



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**REMOCIÓN DE METALES A TRAVÉS DE SUSTANCIAS POLIMÉRICAS
EXTRACELULARES OBTENIDAS DESDE LODOS SANITARIOS EN
DISTINTOS EFLUENTES INDUSTRIALES**

POR

Fernanda Castro Viganego

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesora Guía:

Marlene Roeckel

Profesor Comisión:

Andrés Mejía

17 de Marzo, 2023

Concepción, Chile

© 2023, Fernanda Castro Viganego

©2023, Fernanda Castro Viganego

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Resumen

Se estudió la remoción de múltiples metales desde distintos efluentes industriales utilizando sustancias poliméricas extracelulares (EPS) obtenidas desde lodos sanitarios. Se realizaron ensayos de adsorción con EPS utilizando lixiviado de rellenos sanitarios, relaves mineros, solución de lantánidos, y soluciones sintéticas que simulan los vertidos anteriores. Se analizó la cinética de adsorción y la desorción multimetal en soluciones sintéticas de lantánidos. Se estudió el efecto de las concentraciones de EPS sobre la adsorción multimetal y se realizó un estudio termodinámico en soluciones sintéticas de lantánidos. Se efectuaron mediciones mediante espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en modo estándar (EST) y modo de discriminación de energía cinética (KED).

En soluciones de lixiviados sintéticos a pH 5, se obtuvieron capacidades de adsorción de Pb, Cr, Cu y Cd de 1.66, 1.09, 0.99 y 0.45 mg/g de EPS, respectivamente; y en relaves simulados se obtuvieron capacidades de adsorción de Cu y Zn de 0.95 y 0.15 mg/g de EPS. En efluentes sintéticos de lantánidos, se obtuvieron porcentajes de remoción entre el 50 y 60% y capacidades de adsorción en el siguiente orden; Sm > Yb > Tm > Er > Tb > Lu > Eu > Nd > Dy > Gd > Ho > Ce > La > Y > Sc. Sm exhibió la mayor capacidad de adsorción y Sc la menor: 11.05 y 2,17 mg metal/g de EPS, respectivamente. En una solución de Cu se obtuvo 37.92 mg Cu^{+2} adsorbido por cada gramo de EPS y 17 % de remoción.

Se estudió la cinética multimetal en soluciones sintéticas de lantánidos con EPS a pH 5. Se presentó un pre-equilibrio de adsorción hasta el minuto 50 del proceso, y se ajustaron a los datos experimentales dos modelos similares. Se definió como un proceso lento, ya que se obtuvieron capacidades máximas a partir del minuto 150. Se obtuvo factibilidad de remoción sólo para un grupo de metales con coeficientes de desorción de 84%, 49%, 38%, 32%, 28%, y 7 % para el Pr, Tb, La, Ho, Ce y Lu, respectivamente. Se descartaron interferencias de medición en la espectrometría de masa, concluyendo que el modo estándar (EST) es el que proyecta mejores resultados.

Se concluyó que el pH de los efluentes reales de lixiviado y relave es muy alcalino para este proceso de adsorción. En efecto, los efluentes reales no presentaron adsorción multimetal con EPS como adsorbente. Por lo tanto, se comprobó que existen las siguientes dificultades para el escalamiento industrial: (1) el pH del efluente debe estar en un rango de pH 4-5, (2) el pH del adsorbente (en este caso las sustancias poliméricas extracelulares) debe estar en el mismo rango que el efluente, (3) las

concentraciones iniciales de los metales deben ser mayores a 1ppm y (4) la utilización de membranas de diálisis, para concentraciones de metales menores a 1 ppm, causan interferencias en la adsorción.

El pH óptimo para la adsorción fue 5, ya que los metales están presentes en su forma catiónica. El efecto de la concentración de EPS sobre las capacidades de adsorción de lantánidos con EPS reveló las relaciones óptimas (1:1) y (1:2) de metal:EPS para los ensayos de adsorción en soluciones sintéticas. En el estudio termodinámico, la temperatura óptima fue 20°C y se observó un proceso endotérmico en el rango de 10°C a 20°C y exotérmico de 20°C a 30°C.

Abstract

The removal of multiple metals was studied using extracellular polymeric substances (EPS) in different industrial effluents. EPS adsorption tests were performed using leachate from sanitary landfills, mine tailings, lanthanide solution, and synthetic solutions that simulate previous discharges. Adsorption kinetics and multimetal desorption in synthetic lanthanide solutions were analyzed. The effect of EPS concentrations on multimetal adsorption was studied and a thermodynamic study was carried out on synthetic lanthanide solutions. Measurements were made by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in standard mode (EST) and kinetic energy discrimination mode (KED).

In synthetic leachate solutions at pH 5, Pb, Cr, Cu and Cd adsorption capacities of 1.66, 1.09, 0.99 and 0.45 mg/g of EPS were obtained, respectively; and in simulated tailings, Cu and Zn adsorption capacities of 0.95 and 0.15 mg/g of EPS were obtained. In synthetic lanthanide effluents, removal percentages between 50 and 60% and adsorption capacities were obtained in the following order: Sm>Yb>Tm>Er>Tb>Lu>Eu>Nd>Dy>Gd >Ho>Ce>La>Y>Sc. Sm exhibited the highest adsorption capacity and Sc the lowest: 11.05 and 2.17 mg metal/g of EPS, respectively. In a Cu solution, was obtained 37.92 mg Cu^{+2} adsorbed for each gram of EPS and 17% removal.

Multimetal kinetics were studied in synthetic lanthanide solutions with EPS at pH 5. An adsorption pre-equilibrium was presented up to minute 50 of the process, from which two similar models were fitted to the experimental data. It was defined as a slow process since maximum capacities were obtained from minute 150. Removal feasibility was obtained only for a group of metals with desorption coefficients of 84%, 49%, 38%, 32%, 28%, and 7 % for Pr, Tb, La, Ho, Ce and Lu, respectively. Measurement interferences were ruled out, concluding that the standard mode (EST) is the one that projects the best results.

It was concluded that the pH of the actual leachate and tailings effluents is too alkaline for this adsorption process. Indeed, the real effluents did not present multimetal adsorption with EPS as adsorbent. Therefore, it was found that there are the following difficulties for industrial scaling up: (1) the pH of the effluent must be in a range of pH 4-5, (2) the pH of the adsorbent (in this case the extracellular polymeric substances) it must be in the same range as the effluent, (3) the initial metal concentrations must be greater than 1ppm and (4) the use of dialysis membranes, for metal concentrations less than 1 ppm, cause interference in adsorption.

The optimum pH was 5 since the metals are present in their cationic form. The effect of the EPS concentration on the adsorption capacities of lanthanides with EPS yielded optimal ratios (1:1) and (1:2) of metal:EPS for the adsorption tests in synthetic solutions. In the thermodynamic study, the optimum temperature was at 20°C and an endothermic process was observed in the range of 10°C to 20°C and exothermic from 20°C to 30°C.

Índice

1. Introducción	- 14 -
2. Objetivos	- 15 -
1.1. Objetivo General.....	- 15 -
1.2. Objetivos específicos	- 15 -
3. Marco Teórico	- 16 -
3.1. Sustancias poliméricas extracelulares (EPS).....	- 16 -
3.2. Adsorción/Biosorción.....	- 17 -
3.3. Efluentes industriales.....	- 18 -
3.3.1. Lixiviados de rellenos sanitarios	- 18 -
3.3.2. Relaves mineros	- 19 -
3.3.3. Solución de lantánidos	- 19 -
4. Metodología	- 19 -
4.1. Caracterización de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS).....	- 19 -
4.2. Caracterización de los efluentes industriales.....	- 20 -
4.3. Ensayos de adsorción multimetal con EPS.....	- 21 -
4.3.1. Efluentes reales	- 21 -
4.3.2. Efluentes de soluciones sintéticas	- 23 -
4.4. Estudio cinético de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.....	- 25 -
4.5. Estudio de desorción multimetal de lantánidos con EPS.	- 27 -
4.6. Análisis de adsorción multimetal de lantánidos con EPS.....	- 27 -
4.7. Estudio Termodinámico de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.	- 28 -
4.8. Medición de metales	- 29 -
5. Resultados y discusión	- 30 -
5.1. Caracterización de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS)	- 30 -

5.2.	Caracterización de los efluentes industriales.....	- 32 -
5.2.1.	Composición de efluentes	- 32 -
5.2.2.	Análisis químico analítico.....	- 34 -
5.3.	Ensayos de adsorción multimetal con EPS.....	- 36 -
5.3.1.	Efluentes reales	- 36 -
5.3.2.	Efluentes sintéticos.....	- 42 -
5.4.	Estudio cinético de adsorción de lantánidos con EPS.	- 54 -
5.5.	Estudio de desorción de lantánidos con EPS.....	- 64 -
5.6.	Análisis de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.....	- 68 -
5.7.	Estudio termodinámico de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.	- 72 -
6.	Conclusiones	- 74 -
7.	Referencias	- 76 -
8.	Anexos.....	- 81 -
A.	Marco Teórico	- 81 -
	Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y tipos de lodos residuales	- 81 -
B.	Metodología.....	- 82 -
	Calibración de electrodo ORP:.....	- 82 -
C.	Resultados y discusión.....	- 85 -
	Caracterización Efluentes.....	- 85 -
	Ensayos de adsorciones	- 92 -
	Estudio Cinético de adsorción de lantánidos con EPS.....	- 94 -
	Estudio de desorción	- 107 -

Índice de tablas

Tabla 4.1: Planificación general de los ensayos de adsorción multimetal, en efluentes reales, con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como adsorbente.	22 -
Tabla 4.2: Planificación de ensayos de adsorción multimetal en efluentes sintéticos, con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como adsorbente.	24 -
Tabla 4.3: Condiciones del ensayo de adsorción multimetal en efluente sintético de lantánidos para el estudio cinético.....	26 -
Tabla 4.4: Frecuencia de toma de muestras para el ensayo de adsorción de efluente sintético de lantánidos para el estudio cinético.	26 -
Tabla 4.5: Condiciones de los cinco ensayos realizados para el análisis de adsorción de lantánidos con variación de concentración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS).	28 -
Tabla 4.6: Condiciones de los tres ensayos de adsorción de lantánidos realizados para el análisis termodinámico.....	28 -
Tabla 5.1: Descripción de las regiones predominantes del estudio de espectroscopía infrarroja (IR) por Wang et al., 2018	31 -
Tabla 5.2: Medición de concentraciones de metales presentes en las sustancias poliméricas extracelulares.....	32 -
Tabla 5.3: Resumen de los metales presentes en lixiviados de rellenos sanitarios.	33 -
Tabla 5.4: Resumen de los metales presentes en relaves mineros.	33 -
Tabla 5.5: Resumen de los metales presentes en solución de lantánidos.....	33 -
Tabla 5.6: pH de precipitación de cada metal para los efluentes en estudio; Lixiviado (A), Relave (B), Lantánidos (C).....	34 -
Tabla 5.7: Especiación de metales según pH y potencial de óxido reducción (ORP), obtenido a través del análisis de gráficos pourbaix para los tres efluentes estudiados; Lixiviado (A), Relave (B) y Lantánidos (C).....	35 -
Tabla 5.8: Resultados de ensayos de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de lixiviado de relleno sanitario.	37 -
Tabla 5.9: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de lixiviado tratado de rellenos sanitarios.....	39 -
Tabla 5.10: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en efluente real de relave minero.....	40 -

Tabla 5.11: Concentraciones en [mg/L] de cobre, hierro y plata en un barrido de pH del efluente real de relave minero.	- 41 -
Tabla 5.12: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de solución de lantánidos.	- 41 -
Tabla 5.13: Resultados, en base a la solución, del ensayo de adsorción de cobre con sustancias poliméricas extracelulares EPS, en solución sintética de cobre a pH 5.	- 43 -
Tabla 5.14: Resultados de ensayo de control en solución sintética de cobre a pH 5.	- 45 -
Tabla 5.15: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de lixiviado de relleno sanitario a pH 2 (a) y pH 5 (b).	- 45 -
Tabla 5.16: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de relave minero a pH 2 (a) y pH 5 (b).	- 48 -
Tabla 5.17: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de lantánidos a pH 2.5 (a) y pH 5 (b).	- 51 -
Tabla 5.18: Capacidades de adsorción del ensayo de lantánidos a pH5, en distintas unidades.	- 53 -
Tabla 5.19: Revisión de literatura del comportamiento competitivo de la adsorción de lantánidos, en distintos adsorbentes.	- 54 -
Tabla 5.20: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).	- 58 -
Tabla 5.21: Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).	- 60 -
Tabla 5.22: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética KED.	- 61 -
Tabla 5.23: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden de itrio medido en modo EST y KED.	- 63 -
Tabla 5.24: Análisis de desorción de metales medidos en modo estándar (EST) (A) y modo de discriminación de energía cinética KED (B).	- 66 -
Tabla 8.1: Resumen de parámetros para la clasificación de tipos de lodos.	- 81 -
Tabla 8.2: Composición del relleno sanitario de Wyseka (Kulikowsha & Klimuik, 2008)	- 83 -
Tabla 8.3: Tabla N° 4 DS 609: Límites máximos permitidos DS 609.	- 83 -
Tabla 8.4: Composición y concentraciones de metales presentes en cada efluente sintético.	- 83 -
Tabla 8.5: Resultados de medición de potencial de oxido reducción (ORP) en cada uno de los efluentes de laboratorio.	- 89 -

Tabla 8.6: Resultados, en base a la sustancia polimérica extracelular, de ensayo de adsorción de cobre en solución sintética de cobre a pH5.	- 92 -
Tabla 8.7: Resultados de ensayo de repetición de adsorción con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en efluente sintético de relave minero a pH 5.....	- 92 -
Tabla 8.8: Capacidades de adsorción del ensayo de adsorción de lantánidos.....	- 93 -
Tabla 8.9: Capacidades de adsorción y porcentajes de remoción del ensayo de adsorción de lantánidos para el análisis cinético medidos en modo estándar EST.....	- 106 -
Tabla 8.10: Análisis de desorción de metales medidos en modo estándar (A) y modo de discriminación de energía cinética KED (B).	- 108 -
Tabla 8.11: Análisis de desorción de metales medidos en modo EST (A) y modo KED (B) para el gadolinio, disprosio, erbio e iterbio, neodimio, samario y europio.....	- 109 -
Tabla 8.12: Análisis de desorción de metales medidos en modo EST (A) y modo KED (B).	- 110 -
Tabla 8.13: Ensayo de repetición de adsorción de lantánidos con EPS en efluente sintético a pH 5, medido en EST.	- 111 -
Tabla 8.14: Ensayo de control de adsorción de lantánidos con EPS en efluente sintético a pH 5, medido en EST.	- 112 -

Índice de Figuras

Figura 3.1: Composición de la sustancia polimérica extracelular (Wei et al.,2019).....	16 -
Figura 3.2: Clasificación de los métodos de tratamiento de residuos industriales líquidos (RILes) que permiten la remoción de metales.....	17 -
Figura 4.1: Ensayos de adsorción para los cuatro efluentes reales; lixiviado de relleno sanitario (A), lixiviado tratado de relleno sanitario (B), Relave minero (C), Solución de lantánidos (D).....	22 -
Figura 5.1: Representación del estudio de espectroscopía infrarroja (IR) de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS), previo al ensayo de adsorción de cobre (A) y posterior al ensayo de adsorción de cobre (B).....	30 -
Figura 5.2: Capacidades de adsorción del ensayo de solución de cobre sintético, medidos en base a solución y en base a sustancias poliméricas extracelulares (EPS).....	44 -
Figura 5.3: Capacidades de adsorción multimetal en efluente sintético de lixiviado de relleno sanitario a pH 2 y a pH 5.....	47 -
Figura 5.4: Capacidades de adsorción multimetal en efluente sintético de relave minero a pH 2 y a pH 5.....	50 -
Figura 5.5: Capacidades de adsorción de lantánidos en solución sintética a pH 5 y 2.5.	53 -
Figura 5.6: Representación de los datos de concentración versus tiempo del efluente sintético de la solución de lantánidos, medidos por ICP-MS en modo estándar (EST) (A) y modo de discriminación de energía cinética (KED) (B).....	55 -
Figura 5.7: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de Lantano, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar (EST) y de discriminación por energía cinética (KED).	57 -
Figura 5.8: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de Lantano, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar (EST) (c) y de discriminación por energía cinética (KED) (d).....	57 -
Figura 5.9: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de neodimio, a partir de los cincuenta minutos, medidos en modo estándar (EST) y de discriminación por energía cinética (KED).	59 -
Figura 5.10: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de neodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar EST (c) y de discriminación por energía cinética (KED) (d).....	59 -

Figura 5.11: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de Praseodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).	- 60 -
Figura 5.12: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de Praseodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar EST (c) y de discriminación de energía cinética KED (d).	- 61 -
Figura 5.13: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo de escandio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).	- 62 -
Figura 5.14: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo de itrio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST y KED.	- 62 -
Figura 5.15: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden de itrio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST (c) y KED (d).	- 63 -
Figura 5.16: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cerio y holmio para el estudio de desorción.	- 65 -
Figura 5.17: Representación de los datos de concentración versus tiempo de Gadolinio e iterbio, para el estudio de desorción.	- 66 -
Figura 5.18: Representación de los datos de concentración versus tiempo del itrio para el estudio de desorción.	- 67 -
Figura 5.19: Capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos, para los 4 primeros ensayos. Medidos en modo estándar (EST) (a) y modo de discriminación de energía cinética (KED) (b).	- 68 -
Figura 5.20: Capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los ensayos M1 y M5. Medidos en modo estándar EST (a) y de discriminación de energía cinética KED (b).	- 69 -
Figura 5.21: Porcentajes de remoción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los 4 primeros ensayos en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b). Ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5).	- 70 -
Figura 5.22: Porcentajes de remoción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los M1 y M5 en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b). Ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5).	- 71 -
Figura 5.23: Capacidades de adsorción (a) y porcentajes de remoción (b) del ensayo de repetición de efluente sintético de lantánidos y su ensayo de control. Medidos en modo estándar (EST).	- 72 -

Figura 5.24: Capacidades de adsorción versus temperatura para el análisis termodinámico de efluentes sintéticos de lantánidos. Medidos en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b).	- 73 -
Figura 8.1: Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y lodos secundarios en PTAR (Gualberto et al., 2013).	- 81 -
Figura 8.2: Gráficos emitidos por programa CHEAQS-NEXT para cada metal presente a lo largo del estudio.	- 85 -
Figura 8.3: Ejemplos de gráficos pourbaix de metales presentes en los tres efluentes en estudio.-	89 -
Figura 8.4: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cada metal del efluente sintético de la solución de lantánidos medidos en modo estándar (EST) y modo de discriminación de energía cinética (KED).	- 95 -
Figura 8.5: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar EST y de discriminación de energía cinética KED de los dieciséis lantánidos en estudio.	- 95 -
Figura 8.6: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST (c) y KED (d) de los dieciséis metales en estudio.-	95 -
Figura 8.7: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cerio, holmio, praseodimio, tulio, terbio, lutecio, escandio y lantano para el estudio de desorción.	- 107 -
Figura 8.8: Representación de los datos de concentración versus tiempo de Gadolinio, Erblio, Disproso e iterbio, Neodimio, samario y europio.	- 109 -
Figura 8.9: Representación de los datos de concentración versus tiempo del itrio para el estudio de desorción.	- 110 -
Figura 8.10: Comparación de capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos, para cada uno de los matraces; M1 (a), M2 (b), M3 (b), M4 (c), M5 (d).	- 111 -

1. Introducción

La adsorción de múltiples metales, utilizando sustancias poliméricas extracelulares (EPS, por sus siglas en inglés) como adsorbentes no ha sido, a la fecha, reportada extensivamente en la literatura; especialmente, la adsorción y recuperación de lantánidos mediante EPS es desconocida, por lo que el objetivo de este trabajo fue obtener condiciones experimentales y de proyección industrial para estos procesos.

La adsorción de metales se destaca entre los métodos de tratamientos de residuos industriales líquidos que permiten remover metales presentes en solución, por su alta eficiencia y simplicidad. Actualmente, se busca reemplazar los adsorbentes convencionales por adsorbentes naturales. Se presenta a la biosorción como una alternativa, la cual se define como el proceso de adsorción con adsorbentes naturales (Li & Yu, 2014). En la literatura se han reportado diferentes bioadsorbentes, además de las sustancias poliméricas extracelulares, tales como los residuos agrícolas-forestal, residuos vegetales, cáscaras de frutas, bacterias, hongos, algas, etc. (Bourliva et al., 2013; Tejada-Tovar et al., 2014; S. Zhang et al., 2019). Pero hay pocos estudios de adsorción multimetal con EPS.

Actualmente, la empresa Biodiversa, (asociada a Essbio S.A., empresa de tratamiento de aguas de la Región del Biobío), utiliza la adición de cal como método de tratamiento de lodos residuales. En esta tesis se propone contribuir a una economía circular a través de la extracción de EPS desde los lodos sanitarios y utilizarlas como biosorbente en la adsorción multimetal en distintos efluentes industriales, para luego recuperar los metales, y otorgando valor al proceso de tratamiento de los lodos.

Por otra parte, Chile se destaca por tener distintos efluentes industriales. En primer lugar, existen múltiples rellenos sanitarios, los cuales generan lixiviados a causa de las aguas que percolan. Éstos deben ser regulados en la descarga, de acuerdo con su contenido de metales pesados, razón por la que este material adsorbente puede utilizarse en estos vertidos. Además, Chile se encuentra en el tercer lugar del ranking de naciones con mayor número de depósitos mineros en el mundo, sólo superado por China y Estados Unidos, siendo así un efluente importante a nivel nacional, (*Relaves en Chile*, 2019). En tercer lugar, en la Región del Biobío, más precisamente en la comuna de Penco, existe un proyecto de la minería de Biolantánidos que se presenta como un proyecto sustentable y sostenible, cuyo plan es la explotación de tierras raras. Otros ejemplos de lugares que efectúan la explotación de estos yacimientos son Maoniuping, Xishan, Bayan, entre otros en China, conocida como la capital de las tierras raras y Mountain Pass en Estados Unidos (Donoso & Cantallop, 2016). Las tierras raras

son utilizadas para el desarrollo de diversas tecnologías: elementos aeroespaciales, computadores, teléfonos móviles, autos, cables de fibra óptica, entre otros. Por ende, estos tipos de yacimientos son altamente cotizados por los estados y empresas industrializadas ya que son escasos y muy apreciables (Donoso & Cantallopts, 2016).

En base a lo anterior, a lo largo de este informe se estudió la capacidad de biosorción multimetal de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en distintos efluentes industriales seleccionados: lixiviados de rellenos sanitarios, relaves mineros y solución de lantánidos, para la recuperación de metales pesados. Una operación adecuada permitiría generar utilidades a partir de un residuo que igualmente debe ser tratado para mantenerse dentro de los límites máximos regulados por el DS 609, de descarga de alcantarillado.

2. Objetivos

1.1. Objetivo General

Estudiar la adsorción y desorción de cationes utilizando sustancias poliméricas extracelulares (EPS) extraídas desde lodo sanitario en efluentes industriales.

1.2. Objetivos específicos

- Obtener condiciones que permitan la adsorción de metales a escala industrial.
- Estudiar las capacidades de adsorción multimetal en distintos efluentes reales y sintéticos.
- Estudiar la biosorción y desorción de cationes usando EPS mediante modelos cinéticos.
- Analizar el efecto del pH y de la concentración de EPS sobre la capacidad de adsorción.
- Analizar el efecto de la temperatura a través de ensayos termodinámicos.

3. Marco Teórico

3.1. Sustancias poliméricas extracelulares (EPS)

Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) son productos metabólicos de microorganismos que se acumulan en la superficie celular, que en los sistemas de biopelículas son frecuentemente responsables de unir células y otros materiales particulados (Moggan et al., 1990).

Las EPS consiste en una matriz de biopelícula bastante viscosa, su contenido y composición extraído desde varios agregados microbianos es bastante heterogéneo. Las fracciones de composición dependen fuertemente del método de extracción que se emplee, además del tipo de cultivo microbiano, fase de crecimiento, características del lodo, parámetros de proceso, tipo de biorreactor, método de extracción y métodos analíticos de medición empleados (Sheng et al., 2010). No obstante, en general, el EPS en una biopelícula varía del 50 % al 90 % de la materia orgánica total caracterizada por ser una mezcla compleja de polisacáridos, proteínas (proteínas estructurales o exoenzimas), ácidos nucleicos, (fosfo) lípidos, sustancias húmicas y polímeros intercelulares (Plagliccia et al., 2022). A continuación, se muestra una ilustración de la composición de EPS.

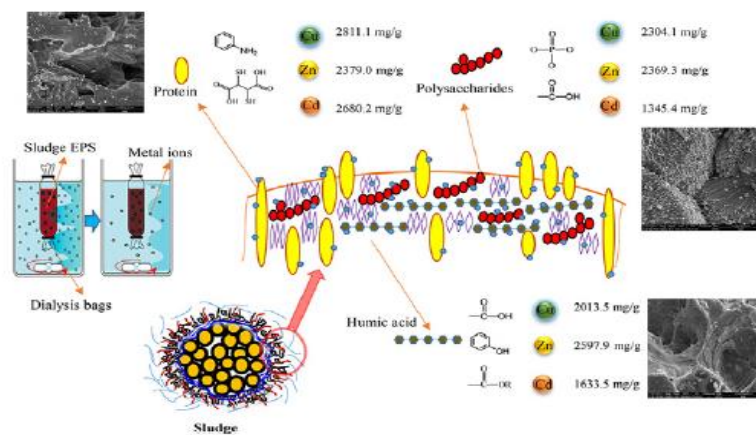


Figura 3.1: Composición de la sustancia polimérica extracelular (Wei et al., 2019).

En el tratamiento de aguas residuales se generan los lodos activados, compuestos por bacterias heterótrofas que se encuentran agrupadas en forma de agregados microbianos, tales como flóculos de lodo, biofilms y/o gránulos, que pueden excretar EPS durante la digestión aerobia, por lo cual el lodo es una buena fuente de EPS (Z. Zhang, Wang, et al., 2014).

Además, las EPS se consideran alternativas ecológicas, rentables y sostenibles, con el fin de sustituir los floculantes químicos existentes para el tratamiento de aguas residuales (Wei et al., 2019). Por lo

cual, junto a su funcionalidad de adsorber metales pesados (Sheng et al., 2010), a lo largo de este informe se estudia su capacidad como bisorbente multimetal.

3.2. Adsorción/Biosorción

La adsorción es unos métodos existentes de tratamiento de residuos industriales líquidos (RILEs) para remover metales presentes en solución. Estos métodos se clasifican en pasivos y activos; los pasivos se basan en el uso de los procesos naturales para el control de variables como la acidez, DQO, DBO, eliminación de SST, sulfatos, metales pesados y los activos se emplean de operaciones continuas y un riguroso control de las variables operacionales (Vergara, 2015). A continuación, se muestra un esquema con la clasificación de los principales métodos de tratamiento de RILEs para la remoción de metales en solución.

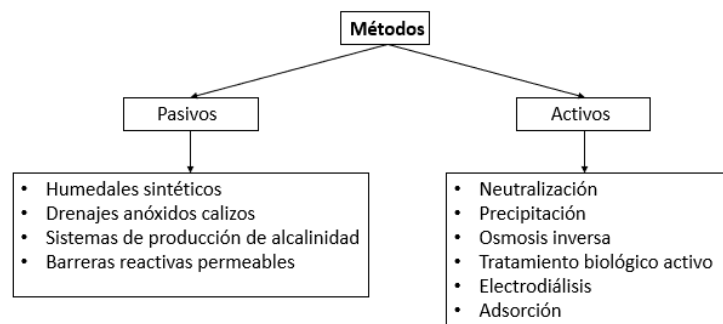


Figura 3.2: Clasificación de los métodos de tratamiento de residuos industriales líquidos (RILEs) que permiten la remoción de metales.

La técnica de adsorción se presenta como una alternativa muy prometedora gracias a que los materiales que se emplean son adsorbentes ecológicos y rentables, renovables, no tóxicos y disponibles en grandes cantidades además de su viabilidad técnica, flexibilidad y simplicidad de operación. Así también, la adsorción es adecuada incluso cuando las concentraciones de iones metálicos sean muy bajas, cercanas 1 mg/L (Pardavé-Livia et al., 2020).

A partir de lo anterior, se ha investigado la forma de reemplazar los adsorbentes convencionales por adsorbentes naturales, con el fin de extraerlos y reutilizarlos en procesos de adsorción en vez de desecharlos. Ejemplos de lo anterior son: residuos agrícolas-forestales, residuos vegetales, cáscaras de frutas, hongos, algas, bacterias, EPS, etc. La captación de contaminantes, en este caso metales pesados, desde una solución acuosa por un material biológico, en este caso EPS, se define como biosorción (Reyes et al., 2006). Las ventajas asociadas a este proceso en comparación a los métodos tradicionales son: el uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo, la alta

capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida, la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso, la capacidad de manipular varios metales pesados y mezclas de residuos, y el bajo capital invertido, entre otras (Pardavé-Livia et al., 2020).

La bioadsorción se enfoca en el uso de la biomasa para la inmovilización de cationes en solución que se lleva a cabo por distintos mecanismos de interacción metal-EPS (Li & Yu, 2014). Debido a la gran diversidad y complejidad de la composición de EPS, los mecanismos de adsorción múltiples suelen ocurrir simultáneamente. Estos son: intercambio iónico, formación de complejos y precipitación superficial, entre otros. El intercambio iónico, mecanismo popular para explicar la biosorción, se produce al intercambiar protones y cationes. Este depende de los estados de ionización y propiedades de adsorción del biosorbente, que a la vez dependen del pH. La formación de complejos se caracteriza en sitios reactivos de grupos funcionales cargados negativamente que atraen a los cationes formando complejos organometálicos. Y la precipitación superficial se genera con el aumento de pH y los iones metálicos sufren transformaciones de cationes metálicos a precipitados, contribuyendo a la adsorción de ellos por parte de EPS (Li & Yu, 2014).

En base a lo anterior, a lo largo de este estudio, se implementó la adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares como biosorbente.

3.3. Efluentes industriales

A continuación, se describen los tres efluentes industriales que se estudian para la adsorción de los metales presentes en cada uno de ellos.

3.3.1. Lixiviados de rellenos sanitarios

Los lixiviados son líquidos oscuros que se producen por la descomposición de la materia orgánica al contacto con el agua que entra por precipitación a los rellenos sanitarios. Los lixiviados son altamente contaminantes a causa de las elevadas concentraciones de compuestos como pesticidas, hidrocarburos, productos químicos e industriales, y ocasionalmente de metales pesados (Kulikowska & Klimiuk, 2008a). Éstos se deben tratar, ya que algunos compuestos superan los límites máximos del DS 609, descarga de alcantarillado, además el relleno sanitario es el método de disposición final de residuos sólidos municipales más utilizado en todo el mundo, por lo cual generan grandes cantidades de residuos.

3.3.2. Relaves mineros

El relave es un sólido finamente molido, que se descarta en operaciones mineras. Éste no es contaminante por sí solo, pero al reaccionar con agua y oxígeno los compuestos presentes en él, como arsénico, cianuro, cobre, cinc, como y plomo, se solubilizan generando la posibilidad de movilizarlos y provocando con eso un potencial de peligro. Estos vertidos se componen de minerales formadores de rocas, expresados como óxidos, elementos de traza común y tierras raras elementales (SERNAGEOMIN).

3.3.3. Solución de lantánidos

La solución de lantánidos utilizada a lo largo de este trabajo consiste en una solución de tierras raras, entregada por la empresa de Biolantánidos de la Región del Biobío. Se nombran así un grupo de 16 elementos químicos, 14 de ellos del grupo lantánidos: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Los otros dos son el escandio e itrio, los cuales se agregan debido a sus similitudes fisicoquímicas con los lantánidos. Los lantánidos se encuentran en el periodo que corresponde al lantano, con propiedades químicas similares, pero diferentes propiedades físicas. Comúnmente se expresan como óxidos de tierras raras bajo la denominación ETR o REE, Rare Earth Elements (López, 2015).

En base a lo anterior, en este trabajo se amplió el estudio de adsorción multimetal de EPS, en efluentes que son relevantes a nivel nacional, destacándose los dos primeros por tener metales contaminantes y la solución de lantánidos por ser metales escasos y altamente cotizados.

4. Metodología

4.1. Caracterización de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS).

El trabajo se centró en el estudio de adsorción de metales en efluentes industriales, por lo que el método de extracción y caracterización de EPS estaba hecho y definido por el estudio de tesis anterior (Gutiérrez, 2022). Se utilizó el método de extracción de cloruro de sodio (NaCl) con ajuste de pH=12 en lodo sin desaguar.

En este estudio, en primer lugar, se utilizó el carbono orgánico total (TOC), como medida de determinación de la concentración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución, es decir, se supone que la cantidad de carbono orgánico es igual a la de EPS. Para la medición del contenido de TOC de los extractos, se utilizó equipo TOC-VCSH de SHIMADZU, donde se realizó

una oxidación catalítica por combustión, medida con detector de infrarrojo no dispersivo (Método NDIR). Así, se determinó el carbono total y carbono inorgánico, para obtener por diferencia el carbono orgánico total, que es la cantidad de carbono que se encuentra en un compuesto orgánico. Posteriormente, con el fin de trabajar comparándose con la literatura, se obtuvieron extractos de EPS liofilizados, con el fin de trabajar directamente este adsorbente con la medida exacta en masa. Este proceso se realizó disponiendo el EPS, purificado y previamente congelado, en placas Petri a la cámara del liofilizador. La caracterización de EPS liofilizado se llevó a cabo midiendo y analizando los siguientes puntos:

- Estudios de Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja mide la absorción de la luz por parte del material a través de un rango de longitud de onda ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) que corresponden a modos fundamentales de vibraciones moleculares. En particular, FTIR se ha utilizado con frecuencia para proporcionar información estructural sobre el complejo de unión de metales asociado con los diversos grupos funcionales en EPS, porque el estado químico y, en consecuencia, el espectro de absorción IR de los grupos funcionales de EPS cambiaría sensiblemente tras la unión (Sheng et al., 2013). Por lo cual, se realizaron estudios IR antes y después de la adsorción de la solución sintética de cobre con EPS, sus condiciones se presentan en la tabla 4.2, con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en el adsorbente e involucrados en el proceso de adsorción, respectivamente (Z. Zhang et al., 2009b).

- Medición de metales en el EPS:

Se caracterizó el EPS en base a la concentración de metales presentes en él, para esto se realizó una muestra de 2 mg de EPS liofilizado que se disolvieron en 20 ml de H₂O-MQ, se aplicó digestión ácida, protocolo descrito en el ítem 4.3 y finalmente se midieron todos los metales estudiados en cada efluente con el mismo método de lectura descrito en el ítem 4.8.

4.2. Caracterización de los efluentes industriales.

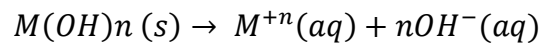
Previo a la realización de los ensayos de adsorción es necesario conocer la caracterización general de los efluentes a tratar, con el fin de definir los metales presentes en cada uno de ellos. Por lo cual se realizó el siguiente protocolo:

- a) Se analizó la caracterización del efluente en literatura, con el fin de observar que metales pesados están presentes (Kulikowska & Klimiuk, 2008a, SERNAGEOMIN).

- b) Se estudiaron los decretos supremos, para ver los límites máximos permitidos.
- c) Se examinaron los precios de venta de los cationes, para saber su valor y poder calcular su potencial económico, como la multiplicación entre la concentración y el precio.

Además, es de gran importancia estudiar la especiación de cada metal presente en los efluentes por lo cual se complementa con los siguientes ítems:

- d) Se analizó un estudio químico de cada metal de interés, utilizando el programa CHEAQS NEXT, programa de computación para calcular el equilibrio químico en sistemas acuáticos, (CHEAQS Next) que simula la especie en estudio y proyecta un gráfico con su comportamiento a lo largo de la escala de pH.
- e) Se calculó el pH de precipitación de cada especie con las siguientes ecuaciones, extraído de literatura (Seeger, 2007):



$$K_{ps} = [M^{+n}][OH^-]^n \quad (1)$$

$$pOH = -\log[OH] \quad (2)$$

$$pH = 14 - \log[OH] \quad (3)$$

Donde Kps es la constante de solubilidad extraída para cada uno de los cationes en cuestión del texto “Constantes de reacciones en solución acuosa” (Seeger Burkhard, 2007).

- f) Se midió el potencial de oxido reducción (ORP) de cada efluente con el fin de obtener información sobre la especie predominante a las condiciones específicas del ensayo. Se utilizó el equipo HANNA con un electrodo de Ag/AgCl el cual en primer lugar se calibró como se explica en Anexo B. Con el valor anterior se analizaron los gráficos pourbaix de cada uno de los metales, gráficos obtenidos de “Atlas of Eh-pH diagrams”, 2005.

4.3. Ensayos de adsorción multimetal con EPS.

Para estudiar la capacidad de adsorción multimetal, mediante EPS, se realizaron diferentes ensayos de adsorción, tanto en efluentes reales como sintéticos. Ambos protocolos se describen a continuación.

4.3.1. Efluentes reales

Los ensayos de adsorción en efluentes reales se realizan según el siguiente protocolo:

- I. Se definió el volumen total de ensayo.

II. Se estableció la concentración de EPS, como equivalente en contenido de TOC, para el cálculo del volumen de EPS. Lo anterior se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$V_{EPS} = \frac{V_{ensayo} * C_{EPS}}{TOC} \quad (4)$$

III. Se dispusieron los ml correspondientes en membranas de diálisis de CR de 3500 Da para ingresarlas posteriormente a un matraz Erlenmeyer. Procedimiento utilizado por Wang *et al.* (2014) y por Wei *et al.* (2019).

IV. Se calculó el volumen a añadir de efluente como la diferencia entre el volumen de EPS y el volumen total de ensayo.

A continuación, la tabla 4.1 muestra la planificación general de los ensayos de adsorción y la figura 4.1 ilustra el proceso de laboratorio efectuado.

Tabla 4.1: Planificación general de los ensayos de adsorción multimetal, en efluentes reales, con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como adsorbente.

Efluente	Nº Ensayo	Volumen total de ensayo	Volumen inicial de efluente	Concentración inicial de EPS	Volumen inicial de EPS
		[ml]	[ml]	[mg/L]	[mL]
Lixiviado crudo de rellenos sanitarios	1	250	230	5	20
	2	250	210	10	40
Lixiviado tratado (descarga de reactor AGS)	3	250	230	5	20
	4	250	210	10	40
Relave Minero	5	250	230	5	20
	6	250	210	10	40
Solución de lantánido	7	250	230	5	20
	8	250	210	10	40

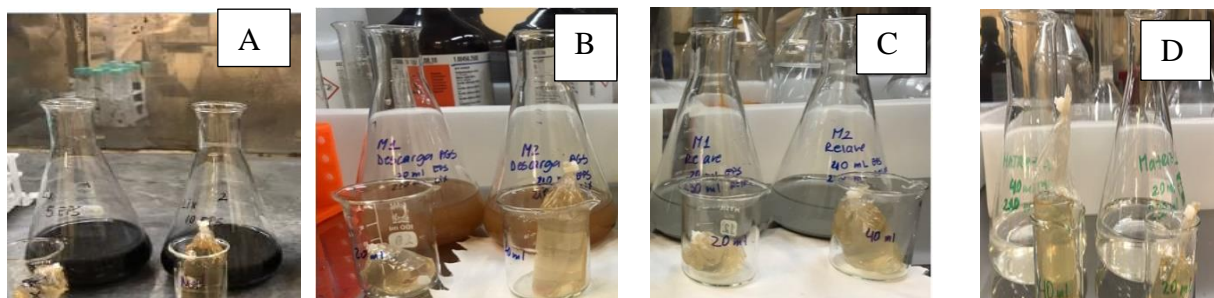


Figura 4.1: Ensayos de adsorción para los cuatro efluentes reales; lixiviado de relleno sanitario (A), lixiviado tratado de relleno sanitario (B), Relave minero (C), Solución de lantánidos (D)

- V. Se dispuso el volumen de efluente y la bolsa de diálisis dentro de un matraz Erlenmeyer y se llevó al agitador orbital por 6 horas, que es el tiempo de contacto máximo, a 150 rpm y 20 °C (Gutiérrez, 2022).
- VI. Luego de las 6 horas, se obtuvieron las muestras de concentraciones finales, tanto del efluente como del EPS, donde se realizaron tratamientos secundarios con el fin de medir los metales en su totalidad.
- Se aplicó centrifugación y filtración a las primeras muestras con el fin de medir los metales presentes en solución disponible en fase líquida sin considerar precipitados. El proceso se realizó en cadena, es decir, se centrifugó a 5000 RPM por 5 minutos y luego se filtró con membranas de éster de celulosa de 0.45 μm .
 - Además, a otras muestras se les aplicó digestión ácida para lograr disminuir el pH y obtener la muestra solubilizada, con el fin de medir todos los metales en solución ya que los precipitados se solubilizan y los coloides se deshacen pudiendo analizar toda la muestra. La digestión ácida se efectuó, en primer lugar, con la preparación de dilución de cada una de las muestras para ajustarlo al rango de medición del equipo (0.1-5ppm) con un volumen final de al menos 5 ml. Luego, se mezclaron 5 ml de ácido nítrico (HNO_3) con 5 ml de la muestra, en un tubo de vidrio borosilicato y tubo de centrífuga, para luego llevarla a la placa calefactora a 105°C por 20 min.
 - Se realizó el estudio de las tres técnicas en serie. Primero centrifugación, luego filtración y finalmente digestión ácida con el objetivo de comparar los resultados de las dos anteriores y analizar, por la diferencia de ambas, los metales presentes en los coloides.
- VII. Una vez efectuado lo anterior se llevó a medición con cada muestra en duplicado y/o triplicado, utilizando el protocolo descrito en 4.8.

4.3.2. Efluentes de soluciones sintéticas

Con el fin de simular los efluentes de interés, mencionados anteriormente, se realizó el estudio de ensayos de adsorción en efluentes de laboratorio conformados por soluciones sintéticas. Para lo anterior, se define el siguiente protocolo:

I. Preparar soluciones sintéticas

Se realizó la mezcla de cada metal presente en los distintos efluentes con el uso de estándares sintéticos (marca Certipur,) en donde los metales se encuentran como sales de nitrato en medio ácido, lo que

descartaría la formación de nuevos complejos al mezclarlos entre sí. Las concentraciones utilizadas fueron 5 mg/L de cada metal para el lixiviado y relave, 1 mg/L para la solución de lantánidos y 100 mg/L para la solución de cobre. La composición se detalla en la tabla 8.4, en el Anexo B.

II. Definir condiciones de ensayos de adsorción

En primer lugar, se definió trabajar al pH ácido que poseen los estándares y, se incorporó el pH ajustado a 5. El cual fue definido, debido a que en diversos estudios lo utilizan para evitar, precipitaciones de metales a pH alcalinos y competencia de iones hidrógenos, a pH ácidos. Pagliaccia (2022) ajusta los ensayos en un rango de 5-6 para evitar precipitaciones en adsorciones de plomo, cobre, níquel y zinc; Yang et al. (2015) utiliza pH 5 en ensayos de Cu y Zn y Gallardo et al. (2022) definió que el mejor porcentaje de adsorción de lantánidos es a pH 4-5, entre otros.

En segundo lugar, se definió el volumen total de ensayo. En todos los ensayos se utilizaron 100 ml dentro de los cuales 80 ml son efluentes y 20 ml son la mezcla del EPS liofilizado con los 20 ml de agua milliQ (agua ultrapura) utilizada para la disolverlo. A excepción de la solución de cobre, donde se utilizaron 90 ml y 10 ml, respectivamente. Con lo anterior, se calculó la masa de metales y se definió la relación metal-EPS y así obtener la concentración de EPS, como se muestra en la tabla 4.2 a continuación.

Tabla 4.2: Planificación de ensayos de adsorción multimetal en efluentes sintéticos, con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como adsorbente.

Efluentes	pH	Concentración inicial de metales	Concentración de EPS	Relación Metal:EPS	Volumen total de ensayo	
		[mg/L]	[mg/L]	[w/w]	[ml]	
Solución sintética de Cobre	5	100	360	1:4	100	
Ensayo de control cobre	5	100	0	100:0	100	
Solución sintética lixiviado	1,8	5 c/u=50	500	(1:10)	100	
	5	5 c/u=50	500	(1:10)	100	
Solución sintética relave	1,54	5 c/u=50	500	(1:10)	100	
	5	5 c/u=50	500	(1:10)	100	
Solución sintética de lantánidos	2,5	0,62 c/u= 9.9	19,7	1:2	100	
	5	0,62 c/u=9.9	19,7	1:2	100	
Solución sintética de lantánidos +Na +Ca +K	2	0,62	6,15	19,7	2/3	100
			6,15			
			6,15			

- III. Se dispuso en la membrana de diálisis la cantidad de EPS correspondiente a cada ensayo y se agregó al matraz Erlenmeyer con el volumen de solución sintética para llevarlo al agitador orbital durante 6h a 150 RPM y a 20°C (Gutiérrez, 2022).
- IV. Se obtuvieron muestras con duplicado y triplicado tanto de la solución de efluente como de EPS, en tubos de centrífuga.
- V. Para las muestras de EPS se aplicó el tratamiento de digestión ácida con el fin de solubilizar todos los metales presentes y luego se llevaron todas las muestras a medición de metales con el protocolo descrito en el ítem 4.8.

Finalmente, tanto para los efluentes reales como sintéticos se procesan los datos y se calcularon los siguientes parámetros para el análisis de adsorción; el porcentaje de remoción, los mg adsorbidos, la capacidad de adsorción. (Pagliaccia et al., 2022; Z. Zhang et al., 2009b).

Porcentaje de remoción

Mg adsorbidos en solución

Capacidad de adsorción

$$\% \text{ remoción} = 1 - C_t / C_0 \quad (5) \quad mg \text{ ads} = (C_0 - C_t) * V \quad (6) \quad q_t = \frac{mg \text{ ads}}{g \text{ de EPS}} \quad (7)$$

Donde q_t , es la cantidad de ion metálico adsorbido en miligramo por gramo de adsorbente (mg de metal/g de EPS) a un tiempo t (minutos), C_0 y C_t son las concentraciones iniciales y a un tiempo t del metal en solución respectivamente (mg metal/L), V es el volumen de solución (L) y $g \text{ de EPS}$ es la masa de adsorbente (g).

4.4. Estudio cinético de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.

Para el estudio de la cinética de adsorción se realizó un seguimiento a lo largo de las 6 horas de tiempo de contacto de un ensayo de adsorción utilizando la solución sintética de lantánidos con las condiciones mostradas a en la tabla 4.3 y frecuencia de toma de muestra mostradas en la tabla 4.4 a continuación.

Tabla 4.3: Condiciones del ensayo de adsorción multimetal en efluente sintético de lantánidos para el estudio cinético.

Condiciones		Ensayo Cinética
Volumen total ensayo	[ml]	500
Volumen solución	[ml]	480
Concentración lantánidos	[mg/L]	16
Masa lantánidos	[mg]	8
Volumen EPS	[ml]	20
Masa EPS	[mg]	16
Concentración EPS	[mg/L]	32
Relación (Metal:EPS)	[w/w]	(1:2)
pH		5
Temperatura	°C	20

Tabla 4.4: Frecuencia de toma de muestras para el ensayo de adsorción de efluente sintético de lantánidos para el estudio cinético.

	tiempos (min)		tiempos (min)
t_0	0	t_{12}	150 (2h30)
t_1	5	t_{13}	210 (3h30)
t_2	10	t_{14}	270 (4h30)
t_3	15	t_{15}	360 (6h)
t_4	20	desorción	
t_5	25	t_{16}	360 (6h)
t_6	30	t_{17}	365(6h05)
t_7	35	t_{18}	375(6h15)
t_8	40	t_{19}	390(6h30)
t_9	50	t_{20}	420(7h)
t_{10}	60 (1h)	t_{21}	450(7h30)
t_{11}	90 (1:30)	t_{22}	480 (8h)

En cada tiempo, definido en la tabla 4.4, se extrajo una muestra de 1 ml de la solución acuosa, que contiene los cationes, directo desde el matraz dispuesto en el agitador orbital y se agregó a un tubo de centrifuga para preparar una dilución de 1:10, con la finalidad de tener el suficiente volumen para efectuar los análisis de los metales.

La cinética del proceso describe la capacidad de adsorción en función del tiempo y se emplearon modelos cinéticos empíricos, tales como de pseudo-primero orden, que se aplica ampliamente para sorción en sistemas liquido/sólido y de pseudo-segundo orden, que supone que la reacción química superficial es el paso determinante de la velocidad (Liu et al., 2015b). Ambas ecuaciones se describen a continuación.

Pseudo-primero orden $q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{e^{k_1 t}}\right)$ (8) $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (10)
linealizada

Pseudo-segundo orden $q_t = t \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}\right)^{-1}$ (9) $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (11)
linealizada

Donde q_e y q_t (mg/g) corresponden a las capacidades de adsorción de iones metálicos en equilibrio a un tiempo de contacto t (min), k_1 (min^{-1}) y k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) son las constantes de velocidad de cinéticas de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden respectivamente (Liu et al., 2015b).

4.5. Estudio de desorción multimetal de lantánidos con EPS.

Se realizaron experimentos de adsorción- desorción para estudiar la reversibilidad de la adsorción de metales por EPS. Con esto es posible conocer la eficiencia de desorción (D), la cual se considera relevante en el estudio de regeneración del adsorbente y/o recuperación del adsorbato.

Una vez transcurridos los 360 minutos del ensayo de adsorción del estudio cinético, se llevó a acidificar a pH 1.5 con adición de HNO_3 , ya que, a bajo pH, H^+ reemplaza el catión metálico adsorbido por el EPS y la fuerza de unión de los grupos funcionales del EPS con los iones son más débiles, resultando en la liberación del metal a la solución. Posteriormente, se llevó nuevamente al agitador orbital para toma de muestra de 1 ml al minuto 0, 5, 15, 30, 60 y 120, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio (Liu et al., 2015b).

La eficiencia de desorción (D) es una medida porcentual, que se obtiene de la siguiente relación:

$$D = \frac{C_d - C_t}{C_0 - C_t} \cdot 100\% \quad (12)$$

Con C_d la concentración del metal en equilibrio luego de la desorción en (mg/L) y C_0 y C_t las concentraciones (mg metal/L) inicial y a un tiempo t del metal en solución respectivamente de la etapa de adsorción (Liu et al., 2015b).

4.6. Análisis de adsorción multimetal de lantánidos con EPS.

Se realizó un estudio más amplio de adsorción multimetal en el efluente sintético de lantánidos a pH 5, con distintas concentraciones de EPS para lograr ver el efecto de las concentraciones de éste en las capacidades de adsorción y los porcentajes de remoción. Se elaboraron 5 ensayos de adsorción los cuales se presentan a continuación.

Tabla 4.5: Condiciones de los cinco ensayos realizados para el análisis de adsorción de lantánidos con variación de concentración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS).

Condiciones		Matraz 1	Matraz 2	Matraz 3	Matraz 4	Matraz 5
Volumen total ensayo	[ml]	100	100	100	100	100
Volumen solución	[ml]	80	80	80	80	80
Concentración lantánidos	[mg/L]	16	16	16	16	16
Masa lantánidos	[mg]	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Volumen EPS	[ml]	20	20	20	20	20
Masa EPS	[mg]	1,6	3,2	6,4	12,8	0,8
Concentración EPS	[mg/L]	16	32	64	128	8
Relación (Metal:EPS)	[w/w]	(1:1)	(1:2)	(1:4)	(1:8)	(1:0.5)

*EPS: sustancias poliméricas extracelulares

4.7. Estudio Termodinámico de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.

Para el estudio termodinámico se realizaron tres ensayos de adsorción multimetal en solución sintética de lantánidos, (denominados matraz 6, 2 y 7), exactamente iguales en composición de Metal:EPS, pero con distintas temperaturas, a 10°C, 20°C y 30°C, como se describe en la tabla 4.6 a continuación.

Tabla 4.6: Condiciones de los tres ensayos de adsorción de lantánidos realizados para el análisis termodinámico.

Condiciones		Matraz 6	Matraz 2	Matraz 7
Volumen total ensayo	[ml]	100	100	100
Volumen solución	[ml]	80	80	80
Concentración lantánidos	[mg/L]	16	16	16
Masa lantánidos	[mg]	1,6	1,6	1,6
Volumen EPS	[ml]	20	20	20
Masa EPS	[mg]	3,2	3,2	3,2
Concentración EPS	[mg/L]	32	32	32
Relación (Metal:EPS)		(1:2)	(1:2)	(1:2)
Temperatura	[°C]	10	20	30

El comportamiento termodinámico del proceso de adsorción se puede describir con los parámetros de Energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°). Las ecuaciones más comunes que relacionan parámetros termodinámicos se muestran a continuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (13)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (15)$$

Donde K_L corresponde a la constante de Langmuir, R la constante de los gases ideales (8,3144 J/mol K) y T la temperatura en Kelvin. De la ecuación (14), se obtiene que al graficar $\ln K_L$ versus $1/T$, se obtiene la entropía del punto de intercepción y la entalpía de la pendiente de la recta (Z. Zhang, Zhou, et al., 2014).

Los parámetros termodinámicos proporcionan más información sobre los cambios energéticos inherentes asociados con el proceso de adsorción; (Anastopoulos & Kyzas, 2016).

- ΔG° Indicación de la espontaneidad de una reacción química
 - $\Delta G^{\circ} > 0$: no espontáneo
 - $\Delta G^{\circ} < 0$: espontáneo
- ΔH° Información sobre la liberación o el consumo de energía durante el proceso de adsorción
 - $\Delta H^{\circ} > 0$: proceso endotérmico
 - $\Delta H^{\circ} < 0$: proceso exotérmico
- ΔS° Exhibe la aleatoriedad durante el proceso de adsorción
 - $\Delta S^{\circ} > 0$: aleatoriedad aumenta
 - $\Delta S^{\circ} < 0$: aleatoriedad disminuye

4.8. Medición de metales

Para la medición de metales en solución se utilizan dos metodologías:

A) Absorción atómica con atomización de llama

Esta técnica se utiliza en muestras de concentraciones superiores a 0.5 ppm, ya que su rango de detección es de 0.5 a 5 ppm, donde en primer lugar se somete la muestra a una fuente calorífica para evaporar el disolvente y luego se proporciona energía suficiente para disociar los enlaces químicos y liberar átomos metálicos en estado fundamental que adsorben la radiación electromagnética de una longitud de onda característica en cada caso. La cantidad de radiación absorbida a través de la llama será la concentración de átomos del elemento presentes en la misma (Ley de Beer-Lambert).

B) ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

El ICP-MS es una técnica de análisis elemental, lo que significa que se utiliza para medir elementos en lugar de moléculas y compuestos. Utiliza un plasma de argón (Ar), el ICP, para convertir la muestra en iones que luego se miden con un espectrómetro de masas, el MS. Brinda un análisis rápido de múltiples elementos en una muestra, los límites de detección son bajos, menor a 0.5 ppm hasta 0.1ppt,

por lo que es buena opción para estudiar elementos trazas. (*A Beginner's Guide to ICP-MS, Mass Spectrometry basics / Agilent, s. f.*)

Un instrumento ICP-MS usa un plasma, ICP, para ionizar los elementos en una muestra y luego mide los iones usando un espectrómetro de masas, MS. El instrumento tiene distintos modos de medición, donde a lo largo de este estudio se analizaron los modos estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED), ya que se podrían presentar interferencias de medición. Una de ellas son las interferencias espectrales, se evitan por medio del sistema de colisión octapolar con gas helio que suprime esta interferencia mediante discriminación de energía cinética (modo KED, por sus siglas en inglés).

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS)

En primer lugar, se utilizó espectroscopia infrarroja (IR) para caracterizar las EPS antes y después de la adsorción de cobre en una solución sintética monometal, analizando los grupos funcionales presentes en el adsorbente. Los resultados de ambas muestras se presentan a continuación.

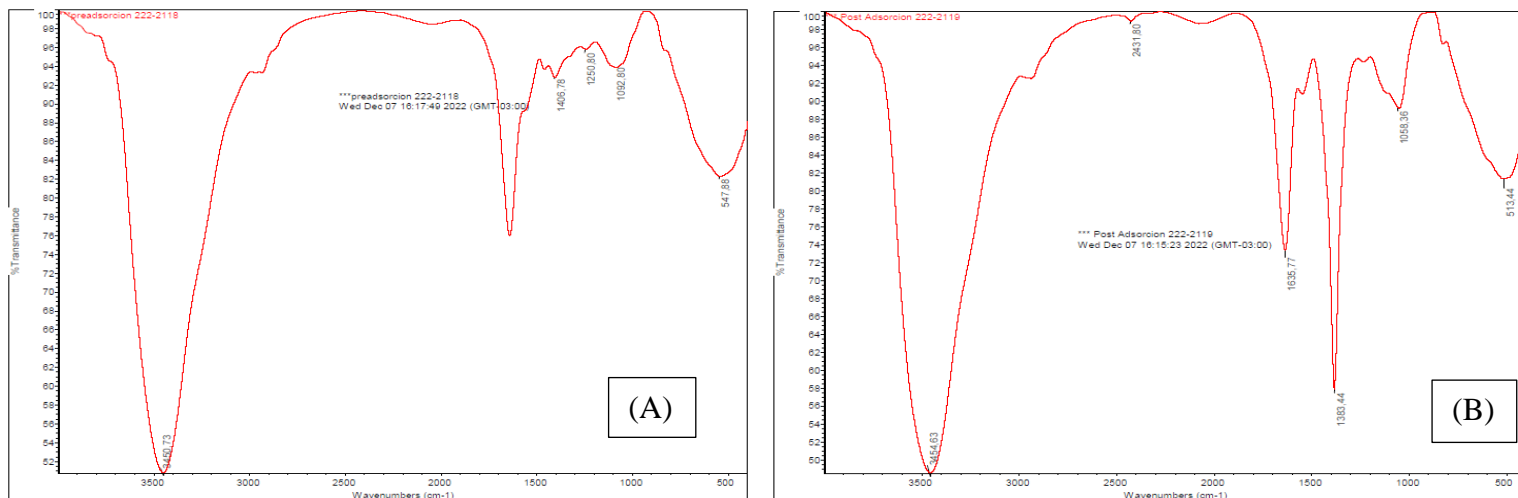


Figura 5.1: Representación del estudio de espectroscopia infrarroja (IR) de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS), previo al ensayo de adsorción de cobre (A) y posterior al ensayo de adsorción de cobre (B).

Se define que IR de las EPS se puede dividir en seis regiones predominantes asociadas con varios grupos funcionales característicos (Wang et al., 2018).

Tabla 5.1: Descripción de las regiones predominantes del estudio de espectroscopía infrarroja (IR) por Wang et al., 2018

Región	Longitud de onda	Asociación con grupos funcionales
1	1700-1600 cm^{-1}	región amida I asociada con proteínas
2	1600-1500 cm^{-1}	región de amida II asociada con proteínas
3	1500-1300 cm^{-1}	compuestos que contienen grupos carboxílicos y similares a los hidrocarburos
4	1300-1200 cm^{-1}	región de amida III asociada con proteínas
5	1200-900 cm^{-1}	polisacáridos y ácidos nucleicos
6	900-600 cm^{-1}	región de la huella digital

En la figura 5.1 a y con la información de la tabla 5.1, se define la presencia de grupos funcionales; amida I con el pico a 1635 cm^{-1} asociada a las proteínas, grupos carboxílicos con el pico en 1406, amida III asociada a proteínas con el pico de 1250, polisacáridos y ácidos nucleicos con el pico en 1092. Por lo tanto, de los ensayos se concluye que en las EPS se evidencia la presencia de proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos y además se define que los grupos funcionales presentes son grupos carboxílicos y amidas. Los mismos resultados se obtuvieron en el estudio realizado por Wang et al. (2018). Concluyendo que éstos son responsables de la adsorción de metales a través del mecanismo de formación de complejos.

Para el estudio de comparación de EPS previo y posterior a la adsorción, se observa que los espectros IR de las muestras de EPS presentaron algunos cambios en términos de picos después de la interacción con el cobre. Los cambios más altos se observaron para los picos a 1600, 1400 y 1058, el primero y el último están relacionados con el estiramiento de CN y la flexión de NH de las proteínas (amida II) y la flexión de CH en el plano de los polisacáridos (Lotti et al., 2019), además el pico a 1080 cm^{-1} atribuido a la vibración de estiramiento de la unión EPS-metal de grupo OH (Sheng et al., 2013). El pico a 1400 cm^{-1} está relacionado con la vibración de estiramiento del enlace CO del grupo carboxílico y la vibración de deformación de OH de alcoholes y grupos fenol (Sheng et al., 2013). Estos mismos resultados se obtuvieron en estudios realizados por Pagliaccia et al. (2020), donde se concluye que la capacidad de unión a metales de EPS podría atribuirse a sustancias similares a proteínas y polisacáridos.

En segundo lugar, se analizó la composición de metales, en base a la medición de concentración de cada especie presente en el EPS. La tabla 5.2 muestra una alta concentración de sodio con 617 mg/L, lo cual podría ser tanto por el ajuste de pH que se le realiza a la muestra o por el método de extracción

utilizado para el EPS. Se observa 5,58 mg/L de potasio y 0.37 mg/L de magnesio, los que, junto al sodio, serían los responsables del intercambio iónico.

Tabla 5.2: Medición de concentraciones de metales presentes en las sustancias poliméricas extracelulares.

pH =5	Concentración	
	[mg/L]	±
sodio	617,00	15,56
potasio	5,58	0,28
magnesio	0,37	0,01
calcio	0,17	0,01
cobre	0,17	0,05
aluminio	0,16	0,02
hierro	0,15	0,01
manganeso	0,02	0,00

5.2. Caracterización de los efluentes industriales.

Para la caracterización de los efluentes, se estudió, en primer lugar, la composición de ellos, para definir los metales presentes en cada uno de ellos. Luego, se analizó la química analítica para poder estudiar la especiación de cada metal presente. Ambos puntos se describen a continuación.

5.2.1. Composición de efluentes

Se analizó la caracterización de lixiviados de rellenos sanitarios para los metales de interés, gracias al estudio de Kulikowska & Klimiuk, (2008b). Luego, se obtuvieron los valores de la tabla n° 4 del decreto supremo 609, adjunta en anexo A, para la descarga de alcantarillados, donde se muestran los límites máximos permitidos. Con esto se construyó la tabla 5.3, la cual muestra que el boro y el manganeso están por sobre los límites máximos permitidos del DS 609. Por otro lado, el Cobre, Plomo y Cadmio son metales de interés, ya que en el trabajo anterior (Gutiérrez 2022), estos tres metales fueron estudiados, entonces sirven como referencia de comparación. Los demás metales están dentro de los límites máximos permitidos. Con lo anterior, se determinó que los metales relevantes a medir para este efluente son: cobre, plomo, cadmio, boro y manganeso.

Para los relaves mineros se realizó un análisis con valores de concentraciones habituales en Chile, obtenidos de la página del SERNAGEOMIN, y valores promedios de precio de cada metal. Se calculó el potencial económico de cada metal y a partir de éste se seleccionaron los metales que se presentan en la tabla 5.4. Además, el hierro fue seleccionado, siguiendo las recomendaciones realizadas por el

manual de uso público: “Reprocesamiento de relaves y recuperación de elementos de valor”, donde se propone evaluar el potencial económico definiendo un grupo de elementos de interés compuesto por elementos tradicionales en la minería nacional, donde se considera un contenido de hierro mayor al 7% (Gutiérrez Ubeda et al., 2020).

Tabla 5.3: Resumen de los metales presentes en lixiviados de rellenos sanitarios.

Metal		Referencia de literatura	Concentración lixiviado [mg/L]	Máximos DS 609 [mg/L]
Boro	B		11	4
Manganeso	Mn		105	4
Cromo	Cr	0,06	0,93	10
Magnesio	Mg	281	518	-
Calcio	Ca	342	1609	-
Hierro	Fe		252	-
Zinc	Zn	0,29	2,9	5
Cobre	Cu	0,03	0,54	3
Plomo	Pb	1,84	0,21	1
Cadmio	Cd	0,009	no medido	0,5

Tabla 5.4: Resumen de los metales presentes en relaves mineros.

Metal		Concentración relaves general [g/ton]	Precio [eur/kg]	Precio [US/kg]	Potencial promedio relaves [eur/kg]	Potencial promedio relaves [US/kg]
Rubidio	Rb	143	13.534	15.500	1.422.365	1.049.031
Escandio	Sc	19	13.791	3.460	270.584	71.177
Cesio	Cs	4	67.484	61.800	244.328	199.220
Cobre	Cu	2066	5	8,73	13.434	25.239
Plata	Ag	13	425	521	6.546	9.213
Hafnio	Hf	4	1.300	900	4.802	3.307
Circonio	Zr	220	21	36,4	4.198	6.353
Itrio	Y	41	32	31	3.024	4.550
Hierro	Fe					

La determinación de los metales a medir para la solución de lantánidos se analizó a partir de las concentraciones presentes en la solución entregada por la empresa de biolantánidos y valores promedios de precio de cada metal. Con esto, se calculó el potencial económico de cada metal y se seleccionaron los metales que se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Resumen de los metales presentes en solución de lantánidos.

Metal		Concentración de lantánidos [g/ton]	Precio [eur/kg]	Precio [US\$/kg]	Potencial promedio lantánidos [eur/kg]	Potencial promedio lantánidos [US\$/kg]
Tulio	Tm	1481,9	5.700	3.000	8.446.830	4.445.700
Holmio	Ho	2646,7	1.287	57	3.406.303	151.127
Lutecio	Lu	1074,6	1.471	643	1.580.737	690.968
Terbio	Tb	2243,1	506	658	1.134.336	1.475.960

Disproso	Dy	1028,8	322	307	331.068	315.842
Itrio	Y	3819,0	32	31	122.895	118.389

5.2.2. Análisis químico analítico

Se obtuvo la tabla 5.6 con la simulación del programa CHEAQS NEXT, (gráficos expuestos en anexo B), y el cálculo del Kps, con las ecuaciones 1, 2 y 3. Allí se observa que la gran mayoría precipita a pH superior a 5, pH posteriormente utilizado para los ensayos de adsorción. Además, no todas las especies son catiónicas bivalentes, sino que en ciertos casos como el cromo, manganeso, boro, vanadio y arsénico están presentes como aniones, y los lantánidos son especies catiónicas trivalentes, a excepción del escandio.

Tabla 5.6: pH de precipitación de cada metal para los efluentes en estudio; Lixiviado (A), Relave (B), Lantánidos (C).

Lixiviado	pH precipitación	iones a pH 5	Relave	pH precipitación	iones a pH 5	Lantánidos	pH precipitación	iones a pH 5
Fe	2,07	Fe_2O_3s	Fe+3	2,07	Fe_2O_3s	Sc	6	$Sc(OH)^{+2}$
Cr	4,93	Cr^{+3}	V	3,53	V^{+3}	Y	6	Y^{+3}
	-	$HCrO_4^-$		-		$H_2VO_4^{-2}$	La	6,5
Cu	5,62	Cu^{+2}	Cu	5,62	Cu^{+2}	Ce	6,9	Ce^{+3}
Zn	7,58	Zn^{+2}	Zn	7,58	Zn^{+2}	Pr	6	Pr^{+3}
Pb	7,95	Pb^{+2}	Fe	8,76	Fe^{+2}	Nd	6	Nd^{+3}
Cd	8,35	Cd^{+2}	As	-	$HAsO_4^{-2}$	Sm	6	Sm^{+3}
Fe	8,76	Fe^{+2}	Ba	-	Ba^{+2}	Eu	6	Eu^{+3}
	9,10	Mn^{+2}	Cs	-	Cs^{+2}	Gd	6	Gd^{+3}
Mn	-	MnO_4^-	Hf	-	$Hf(OH)_4$	Tb	6	Tb^{+3}
	9,93	Mg^{+2}	Rb	-	Rb^+	Dy	6	Dy^{+3}
Ca	-	Ca^{+2}	Zr	-	Zr^{+4}	Ho	5,9	Ho^{+3}
B	-	BO_4^{-2}				Er	6	Er^{+3}
						Tm	5	Tm^{+3}
						Yb	5,8	Yb^{+3}
						Lu	5,5	Lu^{+3}

Lo anterior, se complementa con estudios de potencial óxido reducción. Se midió cada efluente, obteniéndose los valores que se detallan en la tabla 8.5 en el anexo C. Se analizaron los gráficos pourbaix para cada metal, (ver ejemplos en el anexo C), y finalmente se obtuvieron los siguientes resultados condensados en la tabla 5.7:

Tabla 5.7: Especiación de metales según pH y potencial de óxido reducción (ORP), obtenido a través del análisis de gráficos pourbaix para los tres efluentes estudiados; Lixiviado (A), Relave (B) y Lantánidos (C).

(A) Lixiviado de relleno sanitario		solución sintética		(B) Relave Minero		solución sintética		efluente real	
		pH1,95/ 0,91 V	pH5/ 0,64 V			pH1,6/ 0,96 V	pH5/ 0,69 V	pH7,3/ 0,56V	pH5/ 0,53V
Boro	B	$B(OH)_3 ac$		Arsénico	As	$H_3AsO_4 ac$	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	$H_2AsO_4^-$
Cadmio	Cd	Cd^{+2}		Bario	Ba	Ba^{+2}			
Calcio	Ca	Ca^{+2}		Cesio	Cs	Cs^+			
Cinc	Zn	Zn^{+2}		Cinc	Zn	Zn^{+2}			
Cobre	Cu	Cu^{+2}		Circonio	Zr	$ZrOH^{+3}$	$ZrO ac$	$HZrO_3^-$	$ZrO ac$
Cromo	Cr	Cr^{+3}	$CrOH^{+2}$	Cobre	Cu	Cu^{+2}			
Hierro	Fe	Fe^{+3}	$Fe_2O_3 s$	Hafnio	Hf	HfO_2^{+3}	$HfO_2 ac$	$HHfO_3^-$	$HfO_2 ac$
Magnesio	Mg	Mg^{+2}		Hierro	Fe	Fe^{+3}	$Fe_2O_3 s$		
Manganeso	Mn	Mn^{+2}		Rubidio	Rb	Rb^+			
Plomo	Pb	Pb^{+2}		Vanadio	V	VO_2^+	VO_4^-		

(C) Solución de lantánidos		solución sintética		efluente real	
		pH 2,3/ 0,84	pH 5/ 0,71V	pH 3,8/ 0,66V	pH 5/ 0,66V
Escandio	Sc	Sc^{+3}	$Sc(OH)^{+2}$	Sc^{+3}	$Sc(OH)^{+2}$
Itrio	Y	Y^{+3}			
Lantano	La	La^{+3}			
Cerio	Ce	Ce^{+3}			
Praseodimio	Pr	Pr^{+3}			
Neodimio	Nd	Nd^{+3}			
Samario	Sm	Sm^{+3}			
Europio	Eu	Eu^{+3}			
Gadolinio	Gd	Gd^{+3}			
Terbio	Tb	Tb^{+3}			
Disprobio	Dy	Dy^{+3}			
Holmio	Ho	Ho^{+3}			
Erbio	Er	Er^{+3}			
Tulio	Tm	Tm^{+3}			
Iterbio	Yb	Yb^{+3}			
Lutecio	Lu	Lu^{+3}			

Se observa que las especies predominantes para el lixiviado de relleno sanitario están en su forma catiónica bivalente, a excepción del cromo y el hierro, ya que a pH 1.95 se presentan en su forma catiónica trivalente. A pH 5 el cromo se presenta en su forma bivalente y hierro, en su forma sólida, información que se comprueba con la tabla 5.6, ya que el pH de precipitación del hierro es 2.07.

Para el relave minero, se observan comportamientos más variados entre los diferentes metales; el arsénico y el vanadio a pH superiores a 5 se presentan en su forma aniónica, por lo que se descarta la existencia del vanadio en su forma catiónica trivalente mostrado en la tabla 5.6. El circonio y el hafnio a pH 1.6 están en su forma de catión trivalente, a pH 5 en su forma acuosa y a pH 7 en forma de anión. El hierro, a pH 5 y superiores, está en su forma sólida y todos los demás metales están presentes en su forma catiónica, como se muestra también en la tabla 5.6.

La solución de lantánidos muestra que, a excepción del escandio a pH 5, todos los metales se presentan en su forma de catión trivalente, información confirmada por la tabla 15 ya que los pH de precipitación de todos los lantánidos son superiores a pH 5.

En resumen, el estudio químico analítico concluye que a pH 5, la gran mayoría de los metales están en su forma catiónica, en los tres efluentes. Lo que concluye que es un valor ideal para las adsorciones de metales.

5.3. Ensayos de adsorción multimetal con EPS.

Se discutieron, en primer lugar, los resultados de adsorción multimetal con EPS en efluentes reales, luego en sintéticos.

5.3.1. Efluentes reales

Para los ensayos de adsorción en efluentes reales se debe tener en consideración que no se ajustó el pH, ya que se buscaba estudiar el proceso en condiciones reales; además, se midieron sólo los metales de mayor interés, seleccionados en el ítem 5.2.

Ensayos en lixiviado de relleno sanitario.

Se realizaron ensayos de adsorción multimetales con EPS, en efluente de lixiviado de relleno sanitario. Los resultados se presentan en la tabla 5.8. Los pH son alcalinos para el EPS y la solución son 7,3 y 10,3 respectivamente. Cabe destacar que el primer ensayo contiene 5 mg de EPS y el segundo 10 mg de EPS, por lo que este último sería más alcalino al momento de la adsorción.

Tabla 5.8: Resultados de ensayos de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de lixiviado de relleno sanitario.

1: 5mg (20 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	C_f [mg/L]	% remoción [w/w]	q_t [mg/g]	2: 10mg (40 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	C_f [mg/L]	% remoción [w/w]	q_t [mg/g]
Metales totales	Cu	0,74	0,14	81,1%	27,60	Metales totales	Cu	0,13	0,12	7,7%	0,21
	Pb	0,17	0,01	94,1%	7,36		Pb	0,02	0,01	50,0%	0,21
	Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00		Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00
	B	2,76	5,94	-115,2%	-146,28		B	5,18	5,18	0,0%	0,00
	Mn	7,91	20,60	-160,4%	-583,74		Mn	30,26	17,20	43,2%	274,26
Metales en fase líquida	Cu	0,28	0,73	-160,7%	-20,70	Metales en fase líquida	Cu	0,23	0,93	-304,3%	-14,70
	Pb	0,02	0,01	50,0%	0,46		Pb	0,01	0,01	0,0%	0,00
	Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00		Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00
	B	3,41	13,30	-290,0%	-454,94		B	3,18	13,30	-318,2%	-212,52
	Mn	4,79	3,22	32,8%	72,22		Mn	22,19	4,00	82,0%	381,99
Metales en fase líquida y coloides	Cu	0,74	0,22	70,3%	23,92	Metales en fase líquida y coloides	Cu	0,12	0,14	-16,7%	-0,42
	Pb	0,07	0,01	85,7%	2,76		Pb	0,01	0,00	100,0%	0,21
	Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00		Cd	0,00	0,00	0,0%	0,00
	B	25,21	5,34	78,8%	914,02		B	4,86	6,68	-37,4%	-38,22
	Mn	1,29	4,00	-210,1%	-124,66		Mn	10,34	6,32	38,9%	84,42

C_o y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

*Metales totales: se le aplica digestión ácida; Metales en fase líquida: se le aplica centrifugación y filtración; Metales en fase líquida y coloides: se le aplica centrifugación, filtración y digestión ácida

Los ensayos de adsorción de cobre total y presente en fase líquida y coloides, para el primer ensayo, muestran resultados positivos de porcentajes de remoción y capacidad de adsorción, pero se obtuvieron resultados negativos para el cobre en fase líquida, ya que su concentración final es mayor que la inicial, lo que se podría asociar a error en medición. Para el segundo ensayo, con mayor cantidad de adsorbente, se muestran porcentajes y capacidades negativas o muy bajas, es decir su concentración final es mayor a la inicial o muy cercanas y se podría concluir que no hay adsorción alguna en este ensayo, que se atribuye a la mayor alcalinidad del ensayo provocando su precipitación, ya que de acuerdo con la tabla 5.6, el cobre precipita a un pH de 5.62, es decir, en ambos ensayos se encuentra presente en su forma sólida.

El plomo sigue un mismo comportamiento en todos los casos, muestra muy bajas o nulas capacidades de adsorción, pero muy altos porcentajes de remoción. Esto es atribuido a que las concentraciones iniciales son muy bajas y las concentraciones finales son del mismo orden de magnitud, por lo que se podría concluir que no hay adsorción. Para el caso del plomo, se ha estimado un pH de precipitación de 7.95, (tabla 5.6) por lo que podría estar precipitado, (7.3 en solución de metales y 10.3 en solución de EPS), lo cual explicaría los altos valores de remoción y bajas capacidades de adsorción, ya que las concentraciones finales disminuyen con la acidificación del EPS.

Se puede observar que los resultados de adsorción para el cadmio marcan 0 en todos los casos, ya que todas las concentraciones son nulas, por lo que se concluye que no hay adsorción en solución.

Los resultados de adsorción del boro tienden a un mismo comportamiento entre ellos, son resultados negativos para todos los casos, es decir, su concentración final es mayor a la inicial, a excepción del primer ensayo, que muestra una alta capacidad de adsorción para el boro presente en coloides. Se dedujo que la medición de concentraciones finales mayores a las iniciales puede deberse al uso de tubos de vidrio borosilicato en la etapa de digestión ácida. Sin embargo, esto también se aprecia en los ensayos que están sin digestión, lo que confirmaría que existen errores asociados en la medición o en el análisis.

El manganeso total y presente en fase líquida y coloides, en el primer ensayo, muestra concentraciones finales mucho mayores a las iniciales, provocando porcentajes de remoción y capacidades de adsorción negativas. Lo contrario ocurre en el segundo ensayo, donde se muestran altas capacidades de adsorción y porcentajes de remoción, ya que en este caso las concentraciones iniciales son más altas que las finales, al igual que en el estudio del manganeso en fase líquida, para los dos ensayos. El manganeso precipita a pH 9.10, según tabla 5.6, por lo que podría estar sólido para la medición de concentraciones finales, en ambos ensayos, más aún en el segundo; sin embargo, si ocurriese precipitación por el aumento del pH, las concentraciones de los metales en fase líquida y coloides debería disminuir y en este caso aumenta lo que confirmaría que existen errores asociados en el análisis.

Con el análisis de los datos por separado, se comprobó que éstos están erróneos por diversos motivos. Uno de ellos es que las muestras iniciales de metales totales, con digestión ácida, deberían ser mayores que las iniciales en fase líquida y coloides, que tienen centrifugado, filtrado y digestión ácida, dado que, al realizar sólo digestión ácida, todos los metales precipitados son solubilizados, y cuando la muestra es centrifugada y filtrada hay parte de ellos que son removidos. Por otro lado, entre ambos ensayos, la única diferencia es que el segundo tiene más concentración de EPS, por ende, se tendría que obtener una menor capacidad de adsorción, según (Carbonel, 2018). Sin embargo, se observan comportamientos diversos sin una tendencia clara. Además, los dos ensayos deberían tener las mismas concentraciones iniciales y son totalmente diferentes. Lo anterior, puede deberse a un error en la toma de muestra, error en la medición, o la heterogeneidad de la muestra.

Se concluye, en primer lugar, que el pH del ensayo es muy alcalino ya que la gran mayoría de los metales estudiados están precipitados por lo que no ocurriría adsorción, por lo tanto, se debe ajustar pH para el ensayo. En segundo lugar, para el caso de resultados negativos para el boro, el error se puede atribuir a la utilización de vidrio boro- silicato en la etapa de digestión ácida lo cual podría provocar el aumento en la concentración de este metal, por lo cual se comenzaron a realizar la digestión ácida en tubos plásticos. En tercer lugar, se propuso hacer duplicados y triplicados de las muestras para lograr determinar los errores en medición e ir descartando errores con el cálculo de desviaciones. Finalmente, se descarta el proceso de digestión ácida (metales totales) ya que no puede existir adsorción a metales que estén precipitados, por tanto, no tiene sentido medirlos. Se debería sólo medir los metales en solución líquida (con centrifugado y filtrado), pero se busca comparar con los metales presentes en coloides (centrifugado, filtrado y diferido), para saber si además los metales en coloides que pueden entrar y salir de la membrana pueden ser adsorbidos por el EPS por precipitación superficial. En resumen, se descartan conclusiones de adsorción alguna en este efluente.

Ensayos de adsorción de lixiviado de relleno sanitario tratado

Se realizaron los ensayos de adsorción multimetal con EPS en lixiviado de rellenos sanitarios tratado, con el objetivo de simular lo más representativo al lixiviado real. Los resultados se exponen en la tabla 5.9. Se midieron únicamente el boro y el manganeso, ya que las conclusiones anteriores marcaron baja presencia de los otros metales. Esta vez el pH del efluente fue de 8.88 y del EPS 10.3, siendo más alcalinos que el ensayo anterior.

Tabla 5.9: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de lixiviado tratado de rellenos sanitarios.

1: 5mg (20 mg/L) de EPS		C_0 [mg/L]	±	C_f [mg/L]	±	Mg adsorbidos	%remoción [w/w]	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	B	1,09	0,03	1,25	0,07	-0,03	-14,8%	-7,41
	Mn	0,01	0,00	0,02	0,02	-0,00	-117,4%	-0,60
Metales en fase líquida y coloides	B	0,92	0,06	1,21	0,06	-0,06	-31,2%	-13,19
	Mn	0,03	0,00	0,02	0,01	-0,00	40,0%	0,59
2: 10mg (40 mg/L) de EPS		C_0 [mg/L]	±	C_f [mg/L]	±	Mg adsorbidos	% remoción	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	B	0,99	0,00	1,41	0,02	-0,08	-42,6%	-8,86
	Mn	0,01	0,00	0,03	0,00	-0,00	-187,7%	-0,40
Metales en fase líquida y coloides	B	0,84	0,00	1,44	0,01	-0,08	-71,4%	-8,86
	Mn	0,03	0,00	0,01	0,00	-0,00	63,7%	-0,40

C_0 y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal / g de EPS]

Metales totales: se le aplica digestión ácida; *Metales en fase líquida: se le aplica centrifugación y filtración;

Metales en fase líquida y coloides: se le aplica centrifugación, filtración y digestión ácida

En la tabla 5.9 se observa que los ensayos de adsorción para el boro, en todos los casos, entregan resultados negativos debido a que la concentración final es mayor a la inicial, lo cual se podría atribuir a interferencias. Y para el manganeso ocurre que, para los dos ensayos, las concentraciones iniciales son muy pequeñas, casi nulas y sus variaciones entre concentraciones iniciales y finales también, provocando valores nulos de miligramos adsorbidos. Por lo anterior, se concluye que no hay adsorción para ninguno de los metales.

Ensayos en relaves mineros

Se realizaron los ensayos de adsorción multimetal con EPS en relaves mineros. Los resultados se muestran en la tabla 5.10. El relave presenta pH 7.3 el EPS de 10.3.

Tabla 5.10: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en efluente real de relave minero.

M1: 5mg (20 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	±	C_f [mg/L]	±	% remoción [w/w]	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	Cu	0,00	0	0,00	0	-	0
	Ag	0,00	0	0,00	0	-	0
	Fe	0,00	0	0,00	0	-	0
Metales en fase líquida y coloides	Cu	0,00	0	0,00	0	0%	0
	Ag	0,00	0	0,00	0	0%	0
	Fe	0,68	0,25	0,45	0,07	34%	10,67

M2: 10mg (40 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	±	C_f [mg/L]	±	% remoción [w/w]	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	Cu	0,00	0	0,04	0	-	-1,68
	Ag	0,00	0	0,00	0	-	0,00
	Fe	0,00	0	0,00	0	-	0
Metales en fase líquida y coloides	Cu	0,00	0	0,00	0	0%	0
	Ag	0,00	0	0,00	0	0%	0
	Fe	0,62	0,25	0,42	0,05	34%	4,40

C_o y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción

Metales totales: se le aplica digestión ácida; *Metales en fase líquida: se le aplica centrifugación y filtración; *Metales en fase líquida y coloides: se le aplica centrifugación, filtración y digestión ácida

En la tabla 5.10 se observa que no hay presencia ni de cobre ni de plata, a excepción del segundo ensayo que hay una concentración final de 0.04 mg/L de cobre en fase líquida que podría ser atribuida a error en medición. El hierro se muestra en fase líquida y coloides para los dos ensayos lo que explicaría que se encuentra como un precipitado en suspensión (coloides), pero no debería poder adsorberse y se observan capacidades de adsorción de 10,67 y 4.40 mg/g. Por tanto, si la concentración final es menor podría ser por el pH que aumentó con el EPS, lo que genera más precipitado por lo que en el muestreo se mide un valor menor o por la adsorción de coloides por el EPS.

Con lo anterior, se concluye que a pH 7.3, no hay adsorción alguna de cobre, hierro, ni plata. Esto a causa de que inicialmente no se encuentran solubles los metales a pH tan alcalinos. Por lo cual para

este efluente se realizó un barrido de pH, presentado en la tabla 5.11. Se midieron las concentraciones de cobre, hierro y plata, todas estas muestras sin digestión ácida, para poder analizar los metales presentes en solución.

Tabla 5.11: Concentraciones en [mg/L] de cobre, hierro y plata en un barrido de pH del efluente real de relave minero.

[mg/L]/pH	1	2	3	4	5	6	7
cobre	1,05	1	1,58	0,57	0,27	ND	ND
hierro	16,9	7,26	3,31	0,54	0,43	0,61	0,38
plata	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND: no determinado por límite de detección menor a 0.2 mg/L.

Se puede observar que en todo el rango estudiado no se detecta plata, por lo que se descarta para los siguientes estudios en este efluente. Además, al disminuir el pH, se observa una mayor concentración de metales en solución, lo cual es lógico porque a pH más alcalino estos metales están precipitados como se muestra en los gráficos del programa CHEAQS-NEST en el anexo C. Por lo tanto, se concluye que se debe disminuir el pH de este efluente para poder visualizar los metales de interés.

Ensayos en solución de lantánidos

Se realizaron los ensayos de adsorción de metales, con EPS en solución de lantánidos. Los pH son de 3,59 para la solución y 9 para el EPS. Los resultados se muestran en la tabla 5.12, a continuación:

Tabla 5.12: Resultados de ensayo de adsorción multimetal por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), en efluente real de solución de lantánidos.

1: 5mg (20 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	\pm	C_f [mg/L]	\pm	% remoción [w/w]	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	Tm	7,23	0,62	9,49	0,60	-31,1%	-0,10
	Tb	9,60	0,87	11,88	0,26	-23,7%	-0,10
	Lu	3,94	0,65	4,74	0,73	-20,1%	-0,04
	Dy	69,05	5,90	87,27	5,07	-26,4%	-0,84
	Ho	15,89	1,49	20,52	1,29	-29,2%	-0,21
	Y	554,61	31,39	593,50	17,71	-7,0%	-1,79
Metales en fase líquida y coloides	Tm	11,56	0,58	10,79	0,82	6,7%	0,04
	Tb	14,96	0,80	13,71	1,19	8,3%	0,06
	Lu	6,15	0,44	5,16	0,72	16,2%	0,05
	Dy	111,04	5,23	112,90	5,35	-1,7%	-0,09
	Ho	25,15	1,24	25,17	1,38	-0,1%	0,00
	Y	866,03	34,40	785,00	49,05	9,4%	3,73

2: 5mg (20 mg/L) de EPS		C_o [mg/L]	\pm	C_f [mg/L]	\pm	% remoción	q_t [mg/g]
Metales en fase líquida	Tm	6,61	0,62	7,87	0,38	-19,1%	-0,03
	Tb	8,77	0,87	10,32	0,48	-17,7%	-0,03
	Lu	3,60	0,65	4,50	0,31	-24,8%	-0,02
	Dy	63,04	5,90	73,82	3,15	-17,1%	-0,23
	Ho	14,50	1,49	17,05	0,84	-17,6%	-0,05
	Y	506,38	31,39	568,67	11,11	-12,3%	-1,31
Metales en fase líquida y coloides	Tm	10,56	0,58	11,65	0,25	-10,4%	-0,02
	Tb	13,66	0,80	14,70	0,28	-7,7%	-0,02
	Lu	5,62	0,44	5,75	0,18	-2,3%	0,00
	Dy	101,39	5,23	112,00	1,79	-10,5%	-0,22
	Ho	22,96	1,24	25,10	0,53	-9,3%	-0,04
	Y	790,72	34,40	833,33	18,60	-5,4%	-0,89

C_o y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción

Metales totales: se le aplica digestión ácida; *Metales en fase líquida: se le aplica centrifugación y filtración;

*Metales en fase líquida y coloides: se le aplica centrifugación, filtración y digestión ácida

En primer lugar, se recalca que todos los valores de concentraciones medidas son en $\mu\text{g/L}$, es decir 1000 veces menores a los resultados de los anteriores ensayos. En segundo lugar, se aprecia que las concentraciones finales son todas mayores a las iniciales, provocando valores negativos de remoción y adsorción. Sin embargo, como todos los valores son en microgramos se podría atribuir a desviaciones en medición. Por ende, se concluye que no hay adsorción en ningún caso. Esto se atribuye a que otros metales no medidos en este ensayo, sodio, por ejemplo, están en concentraciones varios órdenes de magnitud más altas, por lo cual son éstos los que ocupan los sitios disponibles en el adsorbente.

Conclusión de ensayos de adsorción en efluentes reales

En resumen, ningún ensayo de adsorción multimetal con EPS como adsorbente presentó adsorción, debido a que al pH original de los vertidos y el utilizado en el ensayo (mayor a 8), los metales se presentaban precipitados. Por lo tanto, se comprueba que existen las siguientes dificultades para el escalamiento industrial: el pH del efluente debe estar en un rango de pH 4-5 y el pH del adsorbente debe estar en el mismo rango que el efluente.

5.3.2. Efluentes sintéticos

Para todos los ensayos de distintos efluentes, la medición antes y después de la adsorción comprobó la mantención de pH 5 a lo largo del ensayo de adsorción, con una variación inferior al 10%, lo que implica que no es necesaria la utilización de solución tampón, si no que basta con la adición de ácido nítrico e hidróxido de sodio según corresponda.

Ensayos en solución sintética de cobre

Se realizó un ensayo de adsorción de cobre con el objetivo de verificar adsorción en condiciones ideales, ya que se ajustó a pH 5, y tiene relación de masa metal-EPS definida, de (1:4), donde la concentración inicial es de 100 mg Cu^{+2} /L. Además, se añadió a este ensayo la lectura de concentraciones de los siete metales que podrían estar presentes en el EPS y que provocarían una competencia con los demás metales en solución, como se observa en la tabla 5.13.

Tabla 5.13: Resultados, en base a la solución, del ensayo de adsorción de cobre con sustancias poliméricas extracelulares EPS, en solución sintética de cobre a pH 5.

En base a solución	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t en base solución
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]	(w/w)	[mg/g]
Cu	91,50	6,13	76,33	8,52	1,37	17%	37,92
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%	0,00
Fe	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	-53%	-0,02
Al	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	-203%	-0,03
Ca	0,02	0,00	0,16	0,01	-0,01	-849%	-0,35
K	0,52	0,02	1,69	0,03	-0,11	-225%	-2,92
Mg	0,04	0,05	0,25	0,01	-0,02	-574%	-0,53
Na	0,58	0,12	94,67	0,76	-8,47	-16335%	-235,23

* C_o y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción [mg/L]

El ensayo de adsorción de cobre a pH 5 muestra buenos indicios de adsorción; se evidencia adsorción de cobre con una capacidad de adsorción de 37,92 mg de cobre adsorbido por cada gramo de EPS. Comparando con el trabajo realizado por Gutiérrez el 2022, que muestra una adsorción de 77,6 mg/g de cobre, en base a relación 1:2 (M^+ : EPS), se tiene menor capacidad de adsorción de cobre en este ensayo que tiene relación 1:4. Este resultado es totalmente esperado, ya que la tendencia en estudios es que a mayor cantidad de adsorbente aumenta el porcentaje de metal removido, sin embargo, la capacidad de adsorción por cantidad de adsorbente (mg/g) se reduciría al aumentar la dosis de adsorbente (Carbonel, 2018). Para los demás metales se observan concentraciones iniciales y finales muy bajas, que por lo mismo poseen nulas capacidades de adsorción, a excepción del potasio, magnesio y sodio, donde las concentraciones finales son superiores a las iniciales, lo que es justificado por mecanismo de intercambio iónico. De acuerdo a la literatura, se reporta el intercambio iónico como un mecanismo común para la biosorción de metales por EPS y/o biomasa, (Wang et al., 2010), y la adsorción de metales pesados por EPS extraída de biomasa “anammox” y gránulos fue asociada a liberaciones de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos (p. ej., Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} y K^+) en el

medio a granel, (Pagliaccia et al., 2022), como resultado de una afinidad y competitividad relativamente más bajas de los cationes intercambiables para unirse con el adsorbente (Wang et al., 2010).

Además, se estudiaron los resultados en base al EPS del mismo ensayo y se compararon las capacidades de adsorción, de los ensayos desde el punto de vista de la solución y del EPS, como se presenta en la figura 5.2 a continuación.

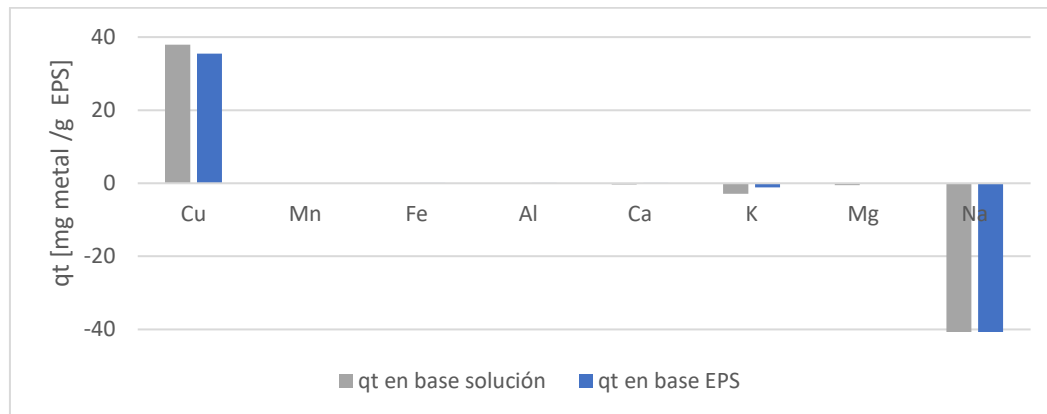


Figura 5.2: Capacidades de adsorción del ensayo de solución de cobre sintético, medidos en base a solución y en base a sustancias poliméricas extracelulares (EPS).
 * q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/g de EPS]

La figura 5.2 muestra que capacidades de adsorción para ambos casos tienen los mismos valores, de 37 mg de cobre por cada gramo de EPS aproximadamente. Es decir, se concluye que el balance de masa del ensayo cierra correctamente. Se detalla en la tabla 8.6 (Anexo C) que desde la solución se remueve 1,37 gramos de cobre y desde el EPS se evidencia que, éstos atraen 1,3 gramos de cobre. Lo mismo sucede para todos los otros metales medidos en el ensayo, destacándose la presencia del mecanismo de intercambio iónico descrito anteriormente.

Por otro lado, se realizó un ensayo de control para este ensayo que consta con las mismas condiciones que el anterior, pero sin EPS dentro de la membrana de diálisis, con el fin de verificar el comportamiento de ésta. Los resultados se muestran en la tabla 5.14, donde se observa que la concentración inicial y final son diferentes por decimales, pero ambas expresan 107 mg/L. Por ello, no existe adsorción (0 mg/g de adsorción). Se concluye que no hay interferencias con el uso de la membrana de diálisis. Estos mismos resultados se obtuvieron en el estudio de tesis de Gutiérrez, 2022.

Tabla 5.14: Resultados de ensayo de control en solución sintética de cobre a pH 5.

C/ pH =5	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t control
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]	(w/w)	[mg/g]
cobre	107,333	5,7	106,667	0,58	0,067	0,006	1,852

* C_o y C_f : concentración inicial y final [mg/L]; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/g de EPS]

Con lo anterior descrito, se realizan y analizan los ensayos de adsorción de efluentes sintéticos a pH ácido (pH 2) y a pH ajustado (pH 5), con el fin de analizar el efecto del pH en las adsorciones multimetal con EPS.

Ensayos en solución sintética de lixiviado de relleno sanitario

El primer efluente en estudio es la solución sintética de lixiviado de relleno sanitario, con concentraciones iniciales de 5mg/L de cada metal y relación en masa de metal: EPS de (1:10). Los resultados se muestran en la tabla 5.15 a continuación.

Tabla 5.15: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de lixiviado de relleno sanitario a pH 2 (a) y pH 5 (b).

(a) lix pH 1,8	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]	[w/w]	[mg/g]
Cu	3,32	1,06	2,54	0,06	0,06	23,59%	1,25
Pb	2,62	0,77	2,08	0,10	0,04	20,49%	0,86
Zn	3,33	0,12	3,17	0,06	0,01	4,90%	0,26
B	4,56	0,14	4,45	0,12	0,01	2,52%	0,18
Cr	4,37	0,17	4,28	0,01	0,01	2,13%	0,15
Mn	0,40	0,01	0,39	0,00	0,00	2,50%	0,02
Cd	4,84	0,06	4,85	0,07	0,00	-0,21%	-0,02
Fe	1,82	0,05	1,90	0,01	-0,01	-4,35%	-0,13
Mg	4,68	0,12	4,86	0,03	-0,01	-3,76%	-0,28
Ca	5,05	0,10	6,83	0,18	-0,14	-35,20%	-2,84

(b) lix pH 5	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]		[mg/g]
Fe	1,680	0,000	0,000	-	0,134	100,00%	2,688
Pb	1,128	0,034	0,090	0,017	0,083	92,02%	1,661
Cr	0,748	0,096	0,067	0,006	0,055	91,09%	1,090
Cu	1,528	0,023	0,907	0,045	0,050	40,66%	0,994
Cd	1,252	0,051	0,973	0,032	0,022	22,26%	0,446
Zn	1,640	0,057	1,533	0,058	0,009	6,50%	0,171
B	1,744	0,079	1,663	0,078	0,006	4,63%	0,129
Mn	1,556	0,006	1,540	0,010	0,001	1,03%	0,026
Mg	1,720	0,057	1,800	0,000	-0,006	-4,65%	-0,128
Ca	1,592	0,057	1,960	0,000	-0,029	-23,12%	-0,589

C_o y C_f : concentración inicial y final [mg/L]; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Primeramente, se observa que las concentraciones iniciales son todas inferiores a 5 [mg/L], siendo en el segundo ensayo, ajustado a pH 5, aún más bajas, rondando 1 mg/L. Lo racional sería atribuirlo a cambios de especiación de cada metal por el aumento de pH, sin embargo, el estudio químico muestra especies precipitadas, por lo que se rechaza esa justificación.

Los resultados del ensayo a pH 5 muestran resultados positivos para la adsorción de plomo, cromo, cobre y cadmio con capacidades de adsorciones de 1.7, 1.1, 1.0 y 0.45 mg de metal/ g de EPS respectivamente. Estos resultados son comparables con el estudio de Paglicia 2022, donde la capacidad de adsorción multimetal con EPS para el plomo, cobre y zinc reportadas son de 5.56, 4.45 y 2.43 mg de metal/g de EPS, respectivamente. Se exhiben mayores capacidades de adsorción, pero con el mismo orden entre metales. Para el hierro, se observa 100% de remoción, debido a que la concentración final es 0 mg/L. Esto no se podría atribuir a precipitación, ya que, la inicial no es nula por el hecho de que a pH 2.5 precipita la especie predominante Fe^{+3} , pero no Fe^{+2} , exponiendo precipitación de esta última. Para el zinc y el boro se presentan capacidades de adsorción muy bajas. Para el manganeso se evidencian 0.001 mg adsorbidos por lo que se concluye que no hay adsorción. Finalmente, el magnesio y el calcio muestran capacidades de adsorción negativas al igual que a pH 2, nuevamente atribuido a intercambio iónico.

Los resultados del ensayo a pH 5 muestran resultados positivos para el plomo, cromo, cobre y cadmio con capacidades de adsorciones de 1.7, 1.1, 1.0 y 0.45 mg de metal/ g de EPS respectivamente. Resultados comparables con el estudio de Paglicia 2022, donde la capacidad de adsorción multimetal con EPS para el plomo, cobre y zinc reportadas son de 5.56, 4.45 y 2.43 mg de metal/g de EPS. Se

exhiben mayores capacidades de adsorción, pero con el mismo orden entre metales. Para el hierro se observa 100% de remoción. Esto ocurre, debido a que la concentración final es nula. Para el zinc y el boro se presentan capacidades de adsorción muy bajas. Para el manganeso se evidencian 0.001 mg adsorbidos por lo que, se concluye que no hay adsorción. Finalmente, el magnesio y el calcio muestran capacidades de adsorción negativas al igual que a pH 2, nuevamente atribuido a intercambio iónico.

Además, se observa que a pH 5 las capacidades de adsorción presentan mayor afinidad entre metales, con orden de $Pb > Cr > Cu > Cd > Zn > B$, lo que se podría atribuir a competencias multimetales. Estudios de adsorción con EPS exponen mayor capacidad de adsorción para Cu^{+2} que para el Zn^{+2} , donde el cobre se adsorbió preferentemente debido a su mayor afinidad con el EPS. Además, se definió que las superficies de sorción tridimensionales del sistema de componentes binarios demostraron que la presencia de Cu^{+2} disminuyó más significativamente la sorción de Zn^{+2} , pero la sorción de Cu^{+2} no fue perturbado por la presencia de Zn^{+2} , indicando adsorción competitiva entre los dos metales en la superficie de EPS (Yang et al., 2015). Otros estudios de adsorción, que no utilizan EPS, analizan la competencia entre metales; Sun-Kou et al. (2014) observa el siguiente orden de adsorción sobre el carbón activado: $Pb(II) > Cd(II) > Cr(III)$, e indica que esto concuerda con el tamaño relativo de los respectivos iones solvatados. El Cr (III), por su mayor carga y menor radio, posee una mayor capacidad de hidratación y, por ende, un mayor radio solvatado, lo que dificulta su retención en la superficie de carbón activado y explica su menor adsorción en relación con los otros dos metales. Por otro lado, comparando ambos iones divalentes, el Pb (II), de mayor tamaño como ion libre posee un menor radio solvatado que el Cd (II) y encabeza el orden de adsorción (Sun-Kou et al., 2014).

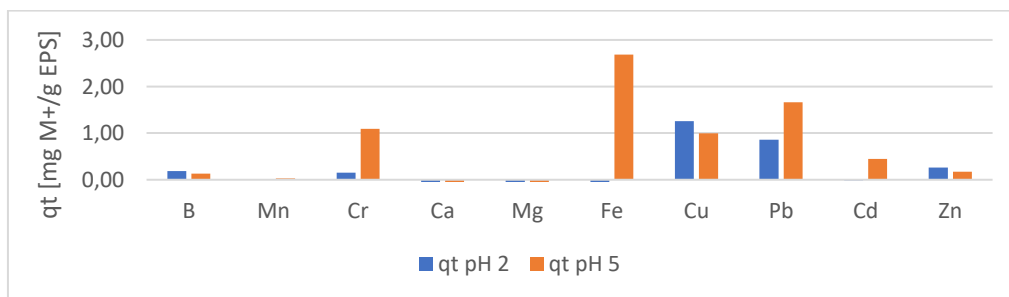


Figura 5.3: Capacidades de adsorción multimetal en efluente sintético de lixiviado de relleno sanitario a pH 2 y a pH 5.
 q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Con el objetivo de comparar ambos ensayos para analizar el efecto del pH se expone la tabla 5.2. Se observa una mayor capacidad de adsorción en el ensayo de adsorción con pH ajustado a 5 para el

romo, plomo y cadmio. Esto ocurre, ya que, la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 (Tejada-Tovar et al., 2014) y como se ve en la tabla 5.6, todos los metales están en su forma catiónica a pH 5 a excepción del boro, que se encuentra en forma acuosa, y el hierro que está precipitado. Al contrario, para el cobre y el zinc, con el aumento de pH se observa una disminución en la capacidad de adsorción.

En resumen, las adsorciones multimetales con EPS, en soluciones sintéticas de lixiviado, emiten resultados positivos de adsorción a pH 5. Las capacidades de adsorción adoptan el siguiente orden Pb >Cr >Cu >Cd con valores de 1.66, 1.09, 0.99, 0.45 mg/ g de EPS, respectivamente. Además, se confirma el mecanismo de intercambio iónico con el aumento de las concentraciones finales para el magnesio y calcio.

Ensayos en solución sintética de relave minero

El segundo efluente sintético utilizado fue el que emula el relave minero, y los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 5.16. Nuevamente, se prepararon las mismas concentraciones iniciales, 5mg/L de cada metal y relación en masa de metal: EPS de (1:10).

Tabla 5.16: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de relave minero a pH 2 (a) y pH 5 (b).

(a) pH=1,54	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]	[w/w]	[mg/g]
Hf	1,26	0,08	0,00	0,00	0,10	99,65%	2,0
Zr	1,21	0,07	0,07	0,00	0,09	94,51%	1,8
As	0,85	0,00	0,30	0,02	0,04	64,23%	0,9
Fe	1,71	0,00	1,37	0,09	0,03	20,17%	0,6
Rb	1,04	0,01	0,85	0,01	0,02	18,27%	0,3
Cs	1,23	0,00	1,06	0,01	0,01	13,96%	0,3
V	1,24	0,08	1,13	0,05	0,01	8,31%	0,2
Ba	0,66	0,01	0,58	0,01	0,01	11,62%	0,1
Cu	1,55	0,02	1,52	0,03	0,00	1,59%	0,0
Zn	1,74	0,07	1,73	0,02	0,00	0,35%	0,0
(b) pH=5	C_o		C_f		mg adsorbidos	% remoción	q_t
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]	[w/w]	[mg/g]
Cu	1,59	0,01	0,99	0,04	0,05	37,45%	0,95
Ba	0,64	0,01	0,54	0,01	0,01	16,67%	0,17
Zn	1,68	0,00	1,59	0,01	0,01	5,56%	0,15

Cs	1,12	0,07	1,03	0,03	0,01	8,04%	0,14
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00%	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-42,11%	0,00
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-32,79%	0,00
As	0,01	0,00	0,22	0,01	-0,02	-3010,86%	-0,34
V	0,05	0,01	0,53	0,20	-0,04	-988,15%	-0,77
Rb	1,04	0,07	1,70	0,16	-0,05	-62,52%	-1,04

*EPS: Sustancias poliméricas extracelulares; C_0 y C_f : concentración inicial y final; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Una vez más, se observa que las concentraciones iniciales para todos los metales son menores a 5 ppm; en el caso del ensayo a pH 5 para el hierro y vanadio, ocurre que, ya que están precipitados, el arsénico está en forma de anión y el hafnio y circonio, están en forma +4. Pero, a pH ácido ninguna concentración debería dar menor a 5 ppm, ya que, no hay especies precipitadas.

La tabla 5.16 muestra que, a pH 2, el hafnio, el circonio y el arsénico destacan por sus altos porcentajes de remoción, de 99, 94 y 64% respectivamente, y las mayores capacidades de adsorciones de 2,0, 1.8 y 0.9 mg de metal/g de EPS. El porcentaje de remoción tan alto ocurre debido a que los valores de concentración final son muy bajos comparados con el inicial. Y los valores de adsorción para el hafnio y el circonio, se podrían justificar por su forma de catión trivalente ($HfOH^{+3}$ y $ZrOH^{+3}$) que generan mayor afinidad, sin embargo, el arsénico está en su forma acuosa (H_3AsO_4ac) por lo que resulta extraño que sin estar como catión se vea adsorción. Esto se podría justificar por interferencias con la membrana de diálisis, es decir, que esta retenga arsénico provocando la disminución de la concentración. El hierro muestra capacidad de adsorción de 0.6 mg/g, resultado esperable, pues a pH 2 se encuentra en su forma trivalente (ver tabla 5.7). Para el rubidio, cesio, vanadio y bario se observan bajas capacidades de adsorción. Finalmente, para el cobre y el cinc se aprecian nulos porcentajes y capacidades de adsorción, es decir no se concluye adsorción.

En el caso del ensayo a pH 5 se evidencia adsorción para el cobre, bario, zinc y cesio, con capacidades de adsorción de 0.95, 0.17, 0.15 y 0.14 mg de metal /g de EPS, respectivamente. Estos resultados son nuevamente comparables con el estudio realizado por Yang et al. (2015), donde, al igual que en este ensayo, se adsorbe más cobre que zinc en EPS. Luego, se observa nula aparición del hierro en el ensayo, justificado por que a pH 5 se encuentra precipitado, como se muestra en la tabla 5.7. Además, se observan capacidades de adsorciones nulas para el circonio y hafnio, pero negativos porcentajes de remoción, provocado netamente por la diferencia mínima de valores de concentraciones inicial y final en la ecuación (..), por lo cual se concluye que no hubo adsorción. Esto se comprueba con el ensayo

de repetición que se detalla con la tabla 8. 7 (en anexo C) donde las concentraciones iniciales y finales de hafnio y circonio son nulas. Para el vanadio y arsénico se observan porcentajes de remoción altamente negativos, causado por el incremento de concentración en el ensayo. Ambos están presentes en solución en su forma aniónica a este pH, por lo cual se confirma que no se debería adsorber. Ahora bien, que su concentración final sea mayor a la inicial en solución, podría estar dado por el cambio de especiación al pasar de pH 2 a 5, ya que, se observa que las concentraciones iniciales de ambos ensayos disminuyen con el aumento del pH, es decir precipitan, pero en el análisis de especiación no se observa una fluctuación rápida. Para el rubidio, se muestran porcentajes de remoción negativos, pero este metal se distingue por estar en todo momento en su forma de catión, hecho que se confirma con las concentraciones iniciales de ambos ensayos, ya que son idénticas. Sin embargo, se observa un comportamiento inesperado, dado que el aumento de concentración en el ensayo a pH 5 no debería ocurrir.

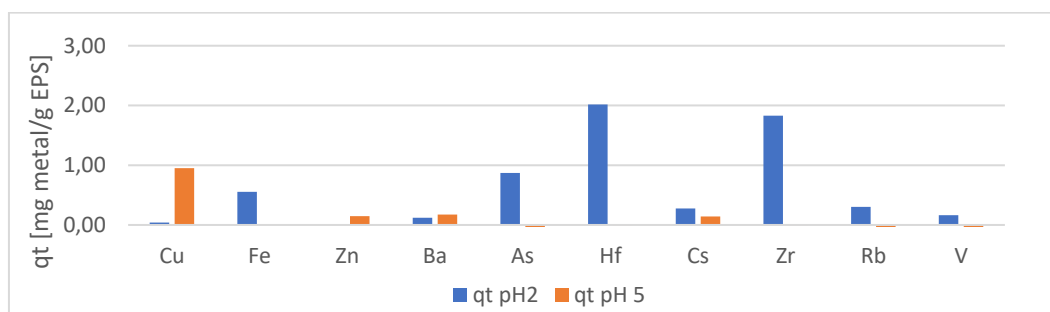


Figura 5.4: Capacidades de adsorción multimetal en efluente sintético de relave minero a pH 2 y a pH 5.

*qt: capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Finalmente, con el fin de estudiar el efecto del pH entre ambos ensayos, se expone la figura 5.4. Se observa un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento de pH para el cobre, zinc, bario y cesio. Pero, para el hierro, circonio, hafnio, rubidio vanadio y arsénico la situación es al revés, es decir, una disminución de capacidad de adsorción con el aumento de pH. Para el caso del hafnio, circonio y arsénico, el cambio de especiación a los diferentes pH provoca el cambio de comportamiento de adsorción, pasan de estar cargados positivamente a estar en forma de anión o en estado acuoso, justificando que a pH 5 no hay adsorción de ellos. Para el hierro ocurre que a pH 2.52 precipita, por lo que en el ensayo a pH 5 la disminución de concentración es a causa de la precipitación.

En resumen, las adsorciones multimetales con EPS, en soluciones sintéticas de relave, emiten resultados positivos a pH 5. Con capacidades de adsorción para el cobre, zinc, el bario y el cesio, con

valores de 0.95, 0.17, 0.15 y 0,14 mg/ g de EPS respectivamente. Para el resto de los metales se concluye que debido a su estado de especiación no son adsorbidos.

Ensayos en solución sintética de lantánidos

El tercer y último efluente sintético es la solución de lantánidos, los ensayos a pH 2 y 5 se muestran en la tabla 5.17. Las concentraciones iniciales son de 1mg/L de cada lantánido y relación en masa de metal: EPS de (1:2).

Tabla 5.17: Resultados de ensayo de adsorción multimetal con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en solución sintética de lantánidos a pH 2.5 (a) y pH 5 (b).

(a) pH 2.5	C_o		C_f		ug adsorbidos	% remoción	q_t (pH 2.5)
	[ug/L]	±	[ug/L]	±	[ug]	[w/w]	[mg/g]
Sc	220,00	0,01	176,67	0,02	3,47	19,70%	1,76
Ho	296,00	0,00	290,00	0,00	0,48	2,03%	0,24
Ce	240,00	0,02	236,67	0,01	0,27	1,39%	0,14
Sm	240,00	0,00	236,67	0,01	0,27	1,39%	0,14
Y	156,00	0,01	153,33	0,01	0,21	1,71%	0,11
Tb	276,00	0,01	276,67	0,01	-0,05	-0,24%	-0,03
Pr	232,00	0,01	233,33	0,01	-0,11	-0,57%	-0,05
La	220,00	0,01	223,33	0,01	-0,27	-1,52%	-0,14
Er	296,00	0,00	300,00	0,00	-0,32	-1,35%	-0,16
Yb	296,00	0,00	300,00	0,01	-0,32	-1,35%	-0,16
Gd	268,00	0,01	273,33	0,01	-0,43	-1,99%	-0,22
Tm	300,00	0,01	306,67	0,01	-0,53	-2,22%	-0,27
Eu	236,00	0,01	243,33	0,01	-0,59	-3,11%	-0,30
Dy	272,00	0,01	280,00	0,01	-0,64	-2,94%	-0,32
Nd	236,00	0,01	246,67	0,01	-0,85	-4,52%	-0,43
Lu	256,00	0,00	270,00	0,00	-1,12	-5,47%	-0,57
(b) pH 5	C_o		C_f		ug adsorbidos	% remoción	q_t (pH 5)
	[ug/L]	±	[ug/L]	±	[ug]		[mg/g]
Sm	352,0	0,18	80,0	0,01	21,76	77,3%	11,05
Yb	284,0	0,01	133,3	0,01	12,05	53,1%	6,12
Tm	292,0	0,01	143,3	0,01	11,89	50,9%	6,04
Er	300,0	0,01	153,3	0,01	11,73	48,9%	5,96
Tb	264,0	0,00	123,3	0,01	11,25	53,3%	5,71
Lu	256,0	0,00	116,7	0,01	11,15	54,4%	5,66
Eu	224,0	0,00	86,7	0,01	10,99	61,3%	5,58
Nd	240,0	0,00	103,3	0,01	10,93	56,9%	5,55
Dy	260,0	0,02	123,3	0,01	10,93	52,6%	5,55
Gd	256,0	0,00	123,3	0,01	10,61	51,8%	5,39
Ho	276,0	0,01	143,3	0,01	10,61	48,1%	5,39
Ce	244,0	0,01	113,3	0,02	10,45	53,6%	5,31
Pr	216,0	0,00	103,3	0,01	9,01	52,2%	4,58

La	232,0	0,01	140,0	0,01	7,36	39,7%	3,74
Y	144,0	0,00	90,0	0,00	4,32	37,5%	2,19
Sc	52,0	0,01	2,3	0,00	3,97	95,5%	2,02

C_o y C_f : concentración inicial y final [ug/L]; q_t : capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Primeramente, se observa que las concentraciones iniciales no son iguales a 1000 ug/L, siendo esta vez en ambos ensayos muy parecidas entre ellas, con valores entre los 200 y 300 ug/L, a excepción del escandio que a pH 5 disminuye a 52 ug/L, lo cual puede explicarse por el aumento de pH y su precipitación, ya que como se observa en la ilustración 8.3, se observa que su especie precipita a pH cercano a 6.

Los resultados de la adsorción en una solución sintética de lantánidos a pH 2.5 muestran nulas o muy bajas capacidades de adsorción, a excepción del escandio, que se observa una capacidad de adsorción de 1.76 mg/g de EPS. Se destaca dado que a este pH (pH 2.5) está en su forma bivalente diferenciándose del resto que se presentan en su forma trivalente. Pero, para todos los demás metales, se concluye que no hay adsorción a pH ácido. Esto es de esperarse, pues a pH bajos los grupos funcionales del biosorbente son vulnerables a ser protonados y desencadenan repulsión de iones de lantánidos por interacciones electrostáticas (Li & Yu, 2014).

Para el ensayo de adsorción de lantánidos con pH ajustado a 5, finalmente se evidencia adsorción en todos los metales presentes en la solución, con porcentajes de remoción entre el 50 y 60% y capacidades de adsorción entre 5 y 6 mg del lantánido por gramo de EPS. De entre todos los valores, resalta el samario con capacidad de adsorción de 11.05 mg/g. Valores similares se encuentran en el estudio realizado por Gallardo et al., (2020), donde la adsorción de lantánidos con cáscara de nuez como biosorbente proyecta valores entre 6 y 8 mg/g para Sm, Eu, Gd, La con porcentajes de remoción entre 70 y 90%.

Además, en la figura 5.5, se muestra la comparación entre los dos ensayos. Se evidencia que las adsorciones a pH ajustado (pH 5) tienen mayor capacidad adsorción de metales. Lo anterior ocurre por la competencia de iones H⁺ ya que, a mayor pH, menos protones en solución están disponibles para competir con los cationes metálicos por los sitios de unión del EPS (Li & Yu, 2014). Se concluye que el valor del pH es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes. Así la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5.

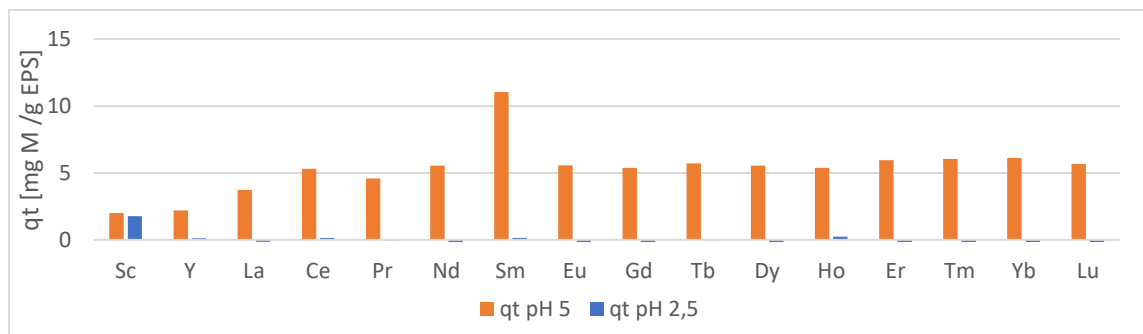


Figura 5.5: Capacidades de adsorción de lantánidos en solución sintética a pH 5 y 2.5.
 *qt: capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

Finalmente, con el objetivo de investigar las competencias entre lantánidos y compararlas con estudios de literatura, se obtienen las capacidades de adsorción en orden ascendente en mg de lantánido/g de EPS y mmol de lantánido/g de EPS, como se muestra en la tabla 5.18 y revisión de literatura en la tabla 5.19

Tabla 5.18: Capacidades de adsorción del ensayo de lantánidos a pH5, en distintas unidades.

		Sm	Yb	Tm	Er	Tb	Lu	Eu	Nd	Dy	Gd	Ho	Ce	Pr	La	Y	Sc
qt	mg/g	11,05	6,118	6,037	5,96	5,712	5,658	5,58	5,55	5,55	5,39	5,388	5,306	4,575	3,736	2,193	2,017
		Sm	Sc	Nd	Ce	Eu	Tb	Tm	Er	Yb	Gd	Dy	Ho	Pr	Lu	La	Y
qt	mmol/g	0,074	0,045	0,039	0,038	0,037	0,036	0,036	0,036	0,035	0,034	0,034	0,033	0,033	0,032	0,027	0,025

qt: capacidad de adsorción [mg de metal/ g de EPS]

En primer lugar, los datos experimentales muestran capacidades de adsorción muy similares entre metales, de alrededor de 0.03 mmol/g. A excepción del samario y el escandio que son más altos, de 0.07 y 0.04 mmol/g, y el lantano e itrio que son más bajos, alrededor de 0.02 mmol/g. Por lo que se podría concluir que los dos primeros tienen más afinidad con el EPS, sobre todo el samario. Además, se obtienen capacidades de adsorción similares a la literatura.

Tabla 5.19: Revisión de literatura del comportamiento competitivo de la adsorción de lantánidos, en distintos adsorbetes.

Adsorbente	Orden mono-metal	Oden multimetal	referencia
EDTA-B	Eu>Ce>La (0.346,0.353,0.365 mmol/g)	Eu>Ce>La (0.202,0.070,0.041 mmol/g).	(Zhao et al., 2016)
Alga mariana parda	La>Ce>Eu>Yb (1.08,1.05,0.87,0.67 mmol/g)	Eu>Ce>La>Yb (0.24,0.23,0.21,0.16 mmol/g)	(Vijayaraghavan et al., 2011)
Chips biológicos	La>Eu>Yb	Eu>La>Yb	(Kratochvil & Volesky, 1998)
Platilla de hidrogel y sílice	La>Ce>Nd>Eu>Pb	-	(Borai et al., 2015)

En resumen, se concluye que, las adsorciones multimetales de lantánidos con EPS, en soluciones sintéticas, emiten resultados positivos a pH 5. Se obtuvieron porcentajes de remoción entre el 50 y 60% y capacidades de adsorción entre 5 y 6 mg del lantánido por gramo de EPS. Se evidencia el comportamiento competitivo en la adsorción obteniéndose el orden siguiente; Sm > Yb > Tm > Er > Tb > Lu > Eu > Nd > Dy > Gd > Ho > C > La > Y > Sc. Sm exhibió la mayor capacidad de adsorción y Sc la menor: 11.05 y 2,17 mg metal/g de EPS, respectivamente.

5.4. Estudio cinético de adsorción de lantánidos con EPS.

Con el fin de analizar el comportamiento a lo largo del tiempo de la adsorción de lantánidos con EPS se realizó el estudio cinético de un ensayo de adsorción de efluente sintético de lantánidos. Éste tiene una concentración inicial de 1 mg/L para cada uno de los lantánidos y 16 mg de EPS. Está ajustado a pH 5 y temperatura de 20 °C, como se describe en la tabla 4.3 de metodología.

Se midió la concentración a través del tiempo de los dieciséis metales presentes en la solución sintética, a través de espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), en modo estándar (EST) y en modo de discriminación de energía cinética (KED). Los resultados se muestran en la figura 5.6 y los gráficos detallados para cada metal se adjuntan en el anexo C.

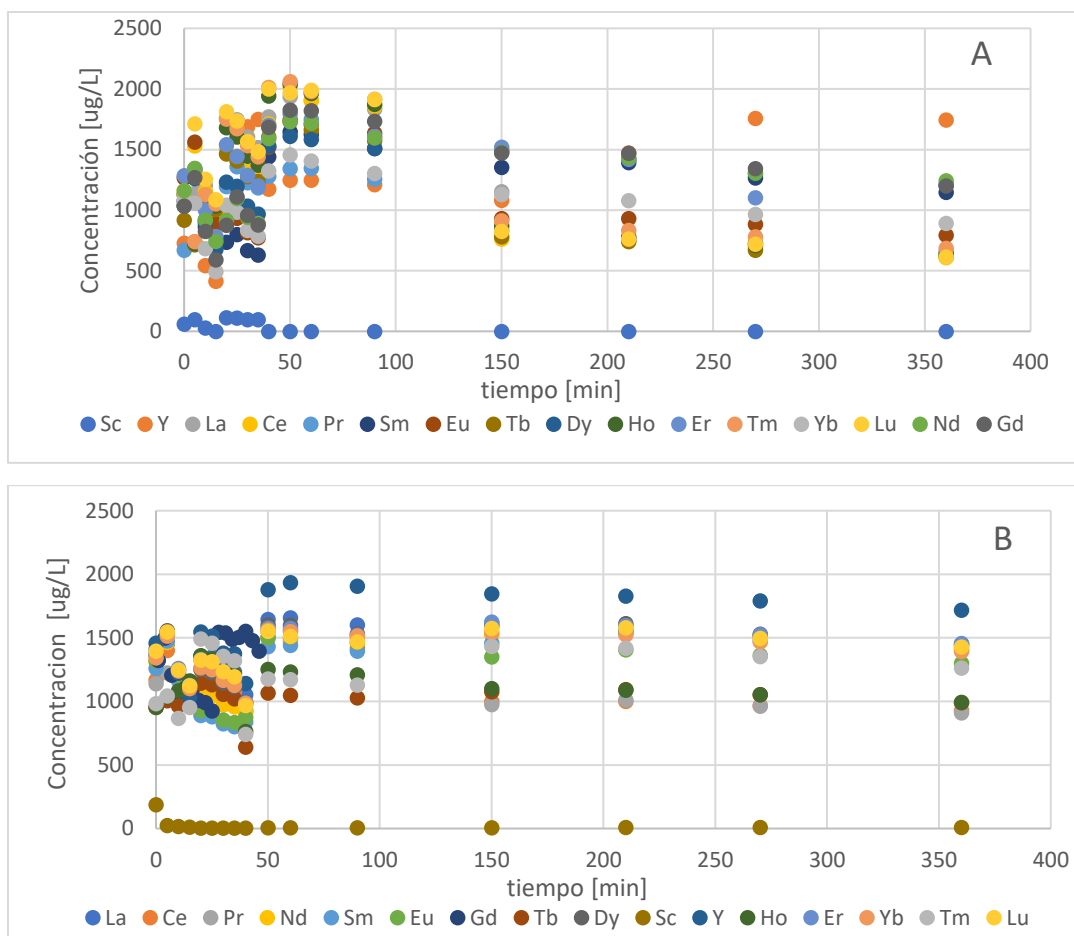


Figura 5.6: Representación de los datos de concentración versus tiempo del efluente sintético de la solución de lantánidos, medidos por ICP-MS en modo estándar (EST) (A) y modo de discriminación de energía cinética (KED) (B).

ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

Al observar los datos, en ambos modos de medición, se evidencian comportamientos de concentración no esperados a lo largo del tiempo en el ensayo de adsorción. En efecto, la forma de las curvas difiere de las adsorciones reportadas por otros autores, tanto en modo estándar EST, mostrado en el gráfico 5.6 A, como en modo KED, mostrado en la figura 5.6 B.

En la literatura, a la fecha, no se han registrado estudios de adsorción de lantánidos con EPS como biosorbente. Pero, existen estudios reportados de adsorción multimetal de tierras raras con otros tipos de biosorbentes, como resinas poliméricas y sílice compuesta (Borai et al., 2015), cáscara de pomelo (Torab-Mostaedi et al., 2015), EDTA-B-ciclodextrina (Zhao et al., 2016), cáscara de nuez (Gallardo et al., 2020), hidróxido doble en capas modificado (S. Zhang et al., 2019), corteza de durian (Kusrini et al., 2019), entre otros. Estos autores muestran curvas suaves de descenso de la concentración a lo largo del tiempo. Este hecho no se logra observar claramente en los datos experimentales, ya que en

el rango de 0-50 minutos se aprecia un aumento de concentración y luego, transcurrido el tiempo, comienza el descenso de concentración esperado en el análisis de cinética.

Se analizaron los dos modos de medición del equipo para cada metal en estudio con el fin de justificar que los datos experimentales difieren de lo estudiado en literatura. Se propuso la justificación de la presencia de interferencias isobáricas. Estas interferencias se presentan cuando existen dos especies en la misma solución con el mismo peso molecular, por lo que habría una tendencia a sobre medir algunos metales. Sin embargo, en el gráfico 5.6, se observa que, para todos los lantánidos, los datos medidos por el modo EST y por el modo KED siguen la misma tendencia (detallado en figura 8.4 en Anexo C). Y no se evidencia que los datos medidos en modo EST sean mayores en todo momento a los datos medidos por modo KED, lo cual ocurriría con la tendencia a sobre medir los metales. Por lo cual se descarta esta justificación.

La segunda justificación a la cual se podría atribuir el comportamiento extraño de los primeros cincuenta minutos es la alcalinidad del ensayo, es decir, la presencia de precipitados. Sin embargo, las mediciones de pH son tomadas a tiempo inicial y tiempo final, donde el cambio es menor al 10%, lo que no permite justificar cambios de especiación. Además, el estudio químico analítico, (ver tabla 5.7) muestra que los elementos a pH 5 se encuentran en su forma de catión trivalente en todos los casos menos para el escandio. Por otra parte, se tienen estudios de adsorción de tierras raras que concluyen que la adsorción máxima es a pH 5; se reporta adsorción máxima de La, Ce, Nd, Eu, Pb con resinas poliméricas y composite de sílice a pH 5 (Borai et al., 2015); y adsorción máxima de La e Y con cascara de darían a pH 5 (Kusrini et al., 2019). También existen estudios que confirman adsorción máxima a pH 4, pero que a pH 5 es igualmente positivo el análisis para Sm, Eu, Gd y La con cáscara de nuez (Gallardo et al., 2020). Otros autores confirman que se alcanza la mayor adsorción entre pH 4 y 5 para el La y Ce con cascara de pomelo (Torab-Mostaedi et al., 2015). Por lo anterior, se descarta esta hipótesis también, por lo que nunca se analizaron los precipitados coloidales de este ensayo.

La tercera justificación de este comportamiento, registrado en los gráficos anteriores, es que en los primeros cincuenta minutos los metales llegan a un equilibrio iónico ya que los coloides, que debiesen estar solubles, podrían ser retenidos al contacto de la membrana de diálisis con EPS. Entonces, una vez alcanzado el equilibrio comienza la disminución de concentración causada por la adsorción de EPS. Por lo que se debe considerar que la concentración inicial de metales en solución corresponde al

momento cuando alcanza el pico, y de ahí en adelante se debe realizar el estudio cinético de cada uno de los dieciséis metales de tierras raras. Se analizó el comportamiento de cada metal, en ambos modos de medición, con las indicaciones anteriores y las fórmulas 9 y 10. Distintas tendencias se presentan a lo largo del estudio cinético para grupos de metales. Estas se exponen a continuación, donde se muestra un lantánido como ejemplo y los otros se detallan en el anexo C con las figuras 8.5 y 8.6.

Caso 1: Adsorción de lantano, cerio, europio, gadolinio y holmio, utilizando EPS como adsorbente.

Se realizó el análisis descrito anteriormente para el lantano, cerio, europio, gadolinio y holmio. Como ejemplo, se muestra el análisis para el lantano en las figuras 5.7 y 5.8. Además, se exponen los ajustes de los modelos para los cinco metales del caso 1, en la tabla 5.21.

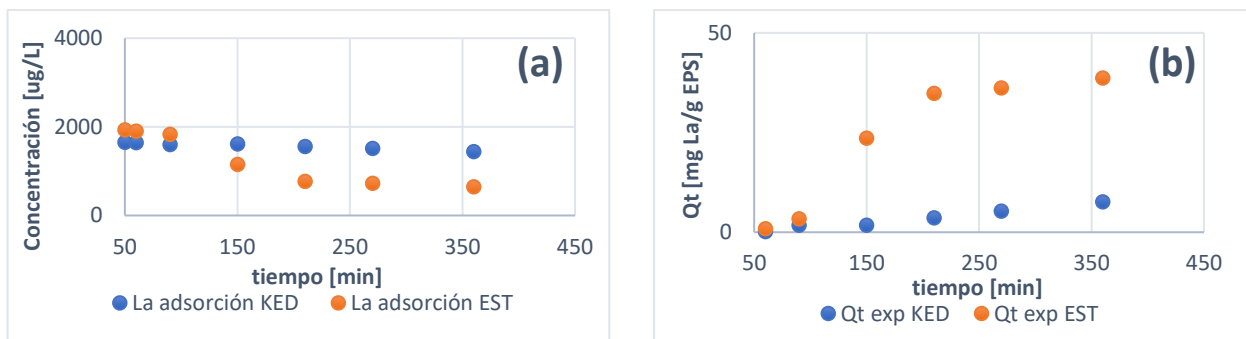


Figura 5.7: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de Lantano, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar (EST) y de discriminación por energía cinética (KED).

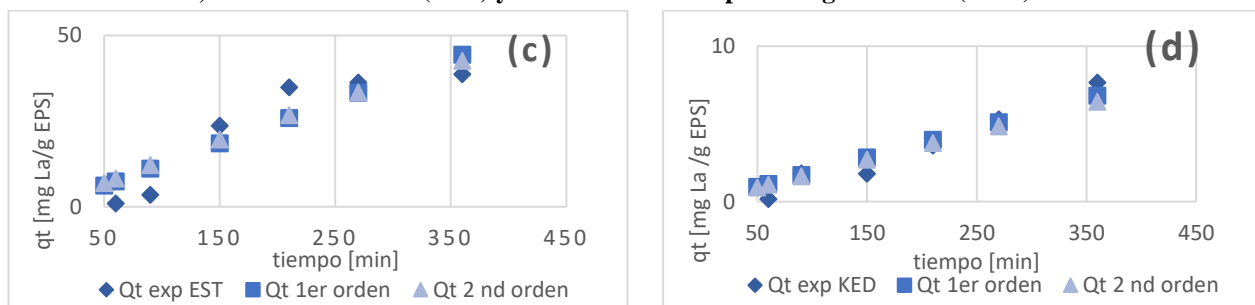


Figura 5.8: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de Lantano, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar (EST) (c) y de discriminación por energía cinética (KED) (d).

El gráfico 5.7 se muestra que los datos medidos en modo EST son superiores hasta el minuto 90. Sin embargo, a partir del minuto 100 los datos medidos en modo KED superan en concentración a los medidos en modo EST. Generando una mayor diferencia entre concentración inicial y final en los datos medidos en modo EST. Lo anterior genera mayores capacidades de adsorción a lo largo del tiempo para los datos medidos por modo EST, como muestra la figura 5.7 b.

Se obtuvieron capacidades de adsorción, en modo EST, de 42.15, 42.07, 38.55, 28.87 y 1,76 mg de metal por gramo de EPS, para el cerio, holmio, lantano, europio y gadolinio respectivamente. La misma tendencia de adsorción, se presenta en literatura (Anastopoulos et al., 2016), donde este autor discute los estudios realizados por Zhang, 2019 y Zhao et al., 2015 para La, Ce y Eu con distintos adsorbentes. Pero se observa que la adsorción máxima ocurre luego transcurrido los 150 primeros minutos.

En base a lo anterior, se realizó un ajuste de los datos experimentales para estos cinco metales. Esto es presentado en la tabla 5.21 y los gráficos 5.8 c y d. Se observa que el coeficiente de ajuste, R^2 , es similar para ambos modos de medición y para ambos modelos. Por lo que no se logra concluir el mejor modelo.

Tabla 5.20: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).

	parámetros	1er orden			2ndo orden		
		q	k	R2	q	k	R2
La	EST	16304,4	7,6E-06	0,846	290,9	1,7E-06	0,847
	KED	16285,9	1,2E-06	0,908	333,623	1,6E-07	0,899
Ce	EST	16000,0	8,9E-06	0,765	164,1	7,0E-06	0,790
	KED	36,7	2,2, E-03	0,809	69,6	1,6, E-05	0,807
Eu	EST	65,0	1,9E-03	0,804	300,0	1,0E-06	0,761
	KED	354,2	5,6, E-05	0,843	265,0	2,9, E-07	0,843
Gd	EST	518,6	1,1E-04	0,916	16,2	2,2E-04	0,913
	KED	536,5	2,4, E-05	0,799	430,4	7,0, E-08	0,798
Ho	EST	93,6	1,9E-03	0,811	180,6	5,5E-06	0,809
	KED	102,5	2,5, E-04	0,921	108,9	2,2, E-06	0,920

Caso 2: Adsorción de neodimio, samario, terbio, disprosio, erbio, lutecio y tulio utilizando EPS como adsorbente

Se realizó el análisis de adsorción para el neodimio, samario, terbio, disprosio, erbio, lutecio y tulio. Como ejemplo, se muestra el análisis del neodimio en los gráficos 5.9 y 5.10. Además, en la tabla 5.22 se exponen los ajustes de los modelos para los cinco metales del caso 2.



Figura 5.9: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de neodimio, a partir de los cincuenta minutos, medidos en modo estándar (EST) y de discriminación por energía cinética (KED).

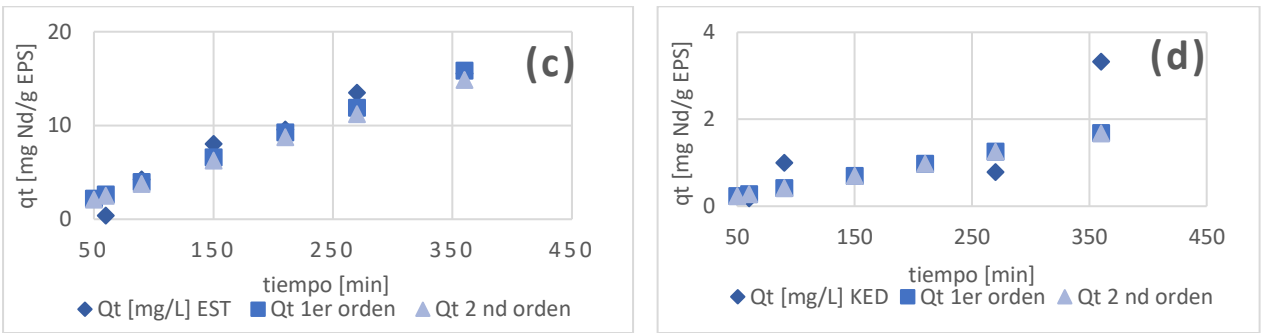


Figura 5.10: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de neodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos, en modo estándar EST (c) y de discriminación por energía cinética (KED) (d)

La figura 5.10a muestra la misma tendencia del grupo de metales anterior, por lo que también se obtiene mayor diferencia entre concentraciones iniciales y finales, generando mayores capacidades de adsorción en modo EST que KED como se muestra en el gráfico 5.10b. La diferencia se presenta en el modo KED. En el gráfico 5.10a se observa que la concentración al minuto 210 es mayor a la del minuto 50, pero menor al minuto 360. Esto permitió modelar igualmente los datos, pero sin lograr un buen ajuste para este modo como se observa en gráfico 5.11d. La excepción ocurre para el tulio, donde la concentración al minuto 50 es menor que la concentración final, provocando capacidades de adsorción negativas, por lo cual no se puede modelar. (ver figura anexo C).

Se obtuvieron capacidades de adsorción, en modo EST, de 15.69, 15.98, 13.21, 1.40, 44.01 y 41.15 mg de metal por gramo de EPS, para el neodimio, samario, terbio, disprosio, erbio, lutecio y tulio respectivamente. Y nuevamente se observa la adsorción máxima ocurre luego transcurrido los 150 primeros minutos.

En la tabla 5.22 se exponen los parámetros de los modelos de primer y segundo orden para esos siete metales. Se observa que los ajustes de los datos medidos por modo EST son mejores que los medidos por modo KED. Y nuevamente se obtuvo que los ajustes de los modelos de primer y segundo orden

son idénticos entre sí, por lo cual, nuevamente se concluyó que no se puede definir cual se ajusta mejor a los datos experimentales.

Tabla 5.21: Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).

	parámetros	1er orden			2ndo orden		
		q	k	R2	q	k	R2
Nd	EST	16300,0	2,7E-06	0,928	620,0	1,1E-07	0,911
	KED	564,2	8,3E-06	0,348	368,2	3,5E-08	0,348
Sm	EST	16309,5	3,3E-06	0,915	600,0	1,7E-07	0,907
	KED	1287,3	8,5E-07	0,026	172,5	3,6E-08	0,026
Tb	EST	69,0	2,2E-03	0,810	131,3	8,5E-06	0,808
	KED	489,7	1,1E-05	0,436	265,4	7,6E-08	0,435
Dy	EST	564,8	6,1E-05	0,938	561,7	1,1E-07	0,937
	KED	594,8	2,1E-05	0,724	330,5	1,1E-07	0,722
Er	EST	176,4	3,5E-04	0,868	224,3	1,3E-06	0,867
	KED	859,4	1,1E-05	0,613	339,9	8,3E-08	0,611
Lu	EST	91,9	2,1E-03	0,803	173,3	6,4E-06	0,800
	KED	453,2	2,3E-05	0,467	448,9	5,1E-08	0,466
Tm	EST	92,6	1,9E-03	0,807	177,3	5,5E-06	0,805
	KED	759,3	1,4E-05	0,577	655,6	2,4E-08	0,576

Caso 3: Adsorción de praseodimio e iterbio utilizando EPS como biosorbente.

Se realizó el análisis de adsorción para el praseodimio y el iterbio. Como ejemplo, se muestra el análisis para el lantano en la figura 5.11 y 5.12. Además, en la tabla 5.23 se exponen los ajustes de los modelos para los cinco metales del caso 1.

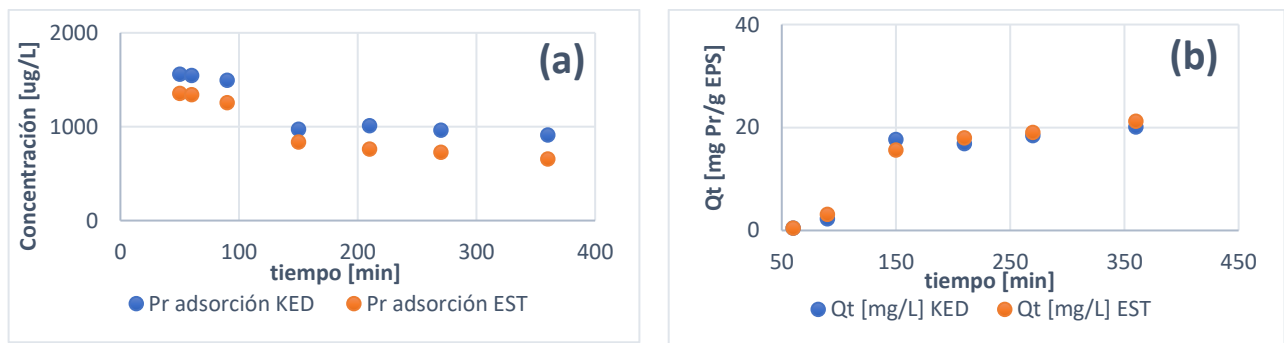


Figura 5.11: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, de Praseodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).

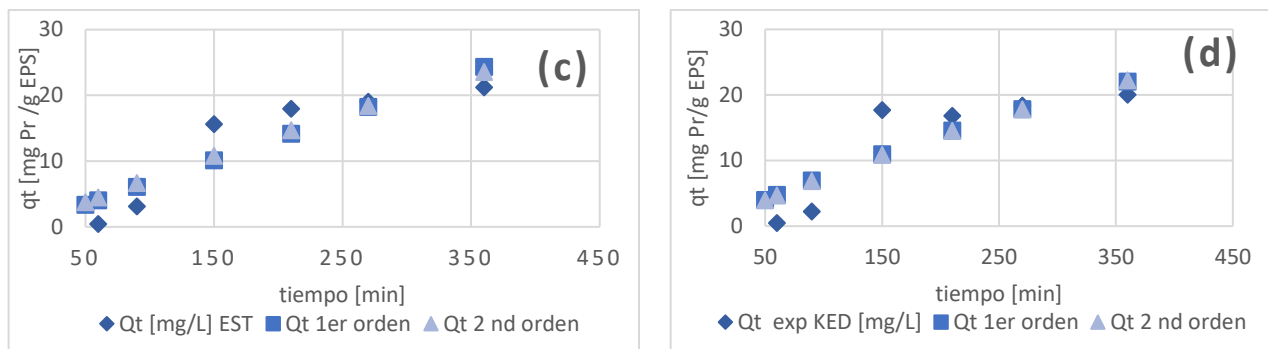


Figura 5.12: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, de Praseodimio, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar EST (c) y de discriminación de energía cinética KED (d).

La única diferencia que presenta este grupo de metal con el grupo 1 es que las concentraciones de los datos medidos por modo KED son mayores en todo momento que los datos medidos en modo EST, no existiendo la intersección observada en todos los demás metales, como se observa en la figura 5.12a. Sin embargo, nuevamente se exponen adsorciones máximas transcurridos los 150 primeros minutos tanto para modo EST como KED Y, finalmente la tabla 5.23 muestra nuevamente que, para ambos modos, los ajuste son muy similares al igual que para ambos modelos. No pudiendo concluir cual es el mejor.

Tabla 5.22: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética KED.

	parámetros	1er orden			2ndo orden		
		q	k	R2	q	k	R2
Pr	EST	16304,0	4,2E-06	0,834	152,3	3,3E-06	0,842
	KED	45,5	1,8E-03	0,786	87,9	1,1E-05	0,785
Yb	EST	75,9	7,7E-04	0,933	151,477	2,5E-06	0,933
	KED	518,6	2,8E-05	0,913	545,0	5,0E-08	0,913

Caso 4: Adsorción de escandio, utilizando EPS como biosorbente.

Se analiza el comportamiento de adsorción del escandio con el grafico 5.13.

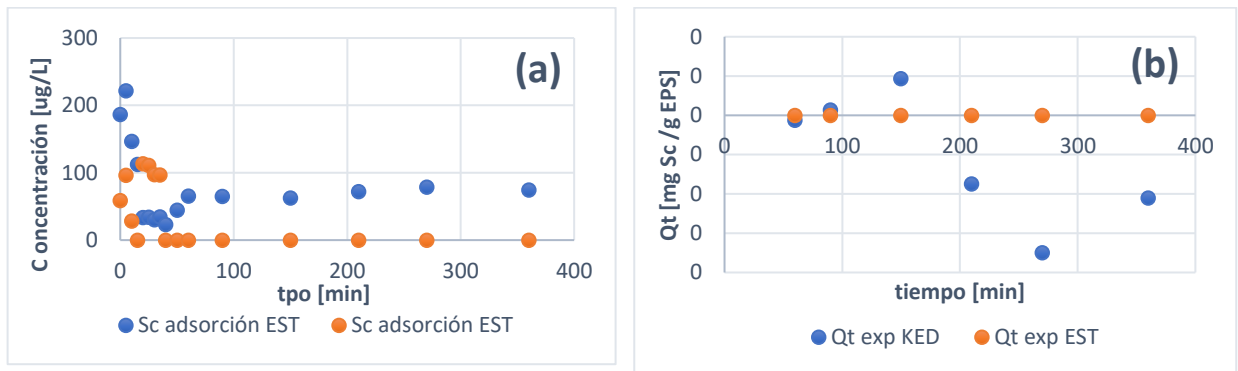


Figura 5.13: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo de escandio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar (EST) y de discriminación de energía cinética (KED).

El comportamiento del escandio difiere para los dos modos de lectura de datos, se observa que la concentración a partir del minuto 60 es cero en los datos en modo EST y no deja de aumentar en el tiempo en el caso de los datos en modo KED. Esto tiene como consecuencia que los datos no se puedan modelar en ninguno de los dos casos.

Caso 5: Adsorción de itrio, utilizando EPS como adsorbente.

Se analiza el estudio cinético de adsorción del itrio con las figuras 5.14 y 5.15. Además, se calcula su coeficiente de desorción con la tabla 5.23.

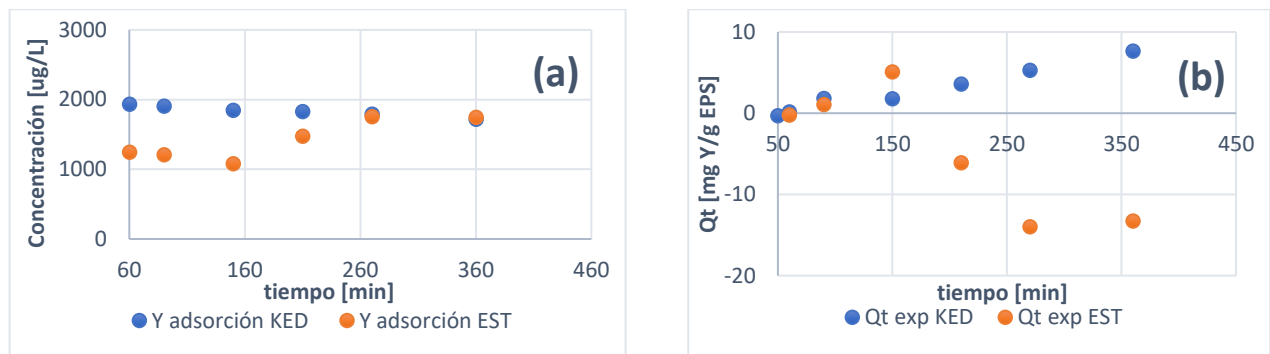


Figura 5.14: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo de itrio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST y KED.

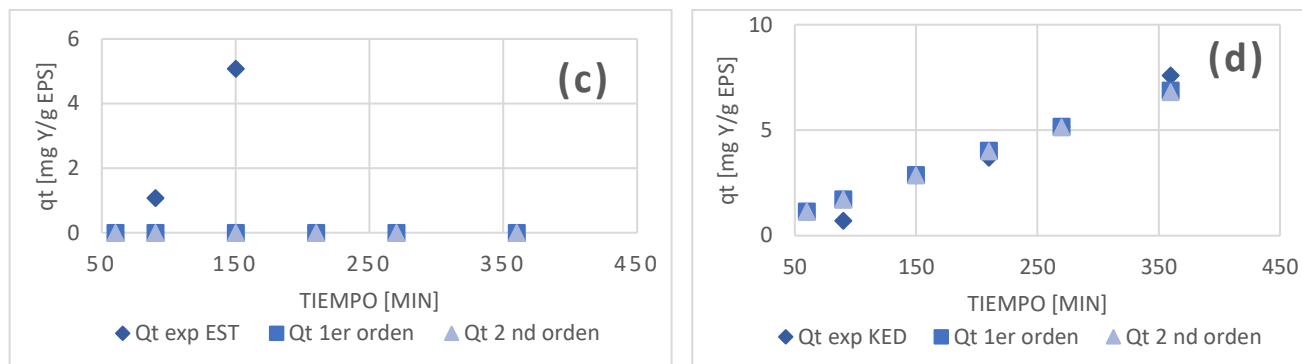


Figura 5.15: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden de itrio a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST (c) y KED (d).

Tabla 5.23: Parámetros de los modelos de primer y segundo orden de itrio medido en modo EST y KED.

Y	parámetros	1er orden			2ndo orden		
		q	k	R2	q	k	R2
	EST	0,0	1,0E-05	-0,402	0,0	1,0E-04	-0,402
KED	429,6	4,5E-05	0,929	349,775	1,6E-07	0,927	

En la figura 5.15 a, se observa que los datos medidos en modo KED son superiores a los medidos en modo EST, pero a partir del minuto 250 ambos son similares, ya que la concentración de los datos en modo EST aumenta a partir de ese momento, generando que la concentración final sea superior a su inicial. Por consecuencia, la capacidad de adsorción en modo EST se vuelve negativa, por lo que no se logra modelar los datos experimentales en este modo de medición. En el caso de los datos en modo KED, se logra modelar los datos experimentales obteniendo buenos ajustes de primer y segundo orden, y nuevamente casi idénticos entre modelos de primer y segundo orden.

Conclusiones del estudio de cinética de adsorción de lantánidos utilizando EPS como adsorbente

Primeramente, se concluye que con los datos medidos en modo EST proyectan mejores resultados de adsorción que los medidos en modo KED. Sólo el escandio y el itrio se comportan totalmente distintos a los otros catorce metales. Lo que se puede atribuir a que son elementos similares en características físicas y químicas a los otros, pero no son parte de los lantánidos.

Además, se obtienen capacidades de adsorción para el modo EST, entre los 13 y 40 ug de metal por gramo de EPS y porcentajes de remoción entre el 30 % y 70 %. Y se observa afinidad con Lu, Ce, Ho, Tm, La y Tb con capacidades superiores a 30 mg/g de EPS y 65 % de remoción. Todos los detalles de estos datos se presentan en la tabla 8.9 en el anexo C.

En modo KED, se observan diferencias entre los dieciséis metales, el primer grupo descrito tiene el pico a los cincuenta minutos y el segundo posterior a ese pico. Se trató de buscar la similitud con la

clasificación de las tierras raras, ya que suelen clasificarse en tierras raras ligeras (lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario) y tierras raras pesadas (europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio) (López, 2015), pero no se logró conclusión alguna ya que no son los mismos grupos de elementos.

Por otra parte, se concluye que los ajustes de los modelos de pseudo primero y segundo orden dan coeficientes de correlación casi idénticos. Esto provoca que no se logre concluir cual es el modelo que ajusta mejor los datos experimentales. Este resultado es contradictorio a la literatura, ya que los estudios confirman que el modelo de segundo orden simula los datos experimentales de mejor forma que el de pseudo primer orden. Lo anterior se muestra, por ejemplo, para el estudio de lantano, cerio y europio en el estudio de Zhao et al., 2016.

Finalmente, se concluye que todos los datos experimentales presentan capacidades de adsorción máximas transcurridos los 150 primeros minutos. Por lo que, comparándolos con la literatura, este estudio posee una cinética más lenta. Zhao et al el 2016 analizó los efectos del tiempo para él La, Ce y Eu, obteniendo una tasa de adsorción inicialmente rápida que alcanzó más del 40% y 80 % de la capacidad máxima en solo 45 minutos. También Vijayaraghavan et al., el 2011 obtuvo que la adsorción de Ce, Eu, Yb y La era un proceso rápido con un tiempo de 60 minutos.

5.5. Estudio de desorción de lantánidos con EPS.

El estudio de desorción se realizó a partir del mismo ensayo de adsorción utilizado anteriormente para el estudio cinético de adsorción. Se procede a disminuir el pH, de 5 a 1,5 con el fin de liberar a la solución los cationes metálicos adsorbidos. Lo anterior ya que, a pH bajo, H⁺ reemplazaría el catión metálico adsorbido y la fuerza de complejación entre grupos funcionales y los iones metálicos se debilitaría, lo que resulta en la liberación de iones de metales (Liu et al., 2015).

Se analizaron los dieciséis metales de la solución de tierras raras, se obtuvieron comportamientos diferentes entre metales, pero hay grupos que consiguen un patrón similar. Éstos se muestran a continuación a través de gráficos de concentración versus tiempo, a partir del minuto 270 para lograr ver el efecto de la desorción, mostrando el término de la adsorción que es al minuto 360. Y se, se calculó la eficiencia de desorción (D), en porcentaje, según la ecuación (13), que se exponen en el ítem 4.5.

Caso 1: Análisis de desorción del cerio, holmio, praseodimio, tulio, terbio lutecio, escandio y lantano, utilizando EPS como adsorbente.

Se analizó el primer grupo de lantánidos para la desorción de ellos con EPS. Se muestra con la figura 5.16, a continuación, el ejemplo de dos metales que siguen este comportamiento, el resto se detalla en el anexo C.

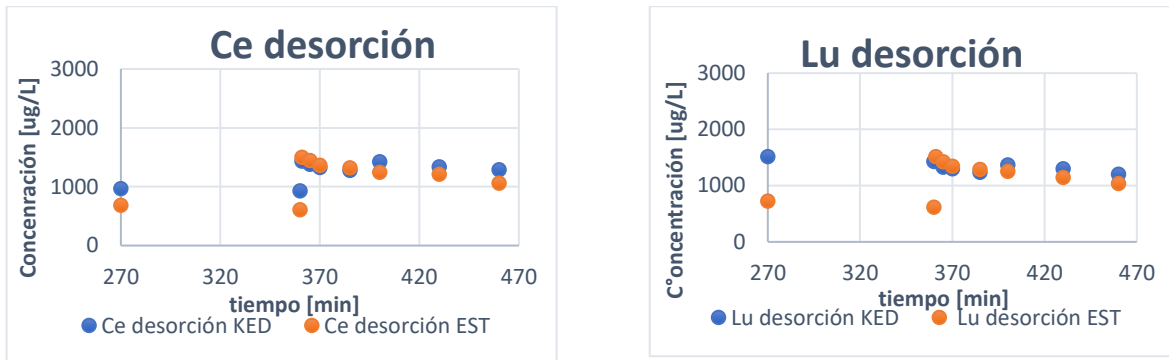


Figura 5.16: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cerio y holmio para el estudio de desorción.

Los ocho metales anteriores muestran un patrón similar entre ellos. Se destaca el aumento de concentración en los primeros minutos de la desorción (entre 270-370). Luego, disminuye paulatinamente. Pero las concentraciones finales de desorción (min 470), son mayores que las finales de adsorción (min 270). Por lo cual, se obtienen porcentajes de desorción positivos, pero en descenso a lo largo del tiempo, como se muestra en la tabla 5.25. Esto podría ocurrir ya que las concentraciones aumentan con la acidificación (al minuto 370), corroborando la liberación de metales desde el EPS. Pero luego disminuyen, entre los minutos de desorción, comprobando la hipótesis de interferencia de la membrana de diálisis. Ya que luego de liberarse los metales con la disminución del pH, puede que la membrana los vuelva a adsorber, provocando su constante disminución en solución en los siguientes minutos.

El comportamiento anterior, se observa en los dos modos, siendo muy similares las concentraciones. A excepción del Lu, Tm, Sc y La que para el modo KED, que, en vez de ocurrir el aumento de concentración en los primeros minutos de desorción, ocurre una constante disminución de concentración. Esto provoca que las concentraciones finales de desorción sean menores a la de adsorción. es decir, nunca hubo un aumento con la acidificación. Por lo tanto, se tienen porcentajes de remoción negativos, como se muestra en la tabla 5.25.

Tabla 5.24: Análisis de desorción de metales medidos en modo estándar (EST) (A) y modo de discriminación de energía cinética KED (B).

(A)/ metal	% desorción EST						(B)/ metal	% desorción KED					
	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120		d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Ce	59%	53%	50%	45%	42%	32%	Ce	78%	69%	60%	85%	70%	62%
Pr	120%	120%	100%	104%	90%	84%	Pr	82%	82%	71%	72%	65%	55%
Tb	81%	75%	66%	67%	53%	49%	Tb	658%	637%	549%	474%	434%	358%
Ho	59%	54%	48%	59%	43%	38%	Ho	229%	184%	168%	156%	133%	112%
Lu	55%	49%	45%	43%	36%	28%	Lu	-	-	-	-	-	-
Tm	51%	46%	46%	46%	10%	7%	Tm	-	-	-	-	-	-
La	68%	59%	52%	63%	51%	46%	La	-	-	-	-	-	-
Sc							Sc	-	-	-	-	-	-

En resumen, para este grupo de metales se concluye que en modo EST se muestran porcentajes de desorción positivos para el análisis de desorción. Lo que concluye que existe la posibilidad de remoción, pero siendo perjudicada por la interferencia de la membrana de diálisis.

Caso 2: Análisis de desorción del gadolinio, erbio, disprosio iterbio, neodimio, samario y europio, utilizando EPS como adsorbente.

Se analizó el segundo grupo de lantánidos para la desorción de ellos con EPS. Se muestra con el grafico 5.17 a continuación el ejemplo de dos metales que siguen este comportamiento. El resto se detalla en el anexo C.

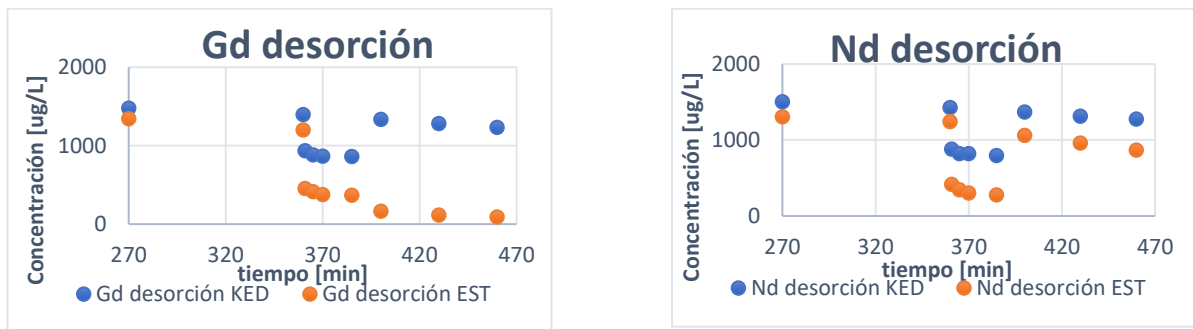


Figura 5.17: Representación de los datos de concentración versus tiempo de Gadolinio e iterbio, para el estudio de desorción.

Con la figura 5.18 se observa que, para ambos modos de medición, las concentraciones finales de desorción, al minuto 470, son menores que las finales de adsorción, minuto 270. Por consiguiente, en ambos casos de medición se exponen porcentajes de remoción negativos (ver tabla 8.11 en anexo C).

La disminución de concentración con la acidificación no es lo esperado para el proceso de desorción. Sin embargo, la hipótesis de interferencias con la membrana de diálisis podría justificarlo. Es decir, se podría pensar que, a pH ácido, la membrana sea aún más eficiente o selectiva con los lantánidos. Esto conduciría a que cuando comience la desorción, la concentración disminuya por la captación de estos metales a través de ella. Por otro lado, para el caso de los metales en los que ocurre un aumento al minuto 400, como el neodimio (ver gráfico 5.17), podría estar dado por que la desorción de los metales es más lenta y luego de que la membrana se sature continúe aumentando la concentración.

En resumen, se concluye que no se evidencia desorción para este grupo de lantánidos ya que no se produce el aumento de concentración luego de la acidificación. Lo anterior podría estar dado por las interferencias con las membranas de diálisis o simplemente por la necesidad de mayor tiempo de contacto.

Caso 3: Análisis de desorción del itrio, utilizando EPS como adsorbente.



Figura 5.18: Representación de los datos de concentración versus tiempo del itrio para el estudio de desorción.

El comportamiento del itrio, de concentración a lo largo del tiempo de desorción es el más distinto de los dieciséis metales, como se muestra en la figura 5.19. Pero, en ambos modos de medición, la concentración de desorción (minuto 470) es menor a la final de adsorción (minuto 270). Por lo que los porcentajes de desorción son negativos al igual que el caso 2 analizado anteriormente (ver tabla 8.12 en anexo C). Además, en este metal en modo EST ocurre que la concentración inicial es menor a la de adsorción, por consiguiente, el porcentaje de desorción en algunos casos es positivo, pero no se puede hablar de desorción. Finalmente, recalcar que el itrio, al igual que el escandio, no forman parte de los lantánidos, comprobando que tienen un comportamiento totalmente distinto a los demás.

Conclusiones del análisis de desorción de lantánidos utilizando EPS como adsorbente.

Con las discusiones anteriores, se concluye que se presentan comportamientos distintos para los dieciséis lantánidos, en ambos modos de medición. Pero sólo para algunos metales medidos en modo

EST y KED se presenta la desorción esperada, es decir que al momento de disminuir el pH las concentraciones aumentan hasta el minuto final de desorción. Se obtuvieron eficiencias de desorción, para el modo de medición EST, en el siguiente orden; Pr> Tb> La >Ho >Ce >Lu, con porcentajes de 84 %, 49%, 38%, 32%, 28%, y 7 % respectivamente. Lo que concluye factibilidad de remoción ya que el proceso de adsorción es reversible de condiciones ácidas.

Para los otros metales, en los que no se genera un aumento de la concentración con la disminución del pH, se podría inferir que, al acidificar el proceso, la interferencia de la membrana de diálisis resulta evidente, perjudicando los resultados de recuperación de los lantánidos.

5.6. Análisis de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.

El análisis de adsorción se realizó a través de 5 ensayos de adsorción sintéticos totalmente idénticos en concentración de metales, pH, temperatura y condiciones externas, a excepción de la razón metal: EPS, con el fin de analizar el efecto del adsorbente sobre las capacidades de adsorción y los porcentajes de remoción. En las cinco soluciones se incluyeron los 16 lantánidos. Los ensayos M1, M2, M3, M4, y M5, de razón másica de metales: EPS; 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 y 1:0.5 respectivamente, fueron estudiados con los dos modos de medición, es decir en modo estándar (EST) y en modo de discriminación por energía cinética (KED), mostrados a continuación.

Estudios de las capacidades de adsorción de lantánidos

Primero, se analizó las capacidades de adsorción de los cuatro primeros ensayos, como se muestra en la ilustración 5.20, ya que describen el comportamiento en aumento del EPS.

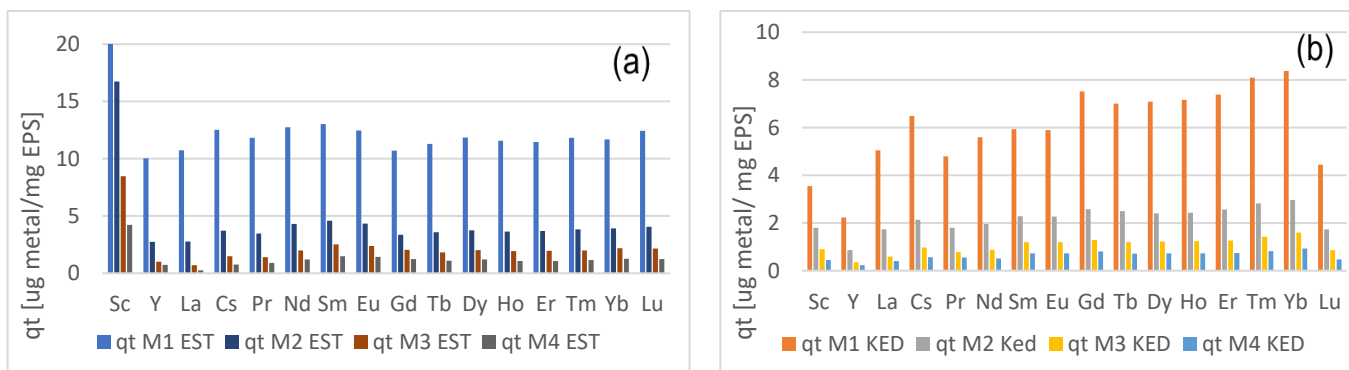


Figura 5.19: Capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos, para los 4 primeros ensayos. Medidos en modo estándar (EST) (a) y modo de discriminación de energía cinética (KED) (b). Ensayos M1, M2, M3, M4, y M5, de razón másica de metales: EPS; 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 y 1:0.5 respectivamente. *qt: capacidad de adsorción [$\mu\text{g de metal /mg de EPS}$]

En la figura 5.20 se observa el comportamiento de los 4 primeros ensayos. Se evidencia que a medida que aumenta la concentración de EPS, disminuyen las capacidades de adsorción para los dieciséis metales en cuestión. Este resultado es esperado, ya que la tendencia en estudios revisados es que a mayor cantidad de adsorbente aumente el porcentaje de metal removido, sin embargo, disminuya la capacidad de adsorción, medida por cantidad de adsorbente (mg metal/g adsorbente) (Carbonel, 2018). Diferentes autores mencionan que, al aumentar la concentración de adsorbente, la concentración inicial de metales no alcanza a cubrir todos los sitios de intercambio disponibles en el adsorbente, lo que reduce la capacidad de adsorción. Además, se aumenta la probabilidad de colisión entre partículas, ocasionando una agregación de partículas que reduce el área superficial y contribuye a una menor capacidad de adsorción (Carbonel, 2018). Por último, la interferencia entre los sitios de intercambio por una mayor concentración de adsorbente también puede reducir la capacidad de adsorción (Bourliva et al., 2013).

Luego, en la figura 5.21 se comparan los ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5). Se observa que las capacidades de adsorción no siguen una tendencia y son distintas para cada metal. En efecto, para los primeros cuatro metales graficados, no se evidencia adsorción en el caso de menor cantidad de EPS, como Y, La, Cs, Pr. Para los demás metales, se obtiene mayor capacidad de adsorción con mayor cantidad de EPS. Este hecho no se ajusta a la literatura, sin embargo, se puede concluir que a tan baja concentración de EPS no se evidencian altas adsorciones.

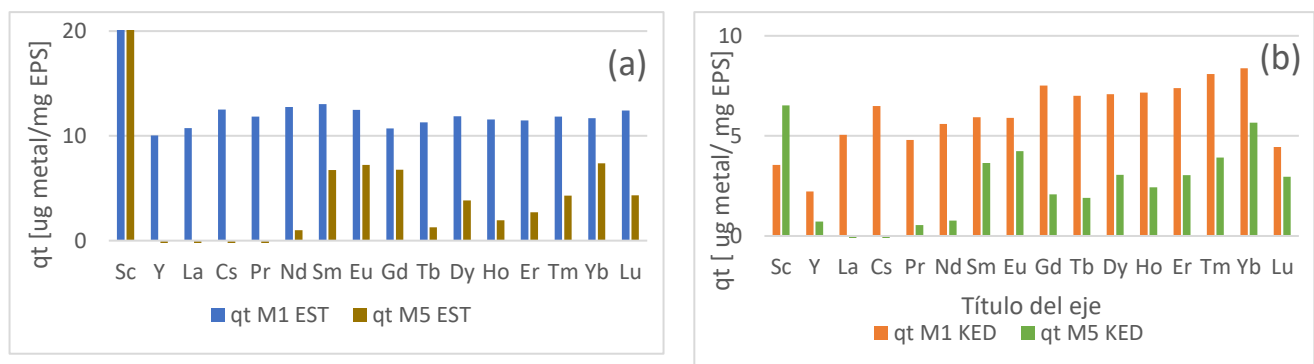


Figura 5.20: Capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los ensayos M1 y M5. Medidos en modo estándar EST (a) y de discriminación de energía cinética KED (b).

Ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5). *qt: capacidad de adsorción [ug de metal /mg de EPS]

Además, comparando cada ensayo individualmente, en ambos modos de medición, se exhibe que las capacidades de adsorción en modo EST son mayores a las medidas por modo KED, en los cinco matraces distintos (ver figura 8.11 en anexo C). Este mismo hecho se concluye en el estudio de cinética, ítem 5.4, anteriormente analizado.

Estudios de los porcentajes de remoción de lantánidos

A continuación, se muestran los porcentajes de remoción de los metales desde la solución sintética en la figura 5.22.

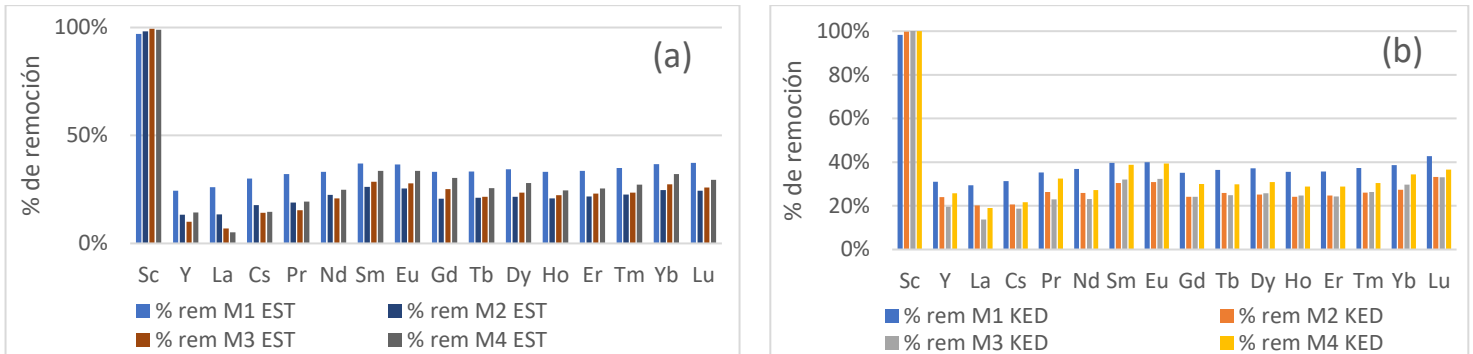


Figura 5.21: Porcentajes de remoción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los 4 primeros ensayos en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b). Ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5).

Se observa que a modo general los porcentajes de remoción del matraz 1 son mayores en todo momento, lo cual difiere de la literatura ya que la tendencia es que a mayor cantidad de adsorbente aumente el porcentaje de metal removido debido al incremento en la cantidad de sitios activos del adsorbente (Carbonel, 2018). Luego, el comportamiento de los otros 3 matraces difiere entre metales y entre modos de medición:

- Para el escandio, en ambos modos de medición, se distingue que es el que posee mayor porcentaje de remoción, redondeando todos los casos al 100%. Esto ocurre ya que las concentraciones finales de este metal son cercanas a 0.
- Para el Y, La, Cs, Pr, Nd en modo KED se tiene el mismo comportamiento; disminuye el porcentaje de remoción a medida que aumenta la cantidad de EPS, hasta el matraz 4, el cual es de la misma proporción que el matraz 2. Pero en modo EST el La y Ce el matraz 4 también es menor, siguiendo la tendencia de disminución de porcentaje de remoción.
- Para el Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu se aprecia claramente que a medida que la concentración de EPS aumenta, aumenta el porcentaje de remoción, siendo los matraces M2 y M3 muy parecidos en porcentajes.

Las diferencias con la literatura en este ítem podrían ser justificadas por la interacción que ocurre con la membrana de diálisis en estos ensayos.

Se expone la comparación de porcentajes de remoción, del matraz M1 (1:1) con M5 (1:0.5) a continuación. Se observa que en todos los casos el porcentaje de remoción del matraz 1 es mayor al del matraz 5.

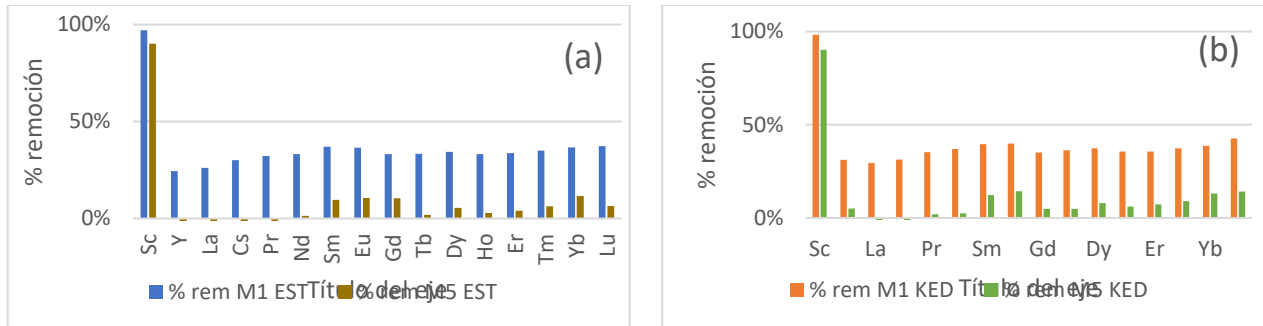


Figura 5.22: Porcentajes de remoción de los 16 metales de la solución de lantánidos para los M1 y M5 en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b). Ensayos de razón 1:1 (M1) y 1:0.5 (M5).

En resumen, se logra diferenciar con los datos experimentales que las concentraciones del adsorbente es un parámetro importante. Lo anterior, debido a la influencia en los valores de la capacidad de adsorción y los porcentajes de remoción. Se concluye que la concentración óptima ocurre con la relación de Metal: EPS (1:1), la que exhibe mayores capacidades de adsorción o (1:2), que muestra buenas capacidades y sigue el comportamiento de literatura en el ámbito de porcentaje de remoción. Además, complementando con el estudio de adsorción de metales con EPS realizado por Pagliaccia et al. (2022), se concluye que la concentración inicial de metales en solución también es un parámetro de suma importancia, concluyendo que al aumentar la concentración inicial de metales ocurre un aumento de la capacidad de adsorción, pero una disminución del porcentaje de remoción.

Finalmente, para este efluente se realizó un ensayo de repetición del ensayo M2 más su ensayo de control. Esto con el fin de realizar una comparación entre ellos y lograr comprobar las interferencias por las membranas de diálisis en el ensayo. Los resultados de concentraciones y desglose de cálculos se presentan en las tablas 8.14 y 8.15, en el anexo C. A continuación, se grafican las capacidades de adsorción y porcentajes de remoción de ambos ensayos.

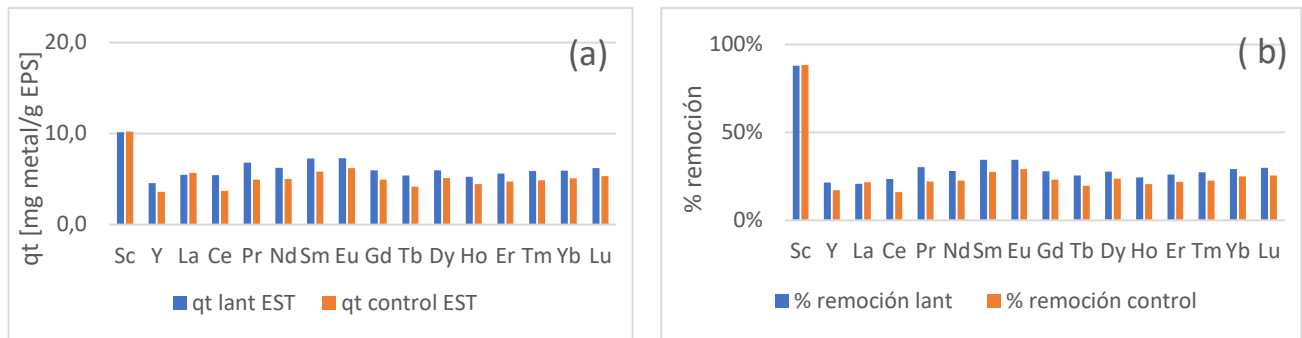


Figura 5.23: Capacidades de adsorción (a) y porcentajes de remoción (b) del ensayo de repetición de efluente sintético de lantánidos y su ensayo de control. Medidos en modo estándar (EST).

*qt: capacidad de adsorción [ug de metal /mg de EPS]

En la figura 5.24 se observa que las capacidades de adsorción y los porcentajes de remoción son similares tanto para el ensayo con EPS como el control, siendo en todos los casos menor la de control a excepción del Sc y el La. Se obtiene que la adsorción de metales no sólo viene dada por el EPS, sino que también por la adherencia de los lantánidos a la membrana de diálisis. Lo anterior concluye las interferencias en las membranas de diálisis en el ensayo multimetal de lantánidos con EPS como adsorbente. Esta conclusión fue enmascarada al utilizar soluciones de concentraciones altas (100 ppm), como la ensayada en Cu (ítem 5.3.2).

5.7. Estudio termodinámico de la adsorción multimetal de lantánidos con EPS.

Para el estudio termodinámico se realizaron tres ensayos de adsorción con las mismas condiciones, pero variando las temperaturas de 10, 20 y 30°C. Se obtuvieron resultados en los cuales la constante de Langmuir es negativa, lo cual no tiene sentido físico. Sin embargo, se analizó la capacidad de adsorción versus la temperatura para cada uno de los dieciséis metales, tanto en modo EST como KED, donde se obtuvieron los siguientes gráficos:

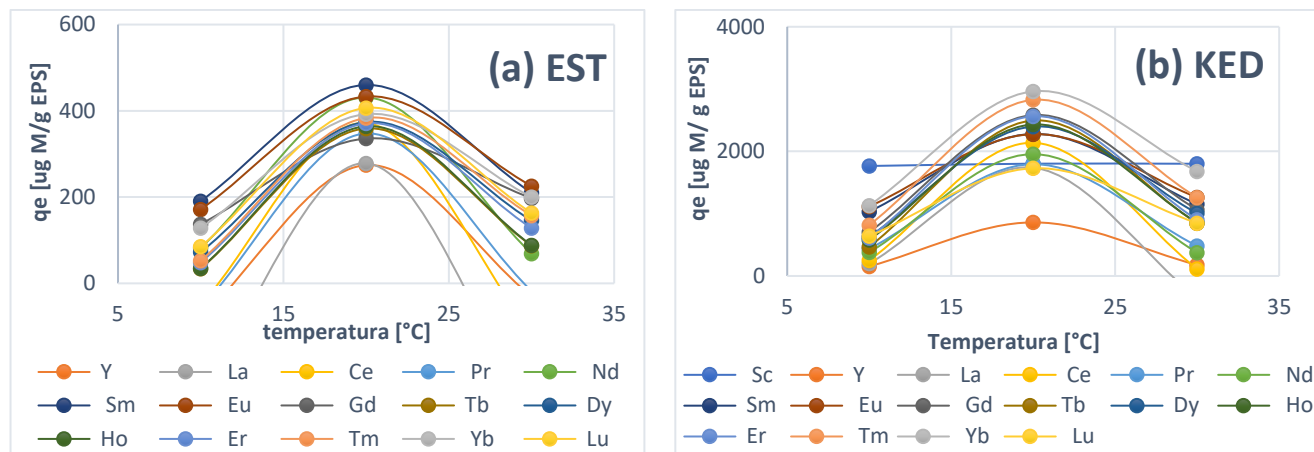


Figura 5.24: Capacidades de adsorción versus temperatura para el análisis termodinámico de efluentes sintéticos de lantánidos. Medidos en modo estándar (EST) (a) y de discriminación de energía cinética (KED) (b).

En la figura 5.25 se observa que, en ambos modos de medición, la capacidad de adsorción para los dieciséis metales aumenta al aumentar la temperatura de 10 a 20°C. En diversos estudios se adsorción de cationes metálicos se demuestra que al aumentar la temperatura aumenta la capacidad de adsorción y se concluye que son procesos endotérmicos, por lo cual se concluye que de 10 a 20 °C ocurre un proceso endotérmico. (Z. Zhang, Wang, et al., 2014; Z. Zhang, Zhou, et al., 2014).

Los estudios muestran que hay casos en trabajos de adsorción-biosorción en los que la entalpía y la entropía son positivas, lo que sugiere la endotermia y el aumento de la aleatoriedad en la interfaz del sistema sólido/solución durante el proceso de adsorción, respectivamente (Anastopoulos & Kyzas, 2016). Una posible explicación de la endotermia en términos de entalpía de adsorción es que cuando los iones o las moléculas, por ejemplo, están a punto de ser adsorbidos, tienen que perder parte de su capa de hidratación. Este proceso de deshidratación consume energía que excede la exotermia de los iones adheridos a la superficie. Además, valores positivos de ΔS° podría explicarse de la siguiente manera: durante el proceso de adsorción de los metales REE, un ion metálico está siendo desplazado por más de una molécula de agua como resultado del aumento de la entropía (Anastopoulos et al., 2016).

Pero, en la segunda parte del análisis experimental se tiene el proceso inverso. Se evidencia que, con el aumento de la temperatura, hay una disminución de capacidades de adsorción. Por lo cual, se podría concluir, que el proceso es exotérmico para temperaturas mayores a 20°C. Esto sigue el comportamiento típico de las adsorciones, ya que generalmente, los fenómenos de adsorción son procesos espontáneos ($\Delta G^{\circ} < 0$) y exotérmicos ($\Delta H^{\circ} < 0$) con disminución de la entropía ($\Delta S^{\circ} < 0$) (Bansal & Goyal, 2005). Este mismo resultado se muestra en el estudio realizado por Kusurini el 2019,

donde se analiza la adsorción de La e Y por corteza de durian, donde evalúan la capacidad de adsorción en el rango de 30 a 60 °C y se muestra la disminución de ella con el aumento de temperatura, concluyendo así que la naturaleza del proceso es exotérmica (Kusrini et al., 2019).

Por otra parte, comparando los dos modos de medición se evidencia nuevamente que los datos EST muestran mayores capacidades de adsorción, como se viene concluyendo en el estudio de adsorción de lantánidos y cinética. Pero ambos modos de medición presentan el mismo comportamiento de capacidades de adsorción versus tiempo, concluyendo que la temperatura óptima para el ensayo es a los 20 °C.

6. Conclusiones

La adsorción de múltiples metales utilizando sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en distintos efluentes industriales es técnicamente factible, pero utilizando ciertas condiciones de proceso.

Se concluyó que el pH de los efluentes reales de lixiviado y relave es muy alcalino para este proceso de adsorción. En efecto, los efluentes reales no presentaron adsorción multimetal con EPS como adsorbente. Esto, debido a que al pH original de los vertidos y el utilizado en el ensayo (mayor a 8), los metales se presentaban precipitados. Por lo tanto, se comprueba que existen las siguientes dificultades para el escalamiento industrial: (1) el pH del efluente debe estar en un rango de pH 4-5, (2) el pH del adsorbente (en este caso las sustancias poliméricas extracelulares) debe estar en el mismo rango que el efluente, (3) las concentraciones iniciales de los metales deben ser mayores a 1ppm y (4) la utilización de membranas de diálisis, para concentraciones de metales menores a 1 ppm, causan interferencias en la adsorción.

Como resultado de los ensayos de adsorción multimetal, con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como adsorbente, en efluentes sintéticos, se concluyó que existen mayores capacidades de adsorción a pH 5. En soluciones de lixiviados sintéticos a pH 5, fue posible adsorber Pb, Cr, Cu y Cd; y en relaves sintéticos Cu y Zn. En efluentes sintéticos de lantánidos, se obtuvieron porcentajes de remoción entre el 50 y 60% y capacidades de adsorción (mg de metal/ g de EPS) en el siguiente orden; Sm>Yb >Tm >Er >Tb >Lu >Eu >Nd >Dy > Gd >Ho >Ce >La >Y >Sc. Se comprobó que en los efluentes de lixiviado y relaves simulados sintéticamente existe comportamiento competitivo entre los metales. En una solución de Cu se obtuvo 37.92 mg Cu^{+2} adsorbido por cada gramo de EPS y 17 % de remoción.

Se estudió la cinética multimetal en soluciones sintéticas de lantánidos con EPS a pH 5. Se concluye que existe un pre-equilibrio de adsorción hasta el minuto 50 del proceso, y se ajustaron dos modelos similares a los datos experimentales. A partir del estudio cinético, se concluye que es un proceso lento, ya que se obtuvieron capacidades máximas a partir del minuto 150.

Los estudios de desorción realizados en soluciones sintéticas de lantánidos arrojaron que existe factibilidad de remoción sólo para un grupo de metales (Pr, Tb, La, Ho, Ce y Lu). Para un escalamiento certero, faltaría definir un proceso que excluya las interferencias de la membrana de diálisis utilizada.

Al estudiar las adsorciones multimetales, en baja concentración (1 ppm), como en la solución sintética de lantánidos a pH 5, se evidenció que existen interferencias en la adsorción de metales con la membrana de diálisis. Esta conclusión fue enmascarada al utilizar soluciones de concentraciones altas (100 ppm), como la ensayada en Cu.

Se concluyó la existencia de dos mecanismos de interacción EPS-Metal. Por un lado, a través de los ensayos de adsorción de efluentes sintéticos, se concluyó que existe un mecanismo de intercambio iónico entre Na, K y Mg en la EPS y el metal presente en las soluciones sintéticas de cobre y relaves. Y por el otro, a través del estudio de espectroscopia infrarroja (IR), se concluyó que existe la formación de complejos entre los metales y el EPS, con la presencia amidas y grupos carboxílicos asociados a proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos.

Se determinó que el pH es un parámetro muy importante en los ensayos de adsorción multimetal con EPS como adsorbente. Así, el ajuste a pH 5 se definió como buen parámetro, ya que la mayoría de los metales están presentes en su forma catiónica.

El efecto de la concentración de EPS sobre las capacidades de adsorción de lantánidos con EPS arrojó relaciones óptimas (1:1) y (1:2) de metal:EPS para los ensayos de adsorción en soluciones sintéticas.

A través del estudio termodinámico de adsorción multimetal con EPS en soluciones de lantánidos se concluyó la temperatura óptima de 20°C. Se concluyó proceso endotérmico en el rango de temperatura de 10°C a 20°C y proceso exotérmico en el rango de 20°C a 30°C.

Se descartaron las interferencias de medición de la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Se concluyó que el modo estándar (EST) proyecta mejores resultados que el modo de discriminación de energía cinética (KED).

7. Referencias

- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., & Lima, E. C. (2016). Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 954–962. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.06.076>
- Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Borai, E. H., Hamed, M. G., El-kamash, A. M., Siyam, T., & El-Sayed, G. O. (2015). Template polymerization synthesis of hydrogel and silica composite for sorption of some rare earth elements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.020>
- Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., & Betsiou, M. (2013). Lead removal from aqueous solutions by natural Greek bentonites. *Clay Minerals*, 48(5), 771–787. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.09>
- Carbonel, D. (2018). Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética. *Ingeniería*, 23(3). <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>
- CHEAQS Next*. (n.d.).
- Donoso, F., & Cantallopets, J. (2016). Inversión en la minería chilena - Cartera de proyectos 2015 - 2024. *Comisión Chilena Del Cobre*.
- Gallardo, K., Castillo, R., Mancilla, N., & Remonsellez, F. (2020). Biosorption of Rare-Earth Elements From Aqueous Solutions Using Walnut Shell. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2. <https://doi.org/10.3389/fceng.2020.00004>
- Gualberto, J., Macías, L., & Guadalajara, J. (2013). *LOS LODOS DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, ¿PROBLEMA O RECURSO?*

Gutiérrez, J. (2022). *CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CATIONES DE LAS SUSTANCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES OBTENIDAS DESDE LODOS SANITARIOS.*

Gutiérrez Ubeda, I., Vallejos, A. Á., Aracena Pérez, I., Prieto, J. R., Cornejo Bravo, J., Vera, F., María, J. E., Luque, J., Soledad, G., Montalva, U., Correa, R. M., Reghezza Inzunza, A., Abarca, J. I., Arancibia, C. C., Vergara Belmar, R., Pérez Valderrama, B., Luis, J., Letelier, V., Olivares, G., ... Godoy, N. (2020). *Manual de uso público: Reprocesamiento de relaves y recuperación de elementos de valor.*

Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16(7), 291–300. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9)

Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008a). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981–5985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.015>

Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008b). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981–5985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.015>

Kusrini, E., Usman, A., Sani, F. A., Wilson, L. D., & Abdullah, M. A. A. (2019). Simultaneous adsorption of lanthanum and yttrium from aqueous solution by durian rind biosorbent. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(8), 488. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7634-6>

Li, W.-W., & Yu, H.-Q. (2014). Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption. *Bioresource Technology*, 160, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.074>

Liu, W., Zhang, J., Jin, Y., Zhao, X., & Cai, Z. (2015). Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1223–1232. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.04.009>

López, G. (2015). Metales de las tierras raras (I). *Academia de Ciencias de La Región de Murcia.*

Lotti, T., Carretti, E., Berti, D., Martina, M. R., Lubello, C., & Malpei, F. (2019). Extraction, recovery and characterization of structural extracellular polymeric substances from anammox granular

- sludge. *Journal of Environmental Management*, 236, 649–656.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.01.054>
- Moggan, J. W., Forster, C. F., & Evlson, L. (1990). A COMPARATIVE STUDY OF THE NATURE OF BIOPOLYMERS EXTRACTED FROM ANAEROBIC AND ACTIVATED SLUDGES. In *Wat. Res* (Vol. 24, Issue 6).
- Pagliaccia, B., Carretti, E., Severi, M., Berti, D., Lubello, C., & Lotti, T. (2022). Heavy metal biosorption by Extracellular Polymeric Substances (EPS) recovered from anammox granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 126661.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126661>
- Pardavé-Livia, W., Fernandez, M., Florez, D., Yactayo, M., Lovera, D., Quispe, J., & Landauro, C. (2020). Remoción de metales pesados desde efluentes mineros, mediante cáscaras de frutas. *Aibi Revista de Investigación, Administración e Ingeniería*, 21–28.
<https://doi.org/10.15649/2346030X.627>
- Seeger Burkhard. (2007). *Constantes de reacciones en solución acuosa*.
- Sheng, G. P., Xu, J., Luo, H. W., Li, W. W., Li, W. H., Yu, H. Q., Xie, Z., Wei, S. Q., & Hu, F. C. (2013). Thermodynamic analysis on the binding of heavy metals onto extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge. *Water Research*, 47(2), 607–614.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.10.037>
- Sheng, G. P., Yu, H. Q., & Li, X. Y. (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, 28(6), 882–894. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2010.08.001>
- Sun-Kou, M. del R., Obregón-Valencia, D., Pinedo-Flores, Á., Ana Lucía Paredes-Doig, & Aylas-Orejón, J. (2014). ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EMPLEANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE AGUAJE. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 80(4), 225–236. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v80i4.159>
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109–123.

- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., & Khosravi, A. (2015). Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), 559–573. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1210-4>
- Vergara, P. (2015). Diseno-conceptual-de-un-proceso-industrial-para-la-remocion-de-metales. *Universidad de Chile*.
- Vijayaraghavan, K., Sathishkumar, M., & Balasubramanian, R. (2011). Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions. *Desalination*, 265(1–3), 54–59. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.07.030>
- Wang, B.-B., Liu, X.-T., Chen, J.-M., Peng, D.-C., & He, F. (2018). Composition and functional group characterization of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge: the impacts of polymerization degree of proteinaceous substrates. *Water Research*, 129, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.008>
- Wang, X.-H., Song, R.-H., Teng, S.-X., Gao, M.-M., Ni, J.-Y., Liu, F.-F., Wang, S.-G., & Gao, B.-Y. (2010). Characteristics and mechanisms of Cu(II) biosorption by disintegrated aerobic granules. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.022>
- Wei, L., Li, J., Xue, M., Wang, S., Li, Q., Qin, K., Jiang, J., Ding, J., & Zhao, Q. (2019). Adsorption behaviors of Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms. *Bioresourcetechnology*, 291, 121868. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121868>
- Yang, J., Wei, W., Pi, S., Ma, F., Li, A., Wu, D., & Xing, J. (2015). Competitive adsorption of heavy metals by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1. *Bioresourcetechnology*, 196, 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.011>
- Zhang, S., Kano, N., Mishima, K., & Okawa, H. (2019). Adsorption and Desorption Mechanisms of Rare Earth Elements (REEs) by Layered Double Hydroxide (LDH) Modified with Chelating Agents. *Applied Sciences*, 9(22), 4805. <https://doi.org/10.3390/app9224805>
- Zhang, Z., Wang, P., Zhang, J., & Xia, S. (2014). Removal and mechanism of Cu (II) and Cd (II) from aqueous single-metal solutions by a novel biosorbent from waste-activated sludge.

Environmental Science and Pollution Research, 21(18), 10823–10829.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3013-6>

Zhang, Z., Xia, S., Wang, X., Yang, A., Xu, B., Chen, L., Zhu, Z., Zhao, J., Jaffrezic-Renault, N., & Leonard, D. (2009a). A novel biosorbent for dye removal: Extracellular polymeric substance (EPS) of *Proteus mirabilis* TJ-1. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 279–284.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.096>

Zhang, Z., Xia, S., Wang, X., Yang, A., Xu, B., Chen, L., Zhu, Z., Zhao, J., Jaffrezic-Renault, N., & Leonard, D. (2009b). A novel biosorbent for dye removal: Extracellular polymeric substance (EPS) of *Proteus mirabilis* TJ-1. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 279–284.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.096>

Zhang, Z., Zhou, Y., Zhang, J., & Xia, S. (2014). Copper (II) adsorption by the extracellular polymeric substance extracted from waste activated sludge after short-time aerobic digestion. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 2132–2140.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2078-y>

Zhao, F., Repo, E., Meng, Y., Wang, X., Yin, D., & Sillanpää, M. (2016). An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 215–224.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.11.069>

8. Anexos

A. Marco Teórico

Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y tipos de lodos residuales

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) tienen como finalidad la eliminación de contaminantes presentes, por una serie de procesos físicos, químicos y biológicos.

El subproducto más importante en el tratamiento de aguas residuales, tanto por su volumen, como por el tratamiento posterior que requieren, son los lodos. Estos se producen principalmente en las etapas de tratamiento primario y tratamiento secundario del agua residual. Para poder disponerlos, es necesario estabilizarlos y desaguarlos para reducir la atracción de vectores y su volumen (Gualberto et al., 2013). A continuación, se ilustra el proceso descrito anteriormente.

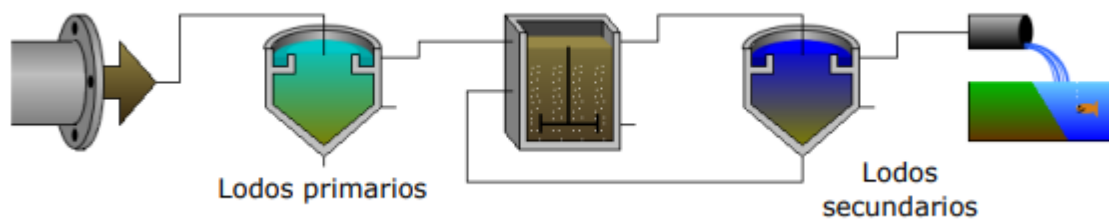


Figura 8.1: Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y lodos secundarios en PTAR (Gualberto et al., 2013).

Estos lodos residuales que se deben disponer en distintas entidades dependiendo de la clasificación del lodo. Estas pueden ser; lodo estabilizado, lodo clase B y lodo clase A. Los parámetros de clasificación corresponden a la reducción del potencial de atracción de vectores y la presencia de patógenos, los cuales se muestran en la tabla 8.1, donde se espera lograr clase A con el fin de reutilizarlos en agricultura para el tratamiento de suelos, ya que son muy ricos en materia orgánica y la acumulación de metales pesados en los lodos puede contrarrestar la movilización de metales en el medio ambiente.

Tabla 8.1: Resumen de parámetros para la clasificación de tipos de lodos.

	Lodos estabilizados	Lodos clase B	Lodo clase A
Reducción de sólidos volátiles	Min 38%	-	-
pH	12 o mas	-	-

Densidad de coliformes fecales	-	Menor a 2.000.000 NMP	Menor a 1.000 NMP
Contenido de ovas helmínticas	-	-	Menor a 1 en 4 gramos de ST
Disposición final	Aplicación en mono rellenos	Aplicación . En mono rellenos . Restricción según tipo y localización	Aplicación en suelos (Sin restricciones)

*NMP: Número más probable por gramo de sólidos totales

B. Metodología

Calibración de electrodo ORP:

1. Retirar tapón de relleno y protector del ORP
2. Enjuagar con agua desionizada Milli-Q
3. Encender el equipo
4. Sumergir electrodo en solución de pH conocida, se utilizó pH 7
5. Observar lectura y analizar gráfico para utilizar solución según corresponda durante 15 minutos;
 - Bajo la línea ocupar solución reductora HI7091
 - Sobre la línea, ocupar solución oxidante HI7092
6. Enjuagar con agua desionizada Milli-Q
7. Verificar calibración con solución de voltaje conocido. Se utilizó 240 mV

Caracterización de efluentes reales

Tabla 8.2: Composición del relleno sanitario de Wyseka (Kulikowsha & Klimuik, 2008)

Table 1
Composition of municipal landfill leachate from Wysieka

Leachate constituent	Units	Value				
		Number of samples	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation
pH	-	42	7.29	8.61	7.84	0.30
Total suspended solids	mg/l	31	191	740	405	255
Volatile suspended solids	mg/l	31	72	329	163	112
BOD ₅	mg O ₂ /l	42	76	701	↓	-
COD	mg O ₂ /l	42	580	1821	↓	-
Organic nitrogen	mg N _{org} /l	42	29	46	39	9.1
Ammonia nitrogen	mg N _{NH₄} /l	42	66	364	↑	-
Total nitrogen	mg N/l	42	95	401	↑	-
Total phosphorus	mg P/l	40	1.4	15.7	8.5	2.02
Orthophosphates	mg P _{PO₄} /l	40	0.78	13.0	6.1	1.87
Chlorides	mg Cl ⁻ /l	32	490	1190	954	310.5
Magnesium	mg Mg ²⁺ /l	32	126	419	281	154.2
Calcium	mg Ca ²⁺ /l	32	192	430	342	192.1
Sulfate	mg SO ₄ ²⁻ /l	32	98	374	224	49.8
Total dissolved solids	mg/l	31	2969	6823	4576	1521
Volatile dissolved solids	mg/l	31	1248	2175	1954	806
Zinc	mg Zn/l	8	0.22	0.435	0.29	0.11
Chromium	mg Cr/l	8	0.05	0.08	0.06	0.03
Cadmium	mg Cd/l	8	0.022	0.13	0.009	0.002
Copper	mg Cu/l	8	0.01	0.09	0.03	0.027
Nickel	mg Ni/l	8	bdl	0.07	-	-
Lead	mg Pb/l	8	bdl	1.84	-	-
Mercury	mg Hg/l	8	bdl	0.017	-	-
BTEX - sum	µg/l	8	17.4	496	179.1	112.4
Benzene	µg/l	8	bdl	1.3	-	-
Ethylbenzene	µg/l	8	2.4	89	31.4	22.6
Toluene	µg/l	8	0.3	182	61.1	33.5
Xylene	µg/l	8	9.3	225	82.7	46.7

↓ - decreasing trend, ↑ - increasing trend, bdl - below detection limit.

Tabla 8.3: Tabla N° 4 DS 609: Límites máximos permitidos DS 609.

Tabla N°4¹²:
Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas

PARÁMETROS	UNIDAD	EXPRESIÓN	LÍMITE PERMITIDO	MÁXIMO
Aceites y grasas	mg/L	A y G	150	
Aluminio	mg/L	Al	10 ⁽¹⁾	
Arsénico	mg/L	As	0,5	
Boro	mg/L	B	4 ⁽¹⁾	
Cadmio	mg/L	Cd	0,5	
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1	
Cobre	mg/L	Cu	3	
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0,5	
Cromo total	mg/L	Cr	10	
Hidrocarburos totales	mg/L	HC	20	
Manganeso	mg/L	Mn	4	
Mercurio	mg/L	Hg	0,02	
Niquel	mg/L	Ni	4	
pH	Unidad	pH	5,5-9,0	
Plomo	mg/L	Pb	1	
Poder espumógeno	Mm	PE	7	
Sólidos sedimentables	ml/l, 1 h	S.D.	20	
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1.000 ⁽²⁾	
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	5	
Temperatura	°C	T°	35	
Zinc	mg/L	Zn	5	
DBO ₅	mg/L	DBO ₅	300	
Fósforo	mg/L	P	10-15 ⁽³⁾	
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ₄ ⁺	80	
Sólidos suspendidos totales	mg/L	S.S.	300	

Caracterización de efluentes sintéticos

Tabla 8.4: Composición y concentraciones de metales presentes en cada efluente sintético.

Efluente simulado	Metales	Concentración [mg/L]
-------------------	---------	----------------------

Lixiviado de relleno sanitario	Boro	B	5 c/u
	Cadmio	Cd	
	Calcio	Ca	
	Cobre	Cu	
	Cromo	Cr	
	Hierro	Fe	
	Magnesio	Mg	
	Manganeso	Mn	
	Plomo	Pb	
	Zinc	Zn	
Relave minero	Arsénico	As	5 c/u
	Bario	Ba	
	Cesio	Cs	
	Circonio	Zr	
	Cobre	Cu	
	Hafnio	Hf	
	Hierro	Fe	
	Rubidio	Rb	
	Vanadio	V	
	Zinc	Zn	
Solución de lantánidos	Escandio	Sc	1 c/u
	Itrio	Y	
	Lantano	La	
	Cerio	Cs	
	Praseodimio	Pr	
	Neodimio	Nd	
	Samario	Sm	
	Europio	Eu	
	Gadolinio	Gd	
	Terbio	Tb	
	Disprosio	Dy	
	Holmio	Ho	
	Erbio	Er	
	Tulio	Tm	
Iterbio	Yb		
Lutecio	Lu		
Solución de cobre	Cobre	Cu	200

Definiciones

- Centrifugación

La centrifugación es un método de separación que se utiliza para aislar o concentrar partículas suspendidas en un líquido aprovechando la diferente velocidad de desplazamiento según su forma, tamaño o peso al ser sometidas a una fuerza centrífuga. Con este proceso se busca decantar todo

material orgánico en la muestra con el fin de poder llevarlo a filtración y poder medir el metal disponible en fase líquida sin considerar precipitados. La centrifugación se hace a 5000 RPM en 5 minutos.

- Filtración

Se denomina filtración al proceso unitario de separación de sólidos en una suspensión a través de un medio mecánico poroso, también llamados tamiz, criba, cedazo o filtro. En una suspensión de un líquido mediante un medio poroso, retiene los sólidos mayores del tamaño de la porosidad y permite el paso del líquido y partículas de menor tamaño de la porosidad. Este proceso se utiliza luego de la centrifugación con el fin de medir el metal disponible en fase líquida sin considerar precipitados. Además, si se le aplica la digestión ácida se busca medir el total metal disponible en fase líquida. La filtración se hace con membranas de éster de celulosa de 0,45 μm .

C. Resultados y discusión

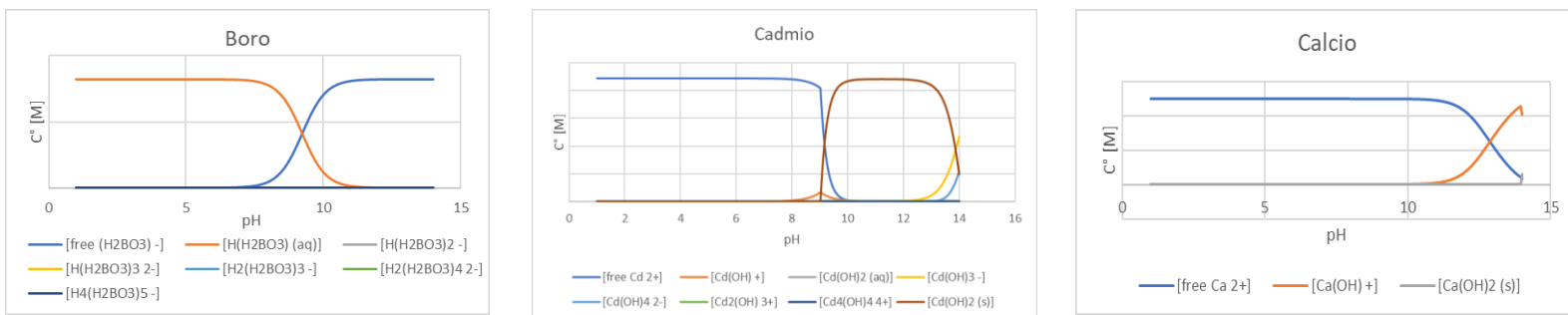
Caracterización Efluentes

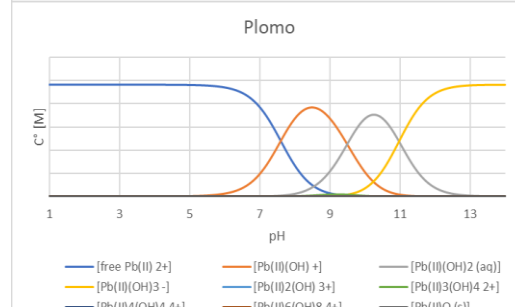
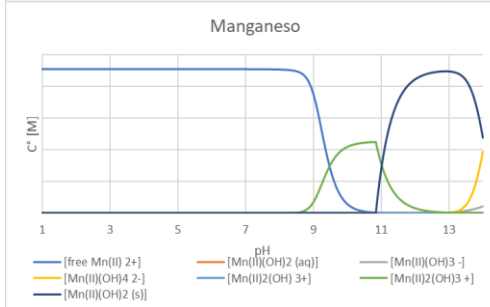
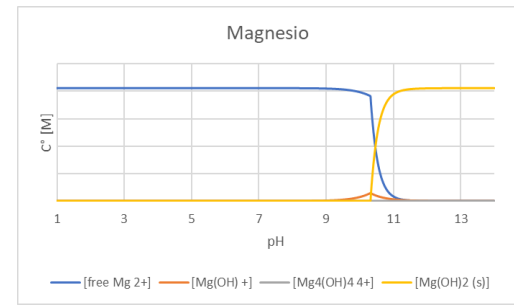
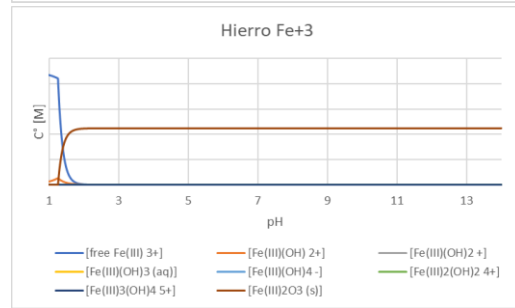
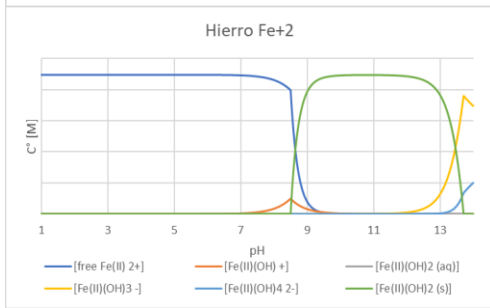
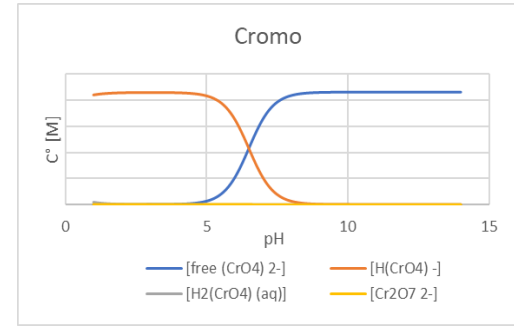
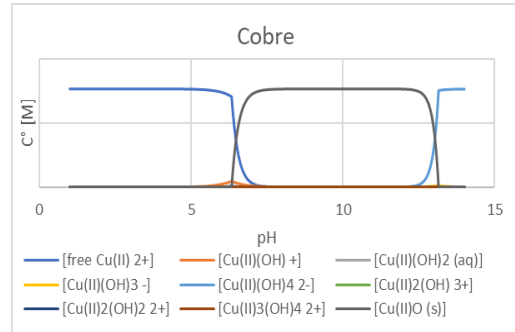
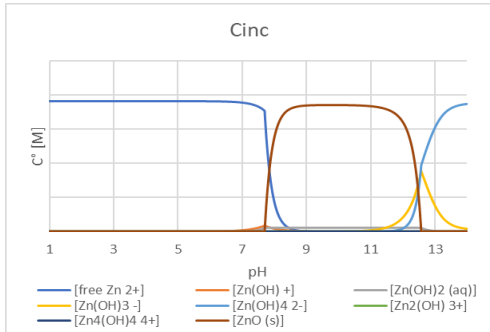
Se adjuntan los gráficos obtenidos por el programa de computación CHEAQS-NEXT, con el fin de detallar las especies presentes para cada uno de los metales presentes en los efluentes analizados.

Gráficos cheaqs

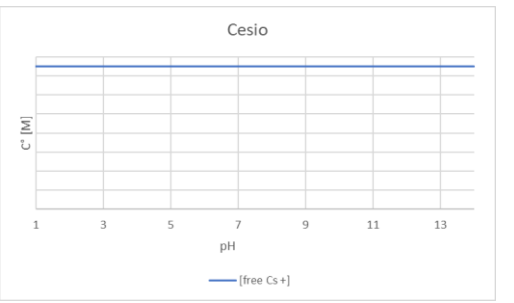
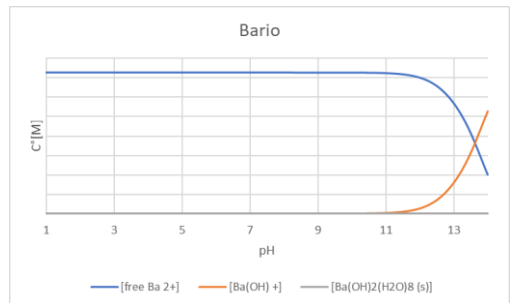
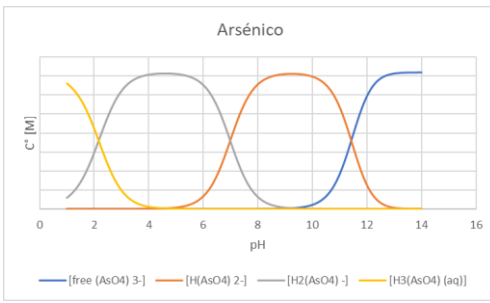
Figura 8.2: Gráficos emitidos por programa CHEAQS-NEXT para cada metal presente a lo largo del estudio.

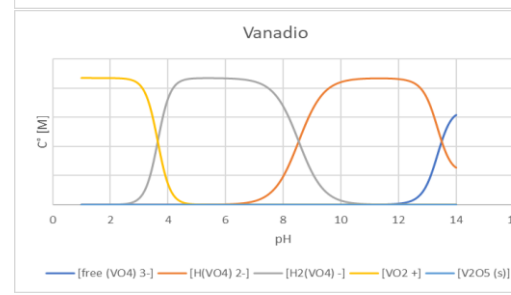
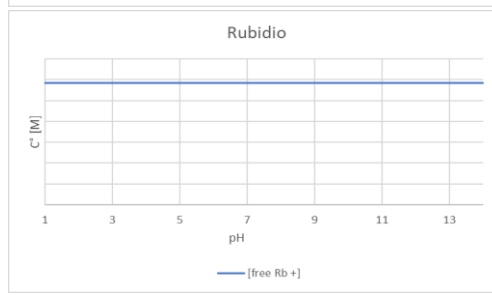
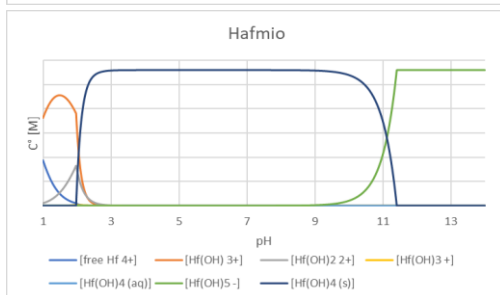
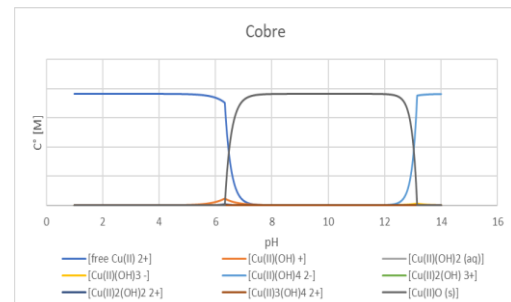
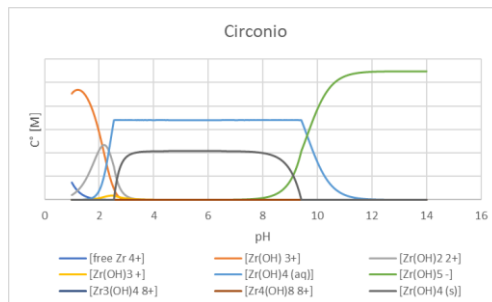
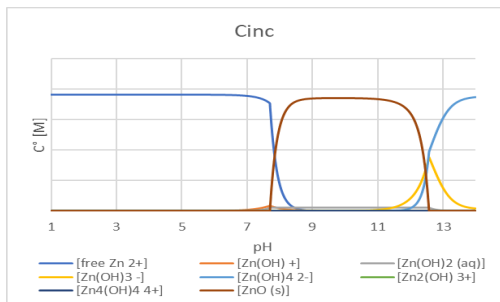
1. Lixiviado de relleno sanitario



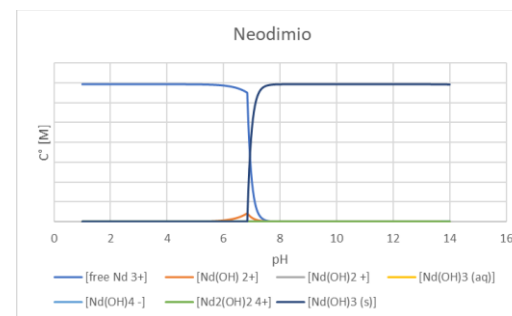
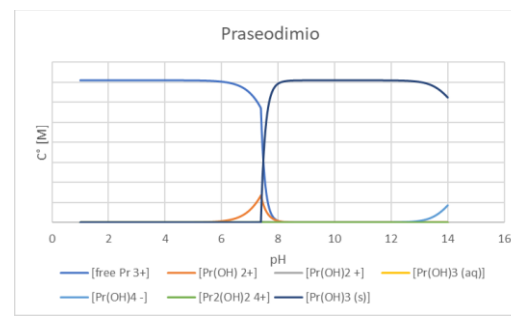
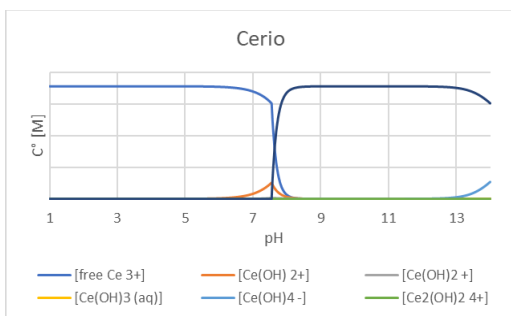
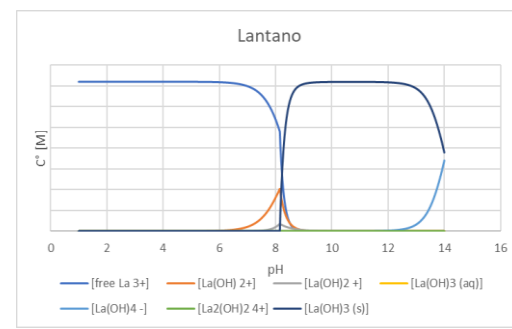
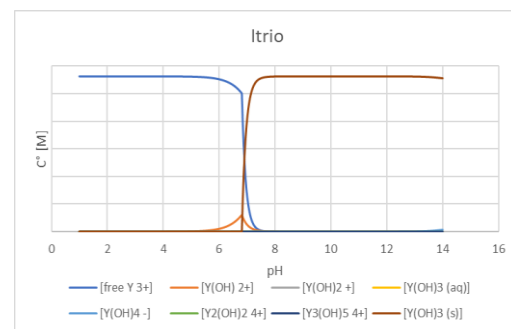
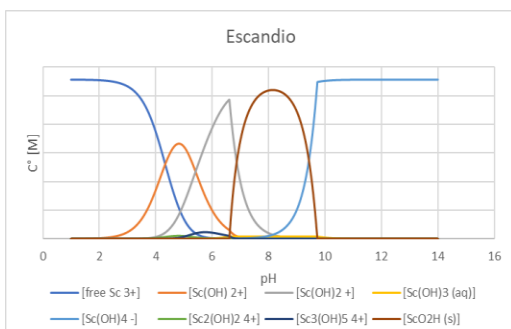


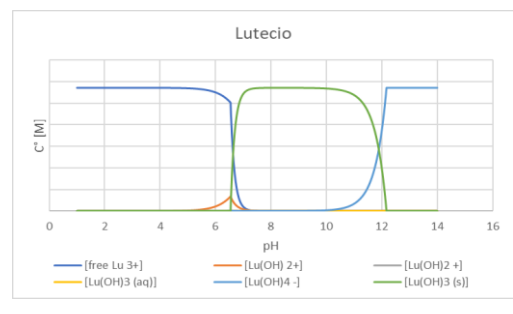
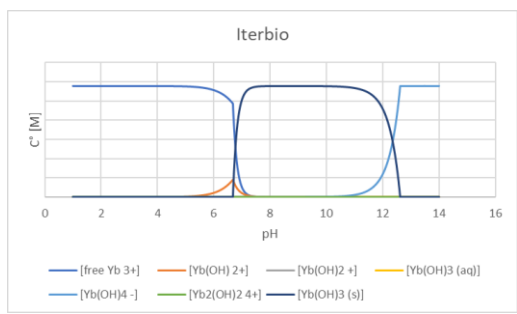
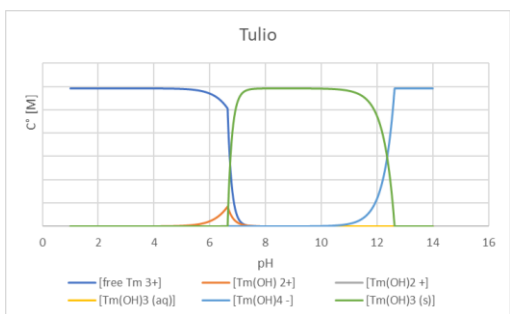
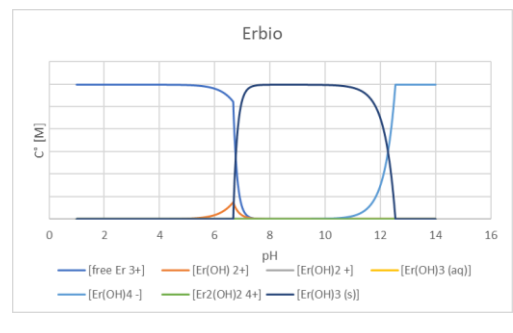
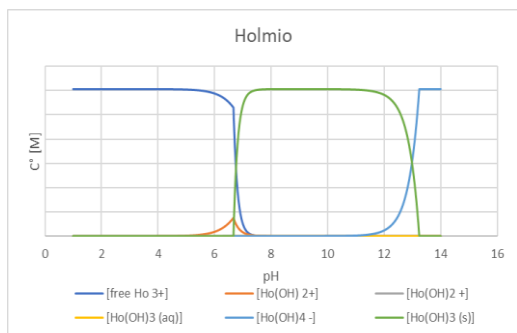
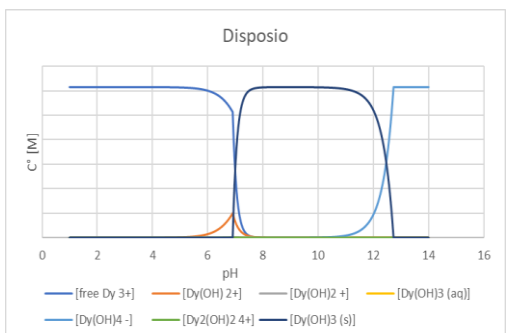
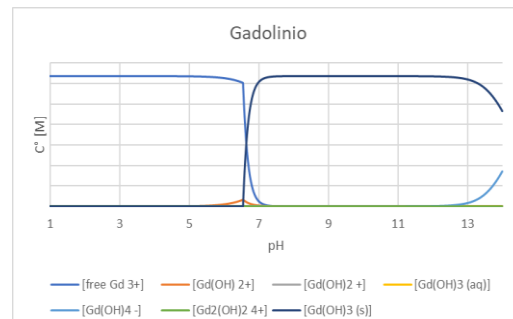
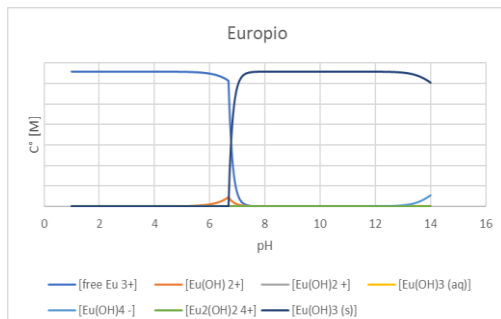
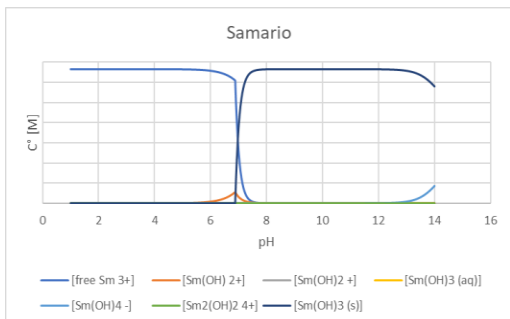
2. Relaves



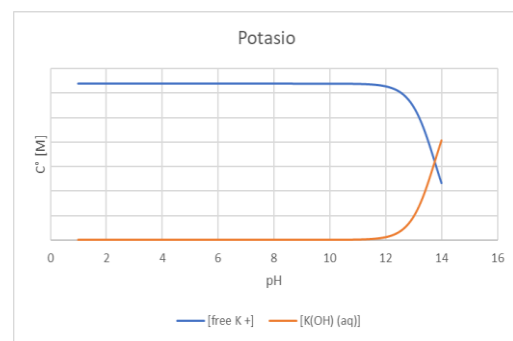
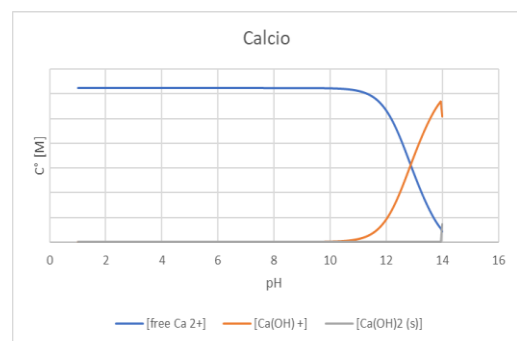
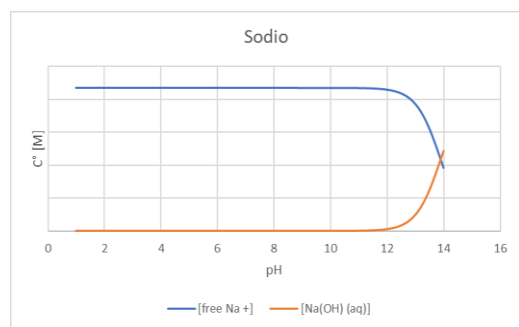


3. Lantánidos





4. Metales alcalinotérreos



Lectura de gráfico pourbaix

Se detalla el análisis de la medición del potencial de oxido reducción con la tabla 8.5.

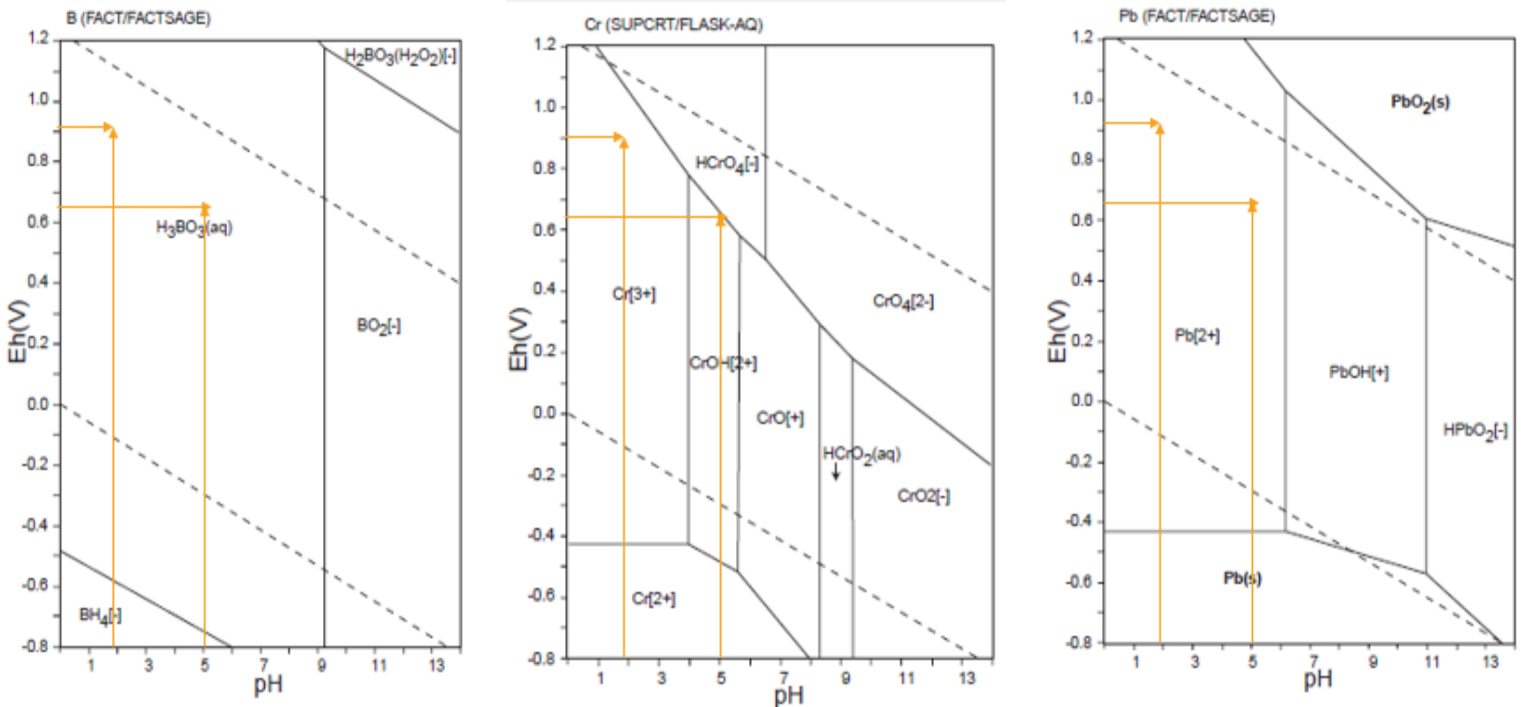
Tabla 8.5: Resultados de medición de potencial de oxido reducción (ORP) en cada uno de los efluentes de laboratorio.

efluente		pH	lectura ORP [mV]	ORP + 300 [mv]
lixiviado de relleno sanitario	solución sintética	1,95	614,40	914,40
		5,00	342,50	642,50
relave minero	solución sintética	1,60	660,20	960,20
		5,00	393,30	693,30
	efluente real	7,36	260,00	560,00
		5,00	226,50	526,50
solución de lantánidos	solución sintética	2,30	543,80	843,80
		5,00	405,60	705,60
	efluente real	3,80	360,50	660,50
		5,00	356,60	656,60

Además, muestran ejemplos de la obtención de especiación a través de la lectura del potencial de oxido reducción ORP y los gráficos pourbaix de “Atlas of Eh-pH diagrams”, 2005

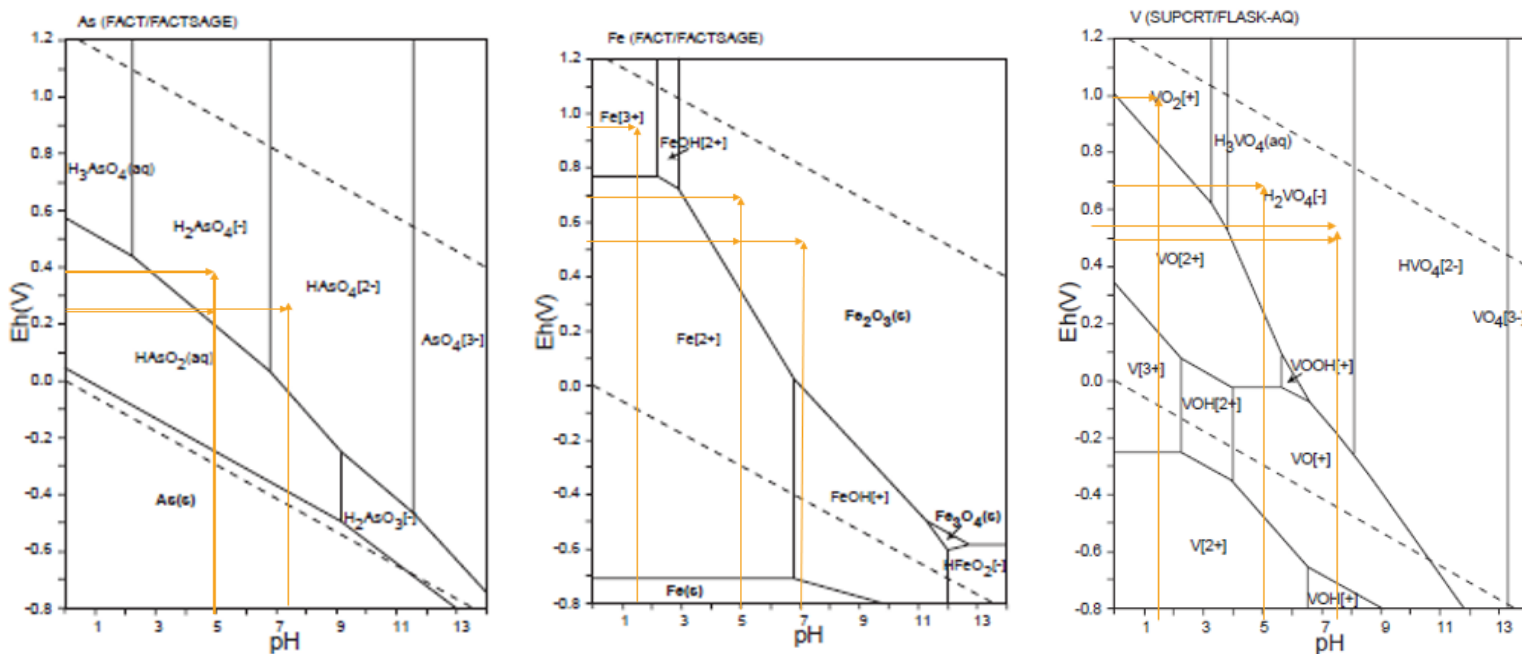
Figura 8.3: Ejemplos de gráficos pourbaix de metales presentes en los tres efluentes en estudio.

1) Lixiviado de relleno sanitario



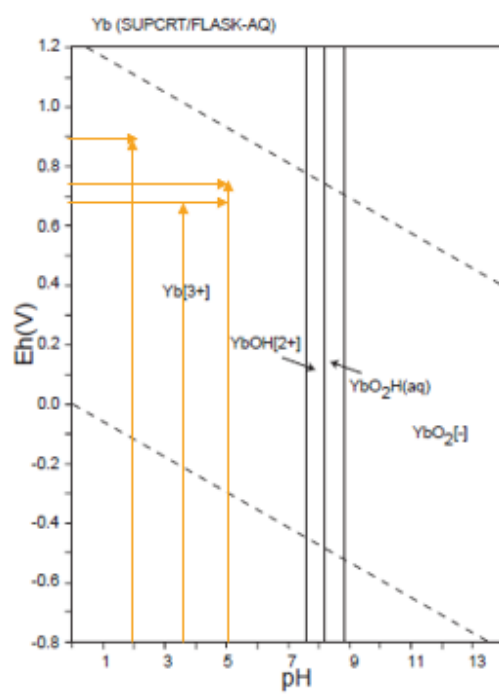
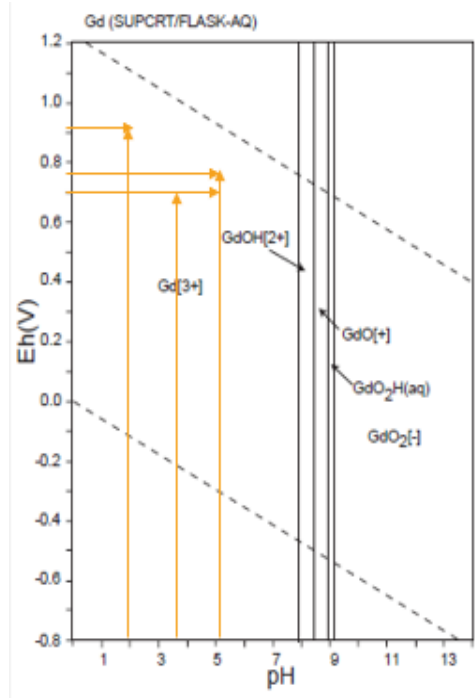
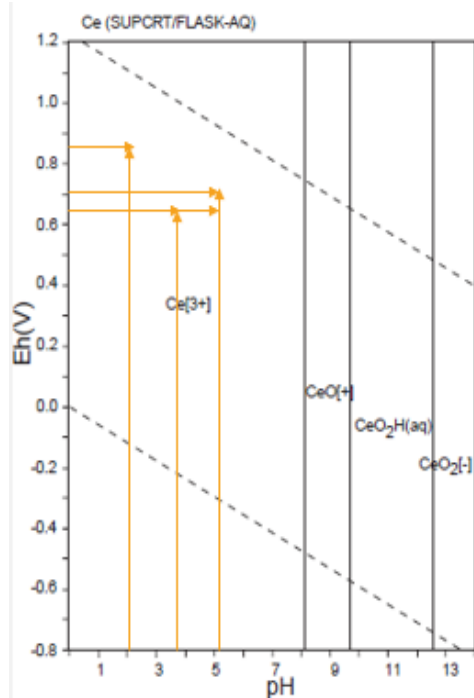
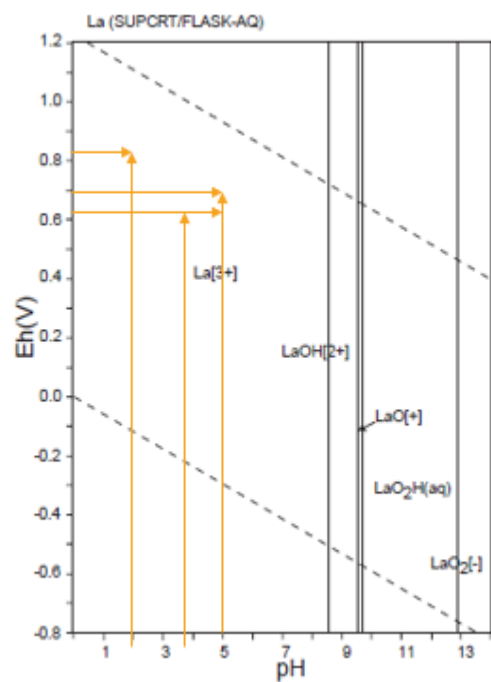
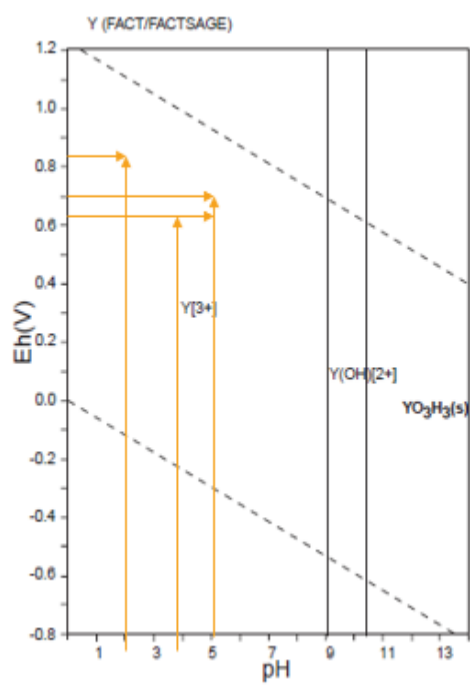
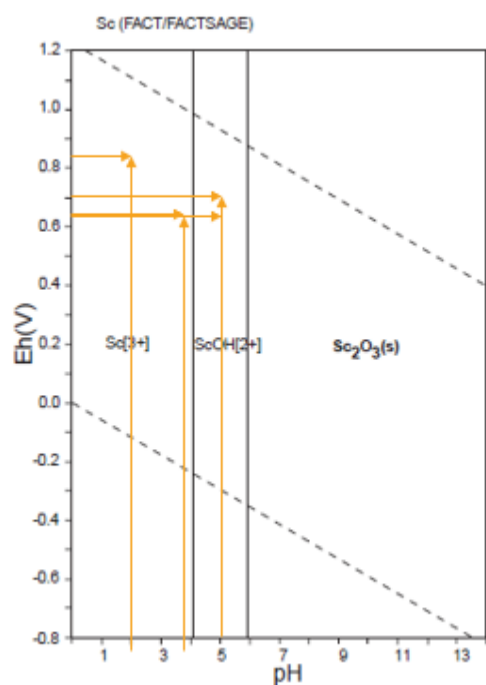
(A) Lixiviado de relleno sanitario		solución sintética	
		pH 1,95/ 0,91 V	pH 5/ 0,64 V
Boro	B	B(OH)3 aq	B(OH)3 aq
Cromo	Cr	Cr+3	CrOH+2
Plomo	Pb	Pb+2	Pb+2

2) Relave minero



(B) Relave Minero		solución sintética		efluente real	
		pH1,6/ 0,96 V	pH5/ 0,69 V	pH7,36/0,56V	pH5/0,53V
Arsénico	As	H3AsO4 ac	H2AsO4 -	HAsO4-2	H2AsO4 -
Hierro	Fe	Fe+3	Fe2O3 s	Fe2O3 s	Fe2o3s
Vanadio	V	VO2+	VO4-	VO4-	VO4-

3) Lantánidos



C) Solución de lantánidos		solución sintética		efluente real	
		pH 2,3/0,84	pH 5/0,71V	pH 3,8/0,66V	pH 5/0,66V
Escandio	Sc	Sc+3	SCOH+2	ScOH+2	SCOH+2
Itrio	Y	Y+3	Y+3	Y+3	Y+3
Lantano	La	La+3	La+3	La+3	La+3
Cerio	Ce	Ce+3	Ce+3	Ce+3	Ce+3
Gadolinio	Gd	Gd+3	Gd+3	Gd+3	Gd+3

Iterbio	Yb	Yn+3	Yn+3	Yn+3	Yn+3
---------	----	------	------	------	------

Ensayos de adsorciones

Sintético de cobre en base a EPS

Se realiza el análisis de adsorción de cobre con EPS, a través de una solución sintética. En la tabla 8.6 se detallan los resultados obtenidos para la medición de ellos en base al EPS.

Tabla 8.6: Resultados, en base a la sustancia polimérica extracelular, de ensayo de adsorción de cobre en solución sintética de cobre a pH5.

En base a EPS	C° inicial		C° final		mg adsorbidos	% remoción	qt en base EPS
	[mg/L]	±	[mg/L]	±	[mg]		[mg/g]
Cu	0,17	0,05	128,00	2,12	1,3	100%	35,51
Mn	0,02	0,00	0,00	-	0,0	0%	0,00
Fe	0,15	0,01	0,21	0,01	0,0	29%	0,02
Al	0,16	0,02	0,27	0,01	0,0	40%	0,03
Ca	0,17	0,01	0,22	0,03	0,0	22%	0,01
K	5,58	0,28	1,66	0,14	0,0	-236%	-1,09
Mg	0,37	0,01	0,21	0,01	0,0	-76%	-0,04
Na	617,00	15,56	100,00	2,83	-5,2	-517%	-143,61

Ensayo de repetición de relave

Se realiza la repetición del ensayo de adsorción de metales con EPS en el efluente sintético de relave minero descrito en el ítem 5.3. 2.. Los resultados se detallan en la tabla 8.7.

Tabla 8.7: Resultados de ensayo de repetición de adsorción con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en efluente sintético de relave minero a pH 5.

pH =5	C° inicial	C° final	mg adsorbidos	% remoción	qt
	[mg/L]	[mg/L]	[mg]		[mg/g]
Cu	2,592	2,050	0,043	20,9%	0,867
Rb	4,320	4,100	0,018	5,1%	0,352
Ba	1,920	1,900	0,002	1,0%	0,032
Hf	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Zr	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Mn	0,003	0,015	-0,001	-404,0%	-0,019
Fe	0,074	0,110	-0,003	-49,5%	-0,058
Cs	3,440	3,500	-0,005	-1,7%	-0,096

As	0,080	0,450	-0,030	-462,5%	-0,592
Mg	0,051	0,540	-0,039	-954,7%	-0,782
Zn	5,600	6,600	-0,080	-17,9%	-1,600
V	1,160	2,450	-0,103	-111,2%	-2,064
Ca	0,520	2,110	-0,127	-305,8%	-2,544
Na	952,000	1067,000	-9,200	-12,1%	-184,000

Ensayo de adsorción lantánidos

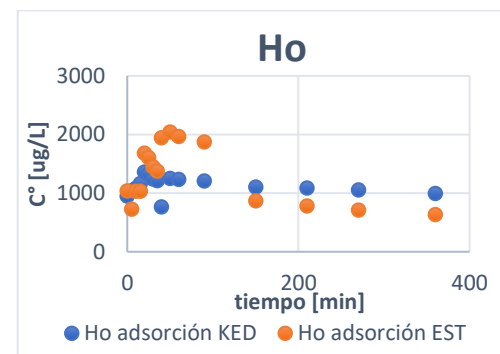
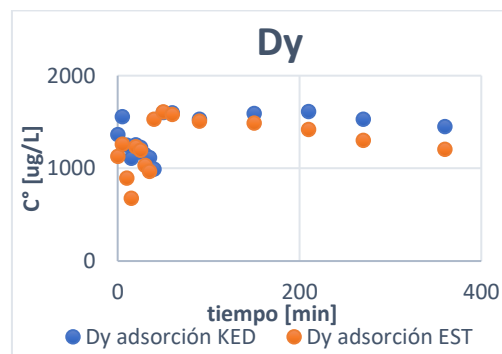
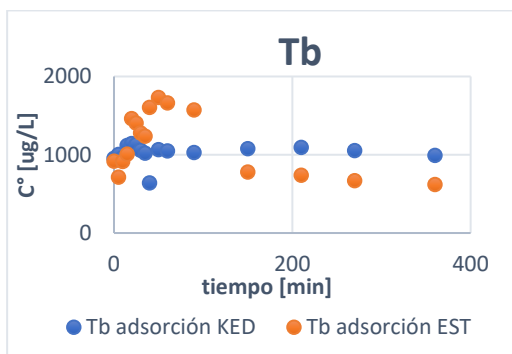
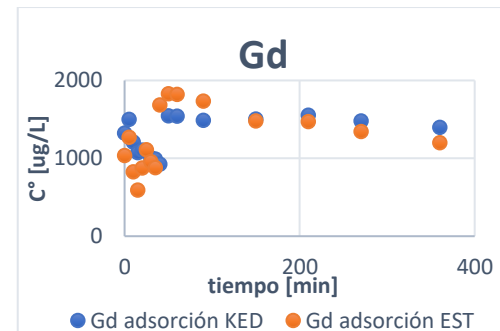
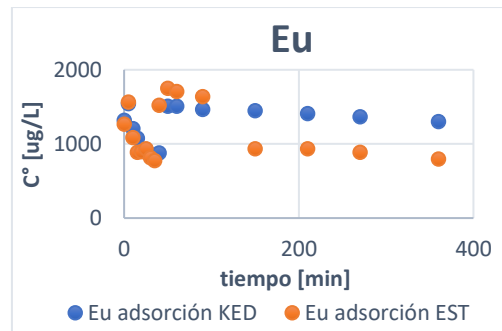
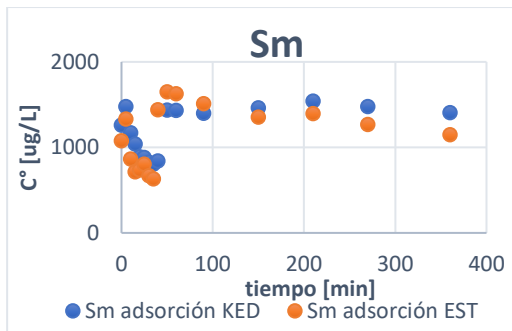
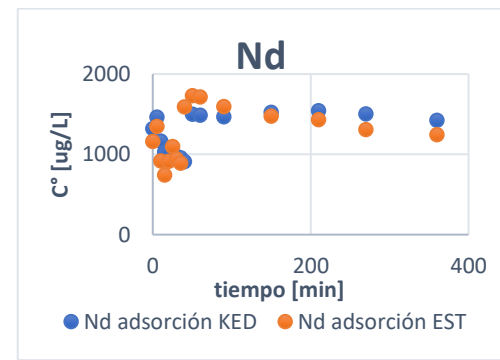
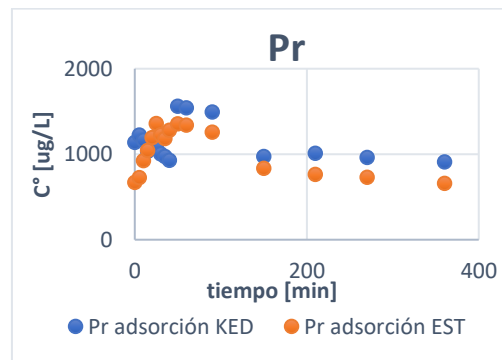
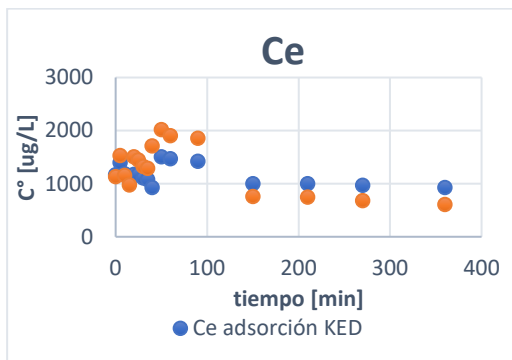
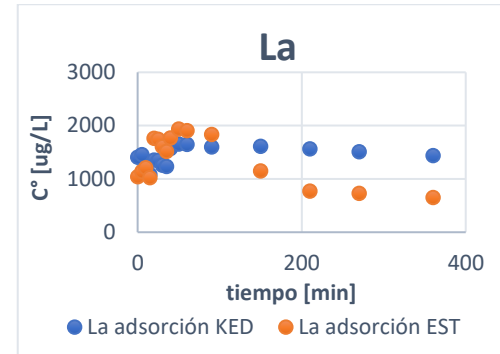
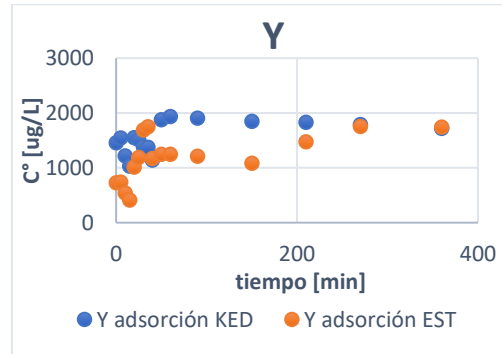
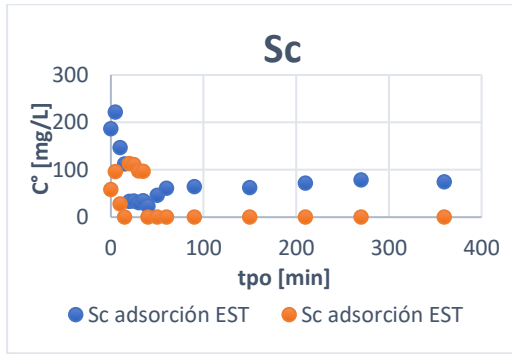
Se adjunta la tabla de capacidades de adsorción, en distintas unidades, del ensayo de lantánidos con EPS, en efluente sintético a pH 5.

Tabla 8.8: Capacidades de adsorción del ensayo de adsorción de lantánidos.

M3	qt	masa molar	qt
	mg/g	g/mol	mol/g
Sm	11,0457	150,35	0,0735
Sc	2,0169	44,96	0,0449
Nd	5,5499	144,24	0,0385
Ce	5,3063	140,12	0,0379
Eu	5,577	151,96	0,0367
Tb	5,7124	158,92	0,0359
Tm	6,0372	168,93	0,0357
Er	5,956	167,26	0,0356
Yb	6,1184	173,04	0,0354
Gd	5,3875	157,25	0,0343
Dy	5,5499	162,5	0,0342
Ho	5,3875	164,93	0,0327
Pr	4,5753	140,91	0,0325
Lu	5,6582	174,97	0,0323
La	3,736	138,91	0,0269
Y	2,1929	88,91	0,0247

Estudio Cinético de adsorción de lantánidos con EPS.

En la figura 8.4. a continuación se detalla el comportamiento de cada uno de los lantánidos presentes en la solución de sintética utilizada para el análisis cinético.



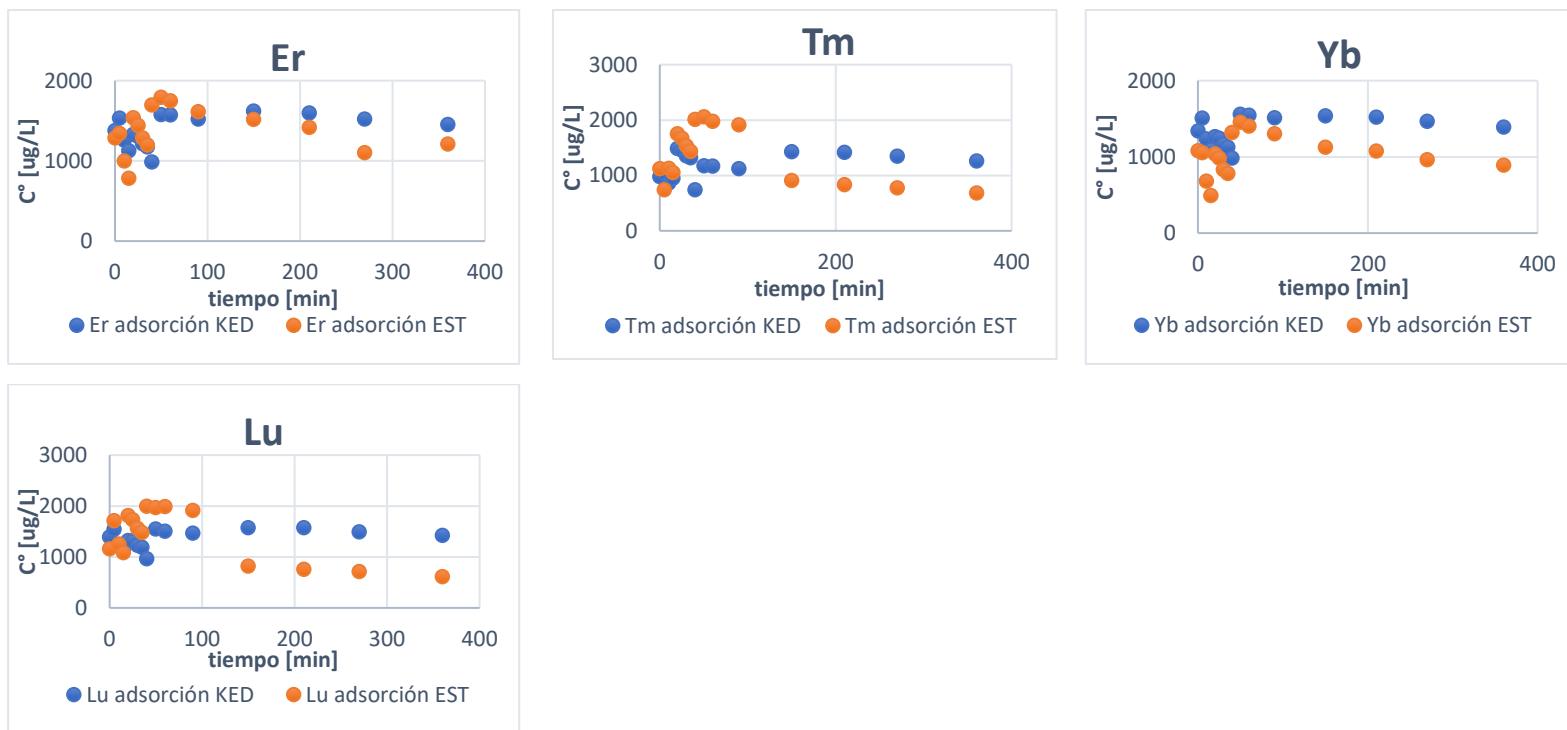


Figura 8.4: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cada metal del efluente sintético de la solución de lantánidos medidos en modo estándar (EST) y modo de discriminación de energía cinética (KED).

C° : concentración [ug/L]

A través de las figuras 8.5 y 8.6. se muestran en detalles los análisis de los dieciséis lantánidos.

Figura 8.5: Concentración (a), Capacidad de adsorción (b), versus tiempo, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo estándar EST y de discriminación de energía cinética KED de los dieciséis lantánidos en estudio.

Figura 8.6: Modelación de capacidades de adsorción de pseudo primer y segundo orden, a partir de los cincuenta minutos medidos en modo EST (c) y KED (d) de los dieciséis metales en estudio.

Caso del lantano, cerio, europio, gadolinio y holmio

La

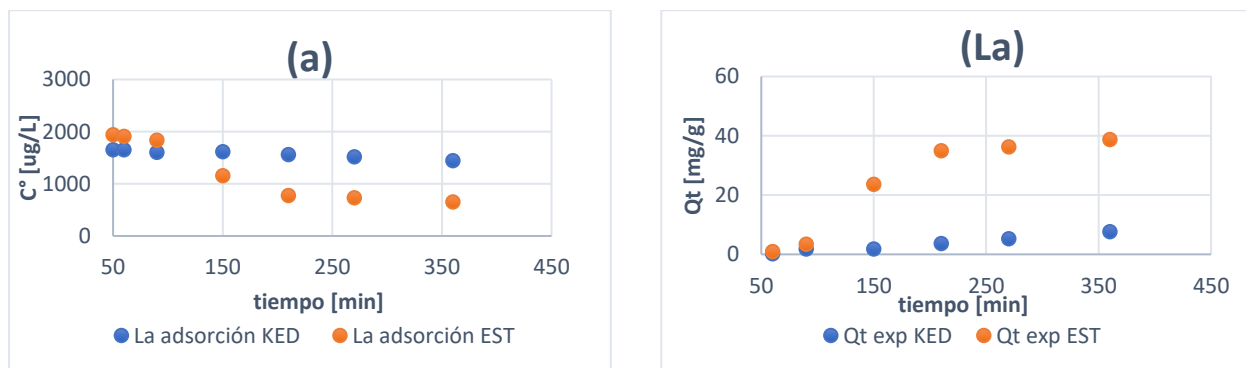


Ilustración 8.6.1

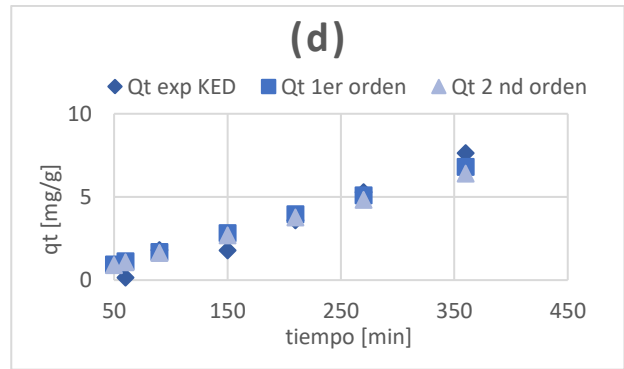
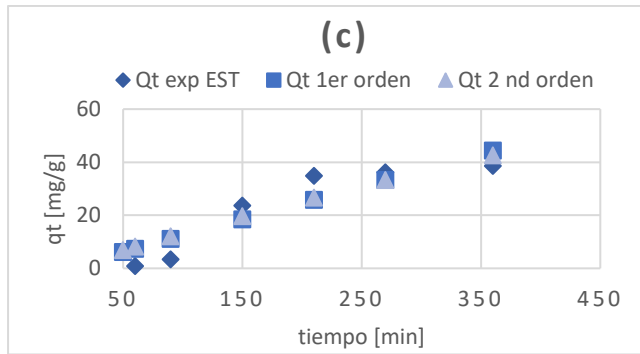


Ilustración 8.7.1

Ce

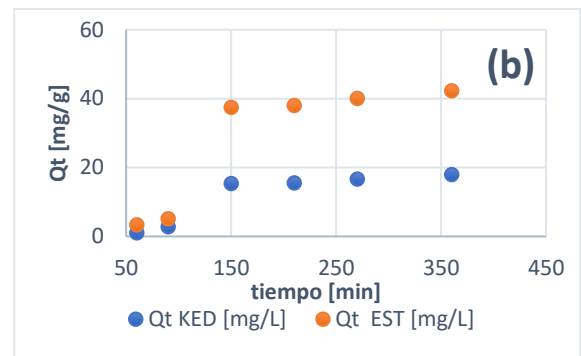
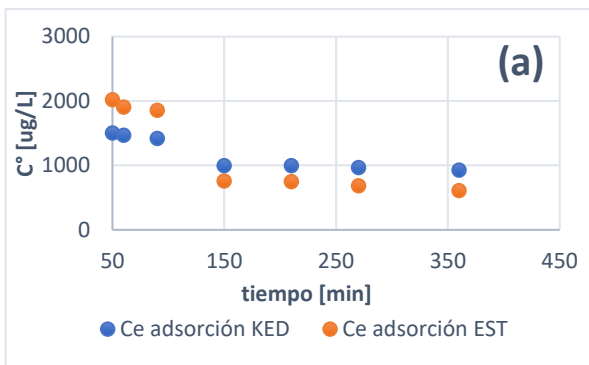


Ilustración 8.6.2

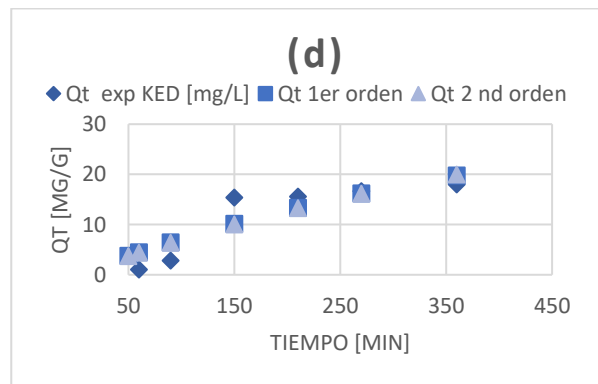
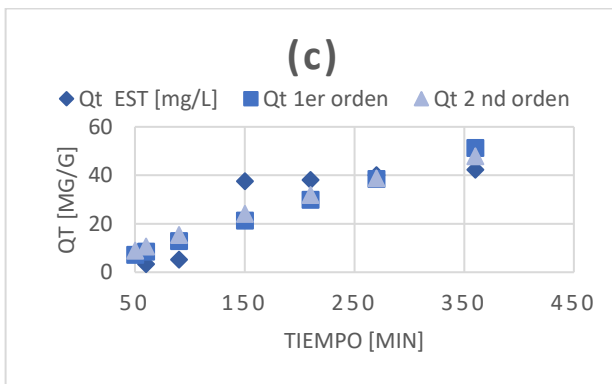


Ilustración 8.7.2

Eu

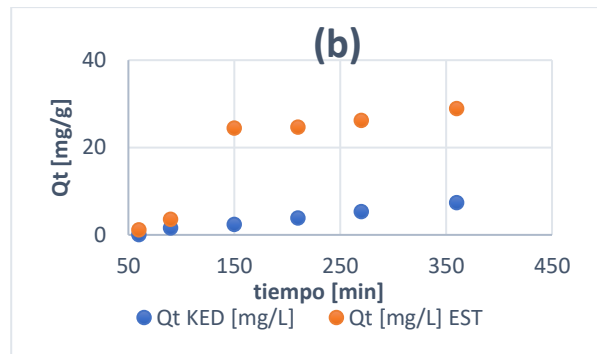
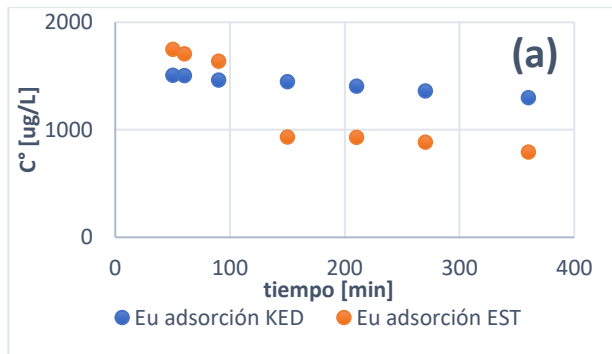


Ilustración 8.6.3

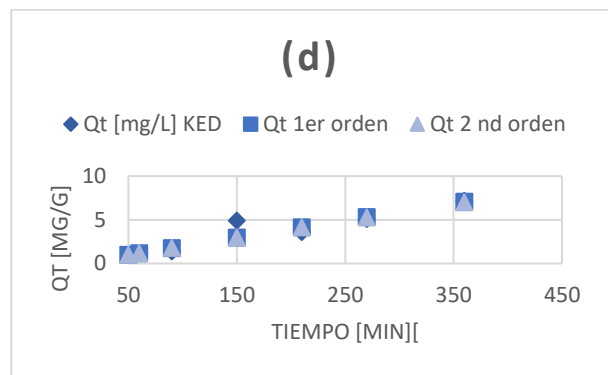
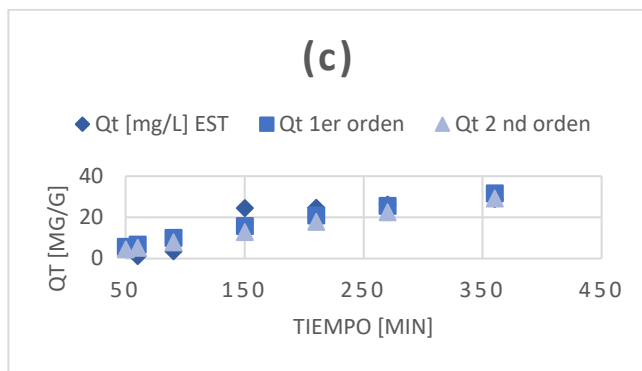


Ilustración 8.6.3

Gd

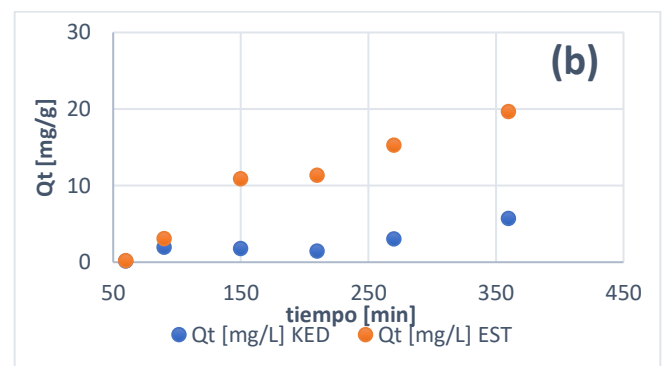
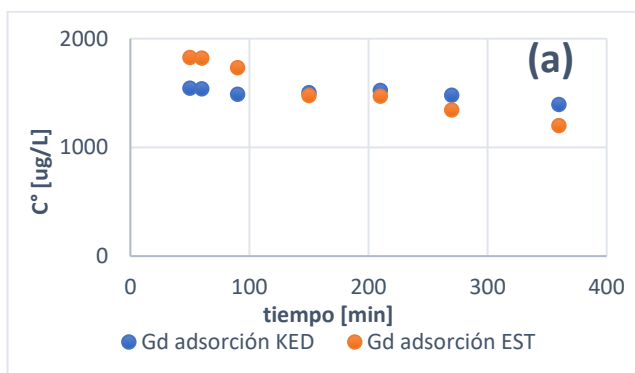


Ilustración 8.5.4

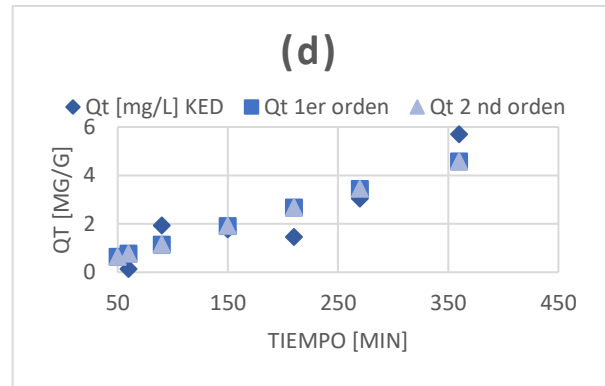
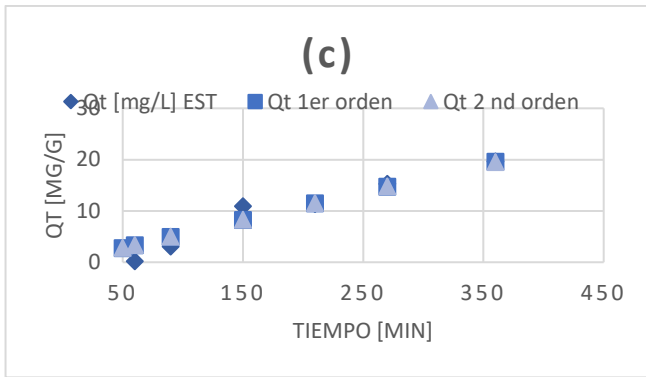


Ilustración 8.6.4

Ho

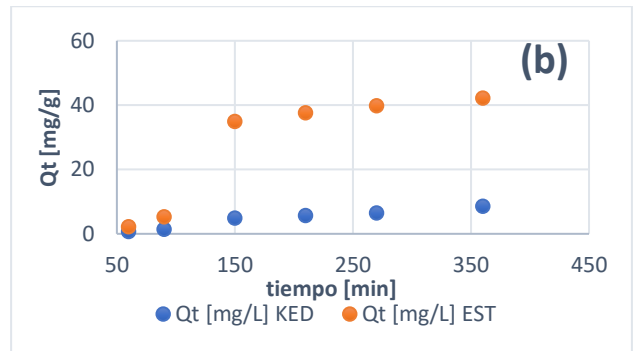
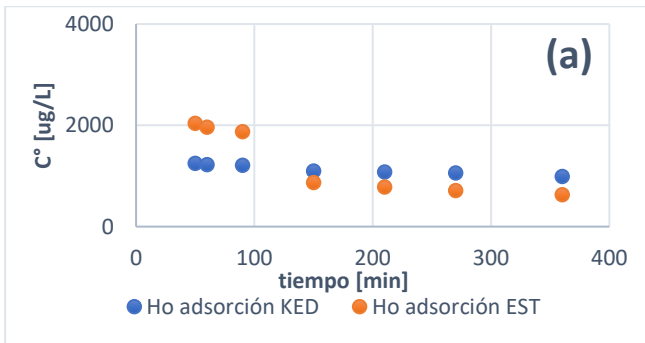


Ilustración 8.5.5

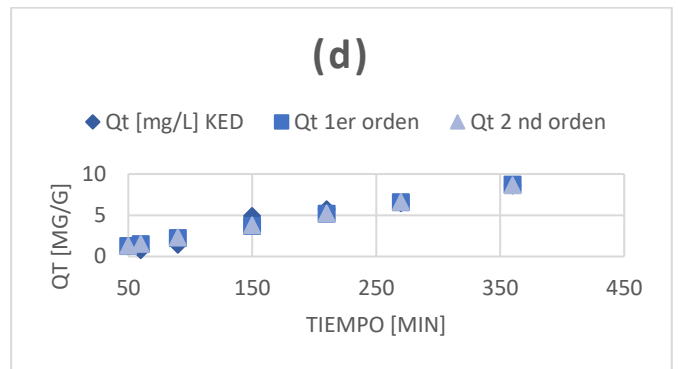
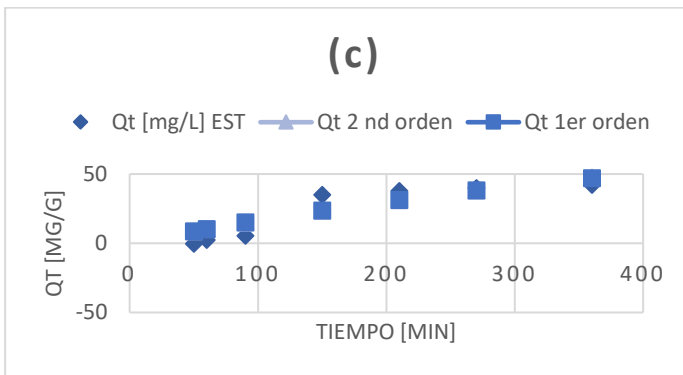


Ilustración 8.6.5

Caso neodimio, samario, terbio, disprosio, erbio, lutecio y tulio

Nd

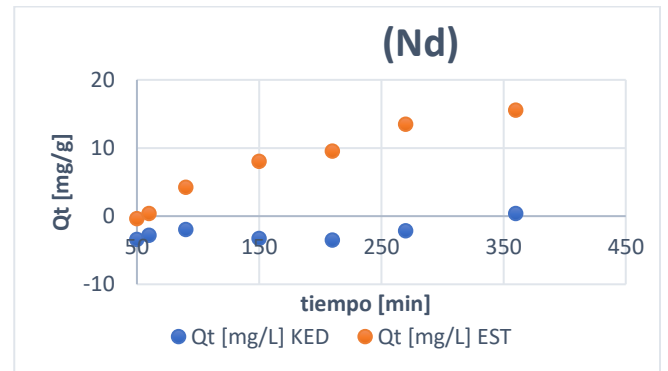
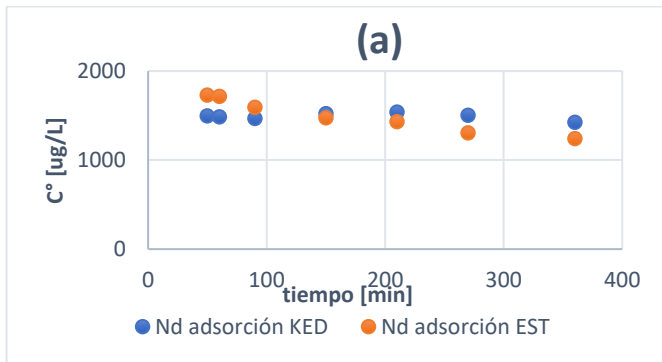


Ilustración 8.5.6

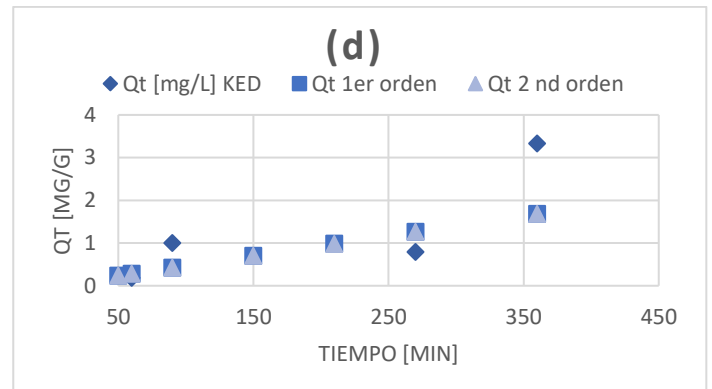
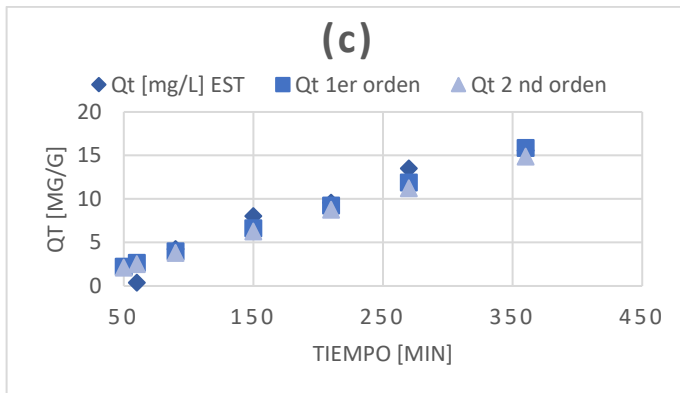


Ilustración 8.6.6

Sm

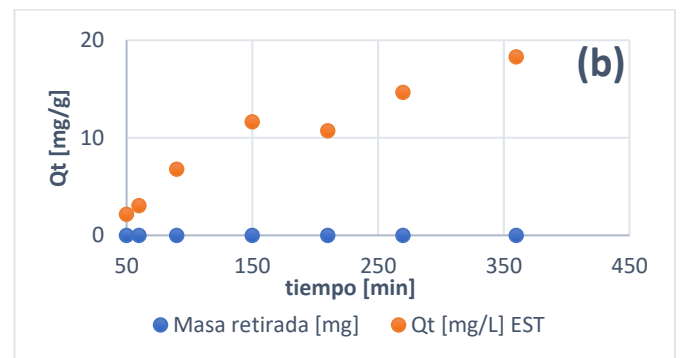
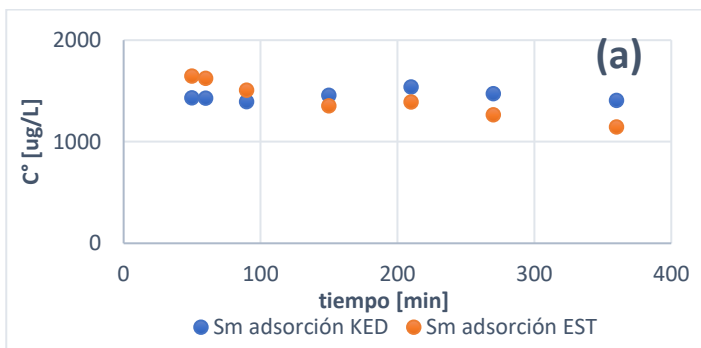


Ilustración 8.5.7

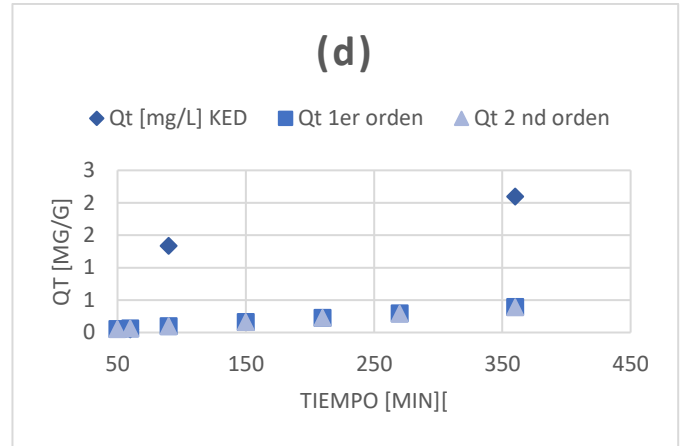
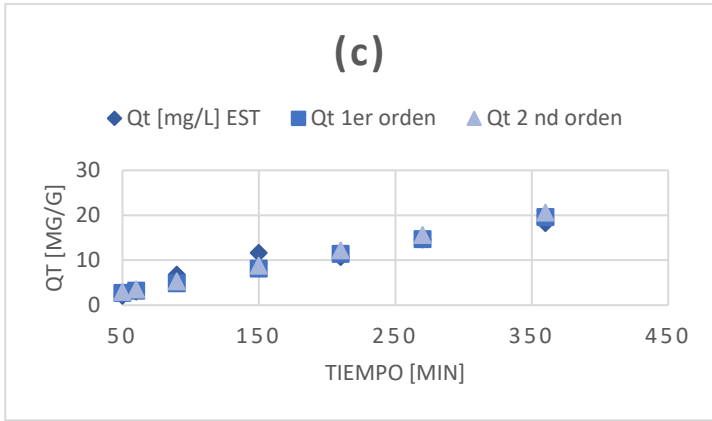


Ilustración 8.6.7

Tb

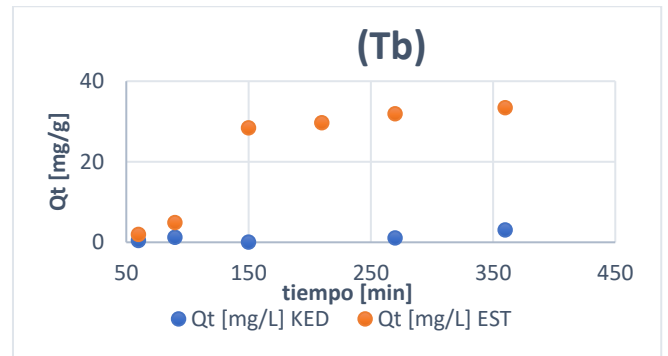
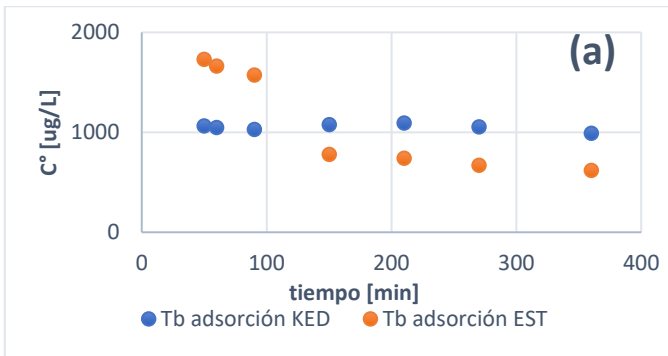


Ilustración 8.5.8

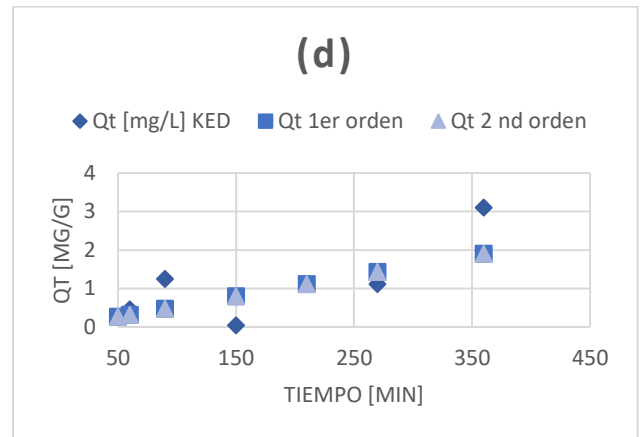
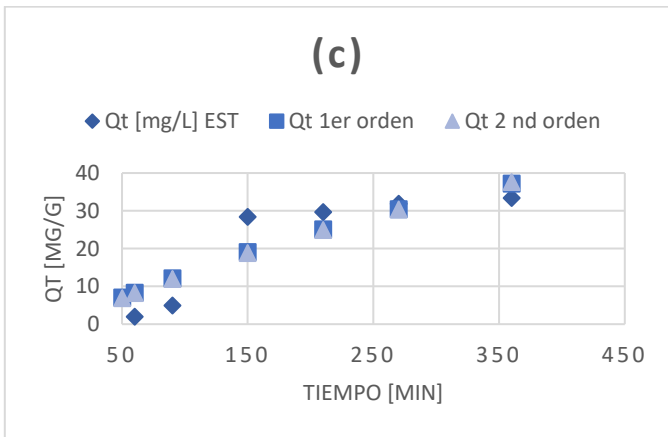


Ilustración 8.6.8

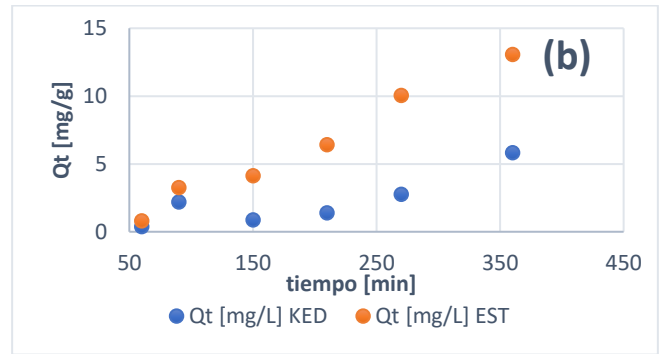
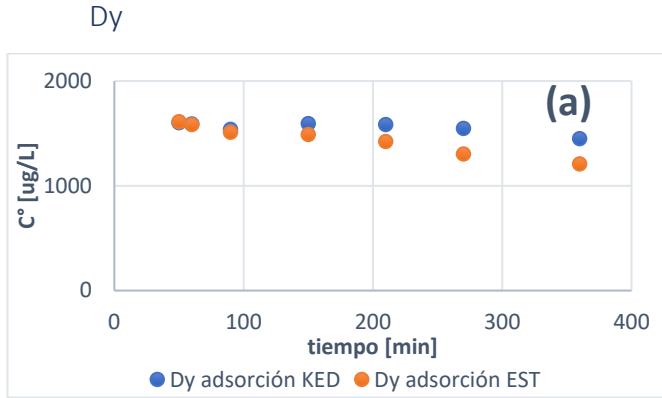


Ilustración 8.5.9

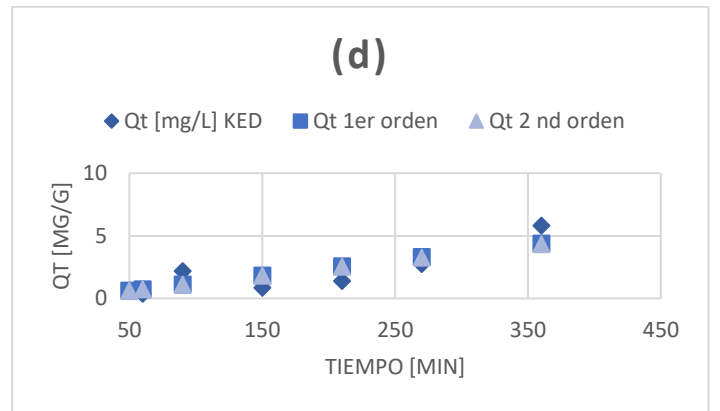
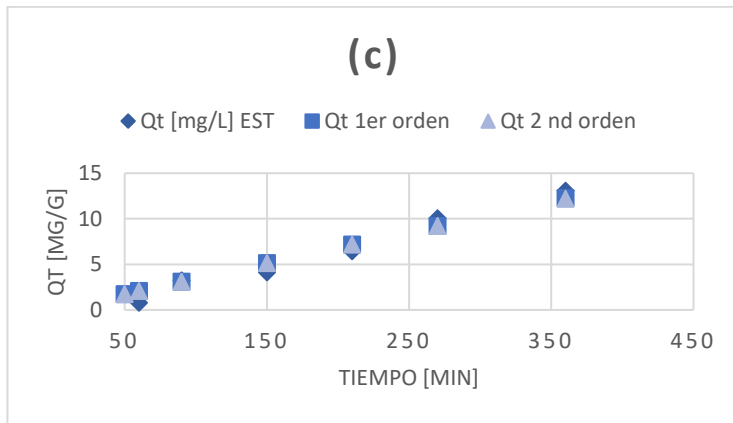


Ilustración 8.7.9

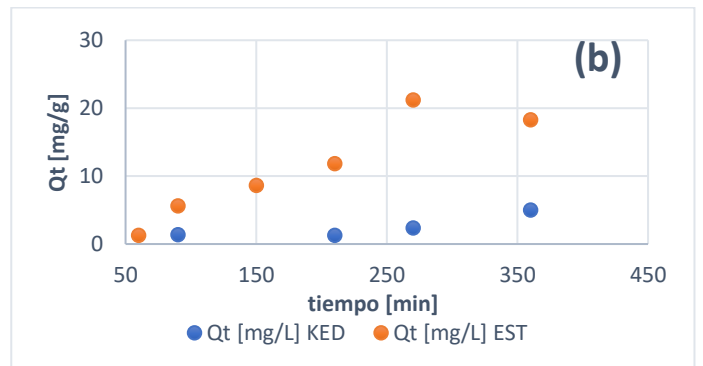
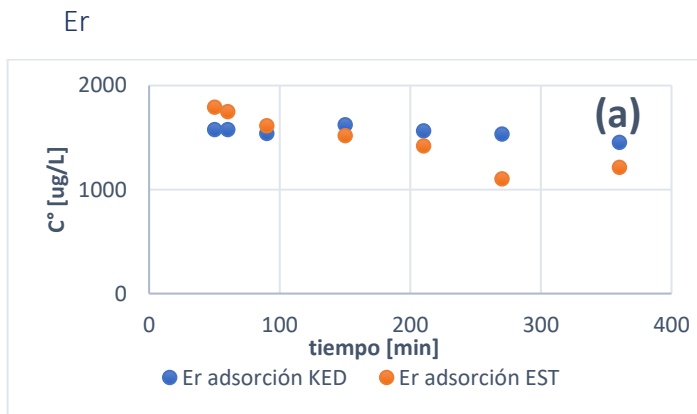


Ilustración 8.6.10

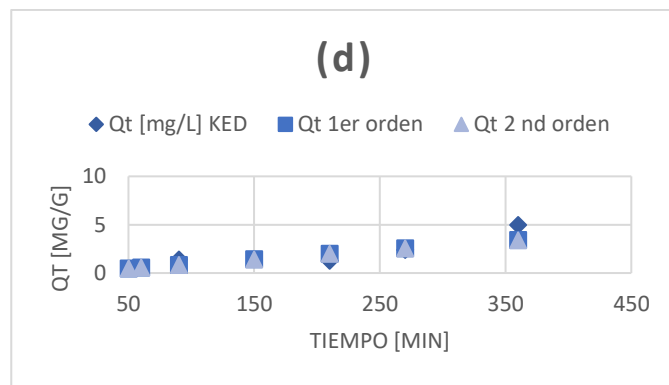
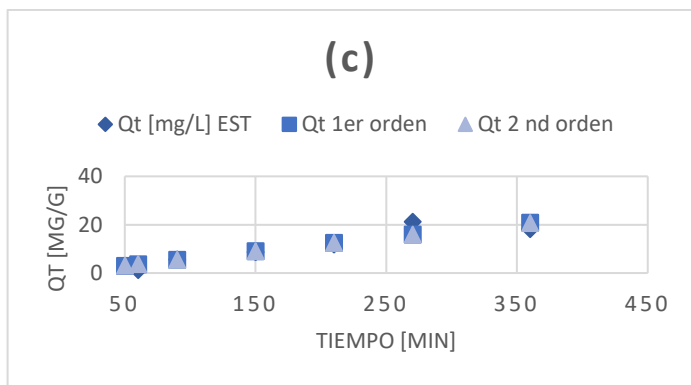


Ilustración 8.7.10

Lu

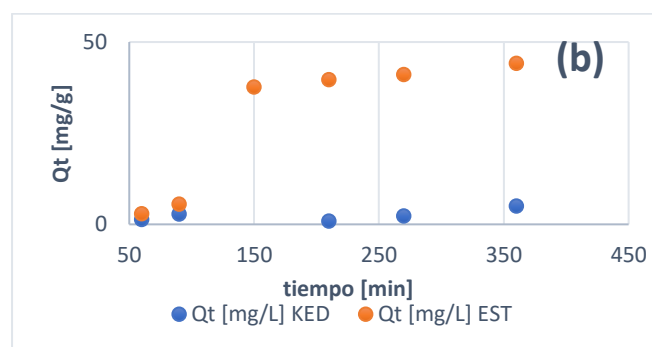
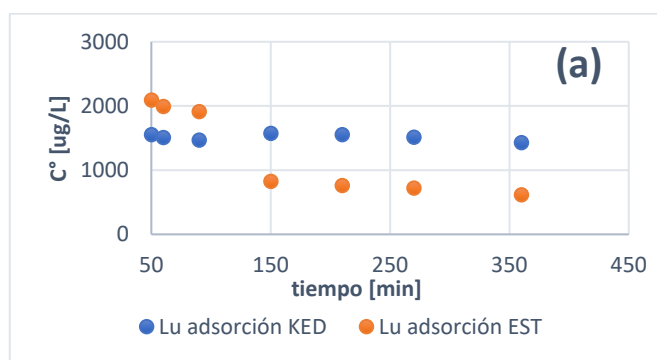


Ilustración 8.6.11

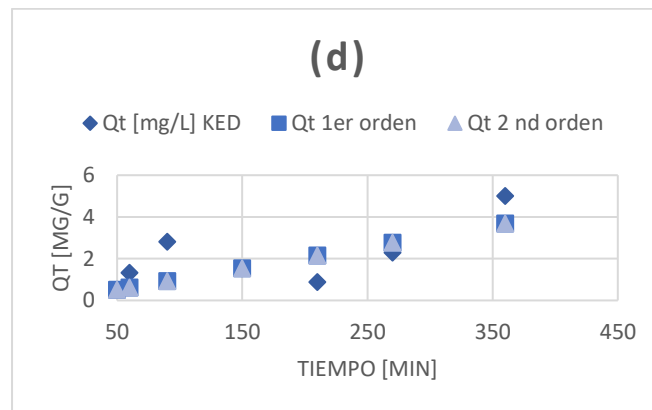
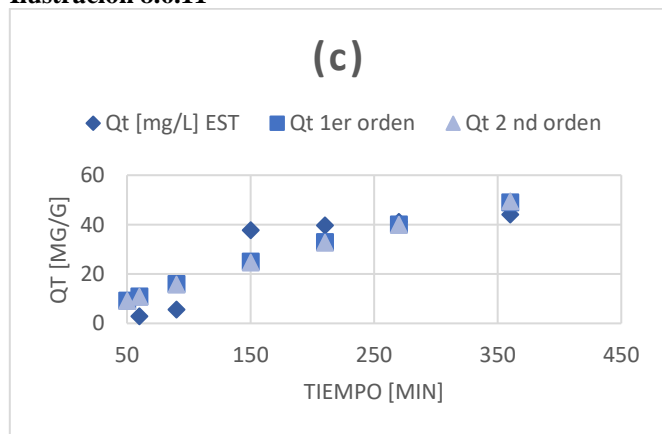


Ilustración 8.7.11

Tm

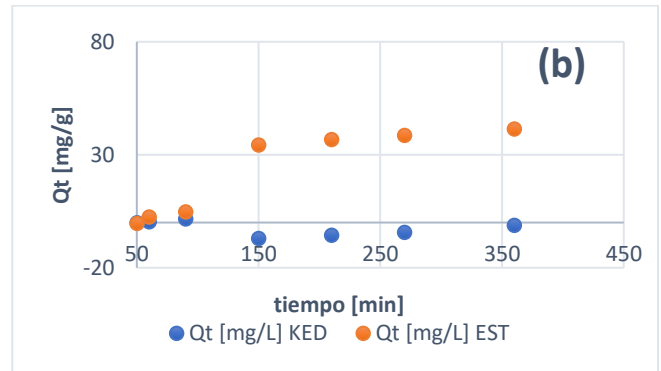
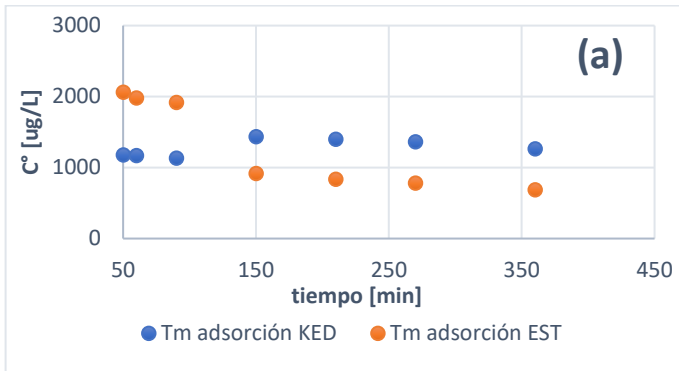


Ilustración 8.6.12

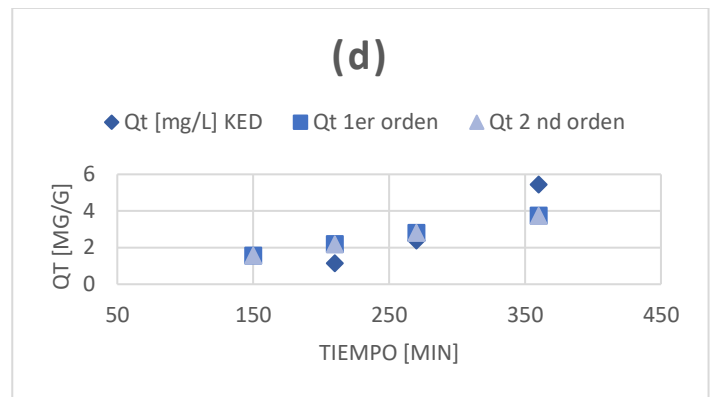
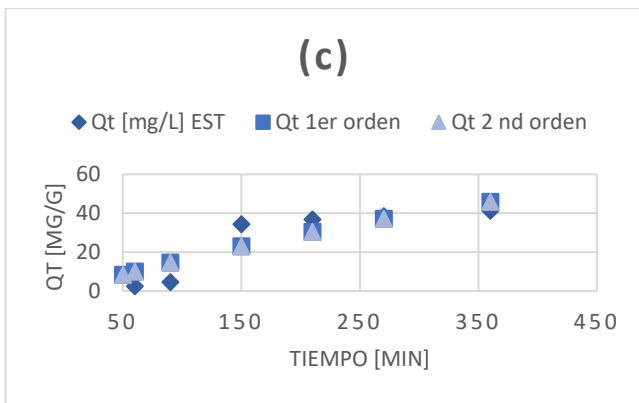


Ilustración 8.7.12

Caso Pr e Yb

Pr

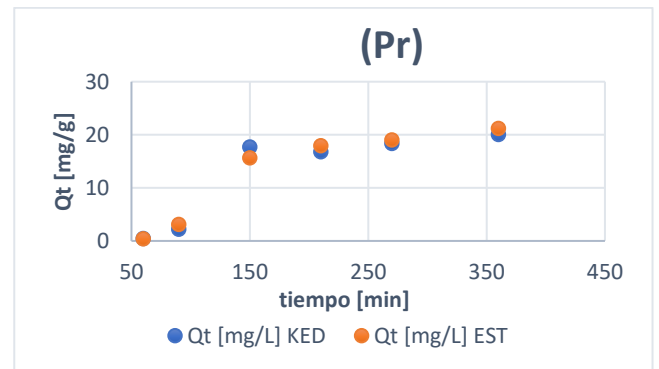
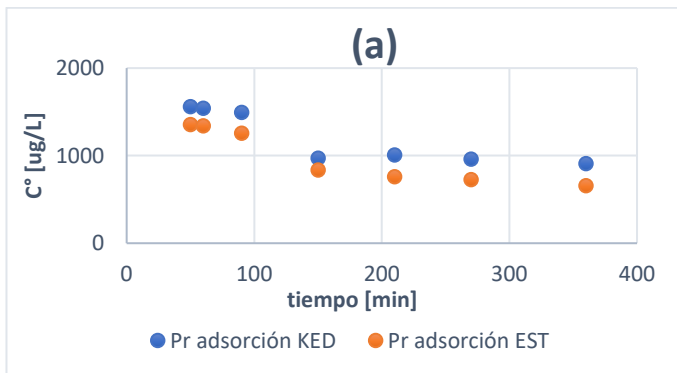


Ilustración 8.5.13

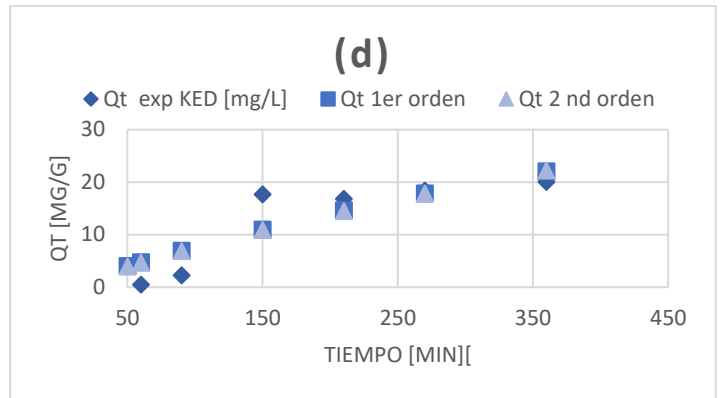
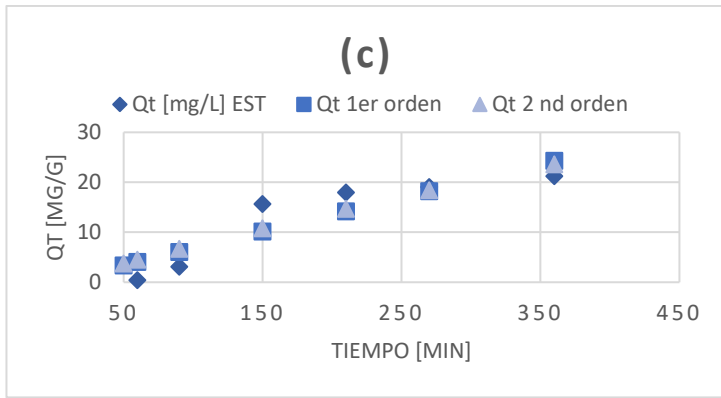


Ilustración 8.6.13

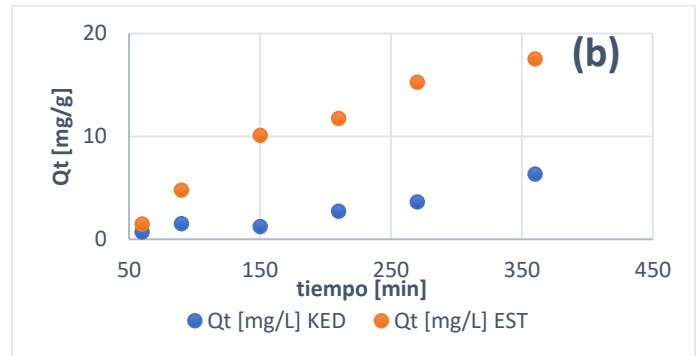
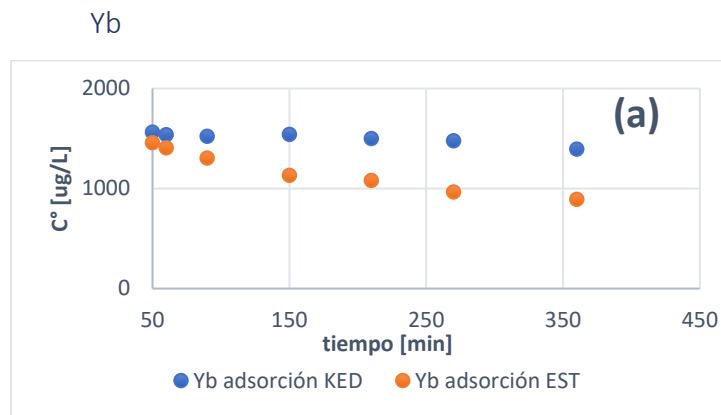


Ilustración 8.5.14

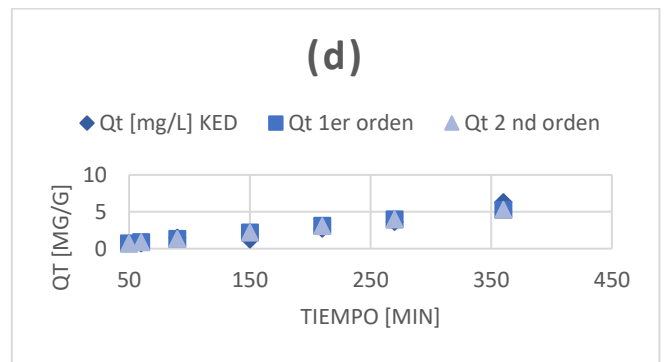
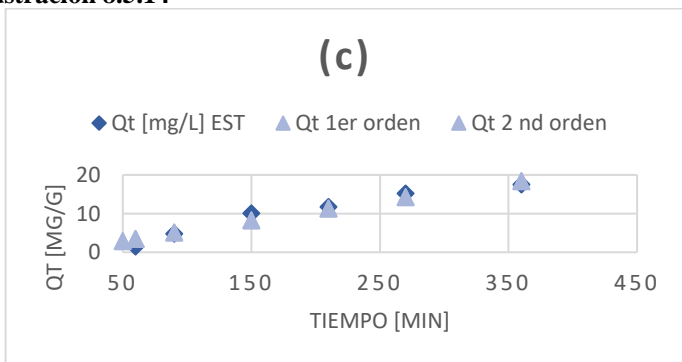


Ilustración 8.6.14

Caso Sc

Sc

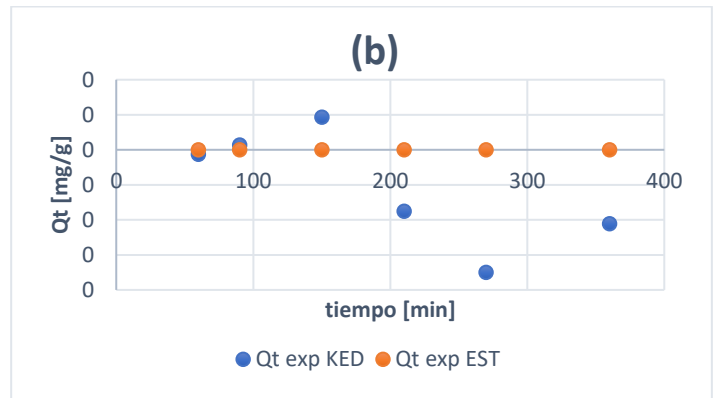
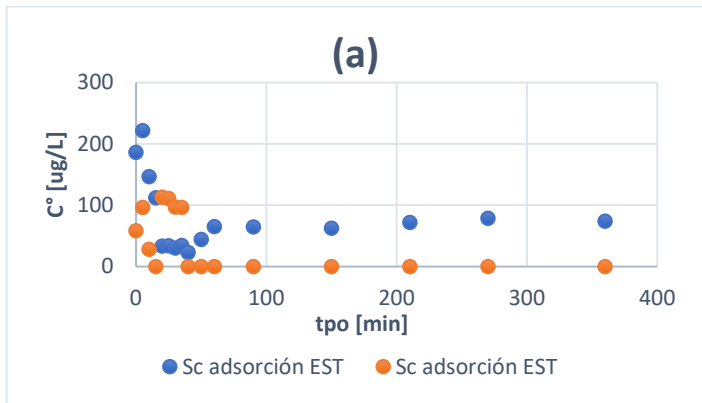


Ilustración 8.6.15

Caso Y

Y

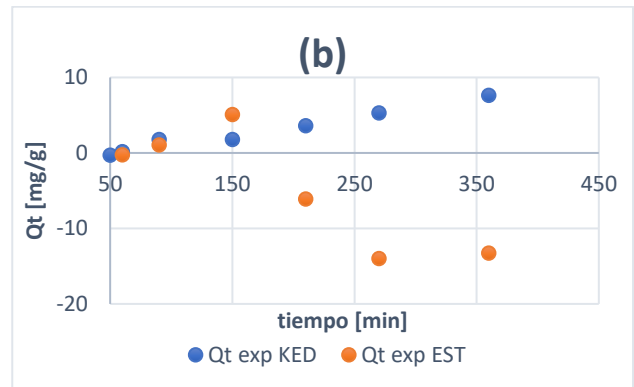
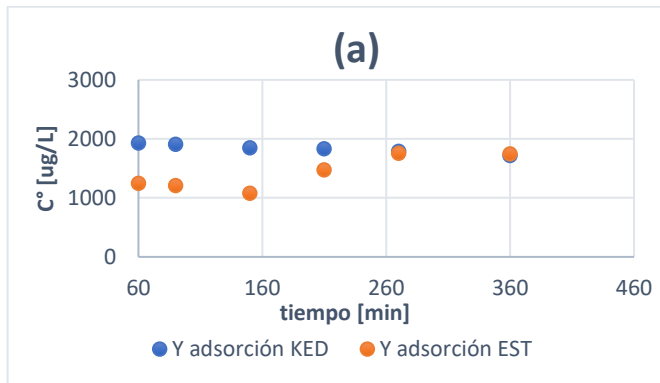


Ilustración 8.7.16

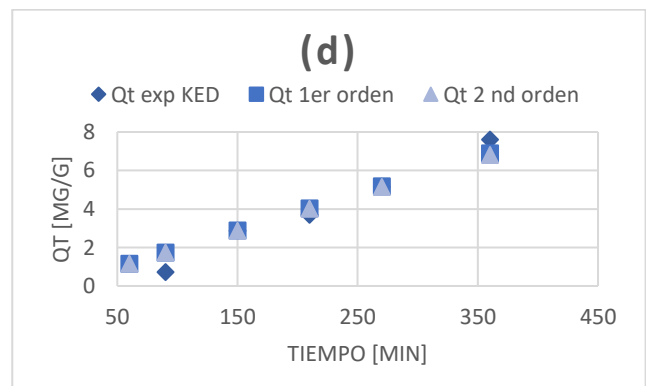
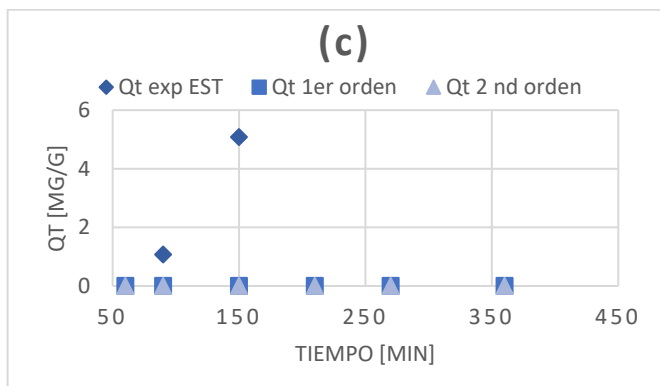


Ilustración 8.6.16.

Se realiza el análisis de adsorción del ensayo de adsorción de lantánidos con EPS para el estudio cinético, para los datos medidos por el equipo de ICP-MS en modo estándar. Se detallan los resultados en la tabla 8.9.

Tabla 8.9: Capacidades de adsorción y porcentajes de remoción del ensayo de adsorción de lantánidos para el análisis cinético medidos en modo estándar EST.

metal	C° min 50	C° min 360	Qt	%rem
Lu	0,98	0,28	44,01	71,69%
Ce	0,95	0,27	42,15	71,04%
Ho	0,96	0,29	42,07	70,21%
Tm	0,97	0,31	41,15	68,01%
La	0,91	0,29	38,55	67,76%
Tb	0,81	0,28	33,31	65,55%
Eu	0,82	0,36	28,87	56,26%
Pr	0,64	0,30	21,22	53,32%
Gd	0,86	0,54	19,76	36,82%
Er	0,84	0,55	18,40	34,93%
Yb	0,68	0,40	17,60	41,13%
Sm	0,77	0,52	15,98	33,03%
Nd	0,81	0,56	15,69	30,88%
Dy	0,76	0,55	13,21	27,92%
Sc	0,00	0,00	0,00	-
Y	0,58	0,79	-12,86	-35,35%

Estudio de desorción

A continuación, se detalla el análisis para el estudio de desorción. Se análisis los dos casos de estudios con las figuras 8.8, 8.9 y 8.10, que describen el comportamiento de la concentración a lo largo del tiempo y las tablas 8.10, 8.11 y 8.12 con el cálculo de los coeficientes de desorción.

Caso 1: análisis de desorción del Cerio, Holmio, Praseodimio, Tulio, Terbio Lutecio, Escandio, Lantano.

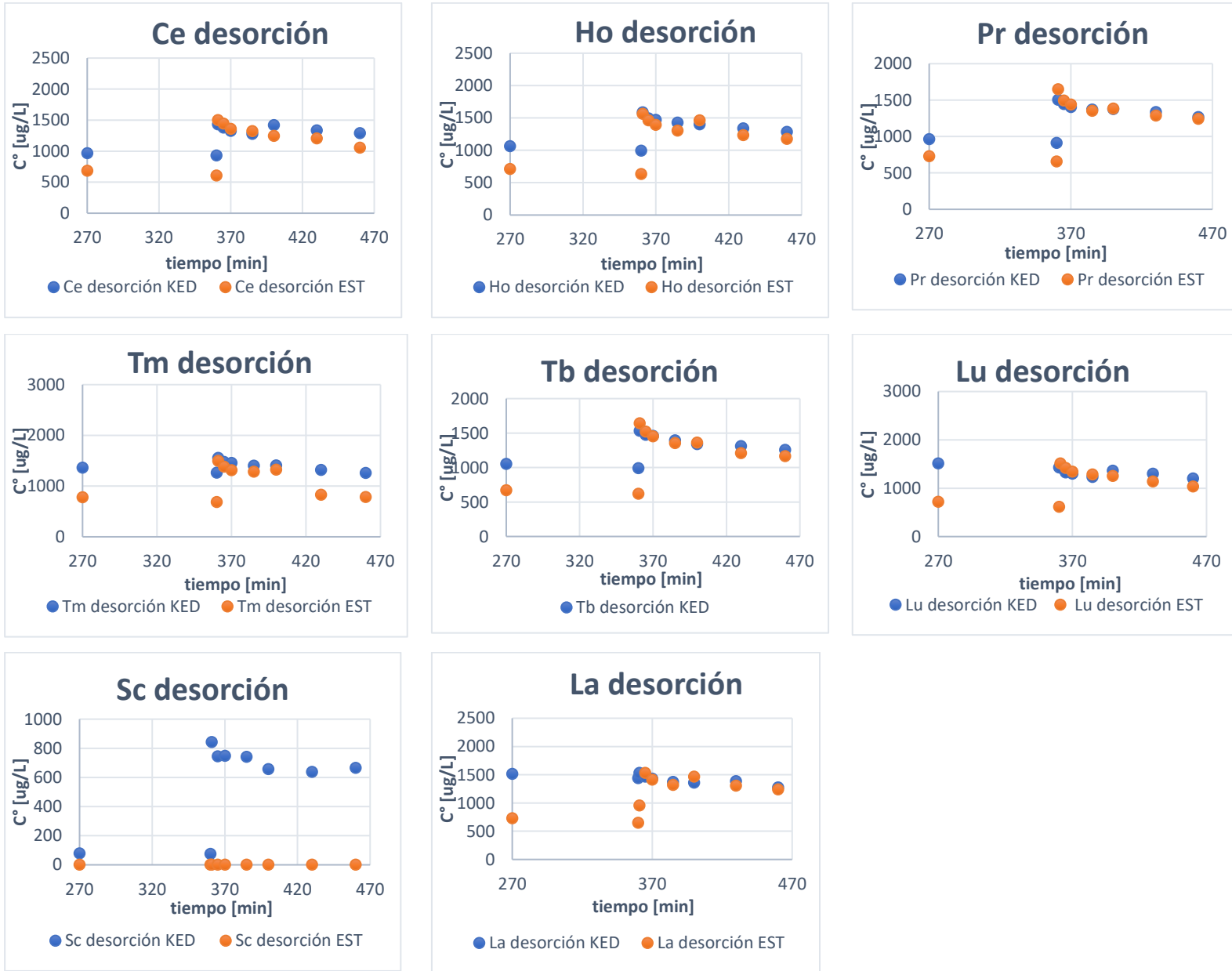


Figura 8.7: Representación de los datos de concentración versus tiempo de cerio, holmio, praseodimio, tulio, terbio, lutecio, escandio y lantano para el estudio de desorción.

Tabla 8.10: Análisis de desorción de metales medidos en modo estándar (A) y modo de discriminación de energía cinética KED (B).

(A)/ metal	Co [ug/L]	Ct [ug/L]	Cd [ug/L] EST						% desorción EST					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Ce	2020,0	608,3	1443,3	1360,0	1320,0	1243,3	1206,7	1056,7	59%	53%	50%	45%	42%	32%
Pr	1355,0	657,7	1493,3	1493,3	1353,3	1383,3	1286,7	1243,3	120%	120%	100%	104%	90%	84%
Tb	1730,0	619,7	1520,0	1453,3	1353,3	1360,0	1210,0	1163,3	81%	75%	66%	67%	53%	49%
Ho	2040,0	632,0	1463,3	1393,3	1303,3	1463,3	1233,3	1173,3	59%	54%	48%	59%	43%	38%
Tm	2060,0	685,3	1383,3	1313,3	1320,0	1320,0	825,8	783,3	51%	46%	46%	46%	10%	7%
Lu	2090,0	615,3	1420,0	1340,0	1283,3	1253,3	1140,0	1033,3	55%	49%	45%	43%	36%	28%
La	1936,7	649,3	1530,0	1410,0	1320,0	1466,7	1303,3	1240,0	68%	59%	52%	63%	51%	46%
Sc	0,0	0,0	481,7	466,7	457,0	528,0	521,3	530,3						

(B)/ metal	Co [ug/L]	Ct [ug/L]	Cd [ug/L] KED						% desorción KED					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Ce	1506,0	928,0	1376,7	1325,4	1275,7	1419,6	1332,9	1288,1	78%	69%	60%	85%	70%	62%
Pr	1560,3	910,4	1444,4	1444,4	1369,5	1377,4	1335,2	1264,8	82%	82%	71%	72%	65%	55%
Tb	1064,3	990,8	1474,3	1459,1	1393,9	1339,2	1309,6	1253,9	658%	637%	549%	474%	434%	358%
Ho	1252,3	993,0	1586,0	1470,2	1428,3	1398,0	1338,4	1284,0	229%	184%	168%	156%	133%	112%
Tm	1176,5	1262,4	1477,5	1457,1	1403,4	1406,6	1316,9	1259,2	-	-	-	-	-	-
Sc	65,2	74,3	744,5	747,2	741,5	656,1	637,7	665,3	-	-	-	-	-	-
Lu	1552,6	1428,3	1323,2	1298,3	1232,8	1364,0	1296,8	1201,7	-	-	-	-	-	-
La	1652,7	1439,8	1466,1	1429,7	1372,7	1360,4	1383,1	1273,1	-	-	-	-	-	-

*Co: Concentración inicial de adsorción (al min 50); *Ct: Concentración final de adsorción (al min 360); *Cd: Concentración de desorción al tiempo d [ug/L].

Caso 2: Gadolinio, Erblio, Disproso e Iterbio, Neodimio, Samario, Europio

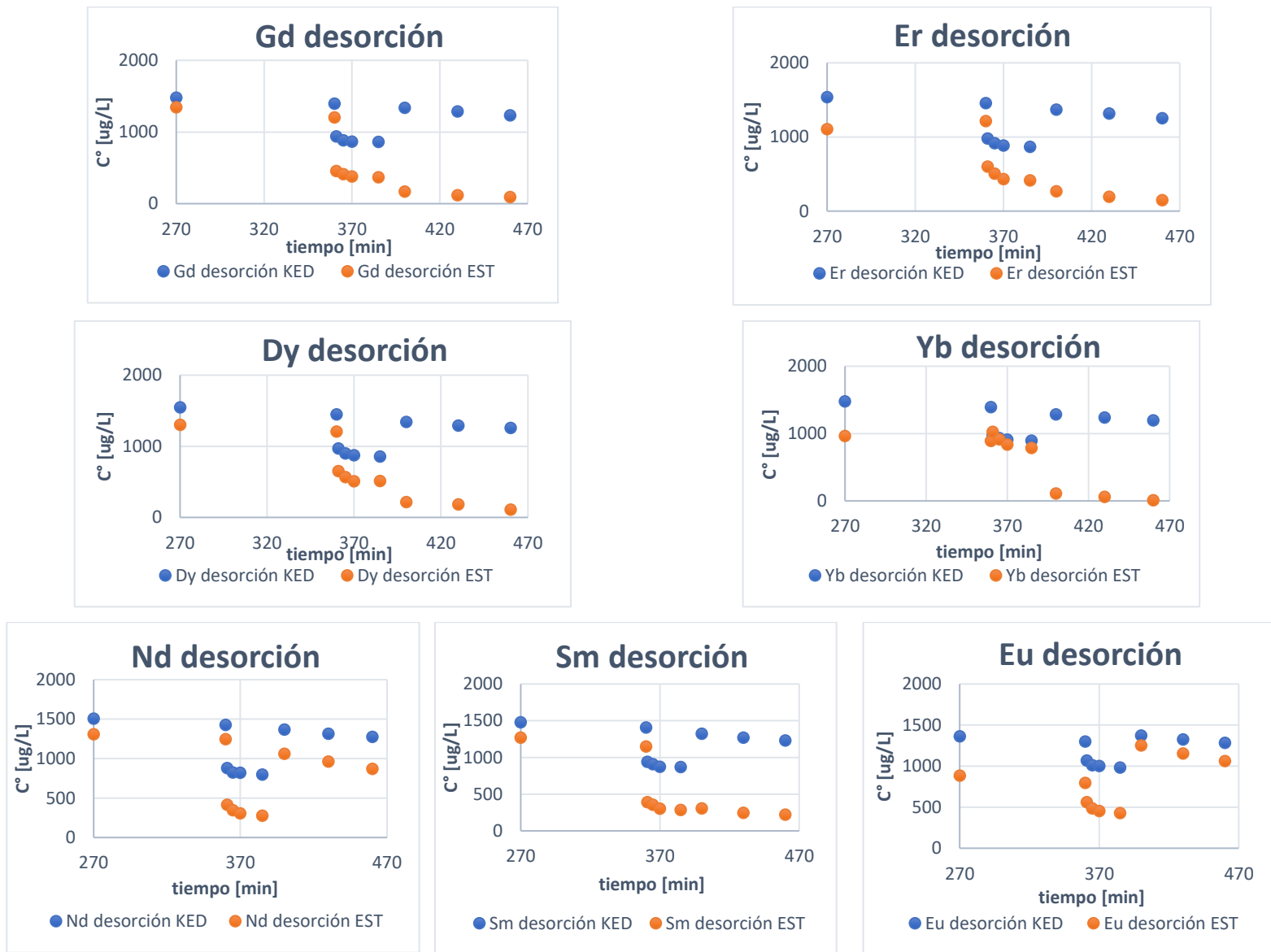


Figura 8.8: Representación de los datos de concentración versus tiempo de Gadolinio, Erblio, Disproso e iterbio, Neodimio, samario y europio.

Tabla 8.11: Análisis de desorción de metales medidos en modo EST (A) y modo KED (B) para el gadolinio, disproso, erbio e iterbio, neodimio, samario y europio.

(A)/ metal	Co [µg/L]	Ct [µg/L]	Cd [µg/L] EST						% desorción EST					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Gd	1826,7	1200,0	411,7	377,0	367,0	166,0	116,3	92,0	-	-	-	-	-	-
Dy	1610,0	1206,7	567,0	509,7	511,3	214,0	181,0	107,9	-	-	-	-	-	-
Er	1793,3	1213,3	505,3	431,3	411,7	264,3	191,7	146,3	-	-	-	-	-	-

Yb	1456,7	891,7	914,3	835,7	784,7	108,9	59,0	9,0	-	-	-	-	-	-
Nd	1730,0	1243,3	344,7	303,0	276,0	1060,0	959,0	868,3	-	-	-	-	-	-
Sm	1646,7	1146,7	353,3	302,7	283,7	303,7	246,0	219,0	-	-	-	-	-	-
Eu	1746,7	794,3	482,7	452,7	426,7	1250,0	1153,3	1060,0				48%	38%	28%
(B)/ metal	Co [ug/L]	Ct [ug/L]	Cd [ug/L] KED						% desorción KED					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Gd	1543,9	1395,0	883,8	864,3	860,1	1336,5	1283,3	1232,0	-	-	-	-	-	-
Dy	1600,7	1450,2	900,6	873,9	854,7	1343,8	1291,6	1258,2	-	-	-	-	-	-
Er	1577,6	1454,7	914,3	884,0	865,9	1368,9	1314,1	1251,7	-	-	-	-	-	-
Yb	1562,6	1393,0	932,2	910,0	893,3	1283,2	1237,3	1196,4	-	-	-	-	-	-
Nd	1492,6	1425,1	822,3	820,4	794,1	1366,2	1314,0	1275,0	-	-	-	-	-	-
Sm	1431,3	1406,4	904,9	871,6	866,0	1319,4	1269,0	1228,0	-	-	-	-	-	-
Eu	1500,6	1298,6	1009,7	1009,7	980,5	1370,6	1321,5	1280,8	-	-	-	-	-	-

Caso 3: Estudio de desorción del itrio, con EPS como adsorbente.

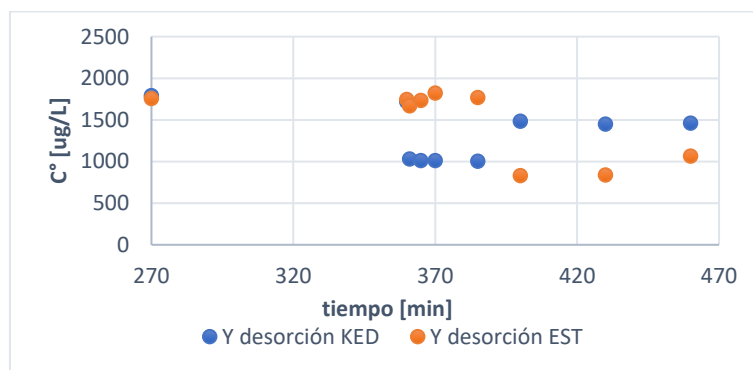


Figura 8.9: Representación de los datos de concentración versus tiempo del itrio para el estudio de desorción.

Tabla 8.12: Análisis de desorción de metales medidos en modo EST (A) y modo KED (B).

(A)/ metal	Co [ug/L]	Ct [ug/L]	Cd [ug/L] EST						% desorción EST					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Y	1246,7	1743,3	1733,3	1823,3	1766,7	831,3	837,3	1066,3	2%	-16%	-5%	184%	182%	136%
(B)/ metal	Co [ug/L]	Ct [ug/L]	Cd [ug/L] KED						% desorción KED					
			d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120	d=5	d=15	d=30	d=60	d=90	d=120
Y	1932,0	1717,3	1,3	1,3	0,8	1,9	2,2	0,3	-	-	-	-	-	-

Ensayos de adsorción de lantánidos

Con la figura 8.11 se detalla el comportamiento de las capacidades de adsorción de lantánidos con sustancias poliméricas extracelulares. Medidos por el equipo de ICP-MS, tanto en modo EST como modo KED.

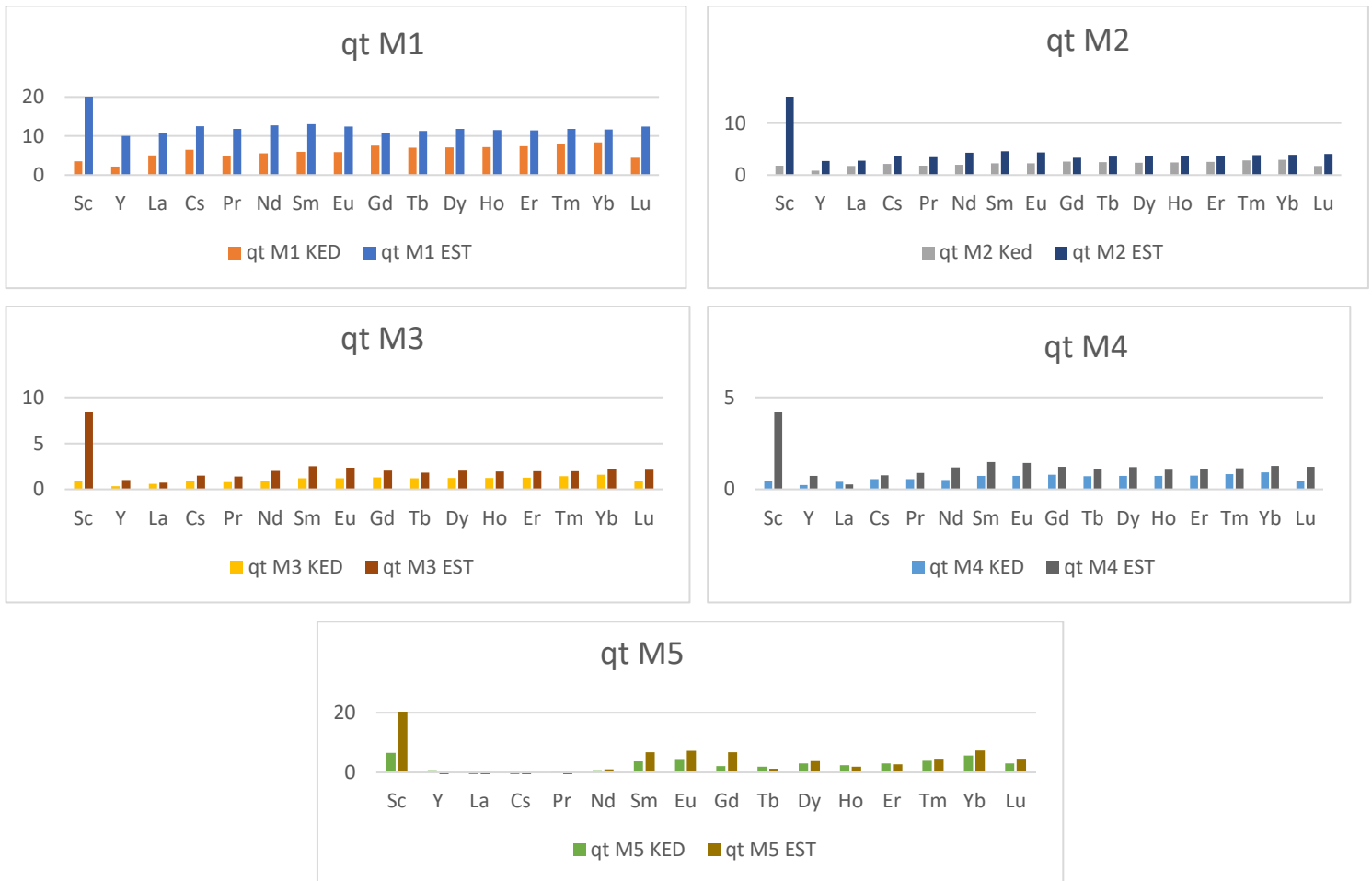


Figura 8.10: Comparación de capacidades de adsorción de los 16 metales de la solución de lantánidos, para cada uno de los matraces; M1 (a), M2 (b), M3 (b), M4 (c), M5 (d).

Ensayo de repetición de lantánidos y control

Se realiza un ensayo de repetición de adsorción de lantánidos con EPS en solución sintética a pH 5 y los resultados se muestran en la tabla 8.13. Además, se le suma un ensayo de control, los resultados se muestran en la tabla 8.14.

Tabla 8.13: Ensayo de repetición de adsorción de lantánidos con EPS en efluente sintético a pH 5, medido en EST.

Lant pH 5	C° inicial	C° final	mg adsorbidos	% remoción lant	qt lant EST

	[ug/L]	[ug/L]	[ug]		[mg/g]
Sc	284,8	34,6	20,0	87,85%	10,2
Y	520,8	409,0	8,9	21,47%	4,5
La	645,6	511,0	10,8	20,85%	5,5
Ce	571,2	437,0	10,7	23,49%	5,4
Pr	553,6	386,0	13,4	30,27%	6,8
Nd	546,4	393,0	12,3	28,07%	6,2
Sm	520,0	341,0	14,3	34,42%	7,3
Eu	524,0	344,0	14,4	34,35%	7,3
Gd	525,6	379,0	11,7	27,89%	6,0
Tb	521,6	389,0	10,6	25,42%	5,4
Dy	529,6	383,0	11,7	27,68%	6,0
Ho	532,8	403,0	10,4	24,36%	5,3
Er	531,2	393,0	11,1	26,02%	5,6
Tm	532,0	387,0	11,6	27,26%	5,9
Yb	500,0	354,0	11,7	29,20%	5,9
Lu	512,8	360,0	12,2	29,80%	6,2
Na	94400,0	104000,0	-768,0	-10,17%	-389,8
Ca	160,0	1190,0	-82,4	-643,75%	-41,8
Mg	17,6	140,0	-9,8	-695,45%	-5,0

Tabla 8.14: Ensayo de control de adsorción de lantánidos con EPS en efluente sintético a pH 5, medido en EST.

Control Lant pH 5	C° inicial	C° final	mg adsorbidos	% remoción control	qt control EST
	[ug/L]	[ug/L]	[ug]		[ug/g]
Sc	284,80	33,10	20,14	88%	10,22
Y	520,80	432,00	7,10	17%	3,61
La	645,60	506,00	11,17	22%	5,67
Ce	571,20	480,00	7,30	16%	3,70
Pr	553,60	432,00	9,73	22%	4,94
Nd	546,40	423,00	9,87	23%	5,01
Sm	520,00	377,00	11,44	28%	5,81
Eu	524,00	371,00	12,24	29%	6,21
Gd	525,60	404,00	9,73	23%	4,94
Tb	521,60	419,00	8,21	20%	4,17
Dy	529,60	404,00	10,05	24%	5,10
Ho	532,80	423,00	8,78	21%	4,46
Er	531,20	415,00	9,30	22%	4,72
Tm	532,00	412,00	9,60	23%	4,87
Yb	500,00	375,00	10,00	25%	5,08
Lu	512,80	382,00	10,46	26%	5,31

Na	94400,00	93100,00	104,00	1%	52,79
Ca	0,00	0,00	0,00	-	0,00
Mg	17,60	270,00	-20,19	-1434%	-10,25
Mn	0,00	0,00	0,00	-	0,00

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION – FACULTAD DE INGENIERIA

RESUMEN DE MEMORIA DE TITULO

Departamento : Departamento de Ingeniería Química
Carrera : Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista : Fernanda Castro Viganego
Título de la memoria : Remoción de metales pesados a través de sustancias poliméricas extracelulares obtenidas desde lodos sanitarios en efluentes industriales
Fecha de la presentación oral :
Profesor guía : Marlene Doris Roeckel von Bennewitz
Profesor revisor : Andrés Mejía
Concepto :
Calificación :

Resumen