CARACTERIZACION DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES URBANAS Y SU ELIMINACION EN UN PROCESO DE FANGOS ACTIVADOS

J. M. González, G. Ansola y E. Bécares

Area de Ecología. Facultad de Biología. Universidad de León. 24071 León.

Palabras Clave: Agua residual, fangos activados, metales pesados

ABSTRACT

Concentration of Co, Cu, Cr(VI), Mn, Pb and Zn in the influent and effluent of a waste water treatment activated sludge pilot plant of the urban sewage in the León city (Spain) were measured by atomic absorption spectrophotometry.

The removal efficiency was calculated, these calculation indicate that the best removal occurs for Pb followed by Cr(VI), Cu, Mn, Zn and Co.

A comparative study of these results with other authors, countries and treatments show that the removal efficiency accounts in a similar order.

INTRODUCCION

La importancia dada al estudio de la dinámica de los metales pesados en el medio ambiente, estriba en que no son susceptibles de descomposición ni eliminación activa por los seres vivos, (Pujin et al, 1990), distribuyéndose por el ecosistema en base a la cadena trófica que se establece en cada ambiente, realizándose una acumulación progresiva a medida que se asciende en la cadena alimentaria.

Aunque muchos metales pesados son esenciales para el metabolismo, los rangos entre los niveles beneficiosos y tóxicos, son normalmente pequeños, (O.M.S.,1973). Por esta razón los esfuerzos deben encaminarse a evitar la liberación en el medio ambiente de metales pesados cuyo origen es, mayoritariamente, consecuencia de la actividad humana, vehiculizándose a través del medio acuático y teniendo como primer destino, en el mejor de los casos, las plantas depuradoras de nuestras ciudades.

Los metales presentes en las aguas residuales tienen principalmente dos orígenes, doméstico e industrial. Tal como señalan Moriyama et al. (1989), si exceptuamos la concentración presente en el agua de abastecimiento, las principales fuentes domésticas de metales son los alimentos, detergentes, y otros productos de limpieza, cosméticos y medicinas, polvo, etc., en consecuencia, son las heces y las aguas de lavado y aseo las que aportan la carga contaminante a los colectores.

Si consideramos aguas de albañal que tengan un origen mixto, doméstico e industrial, Yapijakis y Papamichael (1987) observaron que algunos metales como el cobre o zinc parecen tener un origen fundamentalmente urbano y otros como el cromo, níquel, plomo, cadmio o mercurio son esencialmente de procedencia industrial, sin embargo las aguas de escorrentía superficial y de abastecimiento junto con las propias conducciones, aportan por si solas mayores concentraciones en algunos de los metales antes mencionados (ej.: Zn, Cu, Pb), que los componentes doméstico e industrial por separado.

Aunque los metales pesados no afectan al funcionamiento de las plantas depuradoras que tratan aguas urbanas y sólo ciertos vertidos industriales pueden

realmente llegar a inhibir el proceso, dichos metales se concentran en los fangos según diversos mecanismos físico-químicos y biológicos (Baron et al, 1990; Cheng et al, 1985; Brown y Lester, 1979), dando lugar al problema añadido de la correcta disposición de dichos fangos en base a la concentración de metales acumulados.

Los rendimientos en la eliminación de metales en una planta depuradora van a depender del diseño del proceso, de los parámetros de operación y del correcto funcionamiento del decantador secundario.

En este trabajo se han analizado durante tres meses, las concentraciones de algunos metales pesados en un colector que recoge aguas residuales procedentes de vertidos exclusivamente urbanos de la ciudad de León; así mismo se han evaluado los rendimientos de eliminación de dichos metales por una planta piloto de fangos activados, trabajando en condiciones estandar de media carga másica.

MATERIAL Y METODOS

El estudio se realizó en una planta piloto de fangos activados de 4,5 litros de reactor, con tiempo de retención hidráulico de 5 horas, edad del fango de 10 días, valores medios de sólidos totales del licor mezcla (SSTLM) de 2000 ppm., carga media (DQO) de 500 ppm y sin adición de reactivos (Figura 1).

FIGURA 1: Esquema de la planta piloto de fangos activados

Las muestras fueron recogidas entre las 12 y las 14 horas para coincidir con las puntas de carga en un colector de agua residual exclusivamente urbana de la ciudad de León; con un caudal medio de 800 l/s. Los efluentes se tomaron al cabo de 5 horas (tiempo de retención hidráulico de la planta).

Se recogieron 41 muestras de influente y efluente respectivamente durante un periodo de 3 meses (mayo, junio y julio). Estas muestras de 1 litro se guardaron en envases de polietileno y para evitar la adsorción de los metales sobre el envase, se adicionó ácido nítrico concentrado hasta conseguir un $\text{pH} < 1$ (10 ml de ácido nítrico). Posteriormente fueron almacenadas a 4°C hasta el momento de su análisis. (Ibañez et al, 1987).

El procedimiento analítico seguido ha sido el de extracción recomendado por APHA (1985) empleando el pirrolidíntiocarbamato amónico (APDC) como agente extractante y la metilisobutilcetona (MIBK) como fase orgánica.

Las muestras fueron filtradas a través de una membrana de $0.45\ \mu\text{m}$ de diámetro de poro ajustando el filtrado a un volumen, siguiendo a Casas (1990), de 200 ml. Posteriormente, las muestras se llevaron, según lo recomendado por APHA (1985), a $\text{pH}=3$ para extraer los quelatos formados con los metales pesados.

La extracción se efectúa con 2 ml de APDC al 4% y 20 ml de MIBK, agitando en un embudo de decantación. Separadas las fases y recogida la fase orgánica se efectuó la lectura de absorbancia (Casas et al, 1990).

Se empleó para la determinación analítica un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Mod. 2280 y lámparas de cátodo hueco de los metales estudiados.

Las rectas de calibrado se realizaron a partir de soluciones madre de 1000 ppm de los metales a analizar de la casa MERCK. A partir de estas, se obtienen para cada elemento diluciones de concentraciones comprendidas entre 5 y 50 $\mu\text{g/l}$ para el plomo; 2 y 30 $\mu\text{g/l}$ para el cobre; 10 y 300 $\mu\text{g/l}$ para el cinc; 1 y 200 $\mu\text{g/l}$ para el cromo, cobalto y manganeso, (Casas et al, 1990 y Rodier, 1981).

Para el tratamiento matemático de los resultados se utilizó un análisis multivariante que incluye un análisis de correlación de los influentes, efluentes y rendimientos contrastados con los sólidos totales del licor mezcla (SSTLM, medidos por filtración-gravimetría), los sólidos totales del efluente (SST, medidos por filtración-gravimetría) y la carga representada por la demanda química de oxígeno del influente (DQO, medida por el método del dicromato) analizados estos parámetros según metodología APHA (1985), aplicándose transformaciones de tipo $\text{Ln}(x)$ a los valores de concentración de los influentes y efluentes y de tipo "arcsen" o angular a los porcentajes de eliminación (Sokal, 1979).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las concentraciones medias de los elementos estudiados en las muestras recogidas en el colector, se detallan seguidamente, indicando entre paréntesis los valores mínimo y máximo del rango en el que se encuentran: cobalto 9.74 $\mu\text{g/l}$ (5.35 - 13.01 $\mu\text{g/l}$), cobre 32.28 $\mu\text{g/l}$ (14.31 - 76.94 $\mu\text{g/l}$), cromo hexavalente 57.32 $\mu\text{g/l}$ (25.0 - 175.0 $\mu\text{g/l}$), manganeso 295.63 $\mu\text{g/l}$ (104.33 - 578.33 $\mu\text{g/l}$), plomo 19.16 $\mu\text{g/l}$ (0.05 - 109.54 $\mu\text{g/l}$) y zinc 182.43 $\mu\text{g/l}$ (85.05 - 228.02 $\mu\text{g/l}$), (tabla I). Semejantes estos resultados, en cuanto al cobalto y el manganeso, a los dados por Sung et al. (1986), si bien es

realmente difícil contrastar estos resultados dada la distinta procedencia de las aguas residuales así como su caudal, (tabla II).

Una vez tratado el influente en la planta piloto, las concentraciones medias en el efluente de los elementos estudiados fueron: 7.47 $\mu\text{g/l}$ (4.07 - 10.46 $\mu\text{g/l}$) para el Co, 12.3 $\mu\text{g/l}$ (14.31 - 76.94 $\mu\text{g/l}$) para el Cu, 20.12 $\mu\text{g/l}$ (0.0 - 75.0 $\mu\text{g/l}$) para el Cr (VI), 161.26 $\mu\text{g/l}$ (8.33 - 388.33 $\mu\text{g/l}$) para el Mn, 4.37 $\mu\text{g/l}$ (0.0 - 26.48 $\mu\text{g/l}$) para el Pb y 120.52 $\mu\text{g/l}$ (16.99 a 222.62 $\mu\text{g/l}$) para el Zn, (tabla I). Estos valores son semejantes a los dados por Urbano et al. (1988) para el País Vasco excepto para el plomo, debido, posiblemente, a la procedencia mixta de dicho efluente. Respecto al cobalto, manganeso y zinc, son similares a los ofrecidos por Sung et al. (1986) y de igual forma en lo concerniente al cromo y zinc según Yapijakis y Papamichael (1987). Sin embargo, difieren de los resultados dados por Martínez et al. (1984) para la ciudad de Bilbao, (tabla II). En todo caso, los valores de concentración de los metales pesados en el efluente no superan los valores críticos fijados por las legislaciones actuales

TABLA I: Valores medios de concentración ($\mu\text{g/l}$) de metales pesados en agua residual urbana y sus rendimientos de eliminación (%) en una planta piloto de fangos activados.

Elemento	Influente.	Efluente.	Rendimiento.
COBALTO	7.469	7.469	22.45
COBRE	12.298	12.298	58.41
CROMO (VI)	20.122	20.122	62.92
MANGANESO	161.257	161.257	43.29
PLOMO	4.370	4.370	71.73
ZINC	120.520	120.520	33.75

Los porcentajes de eliminación ofrecieron un rendimiento medio del 22.45 % (0.0 - 65.3 %) para el Co, del 58.41 % (10.83 - 86.65 %) para el Cu, del 62.92 % (0.0 - 100 %) para el Cr(VI), del 43.29 % (0.0 - 98.28 %) para el Mn, del 71.73 % (0.0 - 100 %) para el Pb y del 33.75 % (0.2 - 92.37%) para el Zn, (tabla I). Comparativamente los resultados dados, son muy semejantes a los ofrecidos por otros autores con la excepción del zinc, (Tabla II). Es de observar que aunque los rendimientos medios de eliminación son satisfactorios, no ocurre así con estos valores de forma puntual, encontrando porcentajes de eliminación del 0 al 100% según elementos y muestras. Ello puede deberse a una distinta utilización de los metales por el fango y su sedimentación y a una fluctuación en la concentración de dichos elementos durante el tiempo de retención hidráulico de la planta pudiendo no corresponderse el efluente recogido con el influente de la misma muestra (Sung et al, 1986), así como a posibles interferencias entre los metales (Rodier, 1978).

En el estudio matemático de los resultados, se trata de correlacionar la DQO del agua residual (valor medio: 561.83 mg/l) con las concentraciones de los metales pesados del influente, con objeto de observar si la concentración de los metales está en relación dependiente con la carga contaminante del agua residual. Debido a los escasos márgenes de variación de la DQO del colector, no se observaron correlaciones significativas entre ésta y los metales estudiados.

Por otra parte, se estudió la correlación de los sólidos totales del licor mezcla (SSTLM) (valor medio: 1826.34 mg/l) con los porcentajes de eliminación de los metales pesados, ofrecidos por el tratamiento de depuración, buscando la posible relación con la capacidad de adsorción de los metales por el fango y su consiguiente disminución en el efluente de la planta. Esta correlación lineal no resultó significativa, lo que hace pensar que la escasa variabilidad de los SSTLM no ofrezca una relación dependiente entre ambas variables.

Con la finalidad de comprobar si la concentración de metales presentes en el efluente se encontraban relacionados con los sólidos en suspensión que salen del decantador (valor medio: 13.39 mg/l), se realizó una correlación entre ambas variables, encontrándose solamente una relación significativa para el zinc ($p < 0.05$).

TABLA II: Valores medios comparados según diferentes autores, localidades y tratamientos. (I: Influyente en $\mu\text{g/l}$ E: Efluente en $\mu\text{g/l}$ R: Rendimiento en %).

	Co	Cu	Cr	Mn	Pb	Zn
1 I	-	200	160	180	32600	1590
E	-	40	40	110	14700	220
R	-	79	74.2	40.3	54.9	86.2
2 I	-	-	-	-	0.2-3.0	-
E	-	-	-	-	-	-
R	-	-	-	-	-	-
3 I	5	390	510	380	200	670
E	4	90	120	160	40	180
R	20	76.92	76.47	57.89	80	73.13
4 I	-	3200	5000	-	3400	2700
E	-	-	-	-	-	-
R	-	94.75	99.24	-	50	83
5 I	-	3100	26600	-	50000	8000
E	-	-	-	-	-	-
R	-	-	-	-	-	-
6 I	-	-	-	-	-	-
E	-	168	38	-	162	122
R	-	-	-	-	-	-
7 I	-	-	-	-	-	-
E	-	-	-	-	-	-
R	-	60	58	-	50	83
8 I	-	-	-	-	-	-
E	-	85	0	70	127	280
R	-	76	61	-	61	-
9 I	9.74	32.28	57.32	295.65	19.16	182.43
E	7.47	12.3	20.12	161.26	4.37	120.52
R	22.45	58.41	62.92	43.29	71.73	33.75

1: Urbano, C. (1988), País Vasco, Fangos Digeridos. 2: Guerrin, F. (1990), Realmont (F), Lagunaje. 3: Sung, J.F.C. (1986), U.S.A., Fangos Activados. 4: Yapijakis, C. (1987), N.Y. (U.S.A.), Fangos Activados. 5: Yapijakis, C. (1987), N.Y. (U.S.A.), Digestión Anaerobia. 6: Yapijakis, C. (1987), N.Y. (U.S.A.), WPCPs. 7: Funkel (1975), Sudafrica, Sedimentación 1ª. 8: Martinez, I. (1984), Bilbao, Fangos Activados. 9: González, J. M. (1990), León, Fangos Activados.

CONCLUSIONES

La concentración de los metales pesados estudiados en el agua residual urbana en la ciudad de León, es inferior a la observada en otras poblaciones y países debido, en su mayor parte, al carácter principalmente doméstico de dicho agua, estando por tanto excluida la importante fuente de metales traza que representa la actividad industrial.

Teniendo en cuenta que el caudal medio del colector, dentro del tiempo de la toma de muestras, es de 800 l/s, la carga resultante para cada uno de los elementos ha resultado: Co, 67.34 Kg/d; Cu, 223.14 Kg/d; Cr(VI), 396.16 Kg/d; Mn, 2043.51 Kg/d; Pb, 132.43 Kg/d y Zn, 1260.98 Kg/d.

El rendimiento medio en la eliminación de los metales pesados estudiados por el sistema de fangos activados, es semejante al ofrecido en la bibliografía consultada con la excepción del zinc, en el que tal rendimiento resulta inferior. El rango de eliminación de metales pesados por la planta piloto fue en orden decreciente: Pb > Cr(VI) > Cu > Mn > Zn > Co, esta relación difiere en parte, a la desarrollada en otros estudios (tabla III), si bien la comparación entre dichos resultados conlleva una gran dificultad, puesto que la carencia de datos relativos al tiempo de retención hidráulico del sistema, la edad del fango, los sólidos totales del licor mezcla, la carga o el diseño de la sistema, imposibilitan que sean contrastados los resultados presentes en la bibliografía.

TABLA III: Relación comparativa , en orden decreciente, de la eficacia en la eliminación de metales pesados según diversos autores.

Funkel (1975):	Zn > Cu > Cr > Pb
Martinez, I. (1984):	Cu > Pb = Cr
Yapijakis, C. (1987):	Cr > Zn > Pb > Cu
Urbano, C. (1988):	Zn > Cu > Cr > Pb > Mn
Sung, J.F.C. (1990):	Pb > Cu > Cr > Zn > Mn > Co
González, J.M. (1990):	Pb > Cr > Cu > Mn > Zn > Co

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la comisión mixta: Excm. Diputación Provincial de León-Universidad de León.

BIBLIOGRAFIA

- APHA 1985 Standard Methods for the Examination of Water and wastewater 16 edition. 1268 pp.
- Azcarate, J. 1987. Metales pesados en el fango de las estaciones depuradoras de aguas residuales de Madrid. Retema, 65-71.
- Baron, J., M. Legret & M. Astruc. 1990. Study of Interactions between Heavy Metals and Sewage Sludges. Determination of Stability Constants and Complexation Capacities of Complexes Formed with Cu and Cd. Environmental Technology, 11: 151-162.

- Brown, M.J. & J.N. Lester. 1979. Metal Removal in Activated Sludge: The Role of Bacterial Extracellular Polymeres. Water Research, 13: 817-837.
- Casas, J.M., R. Rubio y G. Rauret. 1990. Estudio de los sedimentos del río Cardener II. Contaminación por metales pesados. Tecnología del Agua, 74: 17-24.
- Casas, J.M. 1990. Estudio de la calidad química de las aguas y de la contaminación por metales pesados en el río Cardener. Tecnología del Agua, 75: 51-60.
- Cheng, M.H., J.W. Patterson & R.A. Minear. 1975. Heavy Metals Uptake by Activated Sludge. J. Wat. Pollut. Control Fed., 47: 362-376.
- Guerrin, F., V. Burgat-Sacace & P. Saqui-Sannes. 1990. Leves of Heavy Metals and Organochlorine Pesticides of Cyprinid Fish Reared Four Years in a Wastewater Treatment Pond. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 44: 461-467.
- Martínez Díaz de Durama I. y A. Sota Zubillaga. 1984. Ensayos de inhibición a escala laboratorio de un proceso de fangos activados por varios contaminantes. Tecnología del Agua, 17: 61-66.
- Moriyama, K., T. Mori, H. Arayashiki, H. Saito & M. Chino. 1989. The Amount of Heavy Metals Derived from Domestic Wastewater. Water Science and Technology, 21 (12): 1913-1916.
- Organización Mundial de la Salud (O.M.S.). 1973. Los oligoelementos en la nutrición humana. Informe Técnico n° 531
- Pujin, V., N. Djukie, S. Maletin, S. Obradovic & D. Kostic. 1990. Content of Heavy Metals in some Fish Species in the Section of the Danube Flowing Through Vojvodina. Water Science and Technology, 22 (5): 79-86.
- Rodier, J. 1978. Análisis de las Aguas. Omega. 1059 pp.
- Sokal, R.R. 1979. Biometría. H. Blume Ediciones. 832 pp.
- Sung, J.F.C., A.E. Nevissi & F.B. Dewalle. 1986. Concentration and Removal Efficiency of Major and Trace Metals Elements in Municipal Wastewater. Journal Environm. Sci. Health, 21 (5): 435-448.
- Urbano, C., L. Camarero, J.M. Merino, F. Romero y J.M. Diaz. 1988. Depuración de aguas residuales urbanas y concentracion de metales en fangos digeridos. Tecnología del Agua, 48: 46-50.
- Yapijakis, C. & F. Papamichael. 1987. Sources of Heavy Metals and their Impact on Wastewater treatment and Reciving Water Bodies Quality. Casestudy of a Metropolitan Area. Water Science and Technology, 19 (9): 133-144.
- Ybañez, N., R. Montoro, R. Catalá y L. Cervera. 1987. Determinación de cadmio, cobre, plomo y cinc a niveles de $\mu\text{g/l}$ en aguas potables, por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment., 27(2): 270- 278.