotermas de adsorción para la RWT según el modelo Langmuir

La cantidad de trazador adsorbido en el equilibrio (10 horas) varió desde 1,777 E-5

a 3,462E-5  $mg_{RWT}/g_{lodo}$  aumentando con el incremento en la concentración de RWT y la capacidad de adsorción ( $b$ ) de 1,033E-4  $mg_{RWT}/g_{lodo}$  según el modelo Langmuir. Las pruebas se llevaron a cabo a un pH cercano a la neutralidad (6,41-6,62). Investigaciones previas reportaron adsorción favorable de RB a pH=7 en lodo anaerobio ( $3,5 < q_e > 27 mg_{RB}/g_{lodo}$ ) aumentando la adsorción con el aumento en la concentración de RB (4,8-95,8 mg/L) de manera similar con la concentración de lodo (1-15 gssv/L), encontrando una alta capacidad de adsorción ( $b = 18,74 mg/g$ ) según el modelo Langmuir [29]. Idéntico comportamiento ( $0,0162 < q_e > 0,79 mg/g$ ) se obtuvo a concentraciones de lodo de 1 a 6 g/L y RB de 0,023-1,93 mg/L y una adsorción ( $q$ ) de 3,44  $mg_{RB}/g_{lodo}$  [27]. A concentraciones entre 50-250  $mg_{RB}/L$ , biomasa de parthenium de 4 g/L y pH =7 se encontró una adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) desde 12,39 - 25,7 mg/g aumentando con el incremento de la concentración y registró una alta capacidad de adsorción  $b = 59,17 mg/g$  según el modelo Langmuir. De igual manera se demostró que a pHs menores a 7, la concentración adsorbida es mayor que a pH básicos [41].

Si bien las investigaciones antes citadas se realizaron con Rodamina B (RB) existen evidencias comparativas de adsorptividad entre la RB y RWT (100  $\mu g/L$ ) en sílice (carga positiva) y alúmina (cargada negativa) a pH 7, lo que mostró un nivel de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) de 8,7  $\mu g_{RWT}/mg$  y 4,8  $\mu g_{RB}/mg$  para la RWT y RB respectivamente a pH de 7. La adsorción disminuyó cuando el pH se incrementó a 9



obteniendo valores de  $q_e$  de  $2,0 \mu\text{g}_{\text{RWT}}/\text{mg}$  y  $3,4 \mu\text{g}_{\text{RB}}/\text{mg}$ . La adsorción del sílice fue menor para la RWT  $q_e$  de  $4,0 \mu\text{g}_{\text{RWT}}/\text{mg}$  que la RB a pH  $q_e$  de  $18,0 \mu\text{g}_{\text{RB}}/\text{mg}$  a pH 7, al igual que sucedió a pH 9 ( $q_e = 1,6 \mu\text{g}_{\text{RWT}}/\text{mg}$  y  $12,7 \mu\text{g}_{\text{RB}}/\text{mg}$ ) [31].

La adsorción de RWT fue mayor que la RB en la alúmina porque la RWT tiene dos grupos carboxilos ( $\text{COO}^-$ ) favoreciendo el intercambio iónico así mismo la disminución del pH incrementó la presencia de los iones  $\text{H}^+$  aumentando la atracción con los grupos carboxilos presentes. Los resultados en la sílice, también se deben a la presencia de los grupos carboxilos cuyas fuerzas de repulsión son menores en la RB (un grupo carboxilo) que en la RWT, en este caso favoreció la adsorción hacia la RB. Se pudo demostrar que el lodo anaerobio actúa como adsorbente para la RWT ya que en forma natural éste tiene cargas positivas y negativas existiendo la atracción por cargas opuestas al igual que cuando el trazador estuvo en contacto con sedimentos y lodo en aguas subterráneas [31].

Por otra parte, una fuerte adsorción de la RWT se encontró usando grava como adsorbente, la cual se aumentó con un incremento en la concentración usada ( $50 - 275 \mu\text{g}/\text{L}$ ) registrando valores de  $q_e$  desde  $0,025$  a  $0,065 \mu\text{g}_{\text{RWT}}/\text{g}$  [22]. En ensayos realizados usando sedimentos de pantanos artificiales a concentraciones de  $1-10 \mu\text{g}/\text{L}$  de RWT se determinó una capacidad de adsorción hasta de  $120 \mu\text{g}_{\text{RWT}}/\text{g}_{\text{suelo}}$  [33].

Ensayos realizados con 8 trazadores colorantes en presencia de minerales, material orgánico y sedimento entre ellos RWT (concentración de  $100 \mu\text{g}/\text{L}$ ) mostraron una pérdida del trazador hasta del 11- 34% cuando se usó material inorgánico (minerales) como medio adsorbente y del 19 – 89% en material orgánico para una concentración de  $2 \text{ g}/\text{l}$  y  $20 \text{ g}/\text{L}$  de sedimento respectivamente [6]. En suelos agrícolas la RWT especialmente en una mezcla de arena (90%) y arcilla (10%) fue fuertemente adsorbida encontrando un valor de  $K_F$  de  $2,4 \text{ L}/\text{mg}$  logrando el equilibrio a los 10 minutos [26]. Los menores tiempos de equilibrio se debieron a la agitación

mecánica en que fue expuesto el trazador con el lodo y a la diferencia de la presente investigación donde la agitación fue propiciada por las burbujas de biogás generadas en el proceso.

## Conclusiones

La RWT presentó una adsorción favorable para el lodo granular anaerobio aumentando con el incremento de la concentración desde  $1,777\text{E}-5$  a  $3,462\text{E}-5$ . Los datos experimentales para la RWT se ajustaron bien a los modelos de Freundlich y Langmuir mostrando un coeficiente de correlación ligeramente mayor para el modelo de Langmuir. Con el litio y el cloruro los datos experimentales no se ajustaron a estos modelos, lo que indica que no presentaron tendencia a ser adsorbidos por el lodo, esto explica los mayores porcentajes de recuperación obtenidos en las evaluaciones hidráulicas para el  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$  respecto a la RWT.

Ninguno de los trazadores presentó interferencia o inhibición en el tratamiento; si bien el cloruro no es favorable a la adsorción en el lodo, se recomienda el  $\text{Li}^+$  para realizar evaluaciones hidráulicas donde haya presencia de lodo y/o sedimentos debido a la variable presencia del  $\text{Cl}^-$  en las aguas, contrario al  $\text{Li}^+$  que se encuentra ausente o en mínima cantidad, siendo éste un criterio importante al momento de seleccionar un trazador [3].

## Agradecimientos

A la Universidad La Guajira; al Departamento de Ingeniería Sanitaria y ambiental (DISA) y al Centro de Investigaciones del agua (CIA) de la Universidad del Zulia por su gran apoyo y a la Industria de Cervecería Polar por suministrar el lodo anaerobio.

## Referencias

1. V. Saravanan, T. Sreekrishnan. "Modelling anaerobic biofilm reactors." *Journal of Environmental Management*. Vol. 81. 2006. pp. 1-18.

2. O. Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2ª. ed. Ed. S. A. Wiley. México. 1999. pp. 346.
3. J. Pérez. *Análisis de flujos y factores que determinan los periodos de retención. Manual de evaluación. Tomo II. Capítulo 2*. Programa Regional HPE/OPS/CEPIS de Mejoramiento de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Lima. CEPIS/OPS. 1992. pp. 43.
4. J. Campos, D. Molina, J. Tamarit, J. José, J. Pérez Bueno, A. Plata. "Estación automática de calibración de caudales con trazadores en ríos efímeros". *Ingeniería Civil*. Vol. 123. 2001. pp. 31-35.
5. J. Domínguez, J. Borroto, A. Hernandez, E. Pérez. "Empleo de trazadores en la obtención de modelos de calidad de agua en el rio Almendares". *Nucleus* .Vol. 34. 2003. pp. 19-26.
6. P. Smart, D. Smith. "Water tracing in tropical regions, the use of fluorometric techniques in Jamaica". *Journal of hydrology*. Vol. 30. 1976. pp. 179-195.
7. D. Banninger, P. Lehmann, H. Fluhler, M. Guglielmetti. "Modeling the effect of soilwater content and sorption on dye-tracer fluorescence". *European Journal of Soil Science*. Vol. 57. 2006. pp. 808-815.
8. Ministerio de Desarrollo Económico. *Resolución 1096 de 2000*. Reglamento técnico del sector de agua potable y saneamiento básico Ras. Sección II. Título C. Sistemas de potabilización. Colombia. 2000. pp. 59
9. A. Singhal, G. James, V. V. Praveen, K. B. Ramachandran. "Axial dispersion model for upflow anaerobic sludge blanket reactors". *Biotechnology Progress*. Vol. 14. 1998. pp. 645-648.
10. Y. Zeng, S. Mu, S. Lou, B. Tartakovsky, P. Guiot, P. Wu. "Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor". *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 25. 2005. pp. 113-123.
11. E. Morel, K. Santamaria, M. Perrier, S. Guiot, B. Tartakovsky. "Application of multi-wavelength fluorometry for on-line monitoring of an anaerobic digestion process". *Water Research*. Vol. 38. 2004. pp. 3287-3296.
12. S. Lou, B. Tartakovsky, Y. Zeng, P. Wu. "Fluorescence-based monitoring of tracer and substrate distribution in an UASB reactor". *Chemosphere*. Vol. 65. 2006. pp. 1212-1220.
13. G. Avella. *Evaluación del comportamiento hidrodinámico de un reactor UASB y su influencia en la remoción de materia orgánica*. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Tesis de maestría en ingeniería sanitaria y ambiental. 2001. pp. 136.
14. M. R. Peña, D. D. Mara, G. P. Avella. "Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates". *Water Research*. Vol. 40. 2006. pp. 445 -452.
15. C. Lara, J. Díaz, A. Bona. "Evaluación hidráulica de un reactor UASP de de compartimientos". Universidad del Valle (Colombia) y Universidad de Paraná (Brasil) Publicaciones Facultad de Ciencias e Ingeniería. *Seminario Internacional: Tratamiento y Postratamiento de Aguas Residuales*. 2000. pp. 255-273. Universidad de Boyacá. <http://www.uniboyaca.edu.co/tratamaguas13.pdf>. Consultada el 27 de junio de 2007.
16. D. Gómez Arroyave, M. González, D. Gallego. "Evaluación del comportamiento hidráulico en un reactor UASB utilizado para el tratamiento de aguas residuales". *VIII congreso Peruano de ingeniería química*. [http://www.ciiq.org/varios/peru\\_2005/Trabajos/III/3/3.3.11.pdf](http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/III/3/3.3.11.pdf). 2005. pp. 1-10. Consultada el 21 de enero de 2008
17. J. Aldana, L. Herrera, N. Bracho. "Selección de un trazador para la determinación de regímenes hidráulicos en reactores". *Revista técnica de la facultad de ingeniería*. Universidad del Zulia. Vol. 18. No 1. 1995. pp. 113-122.
18. N. Bracho, B. Lloyd, G. Aldana. "Optimisation of hydraulic performance to maximise fecal coliform removal in maturation ponds". *Water research*. Vol. 40. 2006. pp. 1677-1685.
19. G. J. Aldana. *Hydraulic behaviour and performance improvement of waste stabilization ponds using a computational fluid dynamics and physical model*. PHD Dissertation. University of Surrey. England. 2004. pp. 264-290.
20. G. Aldana, N. Bracho, J. Esteves. "Análisis de los parámetros hidráulicos en una laguna facultativa". *Revista técnica de Ingeniería*. Universidad del Zulia. Vol. 22. 2. 1999. pp. 106-117.
21. G. Villasmil, J. Sánchez, G. Aldana, N. Bracho. "Comportamiento de un trazador en una serie de lagunas de estabilización". *Revista Técnica de Ingeniería*. Universidad del Zulia. Vol. 22. 1999. pp. 205-212.
22. E. Rosero. "Consideración de los efectos de pérdidas en trazadores fluorescentes empleados en la modelación hidrodinámica de humedales artificiales". *Revista Colombiana de Física*. Vol. 40. 2008. pp. 190-192.
23. D. Sabatini, T. Austin. "Characteristics of rhodamine WT and fluorescein as adsorbing ground-water tracers". *Ground Water*. Vol. 29. 1991. pp. 34-349.

24. K. E. Bencala, R. E. Rathbun, A. P. Jackman. "Rhodamine WT dye losses in a mountain stream environment". *Water Resour.* Vol. 19. 1983. pp. 943-950.
25. B. J. Shiau, D. A. Sabatini, J. H. Harwell. "Influence of rhodamine WT properties on sorption and transport in subsurface media". *Ground Water.* Vol. 31. 1993. pp. 913-920.
26. C. Everts, R. Kanwar. "Evaluation of rhodamine WT as an adsorbed tracer in an agricultural soil". *Journal of hydrology.* Vol. 153. 1994. pp. 45-70.
27. D. Ju, I. Byun, J. Park, C. Lee, G. Ahn, T. Park. "Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge". *Bioresource Technology.* Vol. 99. 2008. pp. 7971-7975.
28. O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B. Arıkan. "Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge". *Journal of Hazardous Materials.* Vol. 108. 2004. pp. 183-188.
29. Y. Wang, Y. Mu, Q. Zhao, H. Yu. "Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge". *Separation and Purification Technology.* Vol. 50. 2006. pp. 1-7.
30. P. L. Smart, I. M. S Laidlaw. "An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing". *Water Resour.* Vol. 13. 1977. pp. 15-33.
31. T. Kasnavia, D. Vu, D. Sabatini. "Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection". *Ground Water.* Vol. 37. 1999. pp. 376-381.
32. E. Custodio, M. R. Llamas. *Hidrología subterránea.* 2ª. ed. Ed. Omega. Barcelona. 1983. pp. 1-1157.
33. A. Lin, J. Debroux, J. Cunningham. "Martin Reinhardt Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands". *Ecological Engineering.* Vol. 20. 2003. pp. 75-88.
34. G. Aldana, J. Perez. "Simulación del patrón de flujo y del tiempo de retención hidráulico en lagunas de estabilización y reactores anaerobios de flujo ascendente (RAFA) a través de un modelo físico". *Revista Técnica de ingeniería.* Vol. 33. 2010. pp.48-58
35. T. Ren, Y. Mu, H. Yu, H. Harada, Y. Li. "Dispersion analysis of an acidogenic UASB reactor". *Chemical Engineering Journal.* Vol. 142. 2008. pp. 182-189.
36. M. Wu, R. Hickey. "Dynamic model for UASB reactor including reactor hydraulics, reaction and diffusion". *Journal of environmental engineering.* Vol. 123. 1997. pp. 244-252.
37. J. Pérez. *Diseño de un sistema UASB y lagunas de estabilización para tratar los desechos líquidos de una industria procesadora de camarones.* Tesis de Magister en Ingeniería Ambiental. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. División de postgrados. 1998. pp.1-180
38. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the examination of water.* 20ª. ed. Ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington D.C. 1998. pp. 1-1325.
39. E. Rodríguez, J. Navarro, G. Aldana. *Análisis adimensional (2D y 3D) de la ubicación de los vertederos de carga y descarga en tres lagunas facultativa.* Trabajo de pregrado en Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo. 1999. pp. 126.
40. J. Contreras, H. Fuenmayor, M. Colina, A. Diaz, N. Fernández, M. Pérez, G. Colina. "Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4 dimetilfenol". *Ciencia.* Vol. 16. 2008. pp. 111-121.
41. Q. Lu, G. Sorial. "The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon". *Carbon.* Vol. 42. 2004. pp. 3133-3142.
42. M. Lata, s. Mor, V. Garg, R. Gupta. "Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass". *Journal of Hazardous Materials.* Vol. 153. 2008. pp. 213-220.
43. S. Maron, C. Prutton. *Fundamentos de fisicoquímica.* Ed. Limusa. Mexico.1968. pp. 822-830.
44. C. Giles, D. Smith, A. Huitson. "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical". *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 47 1974. pp. 755-765.