

Ensayos realizados con las aguas ácidas vertidas tras la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar (Sevilla)

## ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN DISOLUCIÓN MEDIANTE ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVO Y ARCILLAS DE INTERCAMBIO CATIONICO

M<sup>a</sup> ANGELES MONTES, J. MIGUEL MEDIALDEA, BEATRIZ GARCÍA MEDIAYLLA, M<sup>a</sup> JOSÉ MORÓN, M<sup>a</sup> CARMEN ARNÁIZ, ISABEL GARCÍA MARTÍNEZ DE SIMÓN, CELIA M<sup>a</sup> LÓPEZ, ENCARNA ESCOT Y JULIÁN LEBRATO.

Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales, Escuela Universitaria Politécnica, Universidad de Sevilla

**SUMMARY:** Among the different treatment systems assessed for the purification of the wastewaters poured from Aznalcóllar quarry the last April 25, 1998, physical and chemical adsorption proved highly efficient for the removal of refractory heavy metals. In laboratory experiments, 99% of dissolved Mn and Zn was removed when wastewater passed through a packed-bed column filled with a cationic exchange clay. In the same way, activated-carbon adsorption removed more than 80% of dissolved Zn and 11-16% of Mn. Results confirm the feasibility of these processes and contribute knowledge on their operational characteristics so that in any other similar situation we can consider all treatment possibilities.

### Introducción

Pocos días después del accidente que, el pasado 25 de abril de 1998, provocaba la rotura de una balsa de decantación en las minas de Aznalcóllar y el posterior vertido de agua y lodos ricos en metales pesados al cauce del río Guadiamar, el incremento de pH producido de forma natural en el agua que había quedado retenida en Entremuros, junto al Parque Nacional de Doñana, originaba un descenso acusado en la concentración de casi todos los metales en disolución hasta valores situados por debajo de los límites para vertidos a cauces recogidos en el Anexo al título IV del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas). Sin embargo, algunos metales como el Mn y el Zn continuaban mostrando valores muy elevados en el agua incluso tres meses después del accidente, siendo necesario encontrar algún tipo de tratamiento que disminuyese sus concentraciones hasta los niveles exigidos por el citado Reglamento.

Entre las alternativas propuestas por las instituciones de investigación que nos vimos implicadas en la evaluación y corrección de los efectos del vertido, con el objeto de lograr la precipitación de estos metales pesados refractarios, se testaron diversos

métodos simples basados en la adición al agua de óxido -CaO- o hidróxido cálcico -Ca(OH)<sub>2</sub>- complementada con algún otro reactivo más específico en la eliminación de dichos metales (e.g. permanganato potásico -KMnO<sub>4</sub>-; Medialdea et al., 1999).

Pero también se ensayaron sistemas de tratamiento que, aún siendo de aplicación habitual en determinadas fases de los procesos de tratamiento de aguas potables y residuales, no habían sido ser investigados previamente con vistas a su posible utilización en la depuración de aguas naturales sometidas a procesos puntuales de contaminación. La adsorción física en carbón activo y el intercambio iónico forman parte del conjunto de sistemas de tratamiento terciario de las aguas residuales. Ambos tipos de procesos se utilizan para eliminar moléculas orgánicas complejas, sustancias productoras de olores y sabores, y especies iónicas de las aguas, no existiendo información suficiente sobre su eficacia en la eliminación de metales pesados en disolución.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de diversos ensayos de tratamiento por adsorción física e intercambio iónico realizados con el agua ácida vertida tras la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar. Los objetivos fueron determinar la eficiencia de este tipo de tratamiento en la eliminación de



metales pesados en disolución que se muestran refractarios a otros tratamientos, y proponer dicho sistema como alternativa razonable para la depuración de aguas naturales con elevada toxicidad debida a metales pesados de origen industrial. Para ello, se realizaron ensayos basados en dos esquemas de tratamiento: adsorción física en columnas rellenas con los carbones activos comerciales CC830 y OC-60/50, y adsorción química en columnas rellenas con las arcillas de intercambio iónico sepiolita y arlita, comparándose los resultados en términos de eficiencia en la eliminación de Mn y Zn del agua.

### Adsorción física en carbón activo

Se entiende por adsorción física la concentración de un soluto en la superficie de un sólido (adsorbente), debido al desequilibrio de las fuerzas que mantienen unidas entre sí a las moléculas en la superficie del sólido. Dado que estas fuerzas residuales son suficientemente elevadas, pueden atrapar moléculas de un soluto que se halle en contacto con el sólido. La capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente (Ramalho, 1991).

Parámetros analizados	Unidades	Valores observados
Temperatura	°C	30.4
pH	U. de pH	7.4
Potencial redox	mV	-16.6
Zn	ppm (mg/L)	89.2 (3)
Mn	ppm (mg/L)	77.7 (2)

*Tabla 1.-Análisis del estado del agua retenida en Entremuros del Guadamar en el momento del muestreo (27 de julio de 1998). Los valores entre paréntesis corresponden a las concentraciones máximas de Mn y Zn permitidos por el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.*

Los carbones activos, tanto en forma granular como en polvo, se han venido empleando con profusión como adsorbentes en diferentes aplicaciones relacionadas con el tratamiento de aguas destinadas a consumo público, depuración de aguas residuales urbanas y tratamiento de aguas residuales de origen industrial (Groso & Brosa, 1998).

Los carbones activos se preparan a partir de materias primas carbonosas (e.g. madera, lignito, etc.) que implican deshidratación y carbonización, seguidas de la aplicación de vapor ardiente. Se obtiene así una estructura muy porosa con una superficie de contacto de 1000 a 1500 m<sup>2</sup>/g. La principal ventaja del carbón activo como adsorbente es la posibilidad de reactivarlo (30 veces o más) mediante un procedimiento industrial en el que los productos adsorbidos se

queman y el carbón activo se restaura hasta su capacidad inicial de adsorción (Ramalho, 1991).

El OC-60/50 es un carbón activo tipo "Aircarb", derivado de la cáscara del coco y muy utilizado en la adsorción de casi todas las moléculas orgánicas causantes de malos olores en agua y emisiones gaseosas. El carbón CC830 es un carbón activo del tipo

"Filtracarb", obtenido a partir de hulla y ampliamente usado en la eliminación de contaminantes orgánicos tales como herbicidas y pesticidas de aguas potables y residuales (CPL Miller, 1997).

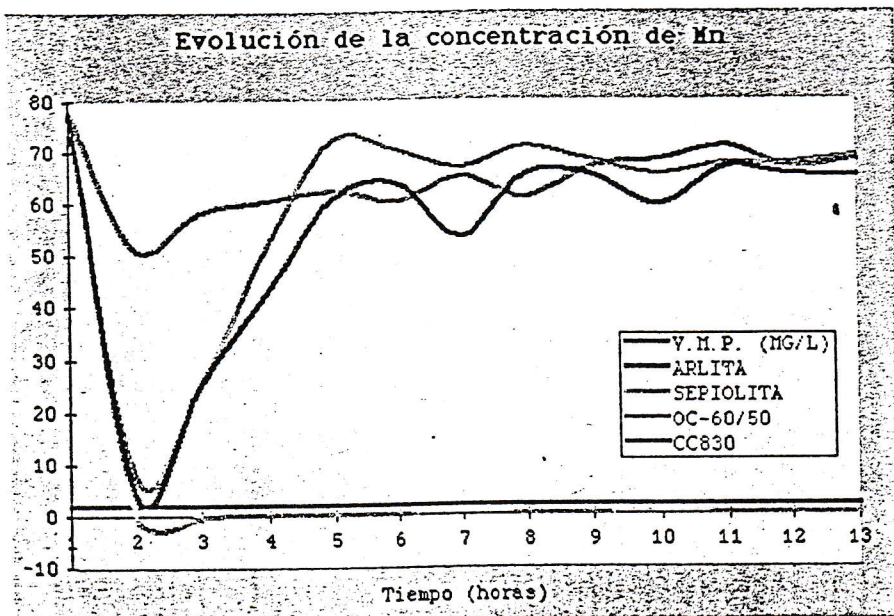
### Adsorción química en arcillas de intercambio catiónico

El intercambio iónico es un proceso muy difundido en el tratamiento de aguas residuales, en el que los iones que se mantienen unidos a grupos funcionales sobre la superficie de un sólido por fuerzas electrostáticas se intercambian por iones de una especie diferente en disolución. Entre los materiales intercambiadores de iones disponibles en el mercado, las resinas sintéticas y las arcillas naturales son los que presentan una capacidad de intercambio más alta (Ramalho, 1991).

La sepiolita (silicato de magnesio hidratado, de fórmula Si<sub>12</sub>Mg<sub>8</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O) es una arcilla natural del grupo de los filosilicatos, constituida por partículas aciculares con canales (canales zeolíticos) dirigidos paralelamente al eje longitudinal de la partícula. Estos canales zeolíticos permiten la absorción de líquidos por succión capilar y actúan, a su vez, como tamices moleculares adsorbiendo selectivamente iones en su interior (López & López-Delgado, 1999).

La arlita es otra arcilla natural, consistente en partículas esféricas expandidas que conforman una estructura dotada igualmente de una elevada porosidad y de una gran capacidad de adsorción selectiva de iones.

Las características estructurales citadas, unidas a la polaridad negati-



*Evolución de la concentración de Mn en disolución, tras someter el agua de Entremuros a cuatro tratamientos por adsorción en carbón activo y arcillas de intercambio catiónico (ver texto). V.M.P = valor máximo permitido por el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.*





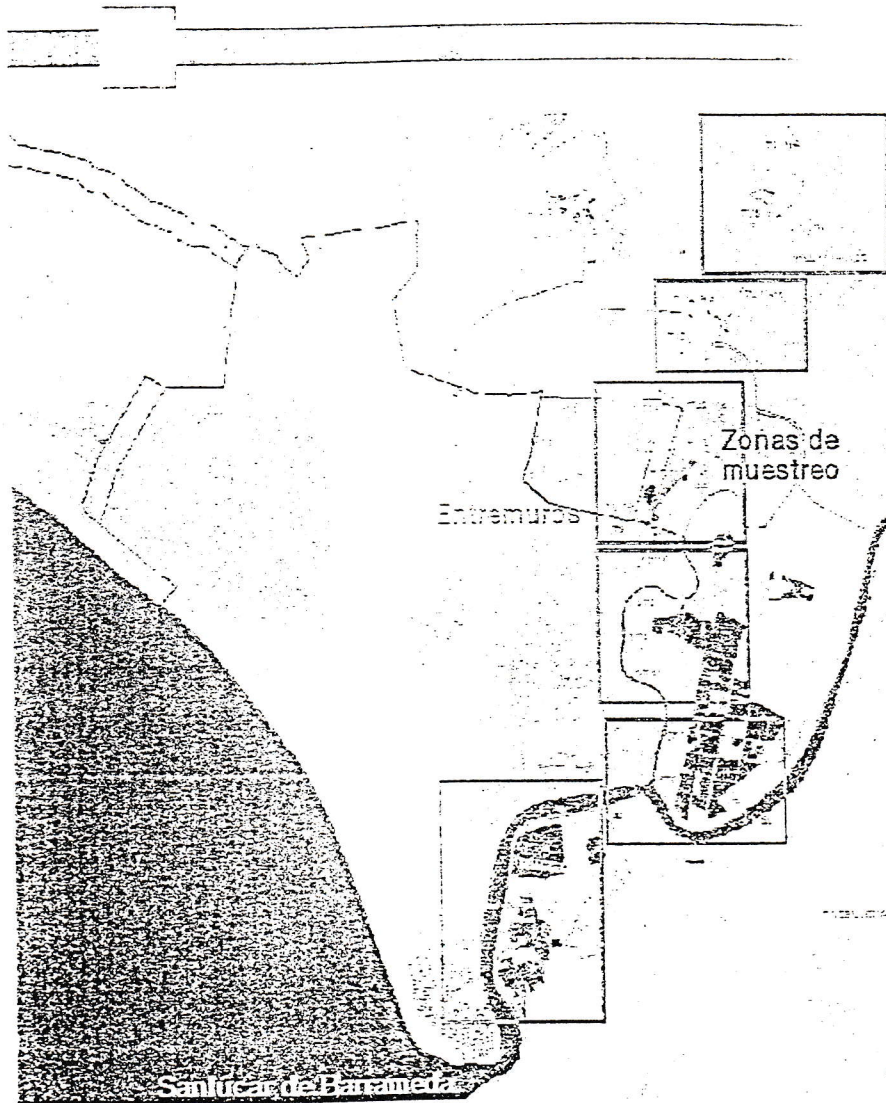


Fig. 1.- Area afectada y localización del punto de muestreo.

va de las láminas silicatadas, confieren a estas arcillas unas excepcionales propiedades como adsorbentes de diferentes sustancias, entre las que se encuentran cationes en disolución del tipo del  $Mn^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

## Material y métodos

El agua utilizada en los ensayos fue recogida en el tramo final de Entremuros del Guadiamar, muy cerca del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1). De acuerdo con los datos analíticos suministrados por el Ministerio de Medio Ambiente y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, tres meses después de la rotura de la balsa las mayores concentraciones de metales pesados disueltos (particularmente Mn y Zn) se detectaban en este sector del cauce (Consejería de Medio Ambiente, 1998). Aguas arriba, los niveles de metales en disolución se mostraban muy bajos, probablemente como consecuencia de la elevación producida de forma natural en el pH del agua pocos días después del accidente.

El estado del agua fue medido in situ utilizando un Sistema de Monitorización Medioambiental Yellow Spring YSI 600XL (Medialdea et al., 1999). Los registros fueron realizados suspendiendo la sonda con los sensores de medición a 15 cm bajo la superficie. La profundidad media de la lámina de agua en la zona y en el momento del muestreo era de 55 cm.

Muestras de agua recogidas a igual profundidad fueron transportadas al laboratorio y sometidas a dos series de ensayos de tratamiento:

- Adsorción física, vertiendo agua bruta en dos columnas de vidrio de 50 mm de diámetro interior, rellenas con 50 cm de carbón activo cada una.
- Adsorción química, vertiendo agua bruta en dos columnas de vidrio de igual diseño, rellenas con 50 cm de arcilla de intercambio catiónico cada una.

Cada serie de ensayos fue llevada a cabo a un caudal constante de

agua (goteo controlado mediante llave, de unos 200 mL/h), a fin de mantener constante la velocidad lineal de filtrado a través de las columnas. Con el objeto de optimizar el tiempo de retención necesario para conseguir un contacto más íntimo entre agua y adsorbente y, por lo tanto, un mayor rendimiento en la eliminación de metales en disolución, se recogieron muestras del agua lixiviada a intervalos de una hora por el extremo inferior de cada columna. Las muestras fueron filtradas a través de papel de filtro Whatman 42 y analizadas en relación a su contenido en Mn y Zn disueltos.

Los carbones activos OC-60/50 y CC830 utilizados en los ensayos de adsorción física fueron suministrados por la empresa CPL Miller (Environmental) Ltd. La sepiolita y la arlita usadas en las pruebas de adsorción química fueron suministradas por las empresas TOLSA S. A. y Áridos Ligeros, S. A., respectivamente.

Las concentraciones de Mn y Zn en disolución fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Pye Unicam SP9 de llama de aire-acetileno.

## Resultados

La Tabla I muestra los valores de algunos parámetros indicativos del estado del agua retenida en Entremuros, en el momento del muestreo (27 de julio). Los niveles de Mn y Zn (77,7 mg/l y 89,2 mg/l) se mantenían muy por encima de los límites para vertidos que se establecen en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Anexo al título IV).

## Eliminación de Mn

Los resultados comparativos de las dos series de tratamientos, en relación a la disminución de la concentración de Mn en disolución, aparecen recogidos en la Fig. 2.

Aunque la adsorción en carbón activo consigue reducir inicialmente la concentración de Mn hasta valores cercanos al máximo permitido por ley (7,6 mg/l de Mn residual al tratar con el OC-60/50 y 3,57 mg/l en el tratamiento con el CC830), durante las siguientes tres horas de contacto con



el carbón los niveles de Mn disuelto experimentan un brusco ascenso hasta alcanzar unas concentraciones muy similares a la inicial (69,1 mg/l de Mn con el carbono OC-60/50 y 65,1 mg/l con el CC830) y que se mantienen muy estables hasta el final del muestreo. No se observaron diferencias significativas en el comportamiento de los dos carbones utilizados, siendo sus rendimientos al final del proceso muy parecidos (11% del Mn inicial eliminado con el OC-60/50 y 16,2% con el CC830, después de 13 horas de contacto).

El patrón mostrado por el agua lixiviada a través de la columna de arlita es parecido al descrito anteriormente, aunque la adsorción de Mn producida durante la primera hora de contacto es mucho menor (35% de eliminación máxima). A partir de la segunda hora, parte del Mn adsorbido comienza a redisolverse suavemente hasta alcanzar una concentración final de 68,4 mg/l (12% del Mn inicial eliminado tras 13 horas de contacto).

Por el contrario, en el agua filtrada a través de la columna de sepiolita, el rendimiento del 99% de Mn eliminado conseguido en la primera hora se mantiene constante a lo largo del resto del muestreo, situándose la concentración residual de Mn disuelto en todo momento por debajo del máximo permitido (0,08 mg/l tras la primera hora y 0,18 mg/l a las 13 horas de contacto con el adsorbente).

## Eliminación de Zn

En lo referente a la eliminación de Zn, tanto los dos carbones activos como la sepiolita mostraron rendimientos elevados (Fig. 3). No obstante, los valores residuales de Zn en el agua tratada con ambos carbones activos tan sólo se mantuvieron por debajo del máximo establecido por ley durante las primeras horas de contacto (0,91 mg/l de Zn disuelto tras tres horas de contacto con el OC-60/50, y 1,28 mg/l en el mismo momento y en el caso del CC830). Al final del período de muestreo, los rendimientos de ambos tratamientos de adsorción física, aún cuando muy elevados (85,7% de eliminación de Zn con OC-60/50 y 89,2% en el tratamiento con CC830), no consiguen reducir los niveles del metal por debajo del máximo legal.

El tratamiento con arlita consigue reducir inicialmente la concentración de Zn un 80%, pero muestra luego la típica tendencia a soltar progresivamente la mayor parte del metal adsorbido. Al cabo de 13 horas de contacto, la concentración de Zn en el agua es de 48,7 mg/l (rendimiento final del 45,4%).

Al igual que ocurría con el Mn, de todos los adsorbentes utilizados es la sepiolita la que muestra el poder de adsorción de Zn más elevado y constante a lo largo de todo el muestreo, consiguiendo bajar la concentración

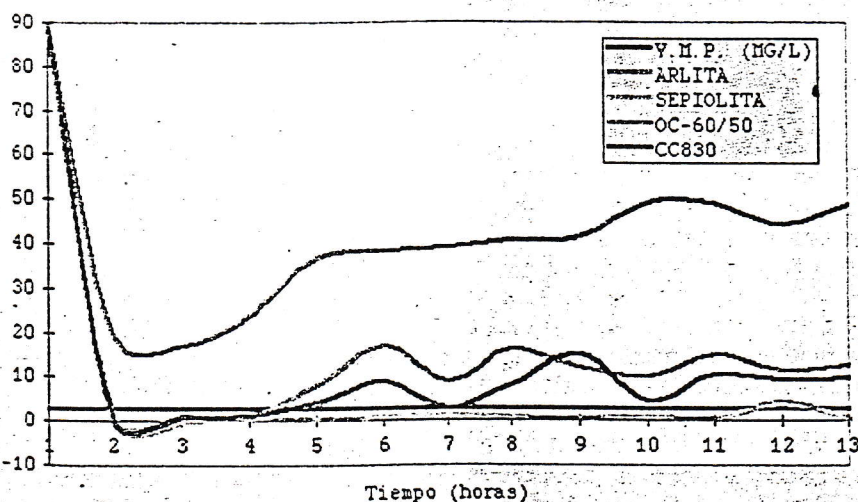
del metal en solución hasta 0,08 mg/l tras una hora de contacto y hasta 0,5 mg/l (99,4% de rendimiento final) después de 13 horas.

## Discusión y conclusiones

Si se comparan los patrones de eliminación de Mn y Zn seguidos a lo largo de las 13 horas de estudio por las muestras de agua sometidas a los cuatro tratamientos de adsorción, con las variaciones experimentadas por el pH del agua con cada tratamiento (Fig. 4), puede observarse que los elevados rendimientos alcanzados durante la primera hora de contacto con los carbones OC-60/50 y CC830, y con la sepiolita, coinciden con un brusco incremento en el valor del pH de las muestras de agua.

A partir de un valor inicial de 7,4 (Tabla I), los carbones activos consiguen incrementar el pH del agua por encima de 8. No obstante, este incremento no se mantiene en el tiempo, produciéndose un considerable descenso sobre todo a partir de la cuarta hora de muestreo. Probablemente, esta incapacidad de los carbones activos para mantener elevado de forma constante el pH sea una de las causas de la caída en los rendimientos de adsorción de Mn y Zn del agua observada a partir de la segunda hora de contacto entre las muestras y los adsorbentes, produciéndose la redisolución de parte de los elementos metálicos adsorbidos (más evidente en el caso del Mn).

Evolución de la concentración de Zn



Evolución de la concentración de Zn en disolución, tras someter el agua de Entremuros a cuatro tratamientos por adsorción en carbón activo y arcillas de intercambio catiónico (ver texto). V.M.P. = valor máximo permitido por el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

**El patrón mostrado por el agua lixiviada a través de la columna de arlita es parecido al descrito anteriormente, aunque la adsorción de Mn producida durante la primera hora de contacto es mucho menor. A partir de la segunda hora, parte del Mn adsorbido comienza a redisolverse suavemente hasta alcanzar una concentración final de 68,4 mg/l.**



La arlita muestra poco efecto sobre el pH del agua, pudiendo ello ser causa del anómalo comportamiento observado en cuanto a la eliminación de ambos metales del agua en relación con los otros adsorbentes. Además, su tamaño granulométrico (3-6 mm) podría ser demasiado elevado para una buena sorción de cationes metálicos en disolución (muy claro en el caso del Mn).

El tratamiento con la otra arcilla de intercambio catiónico -sepiolita-, además de conseguir elevar el pH inicial del agua más que los otros adsorbentes, es capaz de mantener dicho valor a lo largo de las 13 horas de estudio, lo cual contribuye decididamente a evitar una ulterior redisolución de los cationes metálicos adsorbidos. Además, el pequeño tamaño granulométrico (inferior a 5  $\mu$ m en el 98% de las partículas constituyentes; López & López-Delgado, 1999) exhibido potencia sus excelentes propiedades como adsorbente. Incrementos de la misma magnitud y tendencias similares han sido descritas en relación al efecto de la sepiolita en el pH de diferentes disoluciones (Lebrato, 1990).

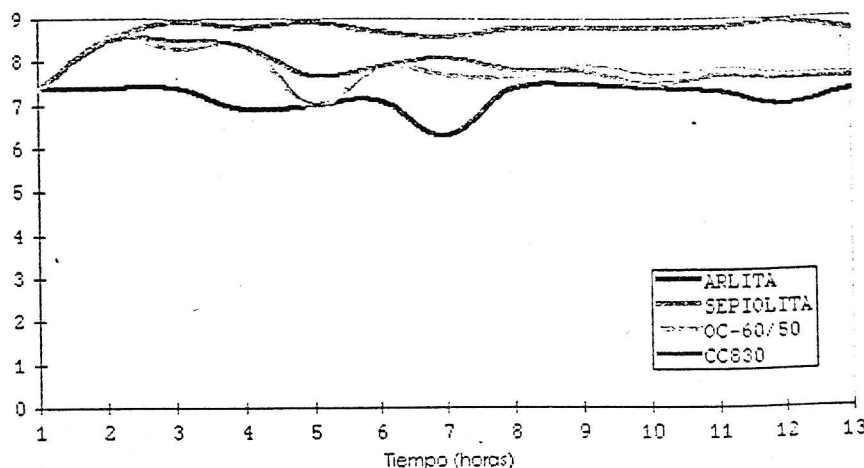
De los resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

-Los tratamientos de adsorción física en columnas de carbón activo de aguas con elevados niveles de Mn y Zn en disolución sólo aportan resultados aceptables en el caso de la eliminación de Zn, y para un período de contacto entre el agua y el adsorbente inferior a 4 horas.

-De los dos tipos de carbón ensayados, el CC830 (tipo "Filtracarb") generó unos rendimientos ligeramente superiores a los obtenidos con el OC-60/50 (tipo "Aircarb"). Como cabía esperar, los carbones del tipo "Filtracarb" están más indicados que los "Aircarb" para la eliminación de sustancias de diversa naturaleza de todo tipo de aguas residuales, mostrándose muy útiles en la reducción de los niveles de Zn en disolución.

-Los malos rendimientos obtenidos en el tratamiento de adsorción química en columnas con arlita descartan su utilización en el tratamiento de aguas con elevados niveles de Mn y Zn en disolución.

Efecto sobre el pH



Efecto sobre el pH del agua de Entremuros de los cuatro tratamientos por adsorción ensayados.

**Los tratamientos de adsorción física en columnas de carbón activo de aguas con elevados niveles de Mn y Zn en disolución sólo aportan resultados aceptables en el caso de la eliminación de Zn, y para un período de contacto entre el agua y el adsorbente inferior a 4 horas.**

-La eliminación de Mn y Zn en disolución mediante adsorción química en columnas con sepiolita mostró una eficiencia muy elevada, así como una respuesta rápida y mantenida en el tiempo. Estos resultados permiten recomendar este tratamiento como alternativa razonable en la depuración de aguas naturales que han sufrido un proceso agudo de contaminación con metales pesados procedentes de algún tipo de actividad industrial, y en las que otros tratamientos o una subida natural en el pH del agua no bastan para conseguir reducir las concentraciones de algunos de estos metales (particularmente Mn y Zn). La sepiolita presenta, además, la ventaja de que tras el proceso de sorción no sufre alteraciones en su estructura y propiedades mecánicas (Montgomery et al., 1991).

**Agradecimientos**

Los autores desean expresar su agradecimiento a las autoridades del Parque Natural de Doñana por toda la ayuda prestada durante la recogida de muestras en Entremuros. Asimismo, agradecen a las empresas CPL Miller (Environmental) Ltd., TOLSA S. A. y Áridos Ligeros S. A. la gentileza en el suministro de los carbones activos y arcillas utilizados en el estudio.

**Bibliografía**

- Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. 1998. "http://www.cma.es".
- CPL Miller (Environmental) Ltd. 1997. "Technical information". P. O. Box 23, Mill Lane, Wingerworth, Chesterfield, Derbyshire S42 6YX. UK.
- Groso, G.; Brosa, J. 1998. "El carbón activo: sus características y propiedades". *Tecnol. Agua*, 77, 34-41.
- Lebrato, J. 1990. "Obtención de energía a partir de la materia orgánica de los residuos domésticos. Experiencias en lecho fluidizado". Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- López, F. A.; López-Delgado, A. 1999. "Estabilización e inertización de residuos orgánicos mediante granulación con sepiolita". *Residuos*, 46, 53-56.
- Medialdea, J. M.; Arnáiz, M. C.; Escot, E.; García Martínez de Simón, I.; García Mediavilla, B.; López, C. M.; Montes, M. A.; Morón, M. J.; Lebrato, J. 1999. "Aplicabilidad de permanganato potásico (KMnO4) en la depuración del agua tóxica vertida tras la rotura de la balsa de decantación, propiedad de Boliden, situada en el T. M. de Aznalcóllar, Sevilla". *Residuos*, 46, 80-85.
- Montgomery, D. M.; Sollars, C.J.; Perry, R. 1991. "Optimization of cement-based stabilization/solidification of organic-containing industrial wastes using organophilic clays". *Waste Management & Research*, 9, 21-34.
- Ramalho, R. S. 1991. "Tratamiento de Aguas Residuales". Ed. Reverté, S. A., Barcelona. 705 páginas.

