



DOI:10.24850/j-tyca-2018-06-04

Artículo

## **Tecnologías de biosorción y membranas en la eliminación de metales pesados**

### **Biosorption technologies and membranes in the removal of heavy metals**

Vera Luisa<sup>1\*</sup>  
García Nancy<sup>1</sup>  
Uguña María F<sup>1</sup>  
Flores Marittza<sup>1</sup>  
González Enrique<sup>2</sup>  
Brazales Diana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Cuenca Centro de Estudios Ambientales, Cuenca, Ecuador.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y T.F. Universidad de La Laguna, Tenerife, España<sup>2</sup>

Autor para correspondencia: Luisa Vera, [mayrav81@yahoo.es](mailto:mayrav81@yahoo.es)

#### **Resumen**

En este trabajo se realizó la comparación entre la tecnología de membrana y biosorción en la eliminación de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  de las aguas residuales de la industria minera. Se utilizó la celda de membranas SEPA CF II a escala laboratorio, que permite realizar operaciones de filtración en flujo cruzado con las membranas comerciales de ósmosis inversa (SE, GE Osmonics) y de nanofiltración (DK, GE Osmonics), obteniéndose un coeficiente de rechazo con la de ósmosis de 98.77 para el  $Pb^{+2}$  y 98.30 para el  $Cd^{+2}$ ; y con la de nanofiltración 98.67 para el  $Pb^{+2}$  y 98.05 para el  $Cd^{+2}$ . Con la tecnología de biosorción utilizando en el bagazo de caña de azúcar se obtuvieron porcentajes de remoción de 97.76 para el  $Pb^{+2}$  y 81.35 para el  $Cd^{+2}$ . Desde el punto de vista ambiental, las dos tecnologías son compatibles con el ambiente, y desde la perspectiva económica, las membranas cuentan con un costo inicial mayor que el proceso de biosorción, pero su vida

útil es de cerca de 10 años. En la biosorción se pueden aprovechar residuales agrícolas con un bajo costo de adquisición.

**Palabras claves:** biosorción, membranas, nanofiltración, ósmosis inversa; SEPA CF II.

### **Abstract**

In this paper a comparison between biosorption membrane technology and the elimination of  $Pb^{+2}$  and  $Cd^{+2}$  wastewater from the mining industry is performed. SEPA cell membranes CF II laboratory scale operations that allows cross-flow filtration with reverse ósmosis membranes (SE, GE Osmonics) and nanofiltration (DK, GE Osmonics), yielding a ratio of ósmosis rejection of 98,77 for  $Pb^{+2}$  is used and 98.30 for  $Cd^{+2}$  and nanofiltration 98,67 for  $Pb^{+2}$  and 98.05 for  $Cd^{+2}$ . Powered by biosorption using sugar cane bagasse removal percentages for 97.76 and 81.35  $Pb^{+2}$  for  $Cd^{+2}$  are obtained. From the environmental point of view the two technologies are compatible with the environment and from the economic point of view, the membranes have a higher initial cost than biosorption process but life is about 10 years, Biosorption you can take advantage of agricultural waste with low acquisition cost.

**Keywords:** Adsorption, membranas, nanofiltration, Inverse ósmosis; SEPA CF II.

Recibido: 30/01/2017

Aceptado: 08/06/2018

## **Introducción**

Las minas de oro usan más de cuatro millones de litros diarios (157  $m^3/h$ ) de agua para compensación (*make-up*) y operaciones, lo que provoca un estrés considerable en el medio ambiente y los alrededores. Por esta razón, es posible entender por qué el mercado global de agua en minería gasta más de 7 000 millones de dólares cada año. La actividad minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, cobre, arsénico y cromo, los cuales

son perjudiciales para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida. En concreto, el cadmio es un metal de elevada toxicidad, cuando está disuelto en el agua, puede ser adsorbido por las raíces de los vegetales, que son consumidos por el ser humano mediante la alimentación. Puede provocar daños renales, efectos carcinogénicos y daños óseos. En el caso del plomo, sus sales son insolubles en agua, lo que es responsable del carácter acumulativo de este metal, provocando que sea excretado lentamente. La presencia de este metal se relaciona con enfermedades como el cáncer o el saturnismo.

Estos metales pueden detectarse en el medio ambiente en su estado elemental, lo que implica que no están sujetos a biodegradación o a formación de complejos salinos, por lo que en estas circunstancias no pueden ser mineralizados. Una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. La toxicidad de los metales pesados y su efecto en el ecosistema han generado en los últimos años un incremento considerable de estudios relacionados con la remoción de estos elementos. Teniendo en cuenta los efectos que provocan los metales pesados es evidente que se hace necesaria su eliminación de los diversos efluentes. Las industrias mineras se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas.

Frente a las tecnologías convencionales mediante procesos físico-químicos, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados en soluciones diluidas tiene un gran potencial para conseguir mejores resultados a un menor costo, lo cual ha llevado al desarrollo de procesos de biosorción en los últimos tiempos. Estos procesos utilizan biomasa para concentrar metales pesados de la corriente de vertido, mediante un mecanismo físico-químico (principalmente la quelación y la adsorción). Entre los materiales más utilizados se encuentran la cáscara de avellana, arroz, nuez, el anacardo o la mazorca de maíz. En general, se establece un pH ácido (de 2 a 6) como óptimo para la biosorción (Barakat, 2011).

Por otra parte, otra tecnología implantada en la industria son los procesos de separación con membranas de ósmosis inversa o nanofiltración. Estos procesos permiten la recuperación de los iones tratados, tienen bajos costos energéticos y presentan un sencillo cambio de escala. Por ello, estos procesos están acaparando una

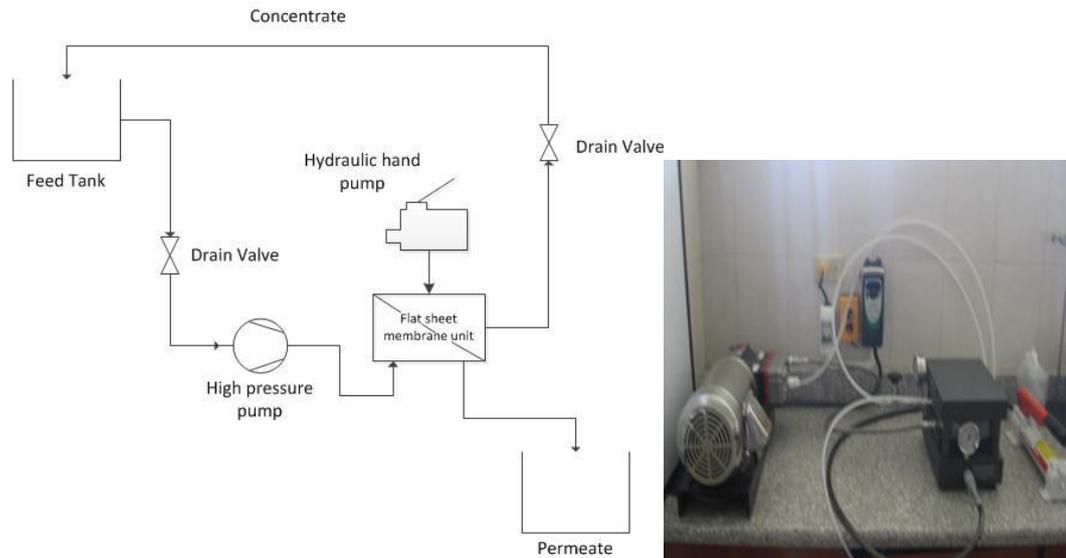
cuota de mercado cada vez mayor (Abu & Moussab, 2004). El principal inconveniente de esta tecnología es el ensuciamiento de las membranas, que conlleva la disminución de flujo de permeado, un aumento de la presión transmembrana (TMP, por sus siglas en inglés) y la biodegradación de los materiales de membrana (Kurniawan, Chan & Lo, 2006). Todos estos efectos dan lugar a altos costos operativos.

Considerando lo anterior, se torna relevante investigar y desarrollar materiales sorbentes simples y de bajo costo y utilizar la tecnología de membrana como una tecnología nueva limpia y compatible con el ambiente. El objetivo de la biosorción y la tecnología de membrana se centran en tres necesidades que surgen de las actividades mineras: 1) Proteger el medio ambiente de los metales tóxicos contenidos en los efluentes líquidos, removiéndolos de los relaves mineros previo a su evacuación. 2) Recuperar los metales perdidos en los procesos mineros. 3) Reutilizar el agua dentro de la actividad minera.

## **Materiales y métodos**

### **Unidad de filtración con membranas**

La celda de membranas SEPA CF II es una unidad a escala laboratorio que permite realizar operaciones de filtración en flujo cruzado, simula la dinámica de flujo de los módulos de arrollamiento en espiral utilizados en el ámbito industrial y proporciona datos de rendimiento precisos para una cantidad mínima de producto (Bunani *et al.*, 2013 y Koyuncu, Topacik & Wiesner 2004). Para conocer la efectividad de eliminación de plomo y cadmio se emplean las membranas comerciales de ósmosis inversa SE (GE Osmonics) y la de nanofiltración DK (GE Osmonics). La membrana SE es una membrana compuesta de película fina (TFM), con superficie lisa y alta resistencia al ensuciamiento. Por su parte, la membrana DK es una membrana de película fina de poliamida, hidrófila, caracterizada por un peso molecular de corte de 150-300 Da. (Kilduff, Supatpong, & Belfort, 2004). En la Figura 1 se muestra el esquema de laboratorio.



**Figura 1. Esquema del módulo de filtración.**

## Caracterización de las membranas

La caracterización de las membranas se llevó a cabo filtrando agua desionizada a través de la membrana, aplicando diferentes presiones (2-14 bar) durante un tiempo preestablecido de 10 min (Pérez & Labanda; Yangali-Quintanilla, Maeng, Fujioka, Kennedy, & Amy 2013).

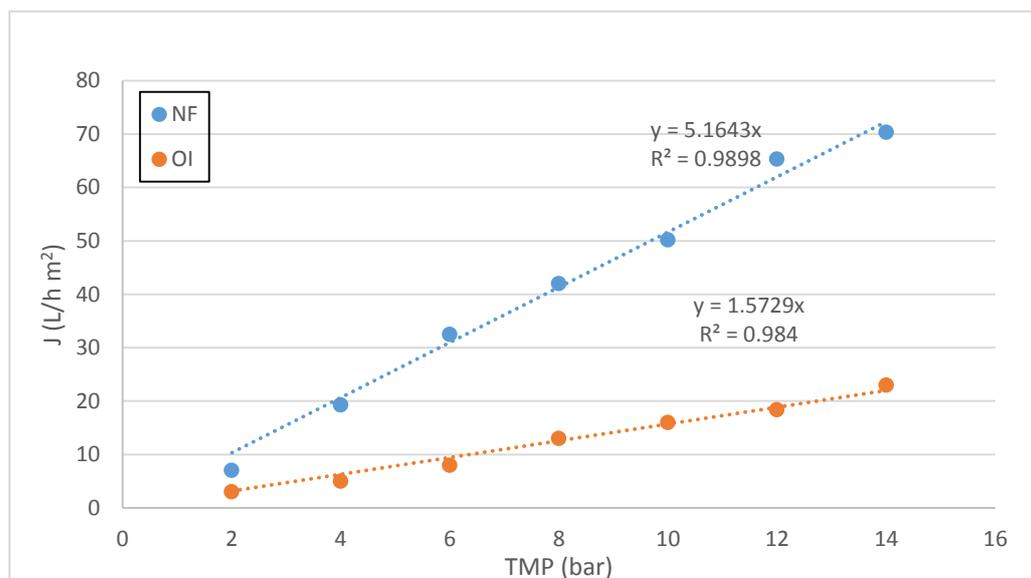
Para la determinación del flujo se recogieron muestras de permeado en una probeta de 25 ml, en un intervalo de 2 min, realizando tres réplicas con el fin de garantizar la veracidad de la lectura. Una vez calculado el caudal de permeado, se divide por el área de la membrana  $0.0142 \text{ m}^2$ , hasta obtener el valor del flujo de permeado ( $J$ )

El coeficiente de permeabilidad de la membrana se calculó mediante la ecuación (1).

$$J = kw (TMP - \Delta\pi) \quad (1)$$

donde  $J$  es el flujo de permeado ( $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ );  $kw$  es el coeficiente de permeabilidad de la membrana ( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{hbar}$ );  $TMP$  es la presión transmembrana (bar) y  $\Delta\pi$  es la diferencia de presión osmótica (bar).

En la Figura 2 se muestra los flujos promedios obtenidos de tres replicas a distintos valores de *TMP*, para las membranas de NF y OI. Las permeabilidades de las membranas de NF y OI fueron alrededor de 5.2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h bar y 1.6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h bar, respectivamente. Estos valores son característicos de este tipo de membranas utilizadas (Religa, Kowalik-Klimczak, & Gierycz, 2013).



**Figura 2.** Variación del flujo de permeado frente a la presión en las membranas de NF y OI.

## Metodología utilizada en los experimentos de filtración con membranas

Al iniciar los experimentos con una membrana de alta de presión se necesita un acondicionamiento previo de la misma. Para ello, se realizó un lavado de la membrana con el que se eliminó el gel protector que la recubre, tal y como indica el fabricante, haciendo circular por el sistema agua desionizada durante dos horas a una presión de 8 bares (Zhao *et al.*, 2010, Almazán, Romero-Dondiz, Rajal, & Castro-Vidaurre, 2014). El agua de alimentación utilizada para la realización de los ensayos corresponde a aguas sintéticas preparadas en el laboratorio a 10 mg/L de cada metal. Los ensayos de NF se realizaron a 8 bares, y los de OI a 14 bares, La velocidad de flujo cruzado se fijó a 0.35 m /s con un espaciador de 1.2 mm (Díaz,

González, Vera, Porlán, Rodríguez-Sevilla, Afonso-Olivares, Sosa, & Santana, 2017). La tasa de eliminación por la membrana ( $R_{mem}$ ) se ha definido como se indica en la ecuación (2).

$$R_{mem} = \frac{C_{ini} - C_f}{C_{ini}} \cdot 100 \quad (2)$$

donde  $C_{ini}$  es la concentración inicial de la especie metálica y  $C_f$  es la concentración final de la especie metálica.

### Metodología utilizada en los estudios con biosorción

El estudio de biosorción se realizó con el bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente, el cual se lava, seca y tritura para determinar las propiedades físicas y químicas del mismo. La metodología utilizada ha sido previamente establecida por Vera, 2016) Se prepararon soluciones a 10 mg/L del metal, tanto de  $Pb^{+2}$  como de  $Cd^{+2}$ , en un volumen de 150 mL de solución, se añadió 1 gramo de biosorbente, la temperatura de trabajo fue 25 °C. Se agitó durante 15 min a 150 rpm, a continuación, la mezcla se filtró, y por último se determinaron las concentraciones de plomo y cadmio mediante absorción atómica (Pye Unicam SP9 PHILIPS). La tasa de eliminación por biosorción ( $R_{bio}$ ) se ha definido de manera análoga a la eliminación por membranas, según se indica en la ecuación (3). En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades físicas del biosorbente.

$$R_{bio} = \frac{C_{ini} - C_f}{C_{ini}} \cdot 100 \quad (3)$$

**Tabla 1. Propiedades físicas del biosorbente**

Biosorbente	Densidad Aparente (Kg/m <sup>3</sup> )	Densidad Real (Kg/m <sup>3</sup> )	Porosidad	Humedad (%)	Punto de carga cero
Bagazo de caña de azúcar	150.15	1078.1	0.8607	87.22	6.02

## Resultados y discusión

### Efectividad de eliminación de metales con las membranas

En cada ensayo de filtración con membrana se llevaron a cabo caracterizaciones de las corrientes de alimentación, permeado y rechazo. A partir de dichos datos se calculó el coeficiente de rechazo y la tasa de eliminación de la membrana ( $R_{mem}$ ), que corresponde a la capacidad de la membrana para eliminar contaminantes y se expresa mediante la ecuación (2). Los datos completos se muestran en la Tabla 2 y la Tabla 3.

**Tabla 2. Concentración de metales en las distintas corrientes y la tasa de eliminación en los ensayos con la membrana de OI**

Corriente/parámetro	Unidad	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup>
Alimentación	mg/L	10	10	Pb <sup>2+</sup> = 4.60; Cd <sup>2+</sup> = 5.01
Permeado	mg/L	0.36	0.43	Pb <sup>2+</sup> = 0.31; Cd <sup>2+</sup> = 0.41
Rechazo	mg/L	29.34	25.32	Pb <sup>2+</sup> = 20.2; Cd <sup>2+</sup> = 19.92
R <sub>mem</sub>	%	96.4	95.7	Pb <sup>2+</sup> = 93.3; Cd <sup>2+</sup> = 91.8

**Tabla 3. Concentración de metales en las distintas corrientes y la tasa de eliminación en los ensayos con la membrana de NF.**

Corriente/parámetro	Unidad	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup>
Alimentación	mg/L	10	10	Pb <sup>2+</sup> = 4.60; Cd <sup>2+</sup> = 5.01
Permeado	mg/L	0.39	0.47	Pb <sup>2+</sup> = 0.34; Cd <sup>2+</sup> = 0.43
Rechazo	mg/L	28.23	24.13	Pb <sup>2+</sup> = 19.09; Cd <sup>2+</sup> = 17.08
R <sub>mem</sub>	%	96.1	95.3	Pb <sup>2+</sup> = 92.6; Cd <sup>2+</sup> = 91.4

Para las dos membranas, los resultados mostraron una tasa de eliminación  $R_{mem}$  superior 91% para ambos iones, encontrándose siempre una mayor eliminación para el plomo. Al comparar las tasas de eliminación para ambas membranas, se observaron unos valores ligeramente superiores para la OI. Estas tasas de eliminación son similares a los encontrados en otros estudios. Qdaisa y Moussab (2004) obtuvieron una alta eficiencia de eliminación de metales

pesados en un proceso de OI (98% y 99% para el cobre y el cadmio, respectivamente). Por su parte, la NF fue capaz de eliminar más de 90% de los iones de cobre existentes en el agua de alimentación.

## Efectividad de eliminación de metales con el biosorbente

Según el estudio de pH realizado por otros investigadores (Vera *et al.*, 2016) a un pH de 5 se obtienen los mejores valores de remoción de plomo y cadmio, por lo que se trabaja a este valor. En la Tabla 4 muestran los resultados obtenidos para ambos iones, tanto en sistemas monocomponentes, como bicomponentes, observándose una alta tasa de eliminación para el plomo y una moderada para el cadmio.

**Tabla 4. Tasa de eliminación de las especies metálicas en los ensayos de biosorción**

Corriente/parámetro	Unidad	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup>
Alimentación	mg/L	10	10	Pb <sup>2+</sup> = 4.60; Cd <sup>2+</sup> = 5.01
Filtrado	mg/L	0,22	1,8	Pb <sup>2+</sup> = 0.24; Cd <sup>2+</sup> = 1.99
% remoción	mg/L	97,8	81,4	Pb <sup>2+</sup> = 97.6; Cd <sup>2+</sup> = 8.01

## Comparación de ambas tecnologías de separación

Desde el punto de vista técnico las dos tecnologías dan buenas tasas de eliminación. Tanto con las membranas de ósmosis inversa como con las de nanofiltración se consiguen coeficientes de rechazo mayor al 91%, lo que es muy efectivo en la remoción de los metales estudiados. En el proceso de biosorción utilizando, el bagazo de caña se alcanzan porcentajes de remoción para el plomo del 97.8 % y cadmio 81.4%.

Desde el punto de vista ambiental, las membranas pueden constituir un residuo, una vez finalizada su vida útil, como consecuencia del ensuciamiento que se produce sobre las mismas durante la operación. Si bien este ensuciamiento se puede eliminar parcialmente mediante limpiezas químicas, con el uso continuado de las membranas, el ensuciamiento irreversible que resulta puede llegar a condicionar la operatividad y, por tanto, la vida útil de las

membranas. Las membranas de ósmosis inversa y de nanofiltración pueden recuperarse y utilizarse como membranas de microfiltración y ultrafiltración, lo cual puede aprovecharse en el mismo proceso como pretratamiento del agua residual, o ser utilizadas en otros procesos no necesariamente de reutilización de aguas, como son procesos de desendurecimiento o desnitrificación de agua (Landaburu Aguirre, García-Pacheco, Molina, Rodríguez-Sáez, Rabadán, & García-Calvo, 2016). El reciclaje de las membranas permitirá acercar esta tecnología hacia el modelo de economía circular y ayudará a profundizar en un campo inexplorado hasta ahora. Los procesos de membrana no requieren la adición de productos químicos agresivos (salvo en las limpiezas), pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son eficientes.

En la tecnología de biosorción se tiene como residuo el biosorbente con los metales pesados. Estos metales que contiene el biosorbente pueden ser recuperados mediante la desorción de los mismos y volver a utilizarlos, lo que implicaría la utilización de reactivos como ácidos y bases según sea el caso. Actualmente, la solución que se da cuando la concentración de metales es baja, es la incineración del biosorbente ya agotado, para utilizarlo, posteriormente, en la mezcla de asfalto de las calles, o unido con el cemento puzolánico, para la construcción de viviendas. En ambos casos se puede aplicar la economía circular de recuperación.

Desde el punto de vista económico, las membranas cuentan con un costo inicial más alto que el proceso de biosorción, pero se toma en cuenta que la durabilidad de las membranas es de alrededor de 10 años, dependiendo de las condiciones de operación y la frecuencia de limpiezas químicas, la inversión puede ser viable. Sin embargo, en la biosorción se puede aprovechar residuos agrícolas con un bajo costo de adquisición.

## Conclusiones

1. La eliminación de metales pesados utilizando tanto la tecnología de membrana como la de biosorción dan buenos resultados.

2. Los porcentajes de remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  con membranas de nanofiltración y ósmosis inversa son superiores al 91%.
3. Utilizando el bagazo de caña como biosorbente se obtienen porcentajes de remoción para el  $Pb^{+2}$  de 97,8 y para el  $Cd^{+2}$  de 81,4.
4. Ambas tecnologías biosorción y membranas tiene un impacto positivo en lo ambiental, económico y tecnológico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto Prometeo al SENESCYT y al Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, que ha brindado la posibilidad de llevar a cabo este trabajo.

### Referencias

- Almazán, J. E., Romero-Dondiz, E. M., Rajal, V B., & Castro-Vidaurre, E. F. (2014). Nanofiltration of glucose: Analysis of parameters and membrane characterization. *Chemical engineering research and design*, 94, 485-493.
- Barakat, M. A (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Bunani, S., Yörükoğlu, E., Sert, G., Yüksel, Ü., Mithal Y., & Kabay, N. (2013). Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water. *Desalination*, 315, 33-36.
- Díaz, O., González, E., Vera, L., Porlán, L., Rodríguez-Sevilla, J., Afonso-Olivares, C., Sosa, F. Z., & Santana, R. J. J. (2017). Nanofiltration/reverse ósmosis as pretreatment technique for water reuse: ultrafiltration versus tertiary membrane reactor. *Clean-Soil, Air, Water*, 45(5), 1-10.
- Kurniawan, T. A., Chan, G., & Lo, W-H. (2006). Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.
- Koyuncu, I., Topacik, D., & Wiesner, M. (2004). Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Research*, 38(2), 432-440.
- Kilduff, J. E., Supatpong, M. & Belfort, G. (2004). Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects

- of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science*, 239(1), 39–53.
- Landaburu-Aguirre, J., García-Pacheco, R., Molina, S., Rodríguez-Sáez, L., Rabadán, J., & García-Calvo, E. (2016). Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination. *Desalination*, 393(1), 16–30.
- Qdaisa, A. H., & Moussab, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination* 164(1), 105–110.
- Pérez, R., & Labanda, J. (2013) Estudio preliminar de la permeación de biomoléculas en membranas de nanofiltración. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(7), 44-54.
- Religa, P., Kowalik-Klimczak, A., & Gierycz, P. (2013) Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium (III) recovery from salt mixture solution. *Desalination*, 315, 115–123.
- Vera, L., Uguña, M., & García, N. (2016). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Revista Afinidad*, 72(573), 43-46.
- Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S., Fujioka, T., Kennedy, M., & Amy, G. (2010). Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 334–345.
- Zhao, Y., Song, L., & Leong, S. O. (2010). Fouling behavior and foulant characteristics of reverse ósmosis membranes for treated secondary effluent reclamation. *Journal of Membrane Science*, 349(1-2), 65–74.