

## Estudio de eliminación de metales pesados en lodos de depuradora mediante cenizas de biomasa

**Carmona Carmona, María Luisa<sup>(1,\*)</sup>, Meneses Rodríguez, Juan Miguel<sup>(1)</sup>,  
Maya Amado, Raquel<sup>(1)</sup>, Ciruelos Calvo, Ascensión<sup>(2)</sup>, Pacheco Menor, María  
Concepción<sup>(1)</sup>**

(1,\*) Instituto de Roca Ornamental y Materiales de Construcción, mcarmona@intromac.com,  
927181042

(2) CTAEX

**Resumen** En el tratamiento de lodos de depuradora para su utilización como fertilizantes es común la problemática de la presencia de metales pesados. Algunas investigaciones han demostrado la utilización de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón como adsorbentes de estos metales (Ahmaruzzaman 2010). Además, existen evidencias del comportamiento hidráulico de estas cenizas y su viabilidad técnica para su empleo como adición en materiales de base cementicia (Rajamma et al. 2009).

El objetivo de la investigación se encuadra dentro de la estrategia de la Unión Europea relativa a la economía circular la cual apuesta por la incorporación de los residuos como recursos en el ciclo de producción. En el estudio se demuestra la potencialidad de las cenizas procedentes de la combustión de biomasa, como adsorbente de bajo costo de metales pesados.

Se presentan resultados de la caracterización microestructural y composicional de cenizas volantes procedentes de una planta de energía de biomasa con sede en Extremadura y un análisis comparativo de dichas propiedades en función de las características de la biomasa de origen. El estudio también analiza la influencia de los metales adsorbidos en dichas propiedades y en otras como la capacidad hidráulica y puzolánica, para su posible incorporación como adición en materiales de construcción de base cemento.

**Palabras clave** Cenizas, Lodos, Biomasa, Adsorción, Metales

### 1 Introducción

Las estaciones depuradoras de aguas residuales generan grandes cantidades de lodos, los cuales tienen que ser tratados con el objetivo de eliminar los compuestos tóxicos y patógenos que se encuentran en este tipo de residuos. En muchas ocasiones las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no disponen de me-

dios para llevar a cabo dicho tratamiento, por lo que los lodos se acumulan y no se les da ningún uso.

La Unión Europea promueve con el concepto de economía circular que estos y otros residuos sean reciclados y reutilizados, cumpliendo otras funciones. Es así el caso del uso de los lodos de depuradora como fertilizante, o como materia prima en materiales de construcción (Johnson et al. 2014).

La problemática actual del tratamiento de lodos se centra en la eliminación de los metales pesados presentes en los mismos. Algunos estudios en esta línea demuestran la viabilidad del uso de cenizas procedentes de la combustión de carbón como adsorbentes de metales pesados (Ahmaruzzaman 2010).

Por otra parte, con el uso de biomasa para producir energía eléctrica se generan residuos que hasta ahora se han usado como fertilizantes y como adición en hormigón. El presente estudio pretende demostrar la potencialidad de las cenizas volantes de biomasa como adsorbente de metales pesados en lodos. De esta forma se estarían valorizando dos tipos de recursos, procedentes del tratamiento de aguas y la producción de energía con biomasa, favoreciendo al mismo tiempo a las industrias fertilizante y de la construcción.

Además, las cenizas poseen propiedades hidráulicas y puzolánicas idóneas para ser aditivo de materiales de base cementicia.

El estudio descrito pertenece al proyecto LIFE14 iCirBus-4Industries, llevado a cabo por diferentes industrias en la región de Extremadura (España). Este proyecto europeo empezó en 2015 y su fecha estimada de finalización es 2020, actualmente está en fase de investigación en laboratorio y continuará en 2017. Los resultados del estudio son preliminares y serán completados con futuros trabajos ya planificados en el proyecto.

## **2 Procedimiento experimental**

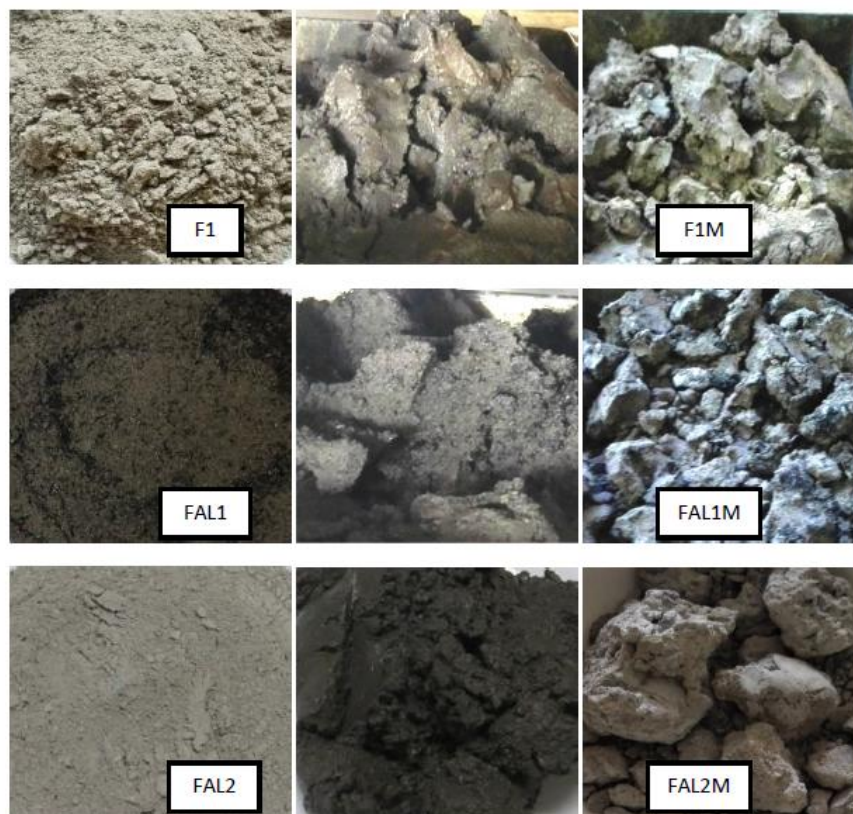
### ***2.1 Material***

Las cenizas fueron recogidas del precipitador electrostático de una planta de producción de energía con biomasa situada en Mérida (España). Los diferentes tipos de muestras seleccionadas para el tratamiento, atendiendo a la biomasa empleada en la planta de energía, fueron muestras de biomasa forestal (F1) y muestras de biomasa forestal con un porcentaje variable de residuo agrícola leñoso (FAL1, FAL2).

Dentro de las muestras con el mismo origen y la misma fecha de recolección, se encuentran diferencias entre las muestras dependiendo del método de recogida: recogida directa o recogida tras soplado de las mangas de recolección de ceniza

(Fig.1). Las cenizas recogidas por soplado fueron las seleccionadas para llevar a cabo los análisis.

Previamente a la realización de los ensayos, las muestras se secaron en una estufa hasta masa constante para eliminar la humedad que pudieran tener.



**Fig. 1** F1, FAL1 and FAL2 before sewage sludge treatment, after treatment and dried at 40°C

## ***2.2 Tratamiento de lodos de depuradora con cenizas volantes***

Las muestras F1, FAL1 y FAL2 se seleccionaron para el tratamiento de lodos de depuradora procedentes de la EDAR situada en Lobón, Badajoz (España). Todas las muestras siguieron el mismo proceso, inmersión de un filtro en forma de bolsa con ceniza de biomasa en su interior y en proporción 1/10 en lodos durante tres horas y con agitación leve.

La metodología de laboratorio fue desarrollada para este tratamiento específico, consume poca energía y puede extrapolarse a una futura planta prototipo de tratamiento de lodos de depuradora con cenizas volantes. Tras el tratamiento, se obtuvieron muestras de cenizas con una humedad alta (F1M, FAL1M, FAL2M) que fueron analizadas con el propósito de evaluar la posible adsorción de metales pesados y su influencia en la microestructura inicial de la ceniza.

Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y Cr fueron analizados de acuerdo a los requisitos normativos incluidos en el Real Decreto 506/2013 (Anexo V). Dependiendo de la cantidad de cada metal, en este R.D. se definen tres clases de producto fertilizante (A, B o C); con el tratamiento se pretende conseguir un fertilizante de Clase A, el que tiene una menor relación de metales pesados.

### ***2.3 Caracterización microestructural***

Densidad absoluta, superficie específica y distribución y tamaño de poro se midieron por porosimetría de Mercurio y picnometría de Helio, utilizando el instrumental de laboratorio adecuado: Micrometrics Autopore IV 9500, Quantachrome Stereopcnometer.

### ***2.4 Caracterización composicional***

#### **2.4.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X**

La fluorescencia de rayos X se usó para determinar las concentraciones químicas brutas de elementos mayoritarios y elementos traza presentes en las cenizas de biomasa. La composición química expresada como óxidos se determinó con un espectrómetro ARL ADVANT XP+ con un tubo de rodio y las concentraciones químicas se obtuvieron con el software UNIQUANT y una base de datos estándar internacional.

Para determinar elementos traza, se obtuvieron mediciones de muestras de polvo prensadas con un espectrómetro Bruker S4 Pioneer con un tubo de rayos X con un ánodo de rodio en una atmósfera de Helio a 200 mbar.

#### **2.4.2 Espectroscopía de infrarrojos**

Los espectros infrarrojos se obtuvieron para determinar los principales grupos de superficie así como los compuestos mayoritarios y los minerales presentes en las cenizas volantes. La espectroscopía se llevó a cabo con un espectrómetro de FTIR modelo Nicolet 6700 de Thermoscientific.

### 2.4.3 Termogravimetría

Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo en un Setaram Labsys Evo 1600 para determinar los compuestos químicos principales presentes en las cenizas volantes a partir de la mayor pérdida de masa observada a cierta temperatura. Se usó Helio como gas de purga a una presión de 1600 mbar para evitar la oxidación y combustión del carbón no quemado y la materia orgánica que queda en las muestras.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización microestructural

En los datos recogidos en la Tabla 1 se puede observar que las cenizas iniciales F1, FAL1 y FAL2 son predominantemente macroporosas. Los volúmenes de macroporo ( $V_{\text{macro}}$ ) están entre 0.927-1.220  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . Un volumen muy bajo de mesoporo ( $V_{\text{meso}}$ ) se calculó entre 0.001-0.005  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . La diferencia entre el volumen total de poro y el volumen de intrusión de mercurio ( $V_p - V_{\text{Hg}}$ ) está relacionado con un mayor o menos desarrollo de microporosidad y poros cerrados.

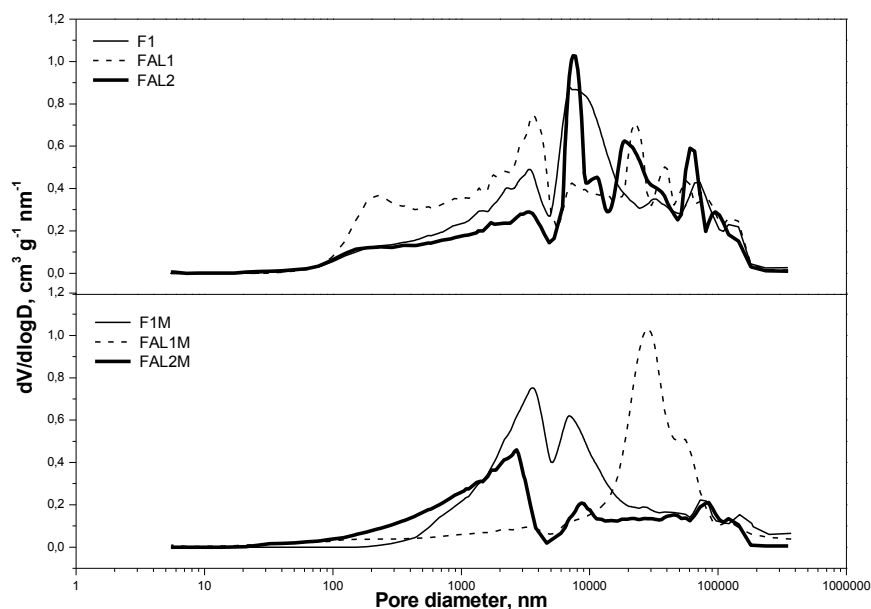
Después del tratamiento del lodo los parámetros microestructurales también fueron determinados en las muestras de ceniza que contienen metales adsorbidos F1M, FAL1M y FAL2M. Como se observa en la Tabla 1 se produce una disminución de los parámetros medidos en cada ceniza. Esto puede deberse al hecho de que cuando los compuestos del lodo de depuradora, incluyendo metales, son adsorbidos en la superficie porosa de la ceniza, el diámetro de poro puede reducirse a tamaños menores que llevan a un menor volumen de poro ( $V_p$ ) y superficie específica ( $S_{\text{Hg}}$ ). Este efecto es siempre observado en las tres muestras estudiadas.

Se observa diferente comportamiento del volumen de poro en función de su tamaño. En cada muestra el volumen de macroporo disminuye después del tratamiento con lodos de depuradora. Esto se debe a que normalmente los macroporos están en la superficie externa de la muestra, así pueden actuar como canales para transportar metales a la superficie inerte de la ceniza, que está compuesta por mesoporos y microporos.

**Tabla 1** Parámetros microestructurales de las cenizas antes y después del tratamiento del lodo de depuradora

Fly ash sample	$\rho_{\text{apparent}}$ $\text{g cm}^{-3}$	$V_p$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{macro}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_p-V_{\text{Hg}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{SHg}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Median diameter nm
<b>F1</b>	0.614	1.238	1.141	0.002	0.095	3.126	7942
<b>F1M</b>	0.716	1.016	0.815	0.000	0.202	1.050	5616
<b>FAL1</b>	0.596	1.318	1.220	0.001	0.097	5.294	4141
<b>FAL1M</b>	0.907	0.701	0.663	0.009	0.029	3.119	13434
<b>FAL2</b>	0.744	0.957	0.927	0.005	0.026	3.524	9642
<b>FAL2M</b>	1.015	0.604	0.538	0.005	0.060	2.909	2470

El volumen de mesoporo ( $V_{\text{meso}}$ ) y el volumen estimado de microporo y poros cerrados no accesibles a la intrusión con mercurio pero sí al helio ( $V_p-V_{\text{Hg}}$ ) muestra una relación inversa. En las muestras F1, F1M, FAL2 y FAL2M cuando disminuye el volumen de macroporo el volumen de mesoporo y el valor de  $V_p-V_{\text{Hg}}$  aumentan. Se produce el efecto contrario en las muestras FAL1 y FAL1M como se menciona anteriormente, este comportamiento podría estar influenciado por el colapso de la superficie y la disminución de la estructura del poro de la ceniza debido al espacio ocupado por moléculas y metales adsorbidos. Esto puede transformar progresivamente los macroporos en mesoporos y mesoporos en microporos y finalmente microporos en poros cerrados o no accesibles. Además, los valores de densidad aparente están en consonancia con los últimos resultados que están relacionados con una disminución del tamaño de poro y de huecos. Estos resultados señalan que una cierta cantidad de materia ha sido retenida en la superficie de la ceniza. En la Fig. 2 la distribución del tamaño de poro obtenida por intrusión de mercurio muestra la modificación del tamaño y de macroporos y mesoporos después del tratamiento como se observaba en la Tabla 1.



**Fig. 2** Distribución del tamaño de poro en las muestras de ceniza antes (up) y después (down) del tratamiento

### 3.2 Caracterización composicional

#### 3.2.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

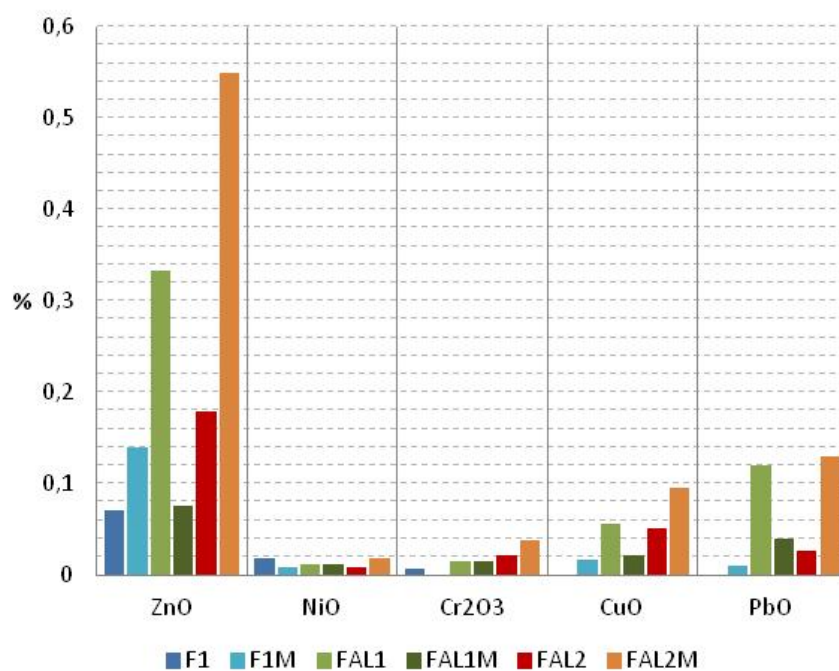
Una vez se verificó la modificación de los parámetros microestructurales tras el tratamiento, se podría confirmar una adsorción y retención de metales del lodo. Cuando el lodo de depuradora es tratado, algunos metales son adsorbidos en la superficie específica de la ceniza y, como resultado, la cantidad de esos metales aumenta. En otros casos la transferencia de elementos ocurre inversamente, las cenizas pierden algunos compuestos por solubilización.

Con el objetivo de probar la capacidad de adsorción de metales pesados de las cenizas volantes se han analizado seis muestras con fluorescencia de rayos X: tres antes del tratamiento y las mismas muestras después del tratamiento con lodos de depuradora.

En relación a los metales a ser analizados, se determinaron cuantitativamente en cada ceniza antes y después del tratamiento, así como en el lodo inicial. En la grá-

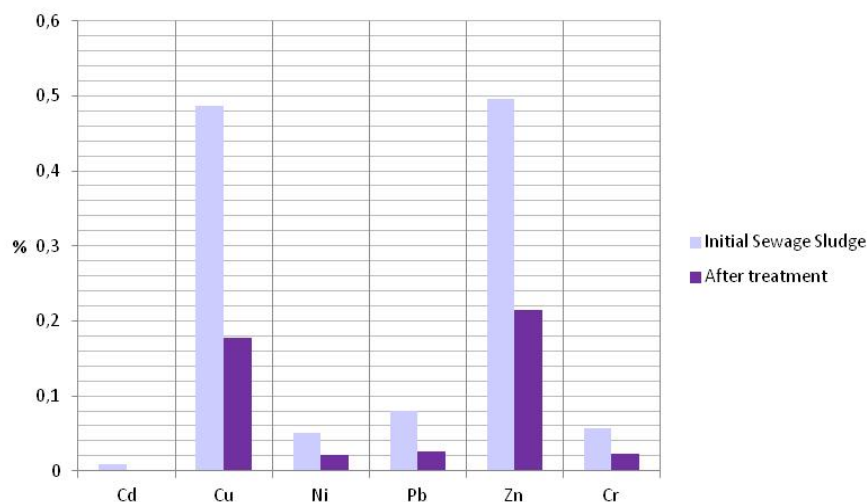
fica debajo (Fig. 3) se presentan los resultados obtenidos, observándose que Ni y Cr apenas son retenidos por las cenizas. Con respecto a Zn, Cu y Pb, para las muestras F1 y FAL2 el incremento del contenido final es mayor, lo que indica una mayor retención. Estos datos han sido contrastados con los análisis realizados a los lodos tratados (Fig. 4).

Es importante decir que ni Cd ni Hg son detectados en ninguna muestra de ceniza.



**Fig. 3** Gráfico con las diferentes cantidades de metales pesados presentes en las cenizas analizadas: F1, F1M, FAL1, FAL1M, FAL2 y FAL2M





**Fig. 4** Gráfico de disminución de metales pesados en lodos de depuradora

Para dos de las muestras (F1M y FAL2M) se demostró la adsorción de metales pesados, además, para FAL2M el lodo tratado fue analizado observándose que la adsorción de metales pesados en las cenizas se corresponde con la disminución de estos elementos en el lodo. Para FAL1M no se encontraron evidencias de adsorción y, a nivel microestructural, se observó una reducción de la superficie específica activa.

Los análisis realizados serán repetidos y la cantidad de lodo que puede llegar a formar parte de las cenizas será medida con la intención de controlar los resultados que se obtengan.

### 3.2.2 Espectroscopía de infrarrojos

Los espectros de las muestras de ceniza tras el tratamiento muestran una composición prácticamente idéntica cuando se comparan con los de las cenizas antes de ser tratadas (Fig. 5). Se observa una banda ancha sobre  $998-1026\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a vibraciones asimétricas de estiramiento Si-O-Si de minerales como mullita, cuarzo y vidrio, componentes muy típicos de las cenizas volantes. Las superposiciones de bandas a  $776$  y  $802\text{ cm}^{-1}$  confirman la presencia de cuarzo. La pequeña banda que aparece en  $1100\text{ cm}^{-1}$  está asociada a con vibraciones asimétricas de estiramiento Al-O o Si-O que indican la presencia de aluminosilicatos. Los picos marcados de intensidad media a  $871$  and  $1412\text{ cm}^{-1}$  corresponden a diferentes vibraciones de carbonatos inorgánicos, principalmente calcita, y a  $1786\text{ cm}^{-1}$  son debidos a moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la ceniza y al contenido en humedad. Alrededor de  $3623\text{ cm}^{-1}$  se observa un pequeño pico de

acuerdo a la presencia de hidróxido de calcio que está en consonancia con los resultados obtenidos en el análisis térmico.

Únicamente tras el tratamiento de la ceniza se observa una banda ancha alrededor de 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$ . Normalmente, esta banda está asociada a la vibración de moléculas de agua y grupos funcionales hidroxilo de silicato de calcio hidratado cuya presencia es similar a la de un cemento hidráulico corriente. Esto indica una capacidad hidráulica residual en las cenizas que es muy útil para su incorporación como adición en la fabricación de materiales de base cementicea para la construcción.

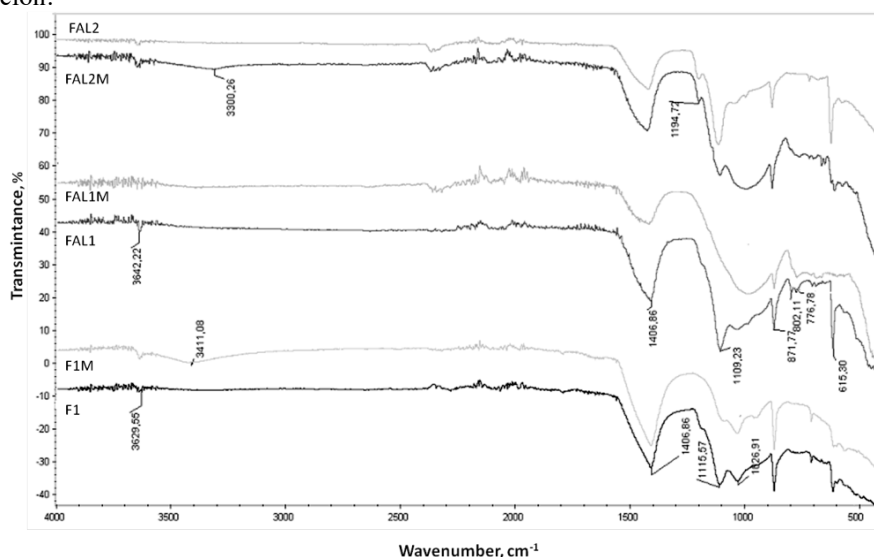


Fig. 5 FTIR spectrums on selected fly ash samples before and after sewage sludge treatment

### 3.2.3 Termogravimetría

El análisis térmico proporciona más información sobre los compuestos químicos principales. En todos los casos se observa que la pérdida de masa tiene lugar principalmente en tres etapas distintas, debido a la eliminación de agua físicamente adsorbida, liberación de moléculas de agua presentes en compuestos hidráulicos como el hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y las emisiones de grandes cantidades de dióxido de carbono por la descomposición de carbonatos inorgánicos como carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ). Las diferencias observadas entre muestras tratadas y sin tratar pueden deberse a una hidratación progresiva de la cal libre y una ulterior carbonatación por contacto con los lodos húmedos durante el tratamiento, o a un efecto de dilución debido a un mayor o menor contenido de lodo residual en la ceniza, que podría afectar los porcentajes de determinados compuestos.

**Tabla 2** Compuestos mayoritarios de las cenizas volantes determinados por análisis térmico antes y después del tratamiento con lodos de depuradora

Sample	Moisture, %	Ca(OH) <sub>2</sub> , %	CaCO <sub>3</sub> , %
F1	1,30	3,83	15,24
F1M	2,95	14,34	37,17
FAL1	0,91	1,86	4,55
FAL1M	0,57	0,80	2,77
FAL2	0,77	5,59	16,20
FAL2M	1,49	4,06	12,90

#### 4 Conclusiones

- Las cenizas volantes de biomasa presentan un comportamiento microestructural que les confiere la capacidad de usarse como un posible adsorbente de metales.
- La ceniza de biomasa tratada con lodos de depuradora y tras la adsorción de metales pesados mantiene sus propiedades hidráulicas para su uso potencial como adición en materiales de construcción de base cementicea.
- La metodología empleada se presenta como un posible método efectivo, eficiente y sostenible para reducir los metales contaminantes del lodo, dando respuesta así a un problema medioambiental vigente relacionado con la peligrosidad de los residuos.
- Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la posibilidad de incorporar dos residuos, lodos y cenizas volantes, como materia prima para generar productos tales como fertilizantes o materiales de construcción, este objetivo está en línea con la estrategia de la economía circular.

## Referencias

- Ahmaruzzaman M. (2010) A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327-363.
- Rajamma R, Ball J.R., Tarelho L. A.C, Allen G.C., Labrincha J. A., Ferreira V.M. (2009) Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1049-1060
- García Calvo J.L. et al (2010) Caracterización de residuos procedentes de los procesos de combustión de biomasa. Viabilidad de uso como materiales de construcción. En: "XI Congreso Nacional de Materiales", 23/06/2010 - 25/06/2010, Zaragoza, España.
- Johnson O.A., Napiah M. and Kamaruddin I. (2014) Potential uses of waste sludge in construction Industry: A review. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 8(4): 565-570