



Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia

ISSN: 0120-6230

revista.ingenieria@udea.edu.co

Universidad de Antioquia

Colombia

Díaz, Andrea; Arias, John; Gelves, Genaro; Maldonado, Alfonso; Laverde, Dionisio; Pedraza, Julio; Escalante, Humberto

Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas sargassum sp. en procesos continuos

Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 30, diciembre, 2003, pp. 34-48

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003004>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas *sargassum sp.* en procesos continuos

*Andrea Díaz, John Arias, Genaro Gelves, Alfonso Maldonado, Dionisio Laverde, Julio Pedraza, Humberto Escalante**

(Recibido el 26 de marzo de 2003. Aceptado el 3 de octubre de 2003)

Resumen

Los drenajes ácidos de mina (DAM) son lixiviados resultantes de la explotación minera de carbón, presentan bajos pH y altas concentraciones de metales pesados que los convierten en fuertes contaminantes. Con el fin de disminuir su concentración, se diseñó un sistema de biosorción en continuo para remover los metales pesados de los drenajes empleando un material biosorbente económico, como las algas. Se estudió el efecto que tiene pretratar el alga *sargassum sp.* antes del proceso de biosorción, con soluciones 0,1 N de NaOH, Ca(OH)₂, NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ y H₂SO₄; se obtuvieron porcentajes de remoción superiores al 80% a excepción del pretratamiento con H₂SO₄, el cual anuló la capacidad de sorción del alga. Se analizó la influencia de empaquetar el alga en dos materiales (malla plástica y tul poliéster) con una configuración de prisma rectangular; pero se encontró que el material de empaquetamiento no afecta el proceso de biosorción de metales. Se estudió el proceso de biosorción en continuo en dos unidades de operación: una columna de lecho fijo con flujo ascendente y un tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles, los cuales trataron adecuadamente 3,5 y 4,7 l de DAM respectivamente, empleando en cada uno de ellos 100 g de alga. Para solucionar el problema del alga residual, se optó por estudiar su calcinación como alternativa para su manejo. La ceniza obtenida a 700 °C mantiene los metales removidos del DAM, además permanece estable al ataque de soluciones de diferente pH.

----- *Palabras clave:* Drenajes ácidos de mina (DAM), remoción de metales, Fe, Mn, Al, algas pardas, *sargassum sp.*, procesos de biosorción en continuo.

Biosorption of Fe, Al and Mn of acid drainage from coal mine using brown seaweed *sargassum sp.* in continuous process

Abstract

The acid mine drainage (AMD) are leaches as result of a coal minning running, it have low pH and high concentrations of heavy metals that convert them in

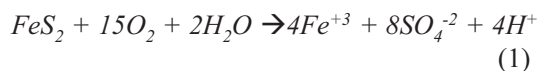
* Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará. Bucaramanga, Colombia. biohidro@uis.edu.co.

strong polluter; with the purpose of reduce its concentration, a continuous biosorption system was designed by removing heavy metals from drainages using a cheap biosorbent material. The brown seaweed was pre-treatment with solutions 0,1 N of NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 y H_2SO_4 for to study the effect on biosorption process; the removal percentage were determined, which are better than 80% with the exception of pre-treatment with H_2SO_4 who cancel the algae sorption capacity. The seaweed was packed in plastic mesh and polyester tulle in the shape of a rectangular prism; there isn't effect on the biosorption process by using this packets. The continuous biosorption process was studied in two units of operation: a packed-bed flow-through sorption column and an horizontal vessel like a canal with baffles, which treated adequately 3,5 and 4,7 l of AMD respectively, using in each one of them 100 g of algae. The burning of algae was studied like an alternative for the problem of handling of residual algae. The ashes kept the metals removed from AMD, furthermore keep stable too by the attack of solutions of different pH.

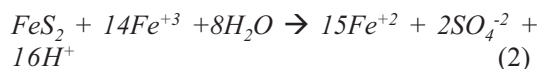
----- *Keywords:* Acid mine drainage (AMD), metal uptake, Fe, Mn, Al, brown seaweed, *sargassum sp.*, continuous biosorption system.

Introducción

El drenaje ácido de mina de carbón (DAM) es un lixiviado que resulta de la oxidación de sulfuros expuestos al agua, aire, actividad bacteriana y compuestos de metales pesados. Las características principales de los DAM son [1]: a) valores bajos de pH (entre 2 y 5); b) altos contenidos en sulfato (varios miles de mg/l), hierro (entre 50 y 1.000 mg/l), zinc (hasta 200 mg/l), manganeso (entre 1 y 100 mg/l), aluminio, plomo, cobre, níquel, mercurio, cadmio, cromo y otros elementos tóxicos como el arsénico y, c) concentraciones elevadas de calcio y magnesio. La formación del DAM se inicia cuando los minerales sulfurados presentes en el carbón o en los desechos de la mina (como la piritita) son expuestos al aire y al agua en operaciones de minería. La siguiente reacción ilustra el proceso de formación [2]:



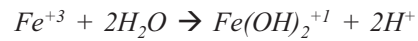
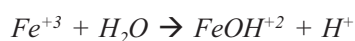
La piritita se oxida químicamente, creando un ambiente ligeramente ácido propicio para el crecimiento de la bacteria *thiobacillus ferroxidans*; la oxidación catalizada de la piritita por la acción de las bacterias, es la reacción más importante en la formación de los DAM:



El hierro ferroso resultante es regenerado a férrico por la acción del *thiobacillus ferroxidans*:



El ión férrico se hace de nuevo disponible para oxidar más piritita y el ciclo continúa una vez iniciado. La solución ácida cargada de hierro pasa de un ambiente rico en sulfuros al encuentro de rocas, suelos y aguas de mayor pH (> 2,5), de esta forma, el hierro férrico producido de acuerdo con la reacción (3) se hidroliza y genera mayor acidez [3]:



Este ión férrico es el responsable de disolver muchos minerales de sulfuros de metales pesados como el plomo, cobre, zinc y cadmio.

Tradicionalmente el potencial contaminador de los DAM se ha abordado mediante la aplicación de tecnologías físico-químicas como la neutralización química, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, los tratamientos pasivos, los sistemas de producción de alcalinidad y en las últimas décadas los procesos de biosorción [4]. La biosorción consiste en la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase líquida a un lote de partículas sólidas de un material biológico. Debido al origen natural del material utilizado para lograr la biosorción, este fenómeno se presenta como una alternativa viable y principalmente limpia en la remoción de los metales pesados presentes en los DAM. Además, estos materiales biológicos presentan la característica de ser abundantes en el medio silvestre. Dentro de los materiales más aceptados por su fácil manejo y por la ausencia de la formación de lodos durante el proceso de biosorción se encuentran las algas [5, 6].

Estudios realizados con las algas marinas han demostrado que son más eficientes para la remoción de metales cuando están muertas que estando vivas [2]. Diferentes géneros de algas marinas como *sargassum sp.* y *ascophyllum sp.* [7] han dado buenos resultados como biosorbentes llegando a remociones superiores al 90% del metal de interés. Estos estudios han sido desarrollados en procesos *batch* y en procesos continuos, arrojando buenos resultados [8, 9, 10]. El Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander ha llevado a cabo investigaciones sobre el uso del alga *sargassum sp.* para la remoción de metales pesados, debido a que esta alga es abundante y de fácil consecución en las playas colombianas. En los estudios se analizó el proceso de biosorción en *batch* de hierro, manganeso y cromo [2, 11] y se encon-

traron porcentajes de remoción del 96, 98 y 85% respectivamente. En el presente trabajo de investigación se empleó alga género *sargassum sp.* en la disminución de la concentración de hierro, manganeso y aluminio de un DAM hasta niveles permitidos por la normatividad para vertimientos, teniendo en cuenta la absorción o desorción de metales como el calcio, el sodio y el potasio por el alga. Además, con el objetivo de aumentar la capacidad de remoción del alga, ésta se pretrató con diferentes soluciones. También se estudió el efecto de empaquetar el alga en diferentes clases de materiales y dos configuraciones geométricas. Se realizó un diseño experimental sobre dos columnas de lecho fijo de diferente relación L/D y dos tiempos de residencia manteniendo la cantidad de alga constante. Se diseñó una unidad de biosorción de metales pesados, conformado por un tanque horizontal con baffles, que operó con un lecho fijo de alga en su interior y un flujo continuo de DAM; esta unidad de operación con alto rendimiento de biosorción, puede ser fácilmente escalada para las condiciones típicas de las minas de carbón subterráneas [12, 13].

En trabajos anteriores realizados en el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente [14] se analizó la desorción de los metales presentes en el alga utilizando diferentes soluciones de sales y ácidos; pero se encontró que después de desorbidos la eficiencia del alga disminuye, además el proceso de desorción no es adecuado debido a que el problema se traslada a la solución desorbidora, la cual tiene un volumen similar al volumen de solución tratado. Debido al bajo costo del alga utilizada para la remoción de metales, así como su abundancia en las costas colombianas, no se justifica su reutilización; la calcinación de este material representa una alternativa para el proceso, obteniéndose una ceniza con alta concentración del metal de interés. Este proceso es conveniente cuando el material puede renovarse en cada ciclo y esta renovación no incurre en costos adicionales elevados [15]. La ceniza obtenida fue

sometida a lixiviación con disoluciones de diferente pH observándose la estabilidad de los metales confinados en ella.

Materiales y métodos

Material biosorbente. El alga parda marina *sargassum sp.* se recogió en la playa Calderón, Santa Marta en el caribe colombiano, allí se encontraron tanto especímenes pequeños, sujetos a las rocas en la orilla, como otros más grandes (60-70 cm de largo) flotando en el agua. Las algas después de recolectadas se expusieron al sol para eliminar parte de la humedad y facilitar su transporte. Una vez en el laboratorio se lavaron con abundante agua destilada y deionizada para retirar el exceso de sales, se secaron a 60 °C hasta peso constante para su disminución de tamaño y luego se almacenaron para su posterior utilización.

Disolución de trabajo. Se seleccionó una mina en la regional carbonífera de Norte de Santander denominada “Primer Presidente”, se caracterizaron sus efluentes y los valores de los parámetros evaluados se presentan en la tabla 1. Se preparó una disolución de drenaje en el laboratorio ($DAM_{(L)}$) con idénticas concentraciones del DAM real empleando reactivos analíticos; para ajustar el valor del pH se utilizó ácido clorhídrico concentrado. Como criterio para determinar el volumen de drenaje ácido tratado adecuadamente, se tuvo en cuenta la concentración máxima permitida de 6, 1 y 5 mg/l para el Fe, el Mn y el Al respectivamente, como lo indica la legislación ambiental internacional (México, Chile) para vertimientos [3].

Técnica analítica. La concentración de los metales en los $DAM_{(L)}$ y en las disoluciones tratadas con el alga, se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Buck Scientific, modelo 210 VGP. Todas las pruebas se hicieron por duplicado y en el control de pH en las disoluciones se utilizó un pHmetro Metrohm 751 GPD Titrino.

Tabla 1 Caracterización físico-química del DAM de la mina "Primer Presidente"

<i>Parámetro</i>	<i>Drenaje ácido</i>
Valor del pH	2,600
Hierro (mg/L)	32,670
Manganeso (mg/L)	1,456
Aluminio (mg/L)	18,077
Níquel (mg/L)	0,482
Zinc (mg/L)	1,497
Cobre (mg/L)	0,115
Sodio (mg/L)	48,500
Magnesio (mg/L)	127,810
Calcio (mg/L)	400,320
Potasio (mg/L)	5,101
Sulfatos (mg/L)	1354,200

Etapa 1. Biosorción de metales en proceso *batch*. Estas pruebas se realizaron con el objetivo de analizar cómo se ve afectada la remoción de los metales al modificar determinadas variables como el pretratamiento del alga con diferentes disoluciones, el empaquetamiento del alga y la relación masa de alga/volumen de drenaje. Los experimentos se realizaron en proceso *batch*, colocando 50 ml de DAM_(L) con una determinada masa de alga triturada (diámetro de partícula aproximadamente 2-3 mm), con el fin de obtener una relación (peso biomasa)/(volumen drenaje) específica para cada prueba; este sistema se agitó a 50 rpm durante 3 h, tiempo suficiente para alcanzar la remoción de los metales por parte del alga *sargassum sp.* Mediante filtración se separó el alga de la disolución de DAM_(L); a esta última se le determinó pH y concentración de metales. Todos los experimentos en proceso *batch* se hicieron por duplicado y a temperatura ambiente (aproximadamente 26 °C), según los siguientes procedimientos:

Estudio del pretratamiento del alga. Con el objetivo de comprobar si algunos elementos consti-

tuyentes del alga influyen en la remoción de metales, se hicieron prelavados con disoluciones que eliminen estos elementos sin dañar el alga y así identificar su efecto. Se prepararon disoluciones de NaOH, NaCl, H₂SO₄, Ca(OH)₂, Na₂SO₄ y CaCl₂ cada una con una concentración de 0,1 N. Cada disolución se agregó al alga en una relación de 10 g de biomasa por 1 l de disolución durante 12 h; luego los diferentes tipos de biomasa se lavaron con 2 l de agua destilada a temperatura ambiente para eliminar el exceso de la disolución del pretratamiento y se secaron a 50 °C hasta peso constante. Los diferentes tipos de alga pretratada se colocaron en contacto con el DAM_(L) a las condiciones de operación antes descritas, empleando 1,4 g de biomasa equivalente a una relación de 28 g biomasa/l drenaje.

Estudio de la relación (peso biomasa)/(volumen drenaje). Con el fin de determinar la masa de alga requerida para descontaminar apropiadamente un determinado volumen de DAM_(L), se estudiaron tres diferentes pesos de biomasa (0,2, 0,8 y 1,4 g) los cuales se agregaron a volúmenes de DAM_(L) de 50 ml, y se obtuvieron relaciones de 4, 16 y 28 g biomasa/l drenaje respectivamente; la remoción de los metales se llevó a cabo en las condiciones de operación antes planteadas.

Estudio del tipo de empaque. Teniendo en cuenta los volúmenes de drenaje ácido generados en las minas de carbón, así como las condiciones de funcionamiento de éstas, un diseño apropiado para la descontaminación del drenaje es un reactor que opere en continuo, el cual incluiría un sistema que permita la remoción y recambio permanente del material biológico; para este fin, se planteó estudiar el empaquetamiento del alga *sargassum sp.* en unidades o módulos construidos con malla plástica y tul poliéster, en configuración geométrica de placas planas rectangulares. Para estas pruebas el alga se empaquetó en cada uno de los dos tipos de materiales; la biomasa así empaquetada se colocó en contacto con el drenaje a una relación de 28 g biomasa/l drenaje, con el objetivo de analizar el efecto del empaque en la eficiencia de la remoción de los metales por parte del alga.

Los tipos y las geometrías de empaque se describen en las figuras 1 y 2.

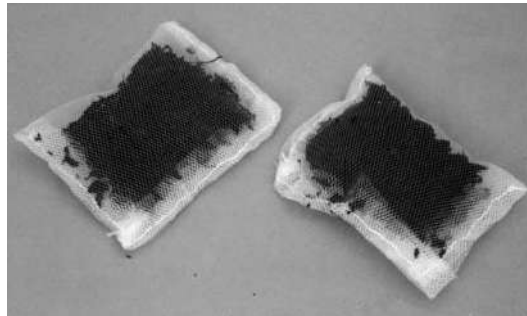


Figura 1 Empaque 1. Alga empacutada en tul poliéster en forma de prisma rectangular recto con 0,5 cm de alto, 8 de ancho y 5 de profundidad

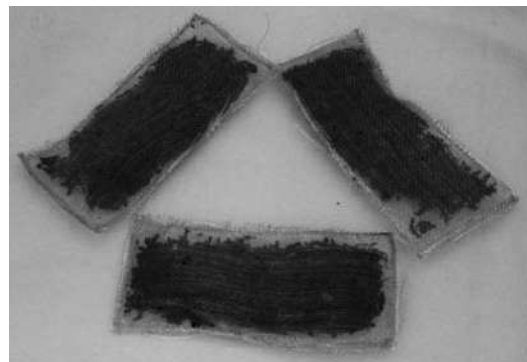


Figura 2 Empaque 2. Alga empacutada en malla plástica en la misma forma que el empaque 1

Etapa 2. Biosorción de metales en procesos en continuo. El objetivo de esta etapa fue diseñar un reactor con un lecho fijo de alga *sargassum sp.* empacutada, que opere en continuo, para la remoción de metales presentes en el DAM_(L). Se probaron dos tipos de arreglos: una columna de alga empacutada con flujo ascendente y un tanque horizontal tipo canaleta con baffles y alga empacutada. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la etapa 1, las variables estudiadas en esta etapa fueron el tiempo de residencia y la

relación L/D del lecho en las columnas. Las dos unidades de operación estudiadas en esta etapa se describen a continuación:

Unidad A. Columna de lecho empacado con flujo ascendente: se construyeron manualmente en el laboratorio dos unidades de operación utilizando dos tubos de PVC con diámetros de 5,4 y 10,9 cm para obtener las relaciones longitud/diámetro de 11,6 y 1,5 respectivamente. La parte inferior de los tubos se selló y se acondicionó una entrada para el DAM_(L) (afluente), mientras que en la parte superior se ubicó una salida lateral para el drenaje tratado (efluente). En cada una de las columnas se colocaron 100 g de alga prelavada, previamente empacutada en malla plástica, formando módulos. La alimentación del DAM_(L) se hizo empleando una bomba peristáltica; la salida del drenaje tratado se hizo por rebose y se recogió en un tanque de almacenamiento; en la figura 3 se esquematiza el sistema de lecho fijo descrito. Para estudiar la evolución del proceso de remoción de metales en la unidad A, se realizó un muestreo periódico; para cada 500 mL de efluente tratado se determinaron las concentraciones de Fe, Mn, Al, Na, Ca y K, así como pH.

Unidad B. Tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles: para la construcción de esta unidad se seccionó por la mitad un tubo de PVC

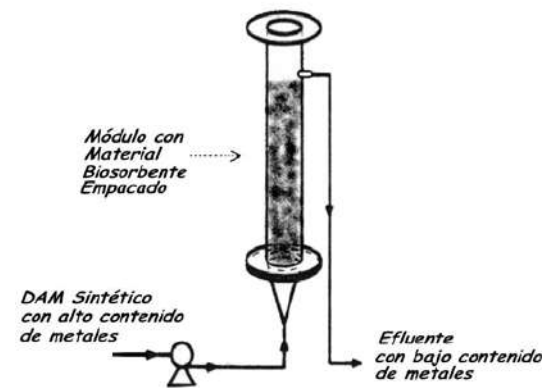


Figura 3 Esquema de la columna de lecho empacado fijo con flujo ascendente para un proceso de biosorción

de 15 cm de diámetro y 37 de longitud, con el fin de obtener una canaleta. Se instalaron en la canaleta nueve placas semicirculares igualmente espaciadas para formar ocho baffles, asegurando un flujo ascendente y descendente del DAM_(L); en las placas de los extremos se dispuso una entrada para el afluente alimentado y una salida por rebose para el drenaje tratado, un esquema de este arreglo se presenta en la figura 4. Las pruebas de remoción de metales se realizaron dividiendo 100 g de algas en partes iguales, cada parte se empaquetó en tul poliéster en módulos con forma de placas semicirculares para ser colocadas en los espacios entre baffles y el DAM_(L), se alimentó al sistema mediante una bomba peristáltica. El desarrollo de la unidad B se estudió evaluando la concentración de los metales Fe, Al, Mn, Na, Ca y K, en muestras periódicas, cada una de 500 ml de efluente tratado.

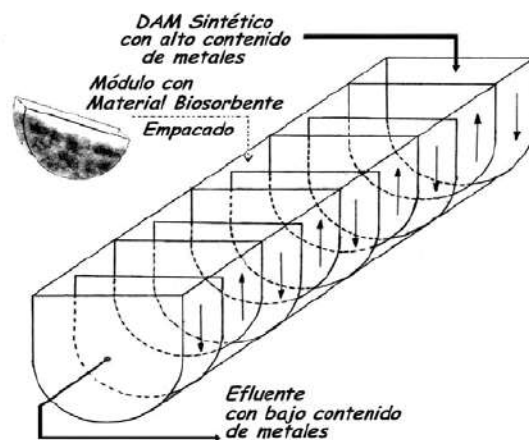


Figura 4 Esquema del tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles para un proceso de biosorción

Una vez encontradas las mejores condiciones en cada una de las unidades evaluadas, se realizó una prueba en el sistema con los mejores resultados empleando DAM real de la mina seleccionada, con el objetivo de comparar con los resultados obtenidos con el DAM_(L).

Etapa 3. Calcinación del alga residual. El alga parda marina *sargassum sp.* es adecuada para la remoción de metales como lo indican estudios anteriores [2, 10, 12], pero una vez saturada se encontró que el proceso de desorción de los metales, empleando disoluciones ácidas y básicas, no era un proceso adecuado debido a que disminuía la capacidad de remoción del alga [2, 14], además no se ha conseguido desorber los metales hasta concentraciones elevadas de manera que faciliten su precipitación, o la devolución de las disoluciones desorbedoras hacia procesos industriales. Por consiguiente, el alga que ha sido utilizada en la remoción de metales se convierte en un residuo que es necesario eliminar del proceso. La calcinación se muestra como una alternativa para el manejo del alga residual; pues dada la facilidad de consecución de este material y a su bajo costo, es posible renovarlo en cada ciclo. En el proceso de calcinación se espera que el Fe, Mn y Al que han sido removidos por el alga permanezcan en sus cenizas, y además que éstas, una vez han sido depuestas, el grado de lixiviación de los metales al medio sea mínimo. En el proceso de calcinación del alga se estudió el efecto de las variables temperatura y estabilidad de las cenizas frente a lixiviantes de diferente pH. A continuación se describe la metodología llevada a cabo para este estudio:

Efecto de la temperatura en la calcinación de alga saturada con Fe, Al y Mn. Se tomaron muestras de 1 g de alga saturada con metales procedente de la etapa 1, se colocaron en crisoles de porcelana y se calcinaron en una mufla durante una hora; el experimento se realizó por duplicado para valores de temperatura de 600, 700 y 800 °C. Posteriormente las cenizas de alga se sometieron a digestión con agua regia; a cada una de las disoluciones resultantes se les evaluó el contenido de metales, y mediante un balance de masa se determinó la concentración de Fe, Mn y Al remanente en la ceniza.

Estudio de la estabilidad de la ceniza frente a disoluciones lixiviantes de diferente pH. Las cenizas obtenidas en la etapa anterior (aproximadamente 0,1 g de ceniza por cada gramo de alga

calcinada), se sometieron a lixiviación con disoluciones acuosas a valores de pH comprendidos dentro del rango característico de la lluvia ácida, que debe su efecto de acidez a la presencia de H_2SO_4 y HNO_3 formado a partir de SO_x y NO_x que han sido absorbidos por el agua. Las pruebas se realizaron por duplicado a valores de pH de 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5 y 7. Las muestras de ceniza estuvieron en contacto con la disolución ácida por un tiempo de 24 h, a temperatura ambiente. Luego las disoluciones resultantes fueron filtradas y aforadas cada una a 50 ml para la determinación de la concentración de metales.

Resultados y discusión

Etapa 1. Biosorción de metales en proceso batch

Efecto del pretratamiento del alga. En la figura 5 se presenta el comportamiento de la biosorción de metales pesados por parte de las algas, expresado como porcentaje de absorción contra las diferentes disoluciones de pretratamiento. Se observa que la evolución del proceso fue similar para los tres metales (Fe, Mn y Al), así mismo en la gráfica se ha incluido la variable pH de la disolución residual, con el objeto de evaluar la

acción de los agentes de pretratamiento sobre la acidez del efluente final. Con excepción de la muestra de alga pretratada con disolución de H_2SO_4 , las muestras restantes alcanzaron una remoción de metales pesados muy semejante. De los resultados de biosorción con las muestras restantes de algas pretratadas, el $Ca(OH)_2$ muestra ser el agente de pretratamiento más eficiente; sin embargo, el valor elevado de pH de la disolución residual indica que los metales no fueron absorbidos por el alga y en vez de ello, se encuentran precipitados en el efluente. Así mismo se observó que al utilizar sulfato de sodio (Na_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) como agentes de pretratamiento para el alga, el material biológico se degrada generando un lixiviado oscuro que puede convertirse en un inconveniente para la potabilización del agua residual. En el proceso de biosorción se encontró que el alga resorbe sodio y potasio y absorbe calcio; esta situación se ve afectada por el agente de pretratamiento que se emplee, los agentes que contienen sodio (NaOH, NaCl, Na_2SO_4) hacen que el alga resorba mayores cantidades de este metal, así también los agentes que no contienen calcio facilitan la adsorción de este metal por parte del alga *sargassum sp.*

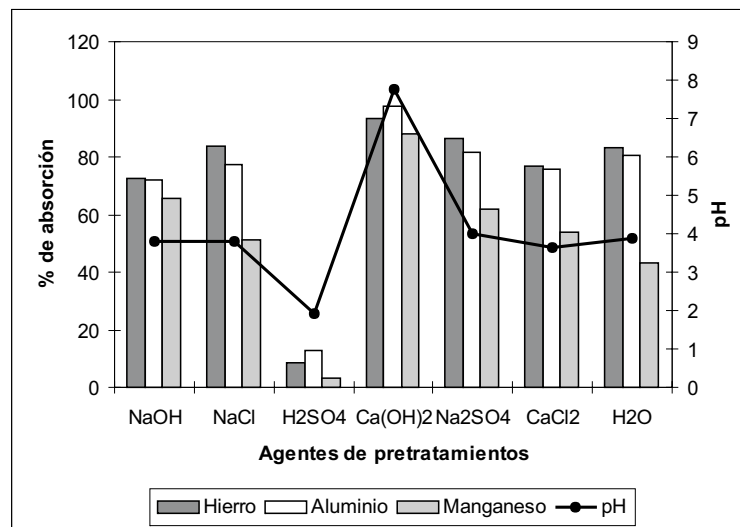


Figura 5 Remoción de hierro, aluminio y manganeso de 50 ml de DAM_(L), empleando 1,4 g de alga *sargassum sp.* pretratada con diferentes disoluciones

Relación óptima (peso biomasa)/(volumen drenaje). Esta relación es aquella que disminuye las concentraciones de los metales a un nivel permisible para vertimientos, que, según la norma [3] son de 6, 5 y 1 mg/l para Fe, Mn y Al, respectivamente. Para obtener estas concentraciones en el efluente, el proceso de biosorción con algas debe lograr porcentajes de remoción de 75% para Fe, 20% para Mn y 80% para Al; para cada metal, el porcentaje de remoción respectivo se alcanza empleando una determinada relación (peso biomasa)/(volumen drenaje). Empleando *sargassum sp.* solamente lavada con agua a diferentes relaciones (peso biomasa)/(volumen drenaje) en proceso *batch*, se encontró que estas relaciones mínimas son de 30 g biomasa/l drenaje para Fe, 20 g biomasa/l drenaje para Mn y 18 g biomasa/l drenaje para Al. Estos resultados, que se presentan en la figura 6, indican que debido a la presencia de Fe, Mn, Al y otros metales en el DAM, es conveniente utilizar la relación de 30 g biomasa/l drenaje.

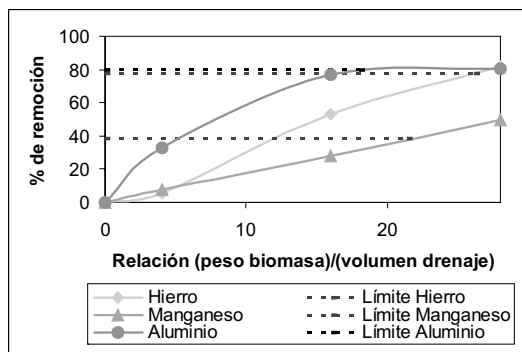


Figura 6 Relaciones óptimas peso biomasa / volumen drenaje en proceso de remoción de metales de un DAM empleando alga *sargassum sp.*

Efecto del uso de empaque. Se puede observar en la figura 7 que el material de empaquetamiento no afecta considerablemente el fenómeno de biosorción, pero la operación del reactor es bastante práctica y funcional cuando el material biológico se encuentra confinado en módulos de malla o tul poliéster.

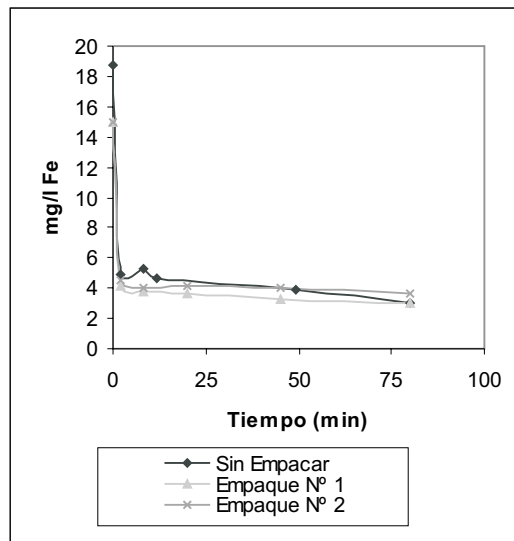


Figura 7 Efecto del tipo de empaque del alga sobre el proceso de biosorción de hierro de un DAM empleando alga *sargassum sp.*

Etapa 2. Biosorción de metales en procesos en continuo

Unidad A. Columna de lecho empacado con flujo ascendente. Para analizar la eficiencia del proceso de biosorción en continuo, se evaluó el volumen de efluente que cumplía la normatividad ambiental referente a la concentración de los metales. El volumen de efluente se estudió como una variable dependiente en función del tiempo de residencia y de la relación longitud/diámetro de las columnas. Las pruebas realizadas según el diseño factorial, así como los resultados, se observan en la tabla 2.

De este diseño se obtuvo el siguiente modelo empírico:

$$V = [0,3762 \cdot L / D + 1,8525 \cdot T_R] - [0,1683 \cdot L / D \cdot T_R] - [0,7644] \quad (5)$$

Donde V es el volumen de efluente con las concentraciones de metales apropiadas, L es la longitud del lecho en la columna, D es el diámetro de la columna y T_R es el tiempo de residencia. Esta ecuación indica el grado en que afectan las

Tabla 2 Rango de variables analizadas y resultados para la remoción de metales pesados de un DAM empleando alga *sargassum sp.* en una columna de lecho empacado con flujo ascendente

No. Corrida	Relación L/D	Tiempo de residencia	DAM tratado
1	11,6	1	3,5
2	1,5	1	1,4
3	11,6	2	3,4
4	1,5	2	3,0

variables independientes a la variable dependiente. Se puede ver que el tiempo de residencia afecta en mayor grado al volumen de drenaje tratado y que la interacción entre las variables L/D y T_R no es importante. El modelo es apto para el intervalo de trabajo de las variables (de 1 a 2 h para el tiempo de residencia y de 1,5 a 11,6 para la relación longitud/diámetro) pero está limitado para la capacidad de saturación que tiene la masa de alga empleada. En la figura 8 se observa el resultado obtenido para la prueba 1. Las líneas horizontales muestran el porcentaje de absorción mínimo que se debe alcanzar para obtener las concentraciones estipuladas por la normatividad. El volumen inicial de efluente tratado en el reactor, alcanza fácilmente el límite del porcentaje de

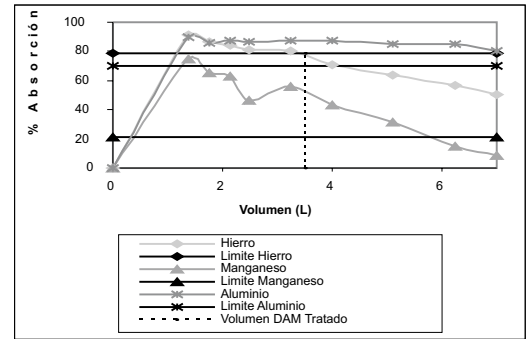


Figura 8 Comportamiento de la absorción de metales pesados en la corrida 1 del diseño experimental en la columna de lecho empacado con alga *sargassum sp.* Volumen tratado = 3,5 l

absorción mínimo exigido por la normatividad, luego los porcentajes disminuyen debido a la saturación que empieza a sufrir el alga y el requerimiento ambiental deja de cumplirse cuando uno de los metales alcanza su porcentaje mínimo de absorción y éste es justamente el punto (línea vertical punteada en la figura 8) que denota el volumen de efluente tratado que cumple con la normatividad. En esta unidad, el metal que primero alcanza el límite de porcentaje de absorción es el hierro.

Unidad B. Tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles. En la tabla 3 se muestran

Tabla 3 Capacidades de captación de hierro y manganeso en las pruebas realizadas al tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles para la remoción de metales pesados de un DAM empleando alga *sargassum sp.*

Prueba			Captación (mg Fe/g biomasa)	Captación (mg Mn/g biomasa)	Volumen tratado (l)
Tiempo de residencia (h)	Empaque	Partícula			
0,5	Poliéster	Malla No. 8	1,3760	0,04329	4,2
1,0	Poliéster	Malla No. 8	1,6653	0,04472	4,7
2,0	Poliéster	Malla No. 8	1,4306	0,04000	3,8
1,0	—	Malla No. 8	1,3193	0,03789	3,8
1,0	Poliéster	Malla No. 20	1,2619	0,04184	4,2

los resultados y rangos de variables que se trabajaron en esta unidad. Se observa que el arreglo que trató mayor volumen de DAM_(L) tiene capacidad superior de captación; tanto en esta unidad de operación, como en la unidad A. Este sistema trató 4,7 l de drenaje adecuadamente empleando 100 g de biomasa, lo que indica que la relación (peso biomasa)/(volumen drenaje) para este sistema es de 22 g biomasa / l drenaje. En la figura 9 se observa la prueba de mejor resultado.

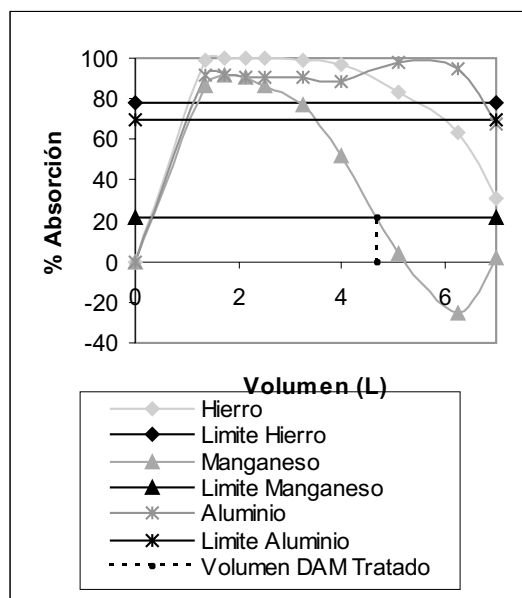


Figura 9 Comportamiento de la absorción de metales pesados de la prueba 2 en el tanque horizontal seccionado con baffles. Volumen tratado = 4,7 l

Comportamiento de los elementos alcalinos y alcalino-térreos en los sistemas de biosorción en continuo: confirmando los resultados de la etapa 1, para las dos unidades en continuo analizadas existe desorción del sodio y el potasio y absorción de calcio en el proceso de biosorción con el alga *sargassum sp.* para remover metales de un DAM_(L) (ver figura 10).

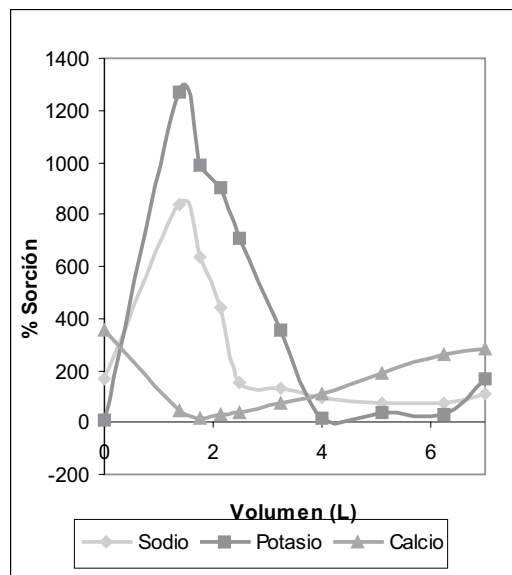
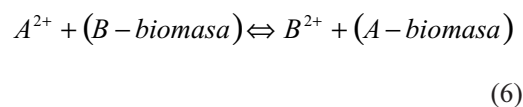


Figura 10 Comportamiento metales alcalinos y alcalino-térreos en el proceso de remoción de metales pesados de un DAM empleando alga *sargassum sp.*

Este comportamiento indica la posibilidad de que el mecanismo de intercambio iónico sea el más importante en la remoción de metales haciendo que el alga actúe como una resina de intercambio, esta conclusión también se muestra en otros estudios [6, 10, 12]. El uso de resinas de intercambio iónico se caracteriza por la desorción de iones positivos a la solución; un sistema de intercambio iónico que contiene iones metálicos divalentes A y B puede ser descrito por la siguiente reacción de intercambio:



En el caso de la biosorción con algas marinas, A²⁺ sería el metal por remover de la solución y B²⁺ sería el metal desorbido por el alga. Así como las resinas de intercambio iónico, el alga puede ser pretratada para mejorar su selección de los metales biosorbidos. La elevada desorción de sodio y de potasio y la absorción de calcio en el

DAM_(L), se puede eliminar mediante un pretratamiento adecuado del alga.

Comportamiento del pH en los sistemas de biosorción en continuo. En la figura 11 se puede observar que no existen grandes diferencias en el comportamiento del pH para los dos sistemas en continuo evaluados (unidad A y unidad B). En este proceso de biosorción los efluentes salen de las unidades de operación con un pH en el rango 4,3-4,9, valor que está por fuera de la normatividad para este tipo de vertido, lo cual indica que es necesario complementar con una etapa de neutralización.

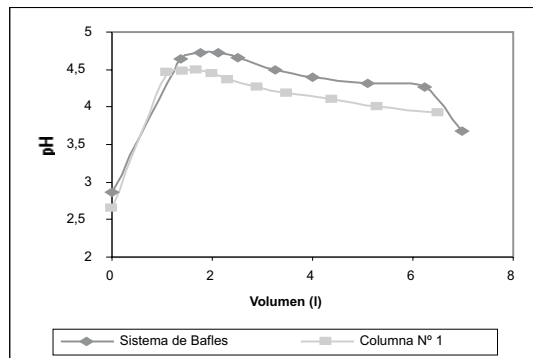


Figura 11 Comportamiento del pH en el efluente de los sistemas en continuo (columna de lecho empacado y tanque horizontal seccionado con baffles) después de la remoción de metales pesados de un DAM empleando alga *sargassum sp.*

Comparación de resultados empleando DAM real y DAM sintético en el mejor sistema evaluado. Los mejores resultados se obtuvieron en la unidad B, con 100 g de alga *sargassum sp.* empaquetada en tul poliéster; en este sistema se trataron 4,7 l de DAM_(L) (ver figura 9). Comparando estos resultados con los obtenidos para el DAM real en las mismas condiciones se observa que no hay gran diferencia en su rendimiento, debido a que se trató una cantidad similar de drenaje (4,5 l de DAM real). Esta pequeña diferencia comprueba que los análisis realizados con el DAM_(L) son representativos del proceso de biosorción del drenaje real. Esta prueba muestra

un resultado interesante debido a la baja concentración de hierro que presentaba el DAM real (3,877 mg/l), pues como se observa en la figura 12, esta condición no afectó la remoción de aluminio ni de manganeso, mostrando que es muy probable que el mecanismo de biosorción de hierro sea diferente al de los otros dos metales pesados estudiados.

Etapas 3. Calcínación del alga residual

Efecto de la temperatura sobre la concentración de metales presentes en la ceniza. En la tabla 4 se presentan los datos obtenidos al calcinar, durante una hora, el alga saturada con Fe, Al y Mn a dos diferentes niveles de temperatura, 700 y 800 °C. A temperaturas inferiores, por ejemplo 600 °C, se observó que el alga no calcinó adecuadamente, aunque se incrementó el tiempo de calcinación. Como se observa en la tabla para los dos niveles de temperatura estudiados, los porcentajes de metal retenido por la ceniza son cercanos al 100%, lo que significa que todos los metales pesados permanecen en la ceniza y no

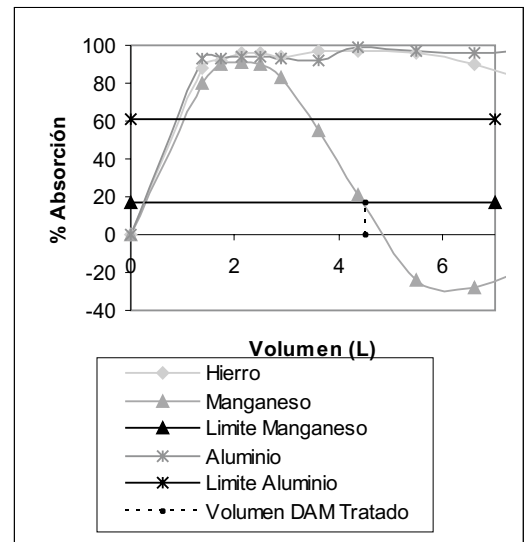


Figura 12 Comportamiento de la absorción de metales pesados de un DAM real (tanque horizontal con baffles; tiempo de residencia de 1 h; empaque de tul poliéster). Volumen tratado = 4,5 l

son liberados en los gases de combustión; por tanto la temperatura que se recomienda para la calcinación del alga es 700 °C, y es la misma que se utilizó para la prueba de estabilidad de la ceniza en disoluciones de diferente pH. Los porcentajes ligeramente superiores al 100% son causados por la exactitud del método analítico.

Estudio de la estabilidad de la ceniza en disoluciones de diferente pH. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5. Estos resultados muestran la estabilidad de los metales presentes en la ceniza, al ser lixiviados a las condiciones más usuales que puede enfrentar en un medio ambiente natural, como son los diferentes pH de

Tabla 4 Efecto de la temperatura en la concentración de los metales en la ceniza resultante de la calcinación del alga *sargassum sp.* empleada en la biosorción de metales de un DAM

	<i>Metal</i>	<i>Concentración de metal en la ceniza del alga sin cargar (mg / g)</i>	<i>Concentración de metal en la ceniza del alga cargada (mg/g)</i>	<i>% de metal retenido por la ceniza (%)</i>
700 °C	<i>Hierro</i>	0,15300	0,8505	100,85
	<i>Manganeso</i>	0,02166	0,04646	107,47
	<i>Aluminio</i>	0,27660	0,65470	111,06
	<i>Calcio</i>	16,35150	22,04630	91,19
	<i>Sodio</i>	8,07510	3,52410	101,46
	<i>Potasio</i>	18,80910	8,15590	98,69
800 °C	<i>Hierro</i>	0,2381	0,94950	116,13
	<i>Manganeso</i>	0,02168	0,046440	115,70
	<i>Aluminio</i>	1,1326	1,80760	101,25
	<i>Calcio</i>	12,5492	20,55920	106,51
	<i>Sodio</i>	11,33	3,08350	55,79
	<i>Potasio</i>	15,8966	6,28058	106,32

Tabla 5 Concentración de metales en las soluciones finales del contacto con soluciones de diferente pH de la ceniza resultante de la calcinación del alga *sargassum sp.* empleada en la biosorción de metales de un DAM

<i>pH</i>	<i>Concentración de metales en la solución final (mg/l)</i>					
	<i>Hierro</i>	<i>Manganeso</i>	<i>Aluminio</i>	<i>Calcio</i>	<i>Sodio</i>	<i>Potasio</i>
1,5	0,101	0,0213	0,125	217,560	46,700	93,110
2,5	0,007	0,0030	0,000	146,230	34,730	28,637
3,5	0,081	0,0040	0,537	175,010	23,365	7,120
4,5	0,018	0,0040	1,101	158,100	19,797	33,982
5,5	0,024	0,0060	0,432	141,337	25,262	11,334
<i>Neutro</i>	0,068	0,0090	0,176	116,960	30,282	62,472

la lluvia ácida; esto representa una gran ventaja al momento de decidir el tipo de inertización que se le aplique a las cenizas, pues si el ataque directo del lixiviante no logra disolver los metales pesados, entonces, la probabilidad de que esto suceda será mucho menor mientras que las cenizas están dentro de una matriz. Para seleccionar una matriz adecuada es necesario realizar un estudio técnico sobre el diseño y material con que se construya.

Conclusiones

Se consiguieron porcentajes de remoción del 99% para Fe, 91% para Mn y 92% para Al presentes en un DAM mediante algas marinas *sargassum sp.* en un proceso en continuo, utilizando un diseño de un tanque horizontal seccionado tipo canaleta con baffles en el cual el material biológico se empacó en módulos semicirculares de tul poliéster.

Se estudió la posibilidad de realizar un pretratamiento al material biológico para mejorar su capacidad de remoción, se obtuvo un incremento en la eficiencia de este proceso utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,1 N; sin embargo, el pH del efluente se elevó hasta 7,6, lo cual implica la probabilidad de la precipitación de los metales, razón por la cual no se recomienda esta etapa previa.

Se propone la calcinación a 700 °C del alga residual saturada con metales, como alternativa para la disposición final del material biosorbente que ha sido utilizado en el proceso en continuo; así mismo, se comprobó que la ceniza permanece estable cuando se somete al proceso de lixiviación con disoluciones a pH similares a los de la lluvia ácida.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a Colciencias y a Minercol por su aporte económico a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Referencias

1. Murcia, Emma y Claudia Trillos. *Estudio cinético para la predicción de la formación de drenajes ácidos en minas de carbón*. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2000. pp. 5-20.
2. Duarte, Leusmary y Raquel Villafrades. *Remoción de Fe y Mn provenientes de drenajes ácidos de minas de carbón utilizando algas y plantas acuáticas*. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2001. pp. 74-76.
3. Laverde, Dionisio *et al.* *Prevención de la contaminación por drenajes ácidos de minas de carbón*. Informe final presentado a Colciencias-Minercol. Bucaramanga, 2001. pp. 18-28.
4. Hedin, R. S. *et al.* *Passive treatment of coal mine drainage*. United States Department of Interior. Bureau of Mines. 1993.
5. Clayton, L. y T. Wildeman. *Processes contributing to the removal of manganese from mine drainage by an algal mixture*. National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation. Saint Louis, Missouri. Mayo, 1998. pp. 17-22.
6. Volesky, Bohumil. *Biosorption of heavy metals*. Editorial CRC Press. Boca Raton, 1990. pp. 173-194.
7. Falbo, M. B. y T. A. Weaks. "Comparison of eichornia crassipes (pontederiaceae) and sphagnum quinquefarium (sphagnadaceae) in treatment of acid mine water". En: *Economic-Botany*. Vol. 44. No. 1. 1990. pp. 40-49.
8. Hargreaves, Robert *et al.* *Removing heavy metals from liquid effluents using biomasses*. Workshop. CANMET/CETEM. Rio de Janeiro, 1997. pp. 1-12.
9. Kratochvil, David y Bohumil Volesky. "Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass". En: *Wat. Res.* Vol. 32. No. 9. Gran Bretaña, 1998. pp. 2.760-2.768.
10. Volesky, B. e I. Prasetyo. "Cadmium removal a biosorption column". En: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 43. John Wiley & Sons Inc. 1994. pp. 1.010-1.015.
11. Adam, K. *et al.* "A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage". En: *Mineral Engineering*. Vol. 9. No. 1. pp. 23-42.
12. Da Costa, Antonio *et al.* *Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed*. Tecnología

- Ambiental, Serie 12. MCT, CETEM, CNPQ. Rio de Janeiro, 1996.
13. Orozco, A. *Control de contaminación del agua en la pequeña minería subterránea del carbón*. Informe final presentado a Ecocarbón. Bogotá, Agosto de 1995.
14. García, Sandra e Higuera, Óscar. *Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cue-*
- ro, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas*. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2000. pp. 68-69.
15. Gusek, J. J. *Passive treatment of acid rock drainage. What is the potential bottom line?* Minino Engineering. Marzo, 1995. pp. 250-253.