

Adsorción de metales pesados sobre lodos de horno alto

A. López-Delgado^(*), C. Pérez^(*) y F.A. López^(*)

Resumen Los efluentes líquidos de la mayoría de los procesos industriales contienen una carga importante de metales pesados que, por motivos tanto económicos como medioambientales interesa recuperar. En este trabajo, se estudia la utilización de lodos procedentes de la depuración por vía húmeda de los gases de horno alto como soporte para la retención de metales pesados contenidos en efluentes líquidos. La adsorción de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} sobre el lodo de horno alto se determina mediante la obtención de las isoterms de adsorción, variando la concentración de las soluciones metálicas y analizando la influencia del tiempo y de la temperatura de equilibrio en la capacidad de adsorción del lodo. Para describir el proceso de adsorción se consideraron las teorías de Freundlich y Langmuir y, posteriormente, se calcularon los valores termodinámicos ΔG , ΔH y ΔS , correspondientes a cada proceso de adsorción. Para todos los cationes estudiados, el lodo ha demostrado tener una capacidad de absorción igual o superior a otros materiales adsorbentes más convencionales.

Palabras clave: **Lodos de horno alto. Adsorción. Metales pesados. Residuos. Recuperación.**

Heavy metals adsorption on blast furnace sludges

Abstract Most of industrial liquid effluents have high contents of heavy metals. The recovery of these metals is environmental and economically interesting. In this work we study the use of sludge, a by-product of the steel industry, as an adsorbent for the removal of heavy metals from liquid effluents. The adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} on the sludge was investigated by determination of adsorption isotherms. The effect of time, equilibrium temperature and concentration of metal solution on sludge adsorption efficiency was evaluated. The adsorption process was analysed using the theories of Freundlich and Langmuir and the thermodynamic values ΔG , ΔH and ΔS corresponding to each adsorption process were calculated. Blast furnace sludge was found to be an effective sorbent for Pb, Zn, Cd, Cu and Cr-ions within the range of ion concentrations employed.

Keywords: **Blast furnace sludge. Adsorption. Heavy metals. Wastes. Recovery.**

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de carbones activos, carbones de bajo coste (lignito, carbones bituminosos, etc.), zeolitas y otros silicatos, óxidos de hierro y alúminas, en procesos de adsorción/desorción ha sido y continúa siendo uno de los métodos más empleados para la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas. Recientemente, ha comenzado a estudiarse la utilización de residuos industriales como materiales adsorbentes.

Los lodos de horno alto (LHA) son residuos generados por la industria siderúrgica en la fabrica-

ción del arrabio, cuyo tratamiento o reciclado aún no ha sido convenientemente abordado. Sus contenidos de óxidos de hierro y coque permiten su utilización como sustituto de otros adsorbentes convencionales. La capacidad de este material para retener iones Pb^{2+} y Cu^{2+} en soluciones acuosas ha sido descrita en trabajos previos (1-3), siendo el objeto de éste la extensión de estos estudios a la adsorción de otros metales pesados, como el cromo, el cinc y el cadmio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El lodo original, procedente de Ensidesa S.A. (Avilés), consiste en una suspensión de sólidos en agua (57 % en masa de sólidos). La suspensión se filtró a vacío y el sólido resultante se secó a 80 °C

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España). E-mail: flopez(fresno.csic.es)

durante 24 h. Posteriormente, se molió el material hasta un tamaño de grano $< 40 \mu\text{m}$. Los resultados del análisis químico del lodo seco y molido, expresados en % en masa, son: Fe = 33,00, Si = 3,65, Al = 1,7, Ca = 2,30, Mg = 0,70, K = 0,18, Na = 0,06, Zn = 1,20, Pb = 0,75, S = 1,15 y $C_{\text{total}} = 34,05$.

Mineralógicamente, los LHA están constituidos principalmente por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y coque, y cantidades menores de wustita ($\alpha\text{-FeO}$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$), ferrita cálcica ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), cuarzo (SiO_2) y silicatos de calcio y aluminio. Es un material mesoporoso con un $S_{\text{BET}} = 27,43 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, un diámetro de poro promedio de 12 nm y potencial Zeta a $\text{pH } 7,2$ de $-21,28 \text{ mV}$.

Las soluciones de los metales Pb, Cu, Cr, Zn y Cd se prepararon a partir de la disolución de los nitratos correspondientes y NaNO_3 (0,01 M) en agua destilada.

Los ensayos de adsorción de los diferentes cationes sobre el LHA se realizaron en Erlenmeyers de 250 ml de capacidad, adicionando, a cantidades variables de lodo (entre 1 y 7,5 g) depositadas en el fondo de los mismos, 100 ml de solución del metal correspondiente, cuya concentración varió entre 0,005 y 10 g/L. Las experiencias se llevaron a cabo en un agitador termostatzado manteniendo la temperatura constante a $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ y variando el período de reacción entre 1 y 24 h para determinar el tiempo de equilibrio. Una vez establecido éste, para cada catión se realizaron ensayos a diferentes temperaturas: 20, 40, 60 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalizados los ensayos, las suspensiones resultantes se filtraron y se analizaron las soluciones mediante espectrofotometría de absorción atómica.

La cantidad de ion metálico adsorbido sobre el lodo se determinó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La relación entre las diferentes cantidades de iones metálicos adsorbidos por unidad de masa del lodo y la concentración de equilibrio en la disolución del ion correspondiente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para un tiempo de residencia de 5 h y con una concentración de lodo de 50 g L^{-1} se muestra en la figura 1. Como puede observarse, la fracción de masa adsorbida es, en todos los casos, mayor para concentraciones de ion metálico en disolución más bajas. En función del metal considerado la fracción de masa absorbida varía en el sentido $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn}$.

El proceso de adsorción de los metales estudiados sobre el LHA puede considerarse, según la clasificación de Giles y de acuerdo con la forma de la curvas de adsorción, de tipo H. Esto indica que el lodo posee una gran afinidad por el catión, siendo éste completamente adsorbido en disoluciones muy diluidas.

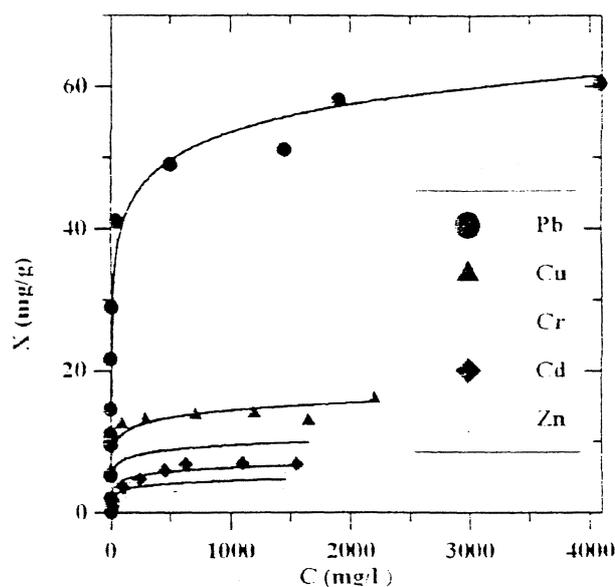


FIG. 1.— Masa de ion metálico adsorbido por unidad de masa de lodo en función de la concentración de equilibrio del catión en disolución, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$ y $M/V = 50 \text{ g L}^{-1}$

FIG. 1.— Mass of metal ion adsorbed per unit mass of sludge with respect to dissolved cation concentration

El estudio de la dependencia de la capacidad de adsorción del lodo con la concentración en equilibrio de los cationes metálicos se llevó a cabo empleando las ecuaciones de Freundlich (ec. [1]) y Langmuir (ec. [2]), donde X es la cantidad de ion metálico adsorbido por unidad de masa de lodo, a y X_m indican la capacidad de adsorción del sólido, n y b son constantes relacionadas con la intensidad de adsorción y C es la concentración de catión en el equilibrio.

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron, en general, mejor a la ecuación de

$$\log X = \log a + \frac{1}{n} \log C \quad [1]$$

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m b} + \frac{C}{X_m} \quad [2]$$

Langmuir ($R^2 > 0,98$) que a la de Freundlich, si bien, para el cadmio y el zinc también se obtuvieron coeficientes de correlación satisfactorios con esta última ($R^2 > 0,94$ en el caso del cadmio y $R^2 > 0,96$ en el del zinc). En la figura 2 se presentan las isotermas de Langmuir obtenidas para los procesos de adsorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} en disolución acuosa sobre el LHA.

Los parámetros de Langmuir, X_m y b , calculados respectivamente de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada isoterma a diferentes temperaturas, se presentan en la tabla I.

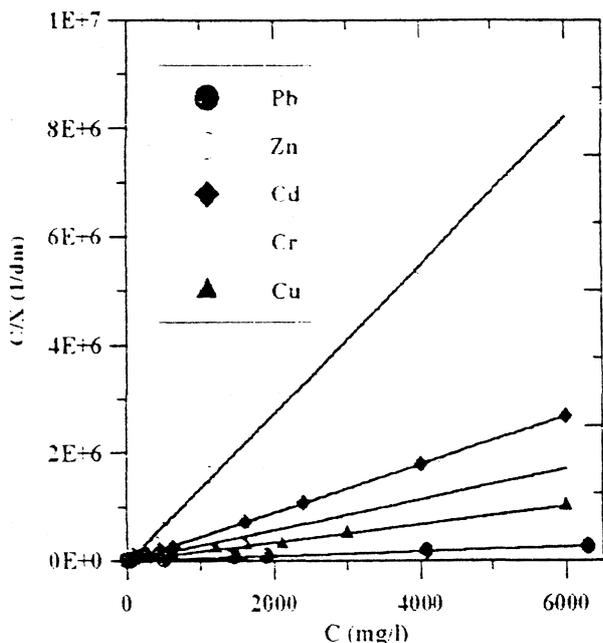


FIG. 2.— Isotermas de Langmuir.

FIG. 2.— Langmuir isotherms.

Dado que tanto la capacidad de adsorción del lodo, X_m , como su afinidad por los cationes metálicos

TABLA. I.— Variación de los parámetros de Langmuir con la temperatura

TABLE I.— Langmuir parameters according to temperature

Me	T (°C)	R ²	b (L.mg ⁻¹)	X _m (mg.g ⁻¹)
Pb ²	20	0,99	0,0170	64,17
	40	0,99	0,0177	68,23
	60	0,99	0,0302	73,65
	80	0,99	0,0331	79,87
Cu ²	20	0,98	0,0407	16,07
	40	0,99	0,0644	18,43
	60	0,99	0,0769	22,58
	80	0,99	0,1548	23,66
Cr ³	20	0,99	0,0500	9,55
	40	0,97	0,0280	9,46
	60	0,98	0,0297	12,06
	80	0,98	0,0377	16,05
Cd ²	20	0,97	0,0299	6,74
	40	0,98	0,0209	7,39
	60	0,97	0,0273	9,20
	80	0,99	0,0406	10,15
Zn ²	20	0,98	0,0505	4,26
	40	0,99	0,0293	6,72
	60	0,99	0,0310	8,76
	80	0,99	0,0316	9,65

cos estudiados, b , se ven favorecidos por la temperatura, puede considerarse que el proceso de adsorción es claramente endotérmico. X_m (mg g⁻¹) varía en el sentido Pb >> Cu > Cr > Cd > Zn. Relaciones similares en cuanto a la diferente capacidad de adsorción del lodo en función del catión se han descrito para adsorbentes como carbones activos y lignito (4 y 5). La influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción es más pronunciada en el proceso de adsorción del Pb²⁺ que en el de los otros metales. La variación de la capacidad de adsorción del lodo con el tiempo, manteniendo la temperatura y la concentración de sólido constantes, se presenta en la figura 3.

En general, X_m se mantiene constante a partir de 5 h. Respecto a la influencia de la concentración del lodo en la capacidad de adsorción, ésta se ve favorecida en concentraciones de sólido bajas. La disminución de X_m con el aumento de la relación M/V es más acusada en el caso del plomo, mientras que para el cobre la relación entre ambos parámetros se puede considerar constante.

Las cantidades de iones metálicos adsorbidos sobre el lodo, expresadas como porcentaje en masa respecto de la masa inicial del catión correspondiente en la disolución inicial en función de la concentración del lodo, se presenta en la tabla II. Como puede observarse, en todos los casos a concentraciones bajas de la disolución catiónica inicial, concentración que varía según el metal estudiado, se consigue una adsorción sobre el lodo prácticamente total, incluso en concentraciones bajas de éste. A medida que aumenta la concentración del metal se consigue una adsorción del 100 % aumentando el

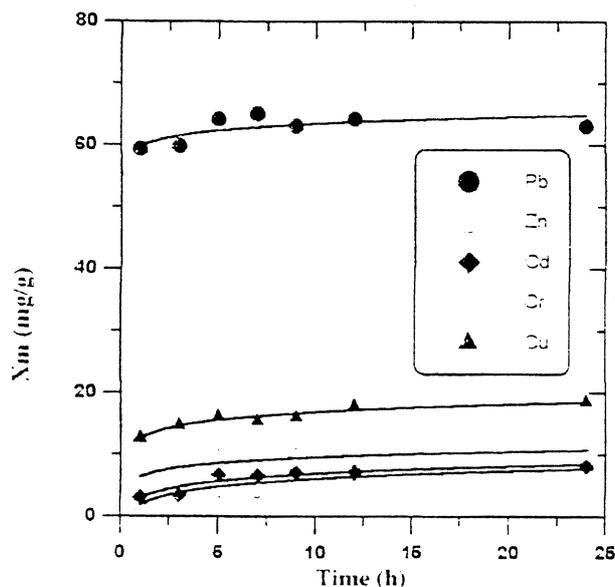


FIG. 3.— Variación de X_m con el tiempo para cada catión. (T = 520 °C y M/V = 50 g L⁻¹)

FIG. 3.— Variation of X_m with time for each cation.

TABLA. II.— Porcentaje de metal adsorbido con respecto a la concentración de lodo (M/V) y a la concentración de la solución inicial del metal correspondiente (C_i)

TABLE II.— Percentage of metal adsorbed with respect to dry sludge concentration (M/V) and initial metal ion solution concentration (C_i)

Me	C_i (g L ⁻¹)	Porcentaje de metal absorbido (%)				
		Concentración de sólidos (g L ⁻¹)				
		10	25	50	75	
Pb	48	100	100	100	100	
	100	99,5	99,9	100	100	
	260	94,6	99,8	100	100	
	480	82,7	99,7	99,9	100	
	730	61,1	99,7	99,9	100	
	1450	33,3	78,3	99,7	100	
	2100	25,0	55,0	97,6	99,8	
	2950	21,9	47,6	83,1	99,3	
	4000	14,6	35,7	63,8	87,8	
	4800	11,8	35,9	60,4	70,6	
	7100	8,1	23,6	42,5	50,4	
	Zn	3,6	90,6	88,8	95,7	97,0
7,5		88,0	85,3	94,7	94,0	
34,3		65,9	84,5	94,2	93,3	
63,3		58,9	70,5	87,4	89,4	
198		39,4	40,4	64,6	80,8	
353		—	31,2	51,6	51,0	
555		—	18,0	47,1	37,8	
773		—	—	27,0	34,4	
Cd		5,1	98,0	100	100	100
		9,6	96,7	99,0	98,4	98,8
		49	65,3	89,8	96,1	98,0
		98	42,9	76,0	90,3	93,7
	280	21,4	42,9	64,3	73,2	
	480	16,7	32,3	50,0	56,3	
	750	10,0	26,7	40,0	51,7	
	970	7,2	24,7	35,6	49,5	
	Cu	4,5	100	100	100	100
		50	99,6	99,6	99,6	99,8
		100	99,7	99,7	99,7	99,8
		300	56,7	99,3	99,7	99,9
490		35,5	79,6	98,3	99,9	
720		23,6	42,4	86,8	99,9	
950		12,1	36,8	69,7	97,4	
1400		7,1	28,6	49,3	76,4	
1900		2,6	18,8	36,8	58,9	
2300		—	—	28,3	43,5	
3000		—	—	26,7	36,7	

contenido de lodo en la suspensión. Estos resultados sugieren que la utilización de LHA como adsorbente de metales pesados podría ser eficazmente utilizada para disoluciones metálicas muy concentradas, en especial de plomo y de cobre.

Los valores de la constante aparente de equilibrio, K_c , del proceso de adsorción en disolución acuosa de los diferentes metales estudiados sobre el LHA, se calcularon en función de la temperatura (2), a diferentes valores de la concentración inicial, y manteniendo constantes la relación M/V y el tiempo en 50 g L⁻¹ y 5 h, respectivamente, mediante la expresión:

$$K_c = \frac{\% \text{ adsorción}}{100 - \% \text{ adsorción}} \quad [3]$$

Los valores de K_c (Tabla III) aumentan con la temperatura en todos los casos, siendo más elevados para los procesos de adsorción de plomo y de cobre. En la misma tabla, se presentan los valores de las variables termodinámicas ΔG , ΔH y ΔS , para los procesos de adsorción de los metales ensayados, calculadas a partir de los valores de K_c , mediante las ecuaciones [4] y [5]

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad [4]$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad [5]$$

Los valores de ΔG disminuyen, para todos los cationes considerados, a medida que la temperatura aumenta. El signo negativo de ΔG , consistente con procesos espontáneos, se observa para todas las temperaturas estudiadas, en los cationes cuyo porcentaje de adsorción es más elevado: Pb²⁺ y Cu²⁺.

TABLA. III.— Valores termodinámicos del proceso de adsorción expresados en kJ.mol⁻¹

TABLE. III.— Thermodynamic values of the adsorption process

Me	C (mg.L ⁻¹)	T (°C)	ln k_c	ΔG	ΔH	ΔS
Cd	750	20	-0,42	1,01	12,04	0,04
		40	-0,27	0,71	"	0,04
		80	0,41	-1,19	"	0,04
Cr	1500	20	-0,69	1,68	21,59	0,07
		40	-0,20	0,50	"	0,07
		80	0,83	-2,44	"	0,07
Cu	1400	20	0,26	-0,63	16,40	0,06
		40	0,41	-1,03	"	0,06
		80	1,34	-3,93	"	0,06
Zn	520	20	-0,78	1,90	30,87	0,10
		40	0,34	-0,86	"	0,10
		80	1,31	-3,85	"	0,10
Pb	2950	20	1,59	-3,88	28,26	0,11
		40	1,74	-1,53	"	0,11
		80	3,41	-10,01	"	0,11

Para el proceso de adsorción de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} , el signo de ΔG sólo es negativo en el caso de temperaturas superiores a 40 °C. El signo de ΔH es positivo para todos los metales, por lo que la adsorción de los cationes correspondientes sobre el LHA puede considerarse como un proceso endotérmico. Este resultado está de acuerdo con la variación de X_m con la temperatura que se presenta en la tabla I. Los valores de ΔS son positivos en todos los casos, no presentando variaciones significativas con la temperatura.

Para el proceso de adsorción de Pb^{2+} en disolución acuosa sobre el LHA, se midieron el área de la superficie específica, S_{BET} , y el volumen total de poros del sólido después del proceso de adsorción (2), observándose una disminución en el valor de ambos parámetros a medida que aumentaba la cantidad de iones de plomo adsorbidos sobre el lodo.

Estos resultados indican que, en el proceso de adsorción, los poros se van rellenando con el adsorbato, produciéndose, de esa forma, una disminución en la superficie específica.

Aunque no se han medido estos parámetros después de la adsorción de los otros cationes, se puede suponer que para la adsorción de los cationes divalentes estudiados, su variación vaya en el mismo sentido.

4. CONCLUSIONES

Aunque se consideraron las teorías de Freundlich y Langmuir para describir el proceso de adsorción de los iones Pb, Cu, Cr, Cd y Zn sobre el LHA, fueron las isothermas de Langmuir las que mejor se ajustaron al proceso, si bien en el caso del cadmio y del zinc también se obtuvieron coeficientes de correlación satisfactorios con la isoterma de

Freundlich. La capacidad de adsorción del lodo por los diferentes cationes, X_m (mg g⁻¹) varía en el sentido $Pb \gg Cu > Cr > Cd > Zn$. Esta variación puede relacionarse, en el caso de los metales divalentes, con su electronegatividad y con el radio iónico de los iones solvatados, cuyos valores varían en el mismo sentido. En el caso del Cr^{3+} , el proceso puede ser más complejo debido a la presencia de diferentes estados de oxidación en función del pH de la solución. Las posibilidades de utilización del lodo de horno alto como adsorbente para la eliminación de diferentes metales pesados de efluentes acuosos han sido estudiadas y discutidas, demostrándose que este material posee una capacidad de adsorción igual o superior a otros materiales adsorbentes más convencionales.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la CICYT la financiación del Proyecto MAT93-0676 (Programa Nacional de Materiales) que ha permitido la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- (1) LOPEZ, F.A., PÉREZ, C., SAINZ, E. y ALONSO, M. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 1995: 200-206.
- (2) LOPEZ DELGADO, A., PÉREZ, C. y LOPEZ, F.A. *Carbon*, 34, 1996: 423-426.
- (3) LOPEZ, F.A., PÉREZ, C. y LOPEZ DELGADO, A. *J. Mat. Sci. Letters* 15, 1996: 1.310-1.312.
- (4) ALLEN, S.P. y BROWN, P.A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 1995: 17-24.
- (5) BUDINOVA, T.K., GERGOVA, K.M., PETROV N. y MINKOVA V.N. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60, 1994: 177-182.