



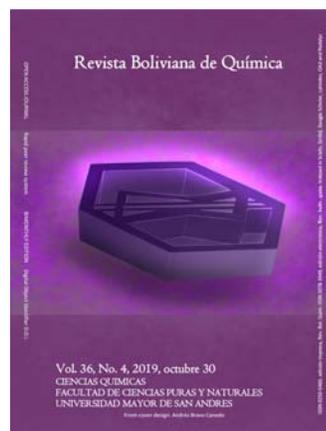
BIOSORPTION OF HEAVY METAL Cd (II) FOR THE TREATMENT OF MINING EFFLUENTS THROUGH SODIUM ALGINATE

BIOSORCIÓN DEL METAL PESADO Cd (II) PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES MINEROS POR MEDIO DEL ALGINATO DE SODIO

Received 08 17 2019
Accepted 10 20 2019
Published 10 30 2019

Vol. 36, No.4, pp. 148-156, Sep./Oct.2019
Revista Boliviana de Química

36(4), 148-156, Sep./Oct. 2019
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.36.4.1



Full original article

Peer-reviewed

Gabriela Vena Q.¹, Lizbeth Huayta C.¹, Pavel Delgado S.^{2,*}, Yvan Delgado S.¹, Raúl Zumarán F.¹

¹Escuela Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n, phone +5154226447, Arequipa, Perú, iqumica@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingquimica/Multidisciplinarios>

²Instituto del Gas y del Petróleo, Facultad de Ingenierías de la Universidad de Buenos Aires, UBA, Av. Las Heras 2214, phone +54 528 50343, Buenos Aires, Argentina., www.fi.uba.ar

Keywords: *Biosorbent, Cadmium, Mining effluents, Sodium alginate.*

Palabras clave: *Biosorbente, Cadmio, Efluentes mineros, Alginato de sodio.*

ABSTRACT

In this experimental and analytical work, the adsorption of Cd (II) in effluents from the mining sector in Arequipa, Peru was investigated. The mining effluents were monitored, then the characterization of the effluent relative to the amount of Cd (II) was performed, resulting in 10 ppm. Then the treatment of Cd (II) solutions of mining effluent was carried out with the sodium alginate that acted as a biosorbent of the Cd (II) and contact time between the two phases: liquid and solid in a batch system.

Eleven tests were done using the 2K experimental design in the batch system. This method allows the treatment of mining effluents, in a quick way, of how to mitigate the effluent and lower pollution levels so that they can be reused at the plant level and not contaminate the environment.

Sodium alginate has a maximum monolayer biosorption capacity of 0.0735 mg/g. It was possible to remove 91.88% of the Cd (II) contained in the mining effluents.



In the treatments of the Cd (II) solutions by means of the batch system, 0.010 ppm was obtained, acceptable value according to norms for mining reuse and for waters that can be treated with advanced treatment.

*Corresponding autor: pavelds1@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo experimental y analítico se investigó la adsorción del Cd (II) en efluentes del sector minero en Arequipa, Perú. Se monitorearon los efluentes mineros, luego se realizó la caracterización del efluente concerniente a la cantidad de Cd (II) dando como resultado 10 ppm. Luego se realizó el tratamiento de soluciones de Cd (II) de efluente minero con el alginato de sodio que actuó como biosorbente del Cd (II) y tiempo de contacto entre las dos fases: líquida y sólida en un sistema batch.

Se hicieron once pruebas utilizando el diseño experimental 2^k en el sistema batch. Este método permite el tratamiento de efluentes mineros, de una manera rápida, de cómo mitigar el efluente y bajar los niveles de contaminación para poder reutilizarlos a nivel de planta y no contaminar el medio ambiente.

El alginato de sodio tiene una capacidad máxima de biosorción en monocapa de 0,0735 mg/g. Se logró remover el 91,88% del Cd (II) contenido en los efluentes mineros.

En los tratamientos de las soluciones de Cd (II) mediante el sistema batch se obtuvo 0,010 ppm, valor aceptable según normas para la reutilización minera y para aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado.

INTRODUCCION

El cadmio como metal pesado tiene un valor económico, pero su presencia en aguas naturales y en aguas de efluentes mineros bajo la forma Cd (II), es un problema medioambiental para las empresas mineras y para la sociedad debido a su toxicidad [1,2]. En el Perú el estándar de calidad ambiental (ECA) en descargas de efluentes líquidos de actividades mineras para el Cadmio es de 0.01 ppm, según el Decreto Supremo N° 004-2017- MINAM [3].

En la actualidad se cuenta con una serie de procesos de remoción del metal pesado Cd (II), a saber, la adsorción química, la precipitación química, la filtración por membranas, la reducción electrolítica, la extracción por solventes, y el uso de bacterias [4]. Son procesos elevadamente costosos que requieren tecnologías avanzadas y algunos de ellos producen residuos peligrosos con un impacto medioambiental negativo. Como método alternativo para la remoción de Cd(II) presentamos los resultados de la siguiente investigación, que utiliza el alginato de sodio como biosorbente [5]. En contraste con el carbón activado que genera residuos sólidos, el alginato de sodio es una opción más ecológica, ya que se puede degradar rápidamente sin generar residuos sólidos, siendo así, un método medioambientalmente amigable [6].

En este contexto se aprovecha el alginato de sodio como biosorbente, con la aplicación de un sistema batch, que por medio de una agitación constante, realiza la adsorción del metal pesado Cd (II), en soluciones de efluentes mineros. Para ello se determina la capacidad de adsorción del biosorbente con el modelo matemático adecuado.

El aporte de este estudio radica en el conocimiento de las propiedades del alginato de sodio para mitigar contaminantes metálicos disueltos en agua mediante sus propiedades de adsorción.

El objetivo de la presente investigación es la remediación de las concentraciones de Cd (II) en efluentes mineros hasta alcanzar estándares de calidad ambiental aceptables.

EXPERIMENTAL

Extracción del biosorbente alginato de sodio

Se realizó por el método de extracción pre-acida [7,8]

Procedimiento de la elaboración del biosorbente alginato de sodio

Para preparar el alginato de sodio se usó la relación de peso-agua 10g/20ml. Se homogenizó la mezcla, y se dejó reposar hasta que se forme un gel. Posteriormente se disgregó el alginato de sodio en pequeños trozos de 2mm para



las pruebas experimentales para finalmente lavarlas en agua destilada por 5 minutos. Luego se prepararon 2, 3 y 4g de alginato de sodio utilizando 20, 40 y 30 ml de agua respectivamente.

Muestreo de efluentes, determinación de contenidos en Cd (II)

Una muestra de un litro del efluente minero fue analizada en espectrofotómetro de absorción atómica marca PERKIN ELMER modelo ANALYST 100; dando como resultado de 1 ppm de concentración de Cd (II).

Experimentos de biosorción, remoción de Cd (II)

La biosorción de los iones Cd (II) desde soluciones acuosas se llevó a cabo en sistema batch, utilizando 500 mL de muestra de solución de Cd (II); los parámetros de velocidad de agitación (1400 rpm) y temperatura (20 °C) se mantuvieron constantes. Se estableció la dosis del biosorbente utilizando cantidades diferentes del alginato de sodio (2, 3, y 4 g/L), se trabajó a diferentes intervalos de tiempo en un rango de 60 a 120 min. Luego, a partir de la muestra de un litro analizada del efluente, se hizo la dilución a soluciones de 0.1, 0.16 y 0.13 ppm de Cd (II). Según el diseño experimental se hicieron once pruebas, para el análisis de Cd (II), se tomaron alícuotas de 50ml de la solución final de Cd (II) para su análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

Filtración de la solución tratada

Después de la agitación, se obtuvo una mezcla de dos fases, solido-liquido, se realizó la filtración de la mezcla en papel filtro Wattman N° 40. Se retiraron las partículas sólidas y se obtuvo el filtrado o solución de Cd (II) final, obteniéndose la solución limpia con parámetros menores a 0,016 ppm.



Figura 1. Adsorción de Cd (II) por alginato de sodio en sistema batch.

Análisis factorial

Para el análisis factorial y obtención de la ecuación de regresión de remoción se utilizó el método factorial con replica en el punto central [9].

RESULTADOS Y DISCUSION



Una vez realizadas las pruebas experimentales en el laboratorio, se realizó el análisis estadístico, utilizando el programa Statgraphics, el cual se describe a continuación:

Resultados

Análisis estadístico

Se realizó el diseño factorial 2^k con 3 réplicas centrales; teniendo en cuenta lo siguiente:

Factores: 3 Diseño de la base: 3, 8

Pruebas: 11 Réplicas: 1

Bloques: 1 Puntos centrales: 3

En la tabla 1, podemos observar las variables del experimento. Se pudo obtener la concentración final a partir del diseño factorial.

Tabla 1. Variables del experimento.

Variables	Máximo	Mínimo	Réplicas
Peso Adsorbente (g)	4	2	3
Concentracion (mg/L)	0,16	0,10	0,13
Tiempo (hrs)	2	1	1,5

La tabla 2 muestra los valores de las variables codificando el modelo del diseño experimental, notándose un alto nivel en remociones, comprobándose la eficiencia del método empleado de acuerdo a la matriz experimental.

Tabla 2. Diseño factorial 2^3 .

Pruebas	Alginato de sodio	Concentración Cd (II)	Tiempo	% Remoción
1	2	0,10	1	74,00
2	4	0,10	1	70,00
3	2	0,16	1	86,88
4	4	0,16	1	83,13
5	2	0,10	2	89,00
6	4	0,10	2	84,00
7	2	0,16	2	91,88
8	4	0,16	2	88,13
9	3	0,13	1,5	79,23
10	3	0,13	1,5	89,23
11	3	0,13	1,5	85,38

Análisis de varianza



En la tabla 3, para efecto de una amplia explicación de los resultados obtenidos, se aplicó el análisis de varianza, utilizando el programa Statgraphics, para valores críticos de la distribución F(0.05), los que se reportan a continuación.

Tabla 3. Análisis de varianza para el porcentaje de retención de Cd (II).

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado	Razón-F	Valor-P
A: Masa adsorbente	34,0313	1	34,0313	2,51	0,1886
B: Concentración	136,29	1	136,29	10,03	0,0339
C: Tiempo	190,125	1	190,125	14,00	0,0201
AB	0,28125	1	0,28125	0,02	0,8925
AC	0,125	1	0,125	0,01	0,9282
BC	45,125	1	45,125	3,32	0,1425
Error total	54,3389	4	13,5847		
Total (corr.)	460,316	10			

Tabla 4. Niveles de confianza para el análisis de varianza.

R-cuadrada	88,1953
R-cuadrada (ajustada por g.l.)	70,4883
Error estándar del est.	3,68575
Error absoluto medio	1,30562
Estadístico Durbin-Watson	2,45476
	(P=0,7636)
Autocorrelacion residual de Lag 1	-0,254869

La tabla 3 y 4, ANOVA particiona la variabilidad de REMOCION en piezas separadas para cada uno de los efectos; entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso el análisis de varianza nos permite afirmar que variables significativas en el diseño experimental son el tiempo y la concentración, pero también la interacción entre masa del adsorbente y tiempo es relevante en el proceso de retención estudiado.

La figura 3, muestra gráficamente los resultados del análisis de varianza en la cual se puede notar mejor la importancia de las variables tiempo y concentración.

Las figuras 4-6, obtenidas con el mismo software, permite visualizar efectos de dichas variables.

La figura 4, según el Diagrama de Pareto estandarizado, las variables poco vitales son el tiempo de contacto y la concentración, mientras que entre las muchas triviales son la masa de adsorbente. Al analizar la gráfica se puede inferir que si el tiempo es mayor se favorecerá el porcentaje de remoción. Este diagrama nos aclara la relevancia de cada variable y también de las interacciones que se presentan, aunque la forma de presentación es bidimensional es más sencilla para entender el fenómeno de adsorción, ya que en este caso también se consideran las interacciones entre las variables. En la figura 5, donde A es la masa adsorbente, B concentración y C tiempo. Se puede observar que las interacciones AB y AC tanto en su nivel mínimo y máximo favorecen el porcentaje de remoción. En el caso de la interacción BC tanto en su nivel máximo y mínimo incrementa el porcentaje de remoción siempre y cuando se de en tiempos altos.

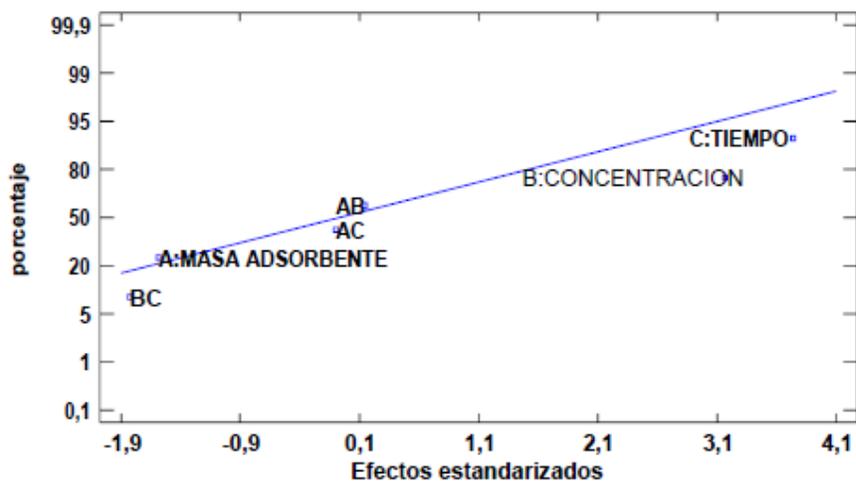


Figura 3. Gráfica de probabilidad normal para el porcentaje de remoción de Cd (II)

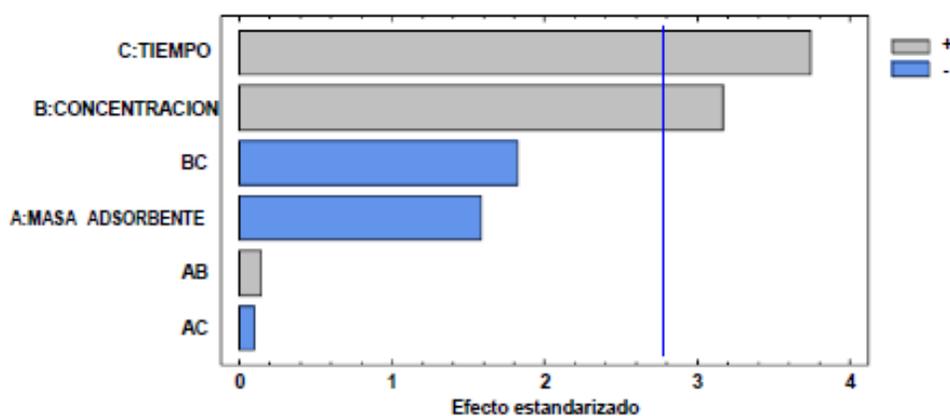


Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de retención.

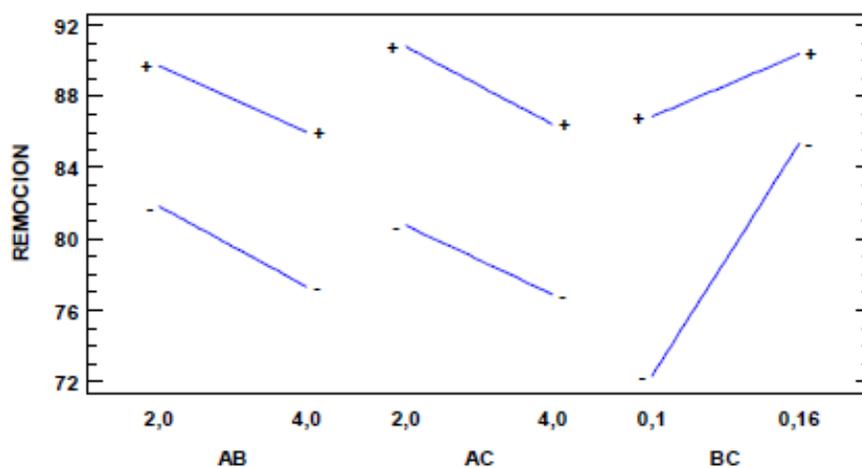


Figura 5. Interacciones de los efectos en el porcentaje de Remoción de Cd(II).

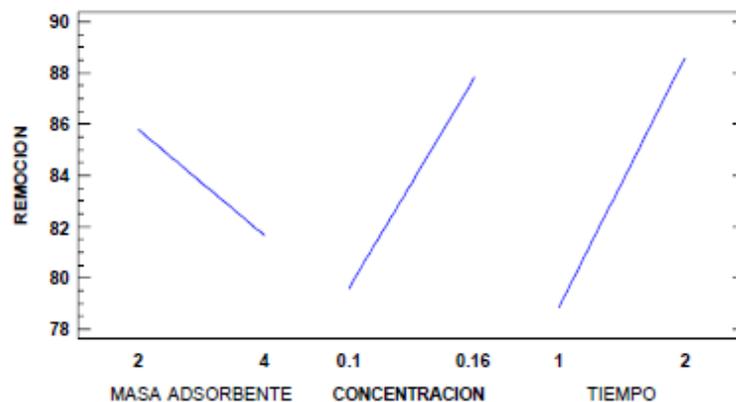


Figura 6. Efectos principales para el porcentaje de retención.

La figura 6 nos permite distinguir que las variables tiempo al tener una pendiente pronunciada confirma su alta relevancia según lo determina el análisis de varianza en la tabla 2. Así mismo la concentración tiene una pendiente pronunciada y también se considera significativa y para el caso de alginato de sodio al presentar pendiente negativa sugiere que será relevante cuando sus valores sean menores a los establecidos.

Efecto de las variables seleccionadas

Las interpretaciones dadas a partir del análisis de varianza realizado no pueden explicar por completo el fenómeno físico, pues como reporta [10] “la retención se ve limitada a la formación de una monocapa”, si el proceso de adsorción sigue el modelo de Langmuir, entonces no debemos esperar mayor retención a mayor tiempo de contacto.

Respecto a la masa de alginato de sodio, se nota un comportamiento decreciente, pero se debería esperar que a mayor cantidad de masa el porcentaje de remoción aumente; esto no se da porque el adsorbente pone resistencia a la agitación., por lo tanto, a mayor masa de adsorbente menor porcentaje de remoción.

Sobre la concentración del adsorbato se distingue en la figura 5, que el porcentaje de retención aumenta al incrementar la concentración, por lo que aumenta el mecanismo de adsorción puesto que los sitios activos tienen mayor contacto entre el adsorbente y adsorbato.

Modelo matemático

A partir del análisis del diseño experimental se obtuvo el modelo matemático para la remoción de Cd (II).

Tabla 12: Coeficientes de regresión del modelo matemático para remoción de Cd (II).

Coefficiente	Estimado
Constante	27,8287
A: Masa adsorbente	-2,5
B: Concentracion	356,333
C: Tiempo	31,0833
AB	6,25
AC	-0,25
BC	-158,333

De la tabla 12, se despliega la ecuación de regresión de remoción, que se ha ajustado a los datos, obteniéndose la siguiente ecuación:



$$\% \text{ Remoción} = 27,8287 - 2,5 * \text{Masa Adsorbente} + 356,333 * \text{Concentracion} + 31,0833 * \text{Tiempo} + 6,25 * \text{Masa Adsorbente} * \text{Concentracion} - 0,25 * \text{Masa Adsorbente} * \text{Tiempo} - 158,333 * \text{Concentracion} * \text{Tiempo}.$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

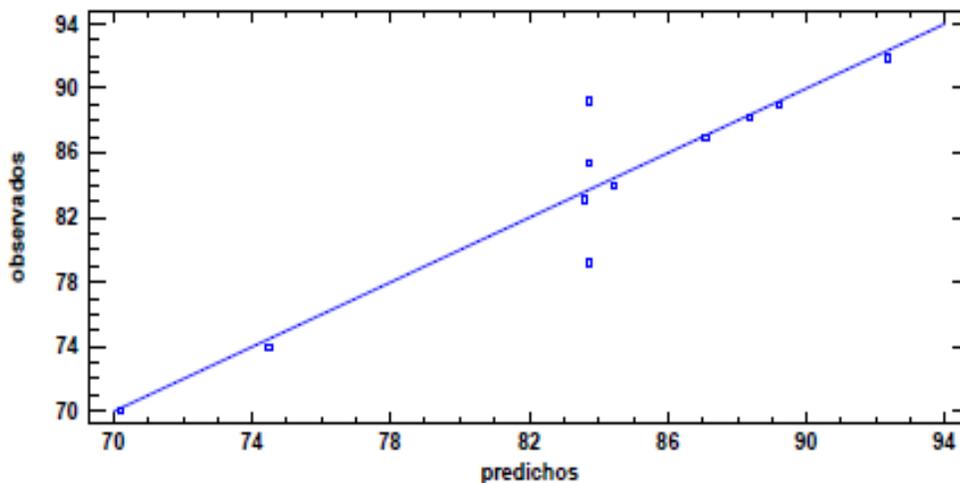


Figura 8. Grafica de remoción Observados vs predichos

En la figura 8 podemos deducir que nuestro modelo matemático de regresión se aproxima a los valores observados.

Superficie de respuesta estimada

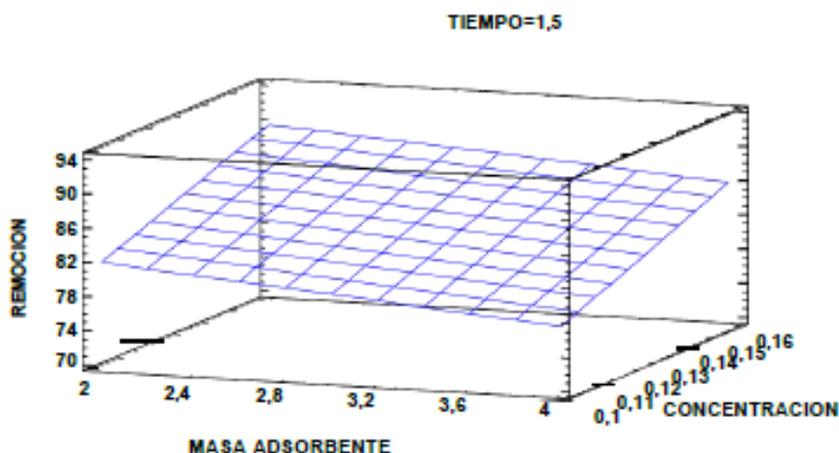


Figura 9. Superficie de respuesta estimada

La figura 9 muestra la superficie de respuesta para las tres variables seleccionadas; masa adsorbente, concentración y tiempo, es decir los porcentajes de retención posibles en función de los valores mínimos y máximos de dichas variables. Esta figura tridimensional, permite visualizar la tendencia que se presenta para cada variable manipulable y la respuesta respecto al porcentaje de retención.

Se puede interpretar, que el porcentaje de retención debería incrementarse al incrementar cada variable; mayor concentración de alginato de sodio, mayor concentración de Cd (II), pero respecto al tiempo es contrario al propio análisis de varianza, ya que se entendería que a mayor tiempo también se incrementa el porcentaje de retención, lo que en realidad es posible. Esta superficie estimada genera una interpretación real del fenómeno.



Respecto a la concentración de adsorbente se nota un comportamiento decreciente puesto que el peso del adsorbente cuando es mayor dificulta la agitación, por lo que disminuye el porcentaje de remoción; es decir, que a mayor masa de adsorbente menor remoción.

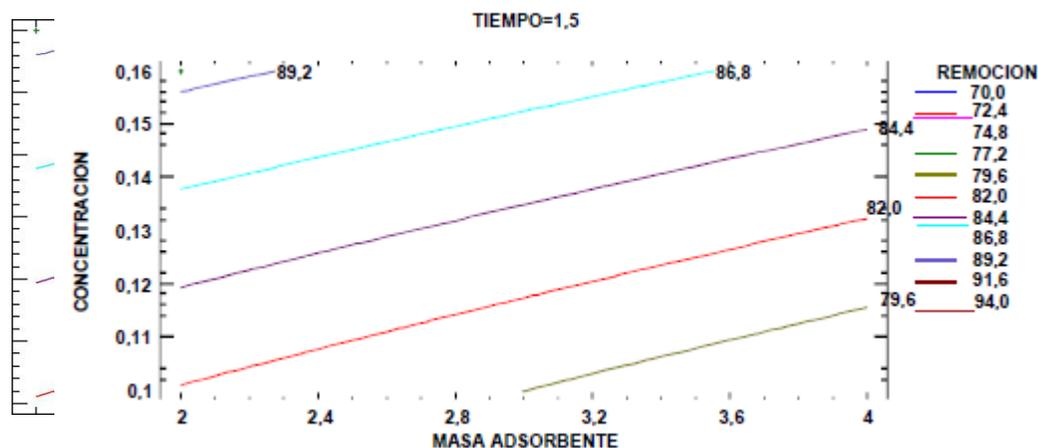


Figura 10. Contornos de la superficie de respuesta estimada.

La figura 10, permite ver la manera general como las tres variables seleccionadas tienen su propio grado de influencia en el porcentaje de retención, y también cómo visualmente podemos entender las interacciones de las variables; es decir, ubicándonos en algún punto donde se crucen las coordenadas de las tres variables. Permite decir que a mayor concentración de Cd (II) y mayor masa de alginato de sodio debería esperarse un mayor porcentaje de retención del Cd (II).

CONCLUSIONES

Se utilizó el alginato de sodio como adsorbente para reducir la concentración de Cd (II) en efluentes mineros, donde se determinó la cantidad de alginato de sodio adecuado para la adsorción mediante pruebas experimentales.

La solución final se puede reutilizar para el uso industrial, ya que por sus bajos valores en concentraciones de metales pesados disueltos no afectan en el proceso industrial.

En los ensayos de biosorción se determinó las condiciones óptimas para la remoción de Cd(II) las cuales fueron de 2g/L de biosorbente, tiempo de agitación de 120 minutos y pH 5,0.

Se logró remover el 91,88 % de Cd(II) contenido en los efluentes mineros, lo cual indica un método eficiente y económico para el tratamiento de los efluentes mineros con Cd(II).

REFERENCIAS

1. <https://eprints.ucm.es/50902/>, Access date: 6/06/2019
2. Martínez, K., Souza, V., Bucio, L., Gómez, E., Gutiérrez, C. **2013**, Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta Toxicol. Argent.*, 21 (1), 33-49.
3. <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf>, Access date: 12/06/ 2019.
4. Caviedes, D., Muñoz, A., Perdomo, A., Rodríguez, D. **2015**, Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión, *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.
5. César, A. Algas marinas del Perú de importancia económica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Museo de Historia Natural. Departamento de botánica, **1986**, pp. 88-107.
6. <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/alginato.html>, Access date: 12/06/ 2019.
7. Arvizu-Higuera, L., Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, E. **1995**, Batch and continuous flow systems during the acid pre-extraction stage in the alginate extraction process. *Ciencias Marinas*, 1, 25-37.
8. Hernández-Carmona, G., Aguirre Wilchis, M. **1987**, Propiedades de intercambio iónico de *Macrocystis pyrifera*, durante la pre extracción ácida de alginatos. *Investigaciones Marinas Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR)*, 3 (2), 53-64.
9. <http://www.fuenterrebollo.com/Economicas/>, Access date: 12/06/ 2019.
10. Sala, F., García, I., González, C., Fascarol, I., Bellú, S. **2010**, Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 106(2), 114-120.