

**ESTUDIO DE REMOCIÓN DE MERCURIO DE AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DE UN RELLENO SANITARIO**

MERCURY REMOVAL STUDY OF WASTERWATER FROM LANDFILL

MARIA FANNY OCAMPO BARRERO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

MAESTRIA EN INGENIERÍA – INGENIERIA QUIMICA

Manizales, 2012

**ESTUDIO DE REMOCION DE MERCURIO DE AGUAS RESIDUALES
PROVENIENTES DE UN RELLENO SANITARIO**

MARIA FANNY OCAMPO BARRERO

Tesis de Maestría en Ingeniería –Ingeniería Química

Directora **ADELA LONDOÑO CARVAJAL, Ing. Química**

Codirectora **GLORIA INES GIRALDO GOMEZ, Ph,D Química**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

MAESTRIA EN INGENIERÍA – INGENIERIA QUIMICA

Manizales, 2012

RESUMEN

El mercurio como el elemento tóxico debe ser reducido de todo vertimiento. Adsorbentes como los carbones activados modificados con azufre y quitosano han sido estudiados ampliamente para la remoción de mercurio en aguas preparadas en laboratorio con muy buenos resultados, por lo cual se utilizaron para la reducción de mercurio en las aguas residuales (lixiviadas) provenientes de un relleno sanitario.

El trabajo se inició con la determinación del coeficiente de partición (K_d), entre las fases sólidas y líquidas del lixiviado, debido a que el mercurio puede estar presente en los tres estados al mismo tiempo y para efectos de remoción es necesario conocer cual es su estado principal en el medio.

Mediante las dosis y los tiempos óptimos de contacto se analizó la mejor correlación de las isothermas más conocidas, buscando encontrar cuál de los dos adsorbentes es más efectivo para remover el mercurio presente en las aguas lixiviadas del relleno sanitario.

Paralelamente a nivel de laboratorio se realizaron ensayos de filtración en columna sobre lecho empacado con carbón modificado con azufre y filtración sobre membrana de quitosano en continuo para encontrar parámetros de diseño que permitan la aplicación a sistemas reales.

Palabras claves: Mercurio, relleno sanitario, remoción, adsorción, lixiviado.

ABSTRACT

Today, the mercury is recognized like toxic substance and should be removed from any discard. Adsorptions like activated carbon modified with sulfur and chitosan have been studied extensively for the removal of mercury in water prepared in the laboratory with excellent results. This work, has used these two adsorbents for the reduction of mercury in the wastewater from landfills (leachates).

The first step was to find of the partition coefficient (K_d) between solid and liquid phases of the leachate, then using of the optimal dose and contact time was analyzed the best correlation for known isotherms and this order, it to find which adsorbent is more effective to remove the mercury present in landfill leachates.

Finally were performed tests of filtration in laboratory on packed bed column with impregnated sulfur carbon and continuous filtration through chitosan membrane in order to get specific design parameters which allow be a application in real systems.

Keywords: Mercury, land fill, removal, adsorption, leachate.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| 1. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 1.1 El mercurio | 5 |
| 2. Coeficiente de partición | 18 |
| 2.1 Determinación del coeficiente de partición..... | 20 |
| 2.2 Determinación de la concentración de mercurio | 23 |
| 2.3 Resultados | 25 |
| 3. Remoción de mercurio..... | 32 |
| 3.1 Adsorción | 32 |
| 3.2 Adsorbentes utilizados | 34 |
| 3.3 Fase preliminar: Estudio fisicoquímico de la adsorción..... | 36 |
| 3.4 Metodología | 37 |
| 3.5 Resultados y discusión | 41 |
| 4. Diseño de los sistemas continuos de adsorción | 53 |
| 4.1 Filtración en continuo sobre lecho fijo | 53 |
| 4.2 Filtración por membrana | 57 |
| 4.3 Metodología | 59 |
| 4.4 Resultados y discusión | 60 |
| 5. Conclusiones y recomendaciones | 67 |
| Referencias | 69 |
| ANEXOS A | 76 |

| | |
|---|----|
| • Método 3030B Filtración para metales disueltos y suspendidos (Standard Methods) | 76 |
| Anexo B..... | 77 |
| • Determinación de mercurio en agua. ASTM D 32323-02 | 77 |
| • Método | 78 |
| • Interferencias..... | 78 |
| • Reactivos..... | 78 |
| • Procedimiento..... | 79 |

LISTA DE GRAFICAS

| | pág. |
|--|------|
| Grafica 2-1 Variación de la materia orgánica y los sólidos suspendidos en el tiempo..... | 26 |
| Grafica 2-2 Concentración de mercurio en el tiempo en las aguas lixiviadas del relleno sanitario | 26 |
| Grafica 2-3 Curva de calibración de Hg por el método de adición de estándares para la validación del método | 27 |
| Grafica 2-4 Comportamiento del coeficiente de partición con los sólidos suspendidos..... | 29 |
| Grafica 2-5 Comportamiento del coeficiente de partición con el pH | 30 |
| Grafica 3-1 Adsorción de mercurio en función del pH..... | 44 |
| Grafica 3-2 Adsorción de mercurio y los adsorbentes | 44 |
| Grafica 3-3 Determinación del tiempo óptimo de contacto entre el carbón activado impregnado en azufre y el agua lixiviada..... | 46 |
| Grafica 3-4 Porcentaje de remoción de Hg en función de la dosis de carbón activado impregnado en azufre..... | 46 |
| Grafica 3-5 Determinación del tiempo óptimo de contacto del lixiviado con el quitosano | 47 |
| Grafica 3-6 Porcentaje de adsorción de mercurio en función de la dosis de quitosano | 47 |
| Grafica 4-1 Remoción de mercurio en el lixiviado después de pasar a través de un lecho de carbón activado | 61 |
| Grafica 4-2 Curva de punto de quiebre en función del tiempo para el lixiviado en el ensayo de columna sobre carbón activado..... | 62 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|---|------|
| Tabla 1-1 Parámetros físico químicos de algunos rellenos sanitarios | 16 |
| Tabla 2-1 Características de los lixiviados..... | 25 |
| Tabla 3-1 Propiedades texturales de los adsorbentes..... | 41 |
| Tabla 3-2 Porcentaje de remoción en función del pH con los adsorbentes utilizados..... | 43 |
| Tabla 3-3 Valores de las constantes encontrados para las Isotermas de Langmuir y Freundlich..... | 50 |
| Tabla 3-4 Porcentaje de adsorción de algunos de los metales presentes en el lixiviado..... | 51 |
| Tabla 4-1 Principales características de la filtración en columna..... | 61 |
| Tabla 4-2 Parámetros de diseño columnas de adsorción para el lixiviado | 63 |
| Tabla 4-3 Principales parámetros medidos y encontrados en la filtración por membrana | 65 |
| Tabla 4-4 Parámetros medidos y calculados para la filtración al vacío | 66 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1-1 Ciclo bio geológico del mercurio..... | 7 |
| Figura 1-2 Solubilidad del Hg en agua bajo diferentes condiciones de salinidad | 9 |
| Figura 1-3 Especies de mercurio en presencia de cloruros..... | 10 |
| Figura 3-1 Resultados espectrograma EDAX para el carbón granular sin modificar | 42 |
| Figura 3-2 Resultados espectrograma EDAX para el carbón granular modificado con azufre..... | 42 |

Abreviaturas

Hg mercurio

CA Carbón activado sin azufre

CAS Carbón activado con azufre

K_d Coeficiente de partición

UASB Reactor anaerobio de manto ascendente

q_e Cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (ug/g)

q_{max} cantidad máxima adsorbida en la monocapa

C_e Concentración de adsorbato en el equilibrio en la solución (ug/l)

C_o Concentración inicial de adsorbato (ug/l)

rpm Revoluciones por minuto

Nota de aceptación:

INTRODUCCION

El mercurio es considerado una sustancia de interés sanitario, por los problemas de salud que puede generar a los seres vivos, causando daños en especial al sistema nervioso central (artículo 20 Decreto 1594 de 1984).

El mercurio y sus compuestos han sido utilizados desde la antigüedad y hoy día, a pesar de los efectos negativos que conlleva el uso de este elemento, sigue empleando en la manufactura de algunos objetos de uso común como:

- lámparas ahorradoras de energía, pantallas de cristal líquido, amalgamas;
- en la industria farmacéutica y cosmetología,
- en la industria química como catalizador,
- en sensores y dispositivos de control de equipos, y otros,
- en pequeña minería de oro y plata.

Por esta razón no resulta extraño encontrar mercurio en las aguas lixiviadas de rellenos sanitarios y, en sitios de disposición de basuras a cielo abierto y en aguas residuales industriales.

La legislación Colombiana en el artículo 74 del decreto 1594 de 1984, limita a 0.02 mg/l la concentración de Hg en cualquier vertimiento de aguas residuales, por tanto la presencia de una cantidad superior a la permitida debe ser removida.

Existen muchos métodos de remoción de mercurio, sofisticados, sencillos, de bajo costo, con tecnologías fáciles de adaptar, pero para conseguir el éxito en su eliminación total o parcial es útil conocer en qué forma o compuesto está presente en el vertimiento.

Este metal tiene la capacidad de unirse con otros elementos y sustancias químicas constituyendo diferentes sustancias en un mismo medio, como sales solubles e insolubles o combinándose con compuestos orgánicos, que son

bioacumulables, o puede ser transformado por acción bacteriana en sustancias volátiles, permitiendo movilizar el mercurio a otros sistemas, habilidad que puede ser acentuada por las condiciones del medio en que se halle, haciendo que la determinación y cuantificación de las diferentes formas de Hg en un medio acuoso sea dispendiosa.

Esta característica particular de comportarse hace que sea necesario conocer cuál es la forma o sustancia más representativa, o al menos saber cuál es su estado, en especial en aguas con presencia de sólidos suspendidos, como las aguas residuales provenientes de rellenos sanitarios.

El presente trabajo evalúa dos métodos de remoción de mercurio, en aguas provenientes del relleno sanitario de Manizales con métodos como la adsorción sobre lecho fijo de carbón granular impregnado con azufre y la filtración sobre membrana de quitosano, a escala laboratorio.

Para lograr este objetivo fue necesario establecer previamente la cantidad de mercurio presente en la fase sólida y en la fase líquida del efluente del sistema, conocido como el coeficiente de partición de mercurio en la corriente seleccionada.

JUSTIFICACIÓN E HIPOTESIS

Hasta la entrada en vigencia del decreto 4741 de 2005, “por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral” en Colombia, no existía separación ni control sobre los residuos que se depositaban en los diferentes sistemas de disposición de basuras, tales como rellenos sanitarios o botaderos a cielo abierto.

Antes, todos los residuos incluyendo los peligrosos eran depositados indiscriminadamente en estos lugares, como lámparas fluorescentes, equipos electrónicos, residuos hospitalarios, residuos industriales, pesticidas, etc. Con el transcurso del tiempo, la humedad que contienen los residuos orgánicos de los sólidos allí almacenados más el agua que se genera por las reacciones de biodegradación, y la adición del agua lluvia que penetra la superficie expuesta a la intemperie, salen y arrastran con ellos muchas de estas sustancias que de alguna manera causan efectos negativos al medio ambiente.

A pesar que la reglamentación ya lleva más de cinco años de vigencia, las aguas residuales provenientes de estos lugares aún están y pueden continuar por algún período más liberando sustancias peligrosas como el mercurio en rellenos sanitarios controlados.

Como se mencionó anteriormente el decreto 1594 de 1984, “por el cual se reglamenta el uso del agua y residuos líquidos”, en el artículo 74, establece las cantidades mínimas que un vertimiento puede contener en sustancias de interés sanitario y en lo referente a mercurio no puede ser mayor a 200 µg/l. Esto justifica el estudio de remoción de esta sustancia tóxica de las corrientes liberadas en los rellenos sanitarios, por métodos probados ampliamente con éxito para aguas contaminadas.

La mayoría de estos trabajos están centrados en remover mercurio presente en muy bajas concentraciones en corrientes especiales y limpias como, las aguas para procesos industriales o para el consumo humano.

Otros estudios se dedican a aguas de vertimientos industriales, donde el mercurio hace parte del proceso, encontrándose en alta concentración en el efluente.

Y bastantes ensayos están basados en remoción de mercurio sobre aguas sintéticas, con solo mercurio como constituyente del medio.

Sin embargo no se reportan estudios en aguas residuales provenientes de rellenos sanitarios y depósitos de basuras donde el mercurio se presenta en concentraciones variables.

Basados en la efectividad de los métodos para la reducción de mercurio, dos de ellos como son: la adsorción sobre carbón activado impregnado de azufre y quitosano, se estudiaron para la remoción de mercurio presente en aguas lixiviadas de los depósitos de basuras, no sin antes determinar su afinidad por la fase sólida o líquida (coeficiente de partición), que puede influir directamente en el proceso de remoción, es de anotar que no existe mucha información sobre estudios con esta clase de aguas.

Aunque el agua lixiviada de los rellenos sanitarios es considerada a veces como un residuo industrial, ésta, a diferencia de un residuo industrial, no permite visualizar con exactitud cuáles serán las posibles sustancias y en qué cantidad serán vertidas, haciendo que la concentración de las diferentes sustancias presentes en los lixiviados sea variable con el tiempo, tanto en cantidad de sustancias, como en calidad.

Esta variabilidad en el tiempo, crea dificultades para que los procesos de remoción trabajen eficientemente todo el tiempo y lleva a la necesidad de realizar estudios

preliminares que permitan visualizar cuál será la eficiencia y los posibles obstáculos que se puedan presentar a futuro.

1. MARCO TEÓRICO

Los metales pesados como el arsénico, cadmio, mercurio, plomo, son algunos de los elementos considerados como sustancias de interés sanitario, por su alto potencial de causar daño, porque son tóxicos a cualquier forma de vida, son de uso extensivo, y ampliamente distribuidos en la naturaleza (artículo 20 del decreto 1594 de 1984).

El mercurio es un elemento de origen natural, que se puede hallar en el agua, suelo y aire, formando uno o más compuestos en un mismo sistema. La presencia de este metal en un organismo vivo es indicativo de contaminación ya sea de origen natural o generada por el hombre.

1.1 EL MERCURIO

1.1.1 Química del mercurio

El mercurio presenta tres estados de oxidación[1]:

- Mercurio elemental Hg(0), Hg^0
- Mercurioso Hg (I) ó Hg (1+) ó Hg^{1+}
- Mercúrico Hg (II) ó Hg(2+) ó Hg^{2+}

El mercurio elemental Hg(0) tiene una alta presión de vapor, baja solubilidad en agua, no se combina con ligandos orgánicos e inorgánicos, no es susceptible de ser metilado ó unido a grupos metilo u etilo, formas de mercurio volátiles. La alta presión de vapor del mercurio elemental, le permite ser transportado y dispersado en la atmósfera. Su poca reactividad y su baja solubilidad en el agua lo hacen

permanecer más tiempo en el aire. Solo una pequeña porción de Hg^0 , es removida por adsorción y posterior precipitación de partículas sólidas presentes en el aire.

El ion mercurioso Hg(I) es la forma más común de liberación de mercurio al medio, no puede ser utilizado directamente por los microorganismos y se combina solamente con compuestos inorgánicos.

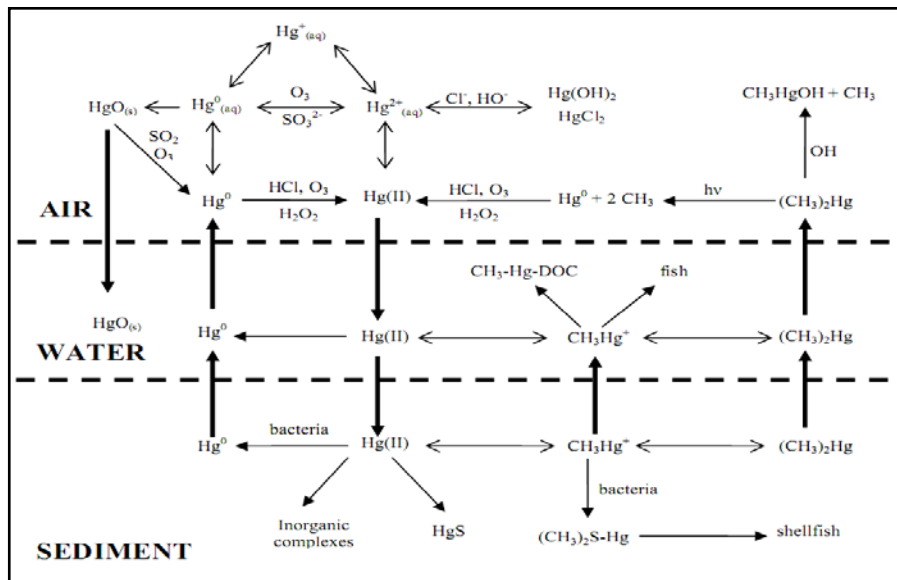
El ionmercúrico Hg(II) , es la especie más común, es soluble en agua, puede combinarse con ligandos inorgánicos como los aniones de: cloruro, hidróxidos, nitratos y sulfatos para formar compuestos de mercurio inorgánicos como: Hg(OH)_2 , HgCl_2 , HgS , HgO .

También, el Hg forma enlaces covalentes con compuestos orgánicos para dar organomercuriales como cloruro de metilmercurio CH_3HgCl e hidróxido de metilmercurio CH_3HgOH . Se puede unir a compuestos orgánicos como los ácidos fúlvicos, húmicos y los aminoácidos para formar sales organomercuriales, cuya unión es más débil comparada con la unión C-Hg , que se da en los enlaces covalentes. Estas sales organomercuriales tienen características similares a sales inorgánicas [2-4].

1.1.2 Ciclo del mercurio

El mercurio y sus compuestos se pueden movilizar entre la atmósfera, agua y suelo como se muestra en la figura 1-1[5].

Figura 1-1 Ciclo bio geológico del mercurio



Tomado de: Bystrom [5]

La presencia de mercurio en el aire, agua y sedimentos puede ser de origen antrópico o natural, como consecuencia de productos y subproductos de procesos industriales, como la explotación minera, provocado por la erosión de los suelos y rocas o por la acción microbiana[6].

El mercurio en la atmósfera está principalmente como mercurio divalente (ion mercúrico) o como mercurio elemental, originado en mayor proporción por la quema de combustibles fósiles y eventualmente es liberado en las emanaciones volcánicas[7].

De forma natural el mercurio se encuentra en el suelo, principalmente como sulfuro de mercurio HgS (cinabrio o cinabarita o cinnabar), fue utilizado en la antigüedad para pintar gracias a su color rojo intenso, conocido como bermellón. Mediante calentamiento del HgS a 540 °C y condensación de sus vapores el Hg es separado del mineral y llevado al estado líquido.

El Hg ha sido utilizado ampliamente por la industria en varios procesos como:

- Catalizador en la producción de plásticos.
- En interruptores eléctricos por su propiedad de conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente.
- En las lámparas fluorescentes porque excitado emite luz en la región de onda visible.
- En la obtención por electrolisis de cloro gaseoso e hidróxido de sodio, donde el mercurio es utilizado como cátodo, amalgamando el Na del cloruro de sodio. La nueva tecnología ésta reemplazando los electrodos de Hg por membranas de fluorocarbono.
- Por su actividad biocida se ha utilizado como conservante en :pinturas, en el papel, en semillas y vacunas.
- Como amalgama en salud oral.
- De uso cosmético en cremas blanqueadoras.
- En baterías y audífonos.
- En la extracción de metales como el oro y la plata, actualmente las organizaciones ambientalistas mundiales como el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente) [8], está adelantando campañas de capacitación y modernización de técnicas para obtención del oro en la pequeña minería, buscando eliminar la utilización del mercurio en la recuperación del oro.

Esta variedad de usos del mercurio ha permitido su liberación al medio ambiente ocasionando su presencia en los diferentes compartimentos ambientales (agua, aire, suelo).

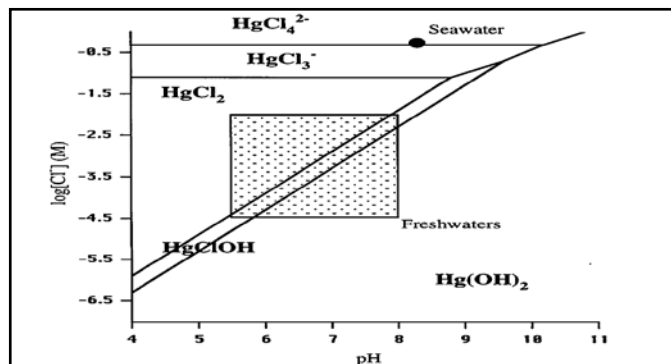
El ion mercurioso o mercurio divalente ($Hg(II)$) presente en el aire es rápida y eficazmente removido por la lluvia, gracias a su alta solubilidad en agua y buena adsorción sobre el material particulado [9].

En las aguas superficiales, el $Hg(II)$ es la forma más predominante, no se encuentra presente como ión libre, siempre está unido a la materia o sustancias orgánicas,

ya sea a complejado, adsorbido o hidratado. El hecho de que el mercurio divalente se pueda unir a varias sustancias orgánicas e inorgánicas contenidas en el agua, le permiten tener un amplio rango en la solubilidad.

En la figura 1-2, se muestra cómo se puede hallar el mercurio en dos cuerpos de aguas de diferente salinidad como son, las aguas dulces y las aguas de mar; en aguas frescas con concentraciones de cloruros entre 0,01 y 0,0001 M ($-\log[2]$ y $-\log[4]$) y pH altos el mercurio tiende a estar formando hidróxidos y por tanto a precipitar, mientras que a pH bajos forma cloruros de mercurio que son solubles. En aguas salinas con concentraciones de cloruros por encima de 0,1 mol/L, la especie predominante es el ion HgCl_4^{2-} [10].

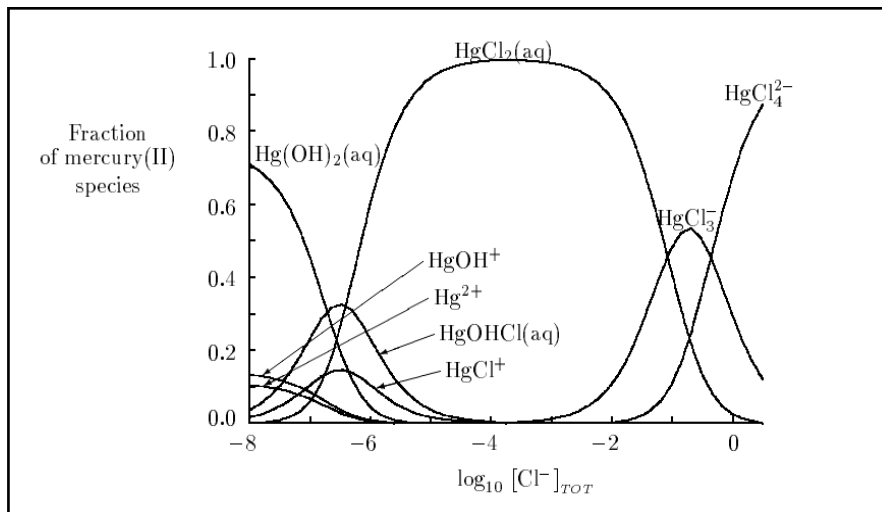
Figura 1-2 Solubilidad del Hg en agua bajo diferentes condiciones de salinidad



Tomado de: Morel [11].

En la figura 1-3, se muestran los diferentes compuestos que se dan con la presencia de cloruros [12].

Figura 1-3 Especies de mercurio en presencia de cloruros



Tomado de:Grenthe[12].

Mientras el HgCl_2 tiene alta solubilidad, el HgS es casi insoluble en agua, al igual que los organomercuriales como él $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, excepto el $\text{C H}_3\text{HgOH}$ por la formación de puentes de hidrogeno.

Los compuestos mercúricos pueden ser movilizados dentro y hacia fuera en los sistemas acuáticos por acción bacteriana, que los llevan a organomercuriales y se ha encontrado en estudios que el 90 % del metilmercurio formado es por la acción bioquímica de bacterias sulfuroreductoras [13], bajo condiciones aerobias o anaerobias, y mucho más en condiciones anóxicas.

1.1.3 Consideraciones Toxicológicas del mercurio.

Bioquímicamente el mecanismo de acción tóxica del mercurio, proviene de la fuerte afinidad de él por el azufre, elemento que está presente en la mayoría de las enzimas como de grupos sulfhidrilos, que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas. Los cationes metálicos que ingresan al cuerpo tienden a

unirse con estos grupos, afectando la reacción enzimática y trastornando de esta forma al cuerpo receptor.

El Hg elemental $Hg(0)$, puede entrar al sistema pulmonar por inhalación llegando a la sangre y al cerebro, una vez en el cuerpo es retenido en un 80 % [14].

Las formas insolubles pasan a través del cuerpo sin hacer casi ningún daño, el $Hg(0)$ es oxidado a $Hg(II)$ por la peroxidasa catalasa presente en casi todos los tejidos, las formas de mercurio unidas a grupos alquilo son las más peligrosas, muchas de estas especies son solubles en los tejidos y pueden traspasar las membranas biológicas [15, 16].

El metilmercurio es la especie orgánica de Hg a la que están más expuestos los seres vivos, el etil y metil-Hg son similares en toxicidad y han sido utilizados como plaguicidas.

El metil-Hg es neurotóxico en especial para el cerebro en formación, traspasa fácilmente la barrera hemato-encefálica. La acumulación de metil-Hg en los organismos superiores se da especialmente por el consumo de pescado, donde esta sustancia es adsorbida en más de un 90 %.

Los compuestos de mercurio entran a través de las algas de los peces, en especial en forma de organomercuriales y son biomagnificados a través de la cadena trófica, una vez entra al cuerpo del animal es adsorbido y distribuido en la sangre y órganos internos, el Hg no adsorbido es eliminado rápidamente en las heces.

El $HgCl_2$ y el $MeHgCl$ se difunden a través de la membrana celular en la misma proporción y ambas son retenidas por los componentes celulares de los microorganismos, sin embargo el $MeHgCl$ es más bioacumulable que $HgCl_2$, porque el metilmercurio es soluble en los compuestos orgánicos que forman el citoplasma, el $HgCl_2$ es retenido y eliminado por la membrana celular [11].

La máxima concentración de mercurio elemental permitida en un recinto es de 0,1 mg/m³, OSHA (Occupational Safety and Health Administration). Según la OMS si se llegara a encontrar en el cabello de una mujer embarazada entre 10 - 20 µg Hg/L sería sinónimo de peligro para el feto, el umbral aceptado para el resto de la población es de 50 µg Hg/L.

Durante el transcurso del siglo pasado fueron conocidos algunos casos de envenenamiento por mercurio, como el de los trabajadores de sombreros en Londres, donde la piel para hacer el sombrero era sumergida en una solución de Hg(NO₃)₂ para flexibilizarla y así darle la forma a la copa. Con el tiempo los trabajadores empezaron a presentar alteraciones neuronales, temblores musculares, depresión, pérdida de memoria, parálisis y locura conocida como el mal del sombrero, referenciado en la obra de Lewis Carroll "Alicia en el País de las Maravillas"[17].

En los años 60 se conocieron los efectos causados por los vertimientos de una planta de producción de acetaldehído y cloruro de vinilo, que utilizaba mercurio como catalizador, sobre la bahía pesquera de Minamata, en Japón [17]. Con el tiempo se fue bioacumulando en los peces hasta niveles de 100 mg/L (límite 0,5 µg/L), estos eran la fuente proteica de los habitantes de la bahía, algunos de los pobladores empezaron a mostrar síntomas como: insensibilidad en los brazos, pérdida de visión, audición y coordinación muscular, letargo e irritabilidad, los niños al nacer mostraban daños o parálisis cerebral, retraso mental y alteraciones motoras[17].

El mercurio puede cambiar de estado de oxidación y especie, pero de todas formas es nocivo para la salud del hombre y causa daños al medio ambiente, como compuesto elemental no se puede descomponer ni degradar a sustancias inofensivas, una vez liberado puede tener una gran movilidad y circular entre la superficie terrestre, la atmósfera, y el suelo.

1.1.4 Métodos para determinar el mercurio.

Existen varios métodos para determinar el mercurio total y sus especies, los hay desde sencillos hasta sofisticados, todo depende del compuesto en especial que se quiera determinar.

El mercurio total puede ser determinado instrumentalmente por: espectrometría de masas con acople de plasma inducido ICP-MS, espectro de emisión atómica con acople de plasma inducido ICP-AES, cromatografía de gases con detector de captura de electrones GC-ECD, cromatografía de líquido con alto rendimiento provisto de detector de fotometría HPLC, espectroscopía de fluorescencia AFS, voltamperimetría ASV, adsorción atómica con vapor frío CV-AAS, adsorción atómica AAS [18-28].

1.1.5 Sistemas de remoción de mercurio

Se encuentran técnicas para remover mercurio, desde procesos sencillos y baratos hasta sofisticados, costosos y empleados con éxito como:

- La convencional coagulación y floculación
- Precipitación
- Filtración
- Intercambio iónico
- Tratamientos con membranas
- Adsorción
- Fito remediación y
- Tratamientos biológicos
- Desorción térmica

Precipitación: consiste en el uso de sustancias químicas para transformar compuestos solubles en insolubles sobre los cuales los contaminantes disueltos

son adsorbidos, y luego precipitados para ser removidos por clarificación [29], generalmente este proceso resulta efectivo para concentraciones altas de mercurio, a nivel de microgramos la eficiencia de cae y es necesario utilizar métodos de separación más específicos [30-35].

La filtración por membranas: puede ser por ultrafiltración, microfiltración, ósmosis inversa o pervaporación mediante membranas semipermeables, modificadas, para acentuar la selectividad hacia las diferentes compuestos de mercurio y retirar el contaminante del agua [36-41].

Tratamientos biológicos: utilizando microorganismos que actúan directamente sobre la especie contaminante, donde los residuos contaminados con Hg son catalizados por las enzimas microbiales, como la mercurio reductasa, que transforma el mercurio iónico soluble a mercurio elemental Hg^0 , liberándose posteriormente a la atmósfera.

Otros procesos, combinan tratamientos anaeróbicos y aeróbicos, para convertir las formas solubles a insolubles como los sulfuros, que son compuestos de mercurio más insolubles y de esta forma inmovilizarlo. Entre los microorganismos transformadores de mercurio se encuentran las *Pseudomonas* SPP mercurio tolerantes [29].

La fitoremediación, usa plantas modificadas mediante ingeniería genética para acentuar la habilidad de la especie vegetal de transferir, estabilizar o destruir contaminantes específicos en suelos, sedimentos y aguas superficiales, liberando o transformando contaminantes a través de la concentración o mineralización de compuestos tóxicos, como la planta de arroz modificada con un gen denominado *mer A*, que produce la enzima mercurio reductasa que convierte el mercurio iónico a Hg^0 [29].

La desorción térmica se realiza a altas temperaturas entre 320 – 700 °C los sedimentos, cenizas y residuos para volatilizar el Hg del medio contaminado, los vapores de Hg son condensados y el mercurio líquido es reutilizado.

El mercurio también puede ser volatilizado, por reducción química, con cloruro estañoso, convirtiendo el Hg(II) a Hg⁰, la solución es aireada y los vapores de mercurio son arrastrados con la corriente seguida de condensación o amalgamación para su posterior recuperación.

Adsorción, mediante la adsorción el mercurio es concentrado sobre una superficie adsorbente, generalmente haciendo pasar el agua a tratar a través de una columna empacada con el adsorbente, los medios son modificados mediante activación de centros específicos, Se ha encontrado que son capaces de adsorber hasta 635 mg Hg/g y que son selectivos hacia compuestos como el mercurio [29, 42-48].

1.1.6 Presencia de mercurio en rellenos sanitarios

Los rellenos sanitarios son la forma más fácil y económica de manejar los residuos sólidos a nivel mundial. Según el *Intergovernmental Panel on Climate Change* IPCC (2006) el porcentaje de residuos urbanos municipales dispuesto en rellenos sanitarios alcanza el 67 % en Europa, 61 % en América, 63 % en África y 85 % en Oceanía.

Otras alternativas para la disposición de los residuos municipales son la incineración y el compostaje, considerados como procesos de reducción de volumen, pero estos sistemas también producen residuos como son las cenizas y escorias que deben ser manejadas en rellenos.

La disposición de residuos en rellenos sanitarios genera corrientes líquidas y gaseosas producto de las reacciones que se dan dentro del sistema, por la

descomposición de los residuos sólidos mediante procesos fisicoquímicos y biológicos en cuatro fases principales [49]: a) fase inicial aerobia b) fase ácida anaeróbica c) fase metanogénica inicial d) fase metanogénica estable. Todas las corrientes generadas deben ser controladas para evitar efectos nocivos sobre los alrededores [50].

La corriente líquida conocida como lixiviado, además de contener el agua producto de las reacciones propias del sistema, se le suma la humedad presente en los residuos más la lluvia que cae sobre el área del relleno. El flujo de los lixiviados no es uniforme ni continuo y contiene materiales disueltos y en suspensión [51], que se caracterizan por su elevado contenido de sustancias con alta carga orgánica, ácidos grasos volátiles, sustancias fulvicas y húmicas que le dan color, pH ácidos o básicos dependiendo de la edad del relleno, macrocomponentes inorgánicos: Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl^- , SO_4^{+2} y HCO_3^- , Cd, Hg.

Usualmente los metales pesados son encontrados en niveles moderados complejados con la materia orgánica disuelta [52] y compuestos orgánicos xenofóbicos procedentes de los hogares y las industrias incluyendo una variedad de compuestos de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos), fenoles y alifáticos clorados (cloroetileno, tricloroetileno) [53].

En la tabla 1-1 se muestra la caracterización físico química de lixiviados generados en diferentes lugares.

Tabla 1-1 Parámetros físico químicos de algunos rellenos sanitarios

| Lugar | Cartagena Colombia ⁽¹⁾ | Francia ⁽²⁾ | Suiza ⁽³⁾ | Taiwán ⁽⁴⁾ | Algeria ⁽⁵⁾ | Turquía ⁽⁶⁾ |
|---------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Parámetro | | | | | | |
| Edad (años) | | Viejo | | 11 | | |
| pH | 8,600 | 7,500 | 7,600 | 6,8 – 8,37 | 8,270 | 6,450 – 7,5 |
| Color PT-Co | | | | 1580-13875 | | |
| Conductividad | 23,600 | | 87,000 | 5 - 29,600 | 28,560 | |
| DQO (mg/l) | 4000 | 500 | | 840-4210 | 3792 | 8500-19200 |

| Lugar | Cartagena Colombia ⁽¹⁾ | Francia ⁽²⁾ | Suiza ⁽³⁾ | Taiwán ⁽⁴⁾ | Algeria ⁽⁵⁾ | Turquía ⁽⁶⁾ |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Parámetro | | | | | | |
| DBO ₅ (mg/l) | | 7.1 | 688 | 16-312 | 980 | 5700-19200 |
| BO ₅ /DQO | | 0.01D | 0.038 | | | |
| S. T (mg/l) | | | 25 | 3170-10490 | 1140 | |
| SST (mg/l) | | | 196 | 60-1750 | | |
| SSV (mg/l) | | 130 | 50 | 72-264 | | |
| NTK (mg/l) | | 540 | | 26,4-219 | 1208 | |
| N- NH ₃ (mg/l) | | 430 | 260 | 180-201 | 85,80 | 1100-2150 |
| P total (mg/l) | | | 1,200 | 4,81-514 | 58,22 | 17-24 |
| Cd (mg/l) | 0,135 | | | < 0,01 | <0,03 | |
| Cr (mg/l) | | | | 0,04 – 1,26 | 0,20 | |
| Cu (mg/l) | < 0,025 | | | 0,02 – 0,9 | 0,39 | 2-3,50 |
| Fe (mg/l) | | | | 0,39-28 | 8,32 | 600-720 |
| Ni (mg/l) | 0,237 | | | 0,01- 0,28 | 0.37 | |
| Zn (mg/l) | | | | 0,03-0,66 | 1,43 | 10-12 |
| Hg (mg/l) | 0,015 | | | | | |
| Pb | <0,100 | | | 0,02-0,18 | 3,49 | |

Fuente: ⁽¹⁾ [54], ⁽²⁾ [55], ⁽³⁾[56], ⁽⁴⁾ [57], ⁽⁵⁾ [58]; ⁽⁶⁾ [59]

Normalmente los rellenos sanitarios están provistos de una impermeabilización del sitio de disposición y canalización de las aguas percoladas, Estas últimas son conducidas a lagunas o embalses para su posterior tratamiento o se vierten nuevamente sobre el relleno, en especial en regiones con climas secos, para evaporar el agua y concentrar las sustancias disueltas. Por su alto contenido en materia orgánica, los lixiviados pueden ser tratados biológicamente mediante sistemas aerobios o anaerobios, pues un solo tratamiento no es efectivo por su alto contenido de material recalcitrante, siendo necesario además el empleo de tratamientos terciarios [60, 61].

2. COEFICIENTE DE PARTICIÓN

Para la selección del sistema de remoción adecuado es muy importante conocer en qué fase se encuentra el mercurio y para ello es conveniente determinar el coeficiente de partición.

El coeficiente de partición o de distribución es la relación entre la cantidad retenida o adsorbida por un sólido presente en la solución y la concentración total; está expresado en l/Kg.

Las sustancias tóxicas como el mercurio presentan tres características que las diferencian del resto de las sustancias y es que: tienen tendencia a adsorberse sobre el material particulado presente en el agua, pueden estar al mismo tiempo disueltas en la fase acuosa, son propensas a ser concentradas por organismos acuáticos y transferidas a la cadena alimenticia y son tóxicas a relativa baja concentración en el agua[62].

Esta posibilidad de estar tanto en la columna de agua como en los sedimentos se da por que logra formar varios compuestos químicos en un mismo medio, por ejemplo: el mercurio divalente $Hg(II)$ (mercúrico), puede estar complejado con compuestos clorados como: $HgCl_2$, $HgCl^+$, $HgCl_4^{2-}$, $HgOHCl$, que tiene alta solubilidad, o como hidróxidos ($Hg(OH)_2$, HgO) y sulfuros de mercurio que precipitan, o unido a sustancias orgánicas formando el hidroximetilmercurio y cloruro de metilmercurio que es la presentación más tóxica del metal. Los metilmercurio pueden ser transformados dentro del sistema acuático a dimetilmercurio que es insoluble en agua, siendo liberado a la atmósfera.

Y a la vez el mercurio puede estar como ion mercurioso $Hg(I)$, que tiene alta afinidad de adsorberse en el material orgánico suspendido, siendo adsorbido por éste.

Esta capacidad del mercurio de estar al mismo tiempo en varias formas en un medio, está ligada a las condiciones ambientales como: el pH, el potencial de óxido reducción (Eh), la concentración de cloruros, sulfuros y materia orgánica y la actividad microbiana [1].

La partición del Hg entre fases disueltas, coloidal y suspendida varía ampliamente espacial, estacionalmente así como con la profundidad de la columna de agua, algunas de estas variaciones están relacionadas con el material particulado vivo como el fitoplancton y las bacterias. La concentración de mercurio particulado por peso es relativamente constante reflejando quizás un equilibrio de sorción entre el material particulado y el Hg disuelto [50, 63-68]. Una vez alcanzado el equilibrio químico son los procesos de adsorción y desorción los que controlan el movimiento.

Como resultado de la adsorción, una parte del contaminante es retenida por las partículas y otra permanece en solución, esta relación es denominada el coeficiente de partición K_d , de una sustancia o coeficiente de distribución.

$$K_d \left(\frac{L}{Kg} \right) = \frac{\text{concentración adsorbida} \left(\frac{mg}{Kg} \right)}{\text{concentración en solución} \left(\frac{mg}{L} \right)} \quad (2.1)$$

El conocimiento del coeficiente de partición permite dar una estimación del movimiento de la sustancia, se puede predecir si ésta se quedará retenida en el sólido o si continuará el viaje con la masa de agua. Por lo tanto el coeficiente de partición es la base para la selección de un sistema de tratamiento adecuado al manejo de lixiviados que permita cumplir con las concentraciones exigidas por la norma y asegure un residuo líquido inofensivo para la salud.

Lo anterior muestra la importancia de determinar en qué forma se halla presente el mercurio en la corriente al igual que los demás constituyentes, la concentración de mercurio total no da la suficiente información para conocer sus fuentes, transporte

y ciclos [69], no da claridad para tomar una decisión sobre un eficiente tratamiento y en especial en un medio como las aguas lixiviadas de un relleno sanitario, por lo tanto es necesario conocer cuáles son las especies de mercurio predominantes o al menos conocer hacia qué fase tiene su preferencia según las condiciones del medio.

2.1 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN

2.1.1 Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados para cuantificación del mercurio son de calidad analítica:

- Borohidruro de sodio 96% de pureza Merck.
- ácido sulfúrico nacional marca YEQUIM pureza del 98,9 %.
- ácido nítrico al 65 % Merck.
- Solución estándar de mercurio de 1000 mg/l, de $Hg(NO_3)_2$ Merck en ácido nítrico 2 mol/L.
- Permanganato de potasio.
- Persulfato de potasio.
- Hidroxilamina sulfato.
- Membrana de filtración en fibra de vidrio 0.45 μm Whatman 934- AH, de 0,47 y 110 mm de diámetro, para cuantificación de los sólidos suspendidos y filtración de la muestra.
- Agua destilada y des-ionizada
-
- Método 3030 B de Los Métodos Estándar para la filtración de metales disueltos y suspendidos[70].

- Método 2540 de Los Métodos Estándar para la medición de sólidos suspendidos totales [70].
- Método ASTM D 32323 – 02, para la determinación de mercurio en agua.
- La medición de mercurio es realizada en un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) Perkin Elmer 3110 con accesorio para generación de vapor frío MH 9 -10, técnica conocida como CV-AAS (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry), con borohidruro de sodio como agente reductor, a grado analítico 99.999 % de pureza, lámpara de cátodo hueco Perkin Elmer operada a 6 mA y a 253,7 nm.
- La digestión de la muestra se lleva en un bañomaría con agitación y regulación de temperatura marca SELECTA modelo UNITRONIC OR.

2.1.2 Caracterización de los lixiviados

El estudio se realiza con los efluentes provenientes del reactor UASB del relleno Sanitario La Esmeralda, de Manizales, ciudad ubicada a 2400 msnm sobre la cordillera central de Colombia, presenta al día precipitación como 3013 mm precipitados en el 2008 y 1774,8 mm en el 2009¹¹, el relleno sanitario se encuentra a 8 km en línea recta del centro de la ciudad, dispone alrededor de 400 toneladas por día de residuos sólidos urbanos e industriales, provenientes de 19 municipios con una población total aproximada de 400.000 habitantes. Produce en promedio 2,16 L/s de lixiviados en invierno y 0,98 L/s en verano, los cuales son tratados en un sistema biológico anaerobio, compuesto por un tanque homogenizador y dos reactores en paralelo anaerobio de manto lodo de flujo ascendente (UASB), donde la carga orgánica es reducida al rededor del 85% ,

¹¹ Extraídos del Observatorio Meteorológico del IDEA de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales

posteriormente los efluentes son enviados a un tratamiento físico químico y el efluente final es descargado a una corriente de agua superficial cercana.

Para la determinación del coeficiente de partición K_d , fueron realizadas pruebas a nueve muestras de lixiviados del relleno sanitario La Esmeralda de la ciudad de Manizales, mediante un tratamiento de filtración, digestión de la materia orgánica y posterior evaluación de la cantidad de mercurio. El método de análisis de Hg fue validado para asegurar la confiabilidad de los resultados.

Las muestras para la caracterización y determinación del coeficiente de partición de las aguas lixiviadas del relleno sanitario La Esmeralda, fueron tomadas a la salida del sistema de tratamiento anaerobio UASB teniendo la precaución de no airearlas y conservar sus condiciones anaerobias, posteriormente fueron llevadas al laboratorio para el análisis de: pH, color, turbiedad, conductividad, materia orgánica (DQO y DBO), sólidos suspendidos, cloruros, sulfatos, fosfatos, amonio y los metales: plomo, cadmio, cromo, cobre, hierro, zinc, níquel, mercurio total y soluble.

La caracterización de las aguas lixiviadas del relleno sanitario se hacen siguiendo los métodos recomendados en los Standard Methods [70]

Para la determinación de K_d se midió la concentración de mercurio en la muestra integra sin ningún tratamiento previo y la muestra después de filtrada siguiendo el Método 3030 B de Los Métodos Estándar, con presión entre 80 y 100 psig a través de una membrana fibra de vidrio 0,45 μm Whatman 934- AH, (110 mm de diámetro). Seguidamente se les determinó el mercurio después del tratamiento de digestión de la materia orgánica y posterior evaluación de la cantidad de mercurio con la metodología previamente descrita.

Método 2540 de Los Métodos Estándar.

La medición de sólidos en el lixiviado para calcular el coeficiente de partición, se realizó filtrando la muestra a través de una membrana fibra de vidrio 0,45 μm Whatman 934- AH, de 0,47 de diámetro.

2.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO

Debido a la alta carga de materia orgánica que tienen los lixiviados, se hizo una modificación en el proceso de digestión y dilución para adaptarlas a las condiciones de la muestra y obtener resultados reproducibles, así:

Se tomaron 10 mL de la muestra del lixiviado y se diluyeron a 100 mL, se adicionaron 5 mL de H_2SO_4 concentrado y 2,5 mL de HNO_3 concentrado, se mezcló la solución y se adicionaron 15 mL de $KMnO_4$ al 5% w/v, hasta que el color rosado persistió por lo menos durante 15 minutos, luego se adicionó 8,0 mL del persulfato de potasio al 5% w/v y se hizo una digestión en un baño maría por dos horas a $95^\circ C$. Se enfrió la solución y se adicionaron 4,0 mL de hidroxilamina sulfato-cloruro de sodio al 5% w/v y se aforó la solución a 200 mL.

Para la curva de calibración se tomaron alícuotas de 5 mL y se adicionó la cantidad de mercurio patrón de 100 ($\mu g/L$) necesario para tener concentraciones en la solución final de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 $\mu g/L$, se aforó la solución a 50 mL y se leyó el mercurio por la técnica del vapor frío.

Para asegurar la confiabilidad de los resultados del método se hizo una validación del método de análisis de Hg

2.2.1 Validación del método

El método modificado fue validado para encontrar los parámetros estadísticos con el fin de garantizar la calidad de las mediciones.

Para validar la técnica, se preparó una matriz de agua residual doméstica, que aunque no tienen las mismas características que las provenientes de un relleno sanitario, si contienen una gran cantidad y variedad de sustancias disueltas y suspendidas, además buena cantidad de materia orgánica, más fáciles de oxidar.

El agua residual doméstica utilizada fue previamente caracterizada, a la que se adicionó una cantidad de solución patrón mercurio hasta lograr una concentración

de 200 ug/L de Hg. Para la validación se realizaron 8 réplicas, a las cuales se les hace el mismo procedimiento que a las muestras de lixiviado.

Las determinaciones por espectrometría, son muy susceptibles de presentar inexactitudes, ocasionadas en la nebulización por cambios en la viscosidad y la tensión superficial, debido en parte a las altas concentraciones de sólidos solubles y materia orgánica presente en la muestra, interferencias que pueden ser reducidas por dilución de la muestra o por el método de adición de estándares. Con el fin de eliminar estas posibles interferencias por efectos de matriz provocado por otros constituyentes de la muestra, la concentración de mercurio se evaluó mediante el método de adición de estándares [71].

Para la validación se tomaron 50 ml de muestra de IARD con mercurio y fue tratada siguiendo en el Método ASTM D 32323 – 02, luego se sometió a digestión por tres horas.

Con los resultados se determinó: desviación estándar, y coeficiente de variación, error relativo, rango de linealidad y error de estimación.

2.2.2 Efecto del pH sobre el coeficiente de partición.

Dado que el potencial de hidrógeno dentro de un relleno sanitario puede variar, a una misma muestra de lixiviado a la cual se le ha medido concentración de sólidos se le ajusta el valor del pH a: 6, 7, 8 y 9 valores que se presentan con frecuencia en los lixiviados en las diferentes etapas de su generación y su tratamiento, con soluciones 2,0 y 4,0 N de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, y posteriormente se les midió la cantidad de mercurio presente en muestra filtrada y sin filtrar, con los resultados se determinó el coeficiente de partición a cada una de las muestras.

2.3 RESULTADOS

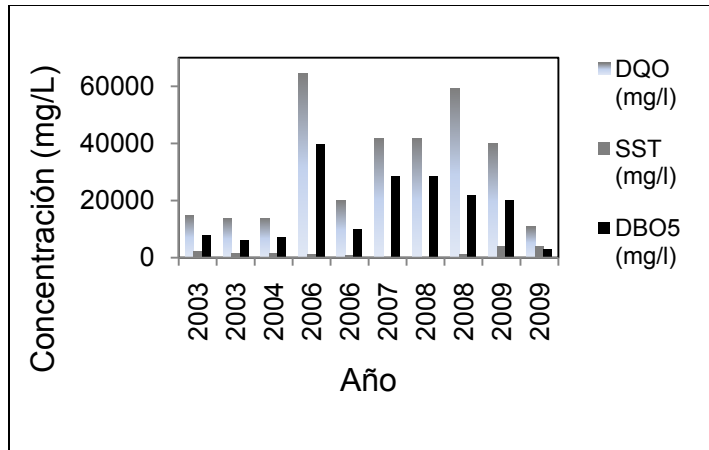
2.3.1 Caracterización de los lixiviados del relleno sanitario

Los resultados de la caracterización físico-química a una muestra de lixiviado del relleno, realizada en el desarrollo de este trabajo, se muestran en la tabla 2-1. Según se puede ver los lixiviados son ligeramente alcalinos, indicio de una celda madura, con conductividad alta de 18,56 mS/cm.

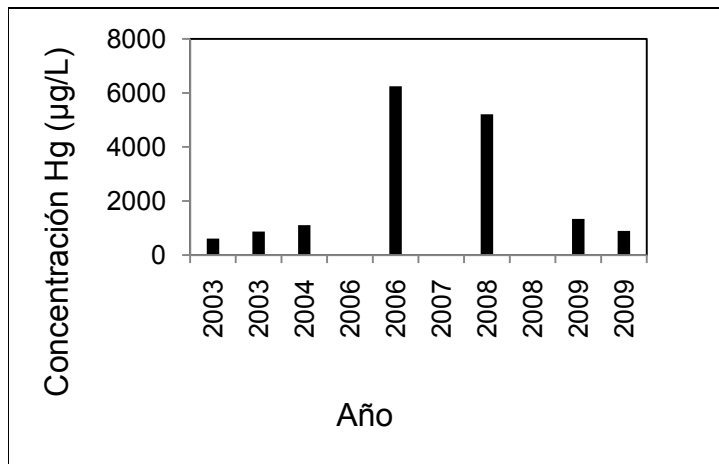
Tabla 2-1 Características de los lixiviados

| Parámetro | valor | Método |
|---|----------|-------------------|
| pH | 8,03 | Potenciométrico |
| Color unidades PT-Co | 204,90 | Colorimétrico |
| Turbidez NTU | 259,00 | Nefelométrico |
| Conductividad mS/cm | 18,56 | Conductivimétrico |
| DBO ₅ (mg/L) | 3150,00 | Incubación |
| DQO (mg/L) | 10880,00 | Reflujo abierto |
| SST (mg/L) | 3975,00 | Gravimétrico |
| SO ₄ ⁼ (mg/L) | 152,17 | Turbidimétrico |
| Cl ⁻ (mg/L) | 21646,30 | Argentométrico |
| PO ₄ ⁼ Total (mg/L) | 11,97 | Cloruro estañoso |
| NH ₃ (mg/L) | 1195,00 | Destilación |
| Hg (µg/L) total | 1336,80 | Vapor frío-A.A. |
| Pb (mg/L) | 10,56 | Absorción atómica |
| Cr (mg/L) | 2,72 | Absorción atómica |
| Cd (mg/L) | 0,32 | Absorción atómica |
| Cu (mg/L) | 0,64 | Absorción atómica |
| Fe (mg/L) | 10,32 | Absorción atómica |
| Zn (mg/L) | 2,56 | Absorción atómica |
| Ni (mg/L) | 2,40 | Absorción atómica |

La grafica 2-1, muestra cómo ha sido el comportamiento de la materia orgánica representada en DQO y DBO, y los sólidos suspendidos, durante los últimos 8 años y la gráfica 2-2, el mercurio total en el mismo periodo. Algunos de los datos son tomados de los trabajos de grado [72, 73] y otros obtenidos directamente del laboratorio del relleno sanitario.



Grafica 2-1 Variación de la materia orgánica y los sólidos suspendidos en el tiempo



Grafica 2-2 Concentración de mercurio en el tiempo en las aguas lixiviadas del relleno sanitario

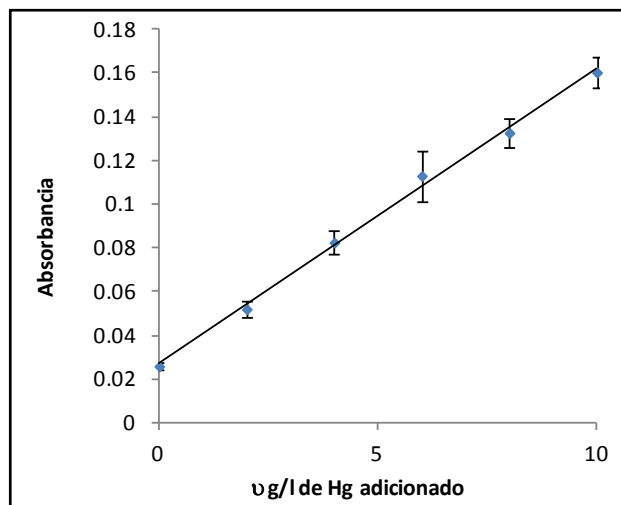
Al igual que las otras características, la concentración de mercurio en los lixiviados presenta también mucha variabilidad en el tiempo (ver grafica No 2-2), en muchas ocasiones está dentro del rango exigido y en otras se aumenta. Estas variaciones, dificultan no solo tomar una decisión sobre un sistema de tratamiento, también la efectividad de este en el tiempo.

2.3.2 Validación del método modificado.

La caracterización de l agua r esidual dom éstica utilizada para la validación de l método presentó una DQO de 250 m l/L, sólidos suspendidos totales de 430 mg/l y ausencia de mercurio.

Los parámetros estadísticos determinados para el método modificado en l as muestras adicionada con mercurio en una concentración de 200 $\mu\text{g/L}$ fueron:

Promedio = 201,89 $\mu\text{g/L}$, Error relativo promedio: 0,95%, Rango: 190,0 a 214,7 $\mu\text{g/l}$, Desviación estándar = 9,06, Desviación estándar relativa: 4,49%. De cada una de las curvas de calibración por el método de adición de estándares, se determinó el error de estimación del método, y se obtuvo el promedio. 0,041



Grafica 2-3 Curva de calibración de Hg por el método de adición de estándares para la validación del método

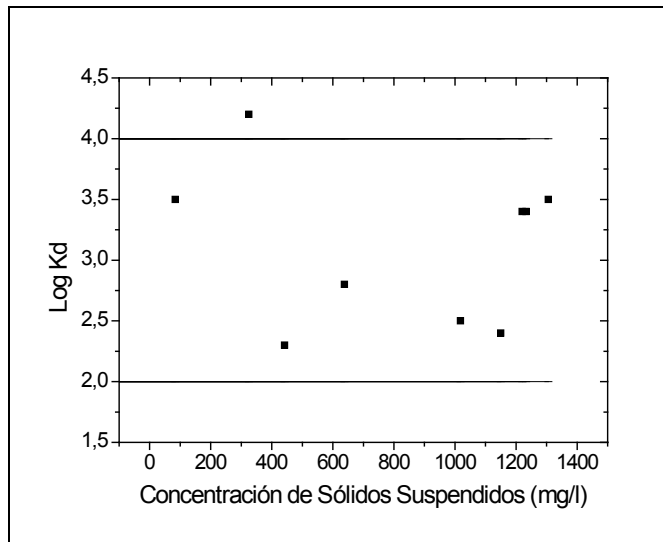
La concentración de mercurio promedio calculada con los parámetros de la curva es de 199,3 μ g/L.

Una vez hecha la validación del método modificado se hicieron las medidas de mercurio total para una muestra del lixiviado, los resultados corresponden a 4 réplicas: media: 791,71 μ g/L, desviación estándar: 26,10, desviación estándar relativa: 3,30%. En todos los casos los coeficientes de correlación de las curvas de calibración estuvieron por encima del 99,5%.

2.3.3 Resultados del coeficiente de partición

Los resultados del coeficiente de partición para el mercurio determinados en 9 muestras de lixiviados del relleno sanitaria estuvieron entre 222,76 y 14507,4 L/kg con un valor promedio de 3145,31 L/kg y el logaritmo K_d 3,5, el pH de las muestras analizadas osciló entre 7,88 y 8,17. Los resultados de la determinación de sólidos suspendidos a cada una de las muestras, se encontraron entre 80 mg/l y 1300 mg/k, lo que pone de manifiesto la variabilidad en la composición de los lixiviados.

Es común encontrar el coeficiente de partición expresado como el logaritmo de K_d , valores del $\log K_d$ menores o iguales a 2,0 indican que no hay afinidad de la sustancia a ser parte de los sólidos suspendidos, y logaritmos de K_d mayores que 4,0, los cuales indican una muy buena afinidad del soluto hacia el adsorbente [74, 75].



Grafica 2-4 Comportamiento del coeficiente de partición con los sólidos suspendidos

La grafica 2-4 muestra que no hay una correlación entre la cantidad de sólidos suspendidos del lixiviado y el log Kd, lo cual indica que la cantidad de mercurio queda en el material sólido depende más de las características del material particulado que de la cantidad. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por Sauve y colaboradores[76], quienes encontraron un coeficiente de partición Kd igual a 3,95 L/kg para el mercurio.

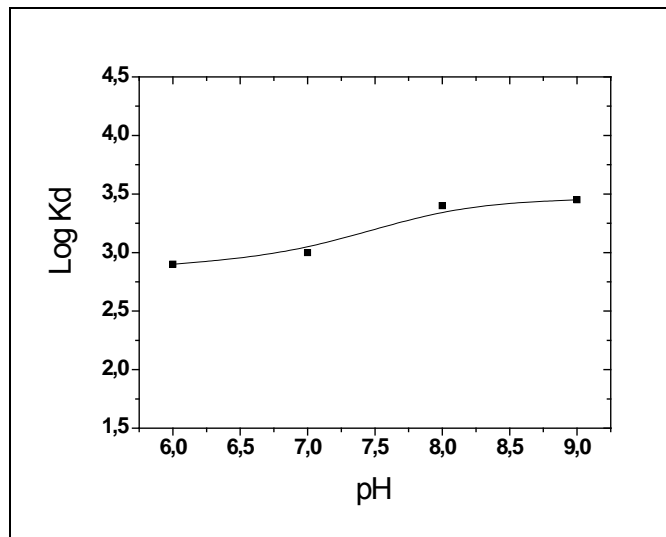
Un reporte realizado por La EPA muestra un reporte realizado por Allison[77], producto de un arrecopilación y posterior tratamiento estadístico de datos encontrados en la literatura, muestran que el coeficiente de partición para el Hgen aguas y sedimentos frescos esta entre 4,2 –6,9 L/kg, tendiendo más a adherirse a los sólidos que a estar disuelto. Es de resaltar que estos valores del coeficiente de partición reportados son para sedimentos en aguas frescas, y no se encuentran reportes para mercurio en aguas residuales.

Al parecer en los lixiviados analizados se presenta una constante sorción y desorción del mercurio del material particulado y esto se evidencia por que el

coeficiente de partición no es mayor de 4,0 ni menor de 2,0, indicando que hay factores del ambiente del sistema tales como el pH, la salinidad, material orgánico particulado, que están influenciando el comportamiento del sistema.

2.3.4 Influencia del pH sobre el coeficiente de partición

Se selecciona un rango de pH con base en los valores presentados en las diferentes fases de generación y tratamiento de los lixiviados para observar la influencia en el Kd. La gráfica 2-6 muestra un incremento de Kd con el aumento del pH, que tiende a estabilizarse a medida que se incrementa el pH por encima de 8,0, sin embargo, todos los valores se encuentran entre 2,0 y 4,0, mostrando nuevamente que no hay una afinidad del metal por ninguna de las dos fases,



Grafica 2-5 Comportamiento del coeficiente de partición con el pH

Los resultados obtenidos sobre el coeficiente de partición según la gráfica 2-6, al cambiar el pH original de la muestra, muestran que efectivamente este influye

sobre la solubilidad del mercurio, que a medida que el pH disminuye el mercurio se solubiliza, mientras que si aumenta, el mercurio se adsorbe o precipita.

Conocer este comportamiento es importante cuando se trata de implementar un sistema de tratamiento, en especial cuando la separación es influenciada por los cambios de pH y solubilidad.

3. REMOCIÓN DE MERCURIO.

El presente trabajo pretende remover el mercurio de corrientes provenientes de rellenos sanitarios, con medios específicos de bajo costo que una vez utilizados y contaminados puedan ser retirados y almacenados en una celda donde no vuelvan al ciclo geológico. Los procesos estudiados para este caso en particular son la adsorción sobre carbón activado impregnado en azufre y filtración sobre membranas de quitosano, cuya alta eficiencia en la selectividad de metales es mostrado en varios trabajos de investigación[78-80].

La selectividad de estos adsorbentes se centra, en el ligero comportamiento ácido que tienen algunos metales pesados entre ellos el mercurio, que forma uniones covalentes fuertes con bases ligeras como: -CN, -RS, -SH, -NH₂, de aquí la decisión de utilizar carbón activado industrial impregnado en azufre, y quitosano que es un polímero natural y abundante que cuenta dentro de su estructura molecular con grupos amino[46, 48, 81-86]

3.1 ADSORCIÓN

Es el proceso en el cual una o más sustancias en contacto entre una fase líquida o gaseosa es adherida a una partícula sólida, la cual es selectiva a una o más sustancias de la mezcla, él o los contaminantes tienden a unirse y a concentrarse en la superficie del sólido hasta alcanzar el equilibrio. En este punto existe una distribución definida entre la cantidad presente en la fase líquida y sólida (concentración de equilibrio C_e). El material que se concentra es el adsorbato y el sólido que adsorbe es el adsorbente. La adsorción se puede dar de tres formas: física, química, y por intercambio.

La adsorción física es producida por las fuerzas de Van der Waals, la adsorción no es fija sobre un punto determinado del sólido adsorbente, pudiéndose formar varias capas sobre la superficie, y es un proceso reversible.

En la adsorción química la unión entre la sustancia de interés y el sólido es más fuerte y se puede dar lugar a la formación de compuestos químicos, el material adsorbido forma una capa sobre la superficie del sólido con el espesor del tamaño de una molécula, el adsorbato no es libre de moverse.

La adsorción por intercambio se caracteriza por la atracción eléctrica entre el adsorbato y la superficie.

La capacidad de adsorción es expresada como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como una función de la concentración de soluto que permanece en solución C_e , a una temperatura fija, esta relación es conocida como isoterma de adsorción. Hay diferentes modelos de adsorción [87, 88] como Freundlich, Langmuir, BET (Brunauer, Emmett y Teller), Dubinin - Redushkevich (D_R), Temkin, Harkins - Jura, Halsey, Henderson.

Los modelos más conocidos son:

- Freundlich quien en (1906) sugirió un modelo empírico en donde supone que el adsorbente está formado por una superficie heterogénea, y que los sitios de adsorción poseen diferentes potenciales de adsorción. Este modelo sigue siendo ampliamente aplicado.
- El modelo de Langmuir, describe la adsorción en forma de una sola capa que se adhiere homogénea y fijamente a un punto específico de la superficie del sólido (monocapa), también supone que todos los sitios de adsorción adsorben por igual.
- BET (Brunauer, Emmett y Teller) este modelo también asume que el área del adsorbente está compuesto de sitios individuales y fijos y, que el soluto se acumula en varias capas sobre la superficie del adsorbente a las que se le

puede aplicar la isoterma de Langmuir, y que la energía requerida para adherir la primera capa es suficiente para sostener la otras.

A nivel industrial el proceso de adsorción puede ser realizado en sistemas discontinuos o por lotes y en continuo a través de filtración en columna empacada con el adsorbente, donde también son removidos sólidos suspendidos, olor, color, materia orgánica, iones metálicos, etc. La altura del lecho se puede estimar a nivel experimental por medio de ensayos de adsorción por lotes[89].

La capacidad de adsorción está influenciada por el grado de solubilidad de la sustancia, por la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, tamaño de la molécula del soluto y poros del adsorbente, velocidad de difusión de la sustancia hacia la superficie, el pH y la temperatura entre otras.

3.2 ADSORBENTES UTILIZADOS

3.2.1 Carbón activado

Es un material que posee una estructura cristalina similar al grafito, es extremadamente poroso con áreas superficiales hasta de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Se obtiene por carbonización de materiales orgánicos como: hullas, bitumen, lignitos, turbas o vegetales (aserrín de madera, cáscaras de coco) a temperaturas entre $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera deficiente de oxígeno, quedando con aproximadamente entre el $75 - 80 \%$ de carbono, $5-10 \%$ de cenizas, el resto es oxígeno e hidrógeno, luego es sometido a un proceso de activación física seguido de una activación química.

La activación física se realiza por la quema del carbón a temperaturas hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de una corriente de vapor de agua donde se genera la porosidad característica del carbón con tres tipos de poros distribuidos así: macroporos con

radios mayores a 50 nm, mesoporos con radios menores de 50 nm y mayores de 2,0 nm y microporos con radios menores a 2,0 nm. Los microporos son capaces de retener moléculas pequeñas como las de los compuestos volátiles, los macroporos atrapan moléculas grandes como las sustancias cloradas y sustancias húmicas, los mesoporos adsorben las sustancias intermedias[89].

La activación química se da calentando una mezcla del carbón activado bajo atmosfera inerte con el agente activante como: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de potasio y cloruro de zinc (ya no es muy utilizado por sus implicaciones ambientales) a temperaturas entre 200 -900 °C.

La sulfatación del carbón activado se puede dar al hacer pasar una corriente con sustancias sulfurosas como: H₂S, CS₂, SO₂ o vapor de azufre a temperaturas que van desde los 100 °C hasta los 1200 °C, el azufre dentro de la estructura se puede unir como azufre elemental al átomo de carbono (C – S), o unirse a compuestos orgánicos para formar tiofenos y sulfitos o formar sulfuros con los metales que contenga el carbón[84].

3.2.2 Quitosano

El quitosano es un copolimero compuesto de unidades de poli β(1-4) 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranosa (poli(D-glucosamina), es un polisacárido derivado por deacetilación alcalina de la quitina (poli(D-acetilglucosamina), también se encuentra de forma natural en algunos hongos.

La quitina es el segundo biopolimero más abundante después de la celulosa y el más abundante amino polisacárido, se halla formando parte de las caparazones de los crustáceos, en el esqueleto de moluscos, e exoesqueletos de algunos artrópodos y paredes de algunos hongos. El quitosano tiene 40% más de

acetilación que la quitina, es soluble en medio ácido, es inofensivo a la salud humana y es biodegradable.

En muchos estudios se demuestra su capacidad de adsorber metales gracias a la gran cantidad de grupos amino (NH_2), que posee y que presentan afinidad por el grupo III de metales de transición[90], se ha ensayado su utilización en muchas formas como: polvo, esferas, escamas, gel, esponjas, fibras, membranas, etc., de la misma forma que se le han realizado modificaciones a su estructura física buscando hacerlo más resistente o aumentar su área superficial que es muy baja, escasamente alcanza los $30 \text{ m}^2/\text{g}$, también se le han hecho cambios a su estructura química buscando mejorar su capacidad de adsorción o selectividad, disminuir su solubilidad en el agua y el medio ácido [46, 48, 81, 82, 91].

3.3 FASE PRELIMINAR: ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LA ADSORCIÓN

3.3.1 Materiales y equipos

Los materiales y reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo fueron:

- Carbón activado vegetal de calidad industrial de fabricación nacional, con tamaño medio de partícula de 1,4 mm, de malla (12X18).
- Disulfuro de carbono (CS_2) calidad analítica marca Merck
- Quitosano calidad analítica de la casa Alfa Aldrich de alto peso molecular. CAS 9012 – 76-4. Viscosidad Brookfield 800,.000 cps. Porcentaje de acetilación mayor a 75 %
- Glutaraldehído al 25 %, grado analítico
- Ácido acético analítico
- Prefiltros AP 20 – EM microfibras de vidrio con diámetro de 142 y 47 mm.

3.3.2 Métodos

- Método ASTM D 3177 – 02 para la determinación de azufre total en análisis de muestras de carbón.
- Método 3030 B de Los Métodos Estándar para la filtración de metales disueltos y suspendidos.
- Método ASTM D 32323 – 02 para *la determinación de mercurio en agua*.
- La medición de mercurio es realizada en un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) Perkin Elmer 3110 con accesorio para generación de vapor frío MH 9 -10, técnica conocida como CV-AAS, con borohidruro de sodio como agente reductor, argón grado analítico 99,999 % de pureza, lámpara de cátodo hueco Perkin Elmer operada a 6 mA y a 253,7 nm

3.4 METODOLOGÍA

3.4.1 Preparación de los adsorbentes

3.4.1.1 Carbón activado impregnado en azufre

Para este estudio se utilizó un carbón vegetal de calidad industrial producido en Colombia. El tamaño medio de partícula seleccionado fue de 1,4 mm mediante un tamizado entre mallas No 12-18, diámetro promedio de grano típico para medios filtrantes.

Para intensificar la selectividad del carbón activado hacia el mercurio este, se impregnó con azufre mediante el contacto por 24 horas con disulfuro de carbono (CS_2) en una relación 1/1 peso a volumen a temperatura ambiente, posteriormente fue secado a 50 °C por 12 horas.

3.4.1.2 Quitosano

El quitosano en polvo de alto peso molecular, fue disuelto en una proporción 1,0 g por 50 mL volumen en una solución 0,5 M de ácido acético, la suspensión fue agitada mecánicamente a temperatura ambiente por 2 horas, hasta formar una mezcla homogénea. La suspensión fue vertida en una caja petri de 50 mm de diámetro y se dejó secar por 24 horas en una estufa a 50 °C, después del secado fueron re-hidratada con 2 mL de agua de stillada para facilitar la manipulación y retiro de las cajas petri, seguidamente fueron sumergidas durante media hora en una solución de glutaraldehído al 2,5 %, con el fin de entrecruzar el quitosano y así evitar su disolución en el medio acuoso[36, 46, 48, 81, 82]. .

3.4.2 Caracterización de los adsorbentes

Las propiedades físicas de los adsorbentes fueron caracterizadas por fisisorción en un equipo MICROMERITICS ASAP 2020 V 3.01 H, usando nitrógeno como adsorbato a $-197,75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K), el área superficial fue calculada con las isothermas de BET (Branauer, Emmett y Teller) y Langmuir². El análisis se le realizó al carbón activado antes y después de la impregnación y al quitosano solo al reactivo puro.

La cantidad de azufre ganado o impregnado sobre el carbón se evaluó por el método “*PARA AZUFRE TOTAL EN ANÁLISIS DE MUESTRAS DE CARBÓN Y COQUE*”, ASTM D 3177 – 02³. La muestra también fue analizada por el método EDAX *Análisis Dispersivo de rayos X*. KV 30,00; detector tipo SUTW- Shaphire, resolución 148,7⁴ donde se puede apreciar la presencia de cualitativa de azufre.

² Realizados por el laboratorio de materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional sede Manizales.

³ Realizado por el laboratorio de Química de la Universidad Nacional sede Manizales.

⁴ Realizado por el laboratorio de Física del Plasma Universidad Nacional sede Manizales.

3.4.3 Efecto del pH sobre el sistema.

La evaluación del efecto del pH sobre el sistema aguas lixiviadas del relleno sanitario y los adsorbentes, se realizó mediante la modificación del pH original de una muestra (pH = 8,0) de concentración conocida de mercurio, los valores de pH seleccionados fueron: 6,0; 7,0; 8,0 y 9,0 los cambios en el pH de las muestras se ajustó con ácido sulfúrico 2,0 N e hidróxido de sodio 4,0 N según el caso, hasta lograr los valores deseados, los cuales fueron seleccionados con base a trabajos de investigación previos como Anoop y Merrifield[48, 86], tampoco se trabajaron pH menores de 6,0, ni mayores de 9,0 por la condición buffer de la muestra, que requiere grandes volúmenes de ácido o base para cambiar el valor del pH original de la muestra.

De cada botella se tomaron 100 mL de muestra en frascos Winkler con 0,5 g de carbón activado impregnado en azufre, carbón activado sin impregnar y quitosano en polvo, las muestras son agitadas por 1,0 hora a temperatura ambiente, luego filtradas y el líquido clarificado es sometido a digestión ácida, posteriormente es medida la concentración de mercurio remanente.

3.4.4 Determinación del tiempo de contacto.

Un volumen de 300 mL de la muestra de lixiviado fresco con una concentración inicial de mercurio soluble conocida fue agitada a temperatura ambiente con 3.0 g del carbón adsorbente impregnado con azufre y láminas de quitosano, 25 mL de muestra fue retiradas a los 5, 15, 30, 120 y 240 minutos, centrifugadas por 10 minutos a 5000 RPM, el sobrenadante fue pasado por una membrana de 0,45 μm , 10 mL del filtrado fue sometido a digestión ácida, para luego determinar la concentración de Hg por CVAAS.

3.4.5 Determinación de la dosis óptima.

Alícuotas de 50 mL muestra de lixiviado fresco con una concentración inicial conocida de Hg soluble fueron agitadas por 1,0 hora con carbón activado modificado con azufre y 2,0 horas para las membranas de quitosano a temperatura ambiente y el pH original de la muestra (pH = 8,03), las dosis utilizadas fueron: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 gramos para el carbón activado impregnado de S y 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 4,0 gramos de trozos membranas de quitosano, en botellas Winkler, transcurrido el tiempo las muestras fueron tratadas de igual forma que en la determinación del tiempo de contacto.

3.4.6 Estudios de equilibrio Isotermas de adsorción

Para hallar las isothermas, se tomaron alícuotas de 50 mL muestra en botellas Winkler con tapa y 1,0 gramo de carbón adsorbente modificado (valor tomado de los resultados obtenidos de la dosis óptima), se agitaron a temperatura ambiente y sin modificación del pH, en un baño con temperatura controlada marca SELECTA modelo UNITRONIC O R. Transcurridos 30 minutos, 1,0; 2,0 y 17 horas las muestras son retiradas centrifugadas por 10 minutos a 5000 rpm, filtradas y sometidas a digestión ácida y por último determinado la concentración de mercurio por CVAAS.

La prueba con el quitosano es realizada de igual manera pero introduciendo 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 4,0 g de membranas de quitosano.

3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1 Caracterización de los adsorbentes

En la tabla 3-1 se presentan los datos de caracterización de las propiedades físicas medidas a los adsorbentes.

Tabla 3-1 Propiedades texturales de los adsorbentes

| Propiedad | Carbón activado impregnado con azufre | Quitosano |
|---|---------------------------------------|-----------|
| Área superficial m ² /g | 717,340 | 0,486 |
| Área superficial BET m ² /g | 715,435 | 0,505 |
| Área superficial Langmuir m ² /g | 1124,963 | 0,781 |
| Volumen de poro cm ³ /g | 0,460 | 0,005 |
| Tamaño de poro Å | 25,735 | 378,800 |

El área superficial del carbón modificado es relativamente alta 717,34 m²/g si se compara con los valores encontrados en los trabajos reportados por *Anoop* con áreas superficiales no mayores a 530 m²/g [86, 92] y 629 m²/g para carbones impregnados con CS₂ reportados por *Mohan*[93] y es un carbón con un tamaño de poro de 2,5 nm lo que lo caracteriza como mesoporoso (50,0<r<2,0) nm que le permite adsorber moléculas de tamaño intermedio.

La cantidad de azufre adherido al carbón activado después del tratamiento, pasó de contener 0,011% a 1,25 % en peso de muestra, la cantidad ganada resulto baja

comparado con estudios realizados por Korpiel[94], donde logró hasta 2,0% de aumento de azufre, pasando una corriente de vapor con H_2S sobre carbón activado, a altas temperaturas y 85 % más bajo que el reportado en los carbones comerciales impregnados con azufre referenciados en los trabajos de Korpiel,[95, 96]

Los resultados de los análisis por EDAX son mostrados en la figuras 3-1 y 3-2

Figura 3-1 Resultados espectrograma EDAX para el carbón granular sin modificar

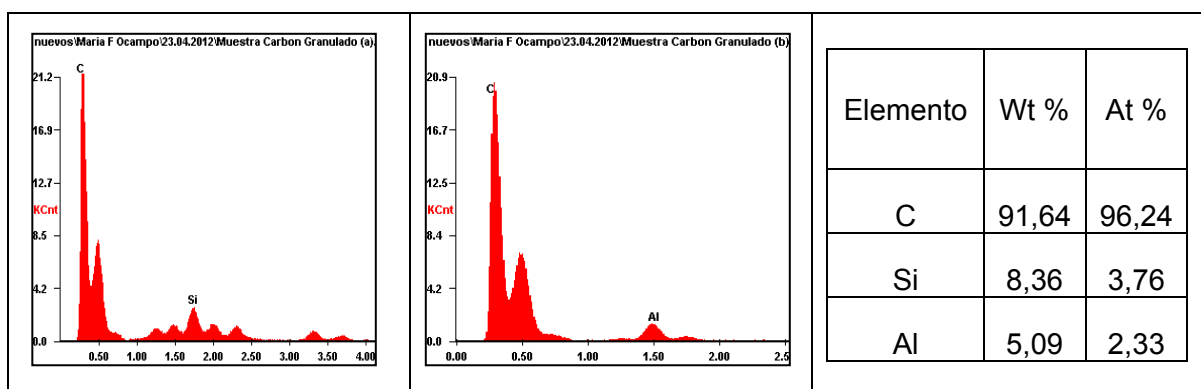
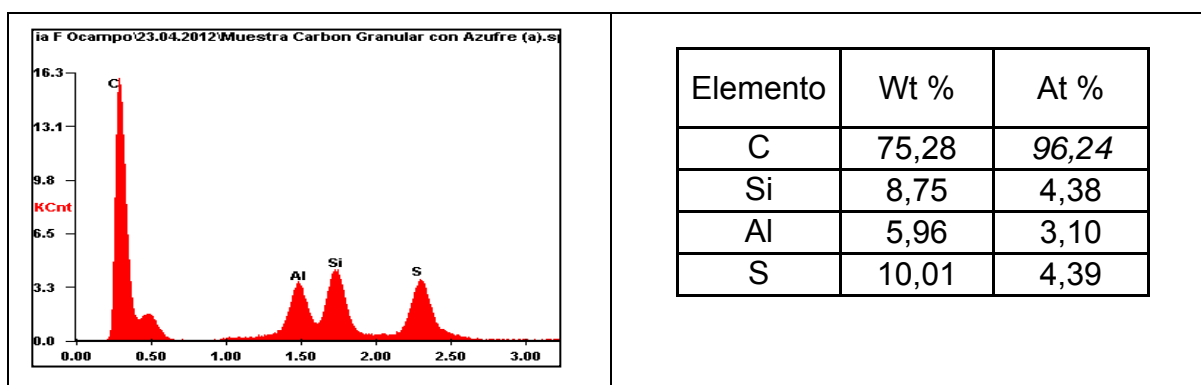


Figura 3-2 Resultados espectrograma EDAX para el carbón granular modificado con azufre



Los resultados por EDAX muestran que el carbón original dentro de su estructura contiene además sílice y aluminio y se ve como después de la impregnación efectivamente hace presencia el azufre.

3.5.2 Efecto del pH sobre el sistema.

En la tabla 3-2, se muestran los resultados encontrados al tratar la muestra a diferentes valores de pH. La mayor remoción de mercurio se presentó a pH 7,0. La diferencia de remoción en comparación con los otros valores de pH no fue muy significativa. A este mismo valor de pH Merrifield[48] encontró la mejor remoción de mercurio con quitosano modificado.

Tabla 3-2 Porcentaje de remoción en función del pH con los adsorbentes utilizados

| pH | µg Hg Total/L | % de Adsorción | | |
|----|---------------|-----------------|----------------------------|-----------|
| | | Carbón activado | Carbón activado con azufre | Quitosano |
| 6 | 317,85 | 71,44 | 86,63 | 90,07 |
| 7 | 313,43 | 73,28 | 96,10 | 90,75 |
| 8 | 316,15 | 65,40 | 90,68 | 88,66 |
| 9 | 280,20 | 71,41 | 92,45 | 81,58 |

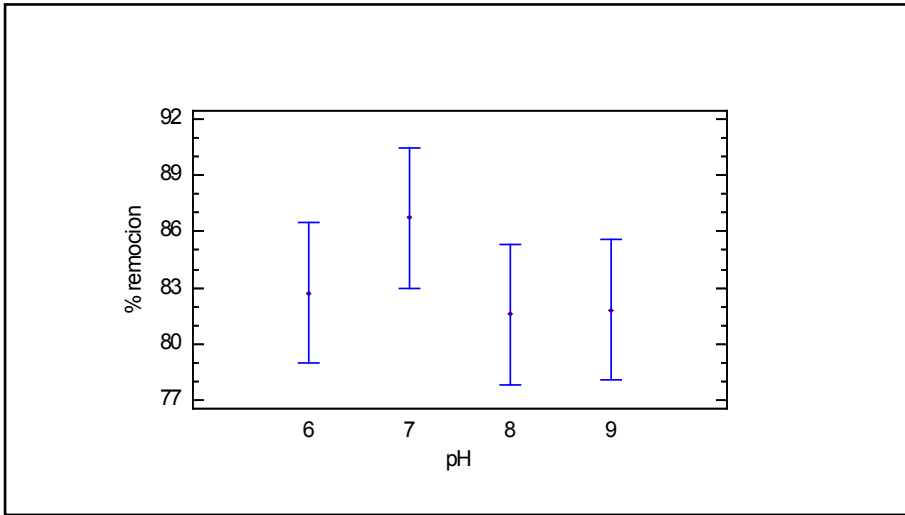
El porcentaje de adsorción o remoción se calculó como:

$$\% R = (C_o - C_e) * C_o^{-1} * 100$$

Dónde:

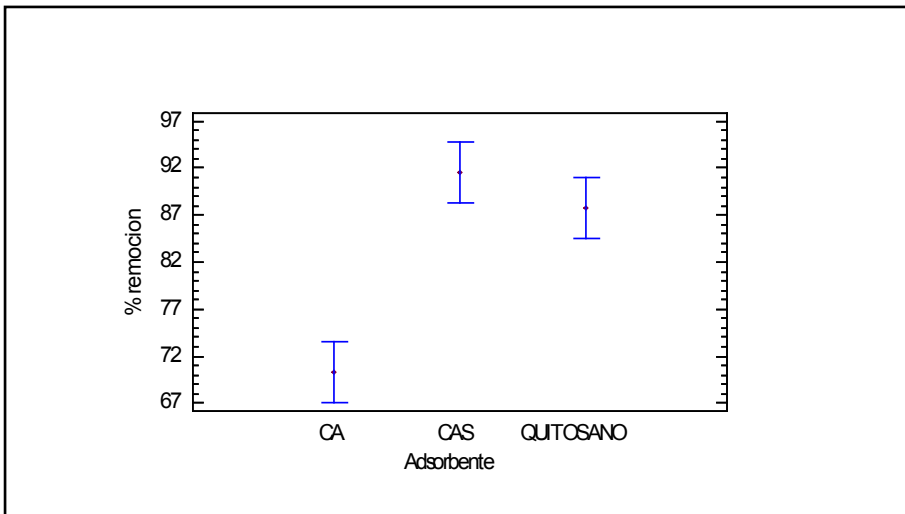
- C_o es la concentración inicial de la muestra en µg/L de Hg.
- C_e es concentración del filtrado al final de la prueba en µg/L de Hg.

El análisis de varianza al 95% de confianza muestra que el adsorbente tiene influencia significativa sobre la adsorción del mercurio pero, el pH en el rango evaluado no presenta efectos significativos. En la gráfica 3-1 se presentan los valores medios.



Grafica 3-1 Adsorción de mercurio en función del pH

En la gráfica 3-2 se muestra el comportamiento de los tres adsorbentes



Grafica 3-2 Adsorción de mercurio y los adsorbentes

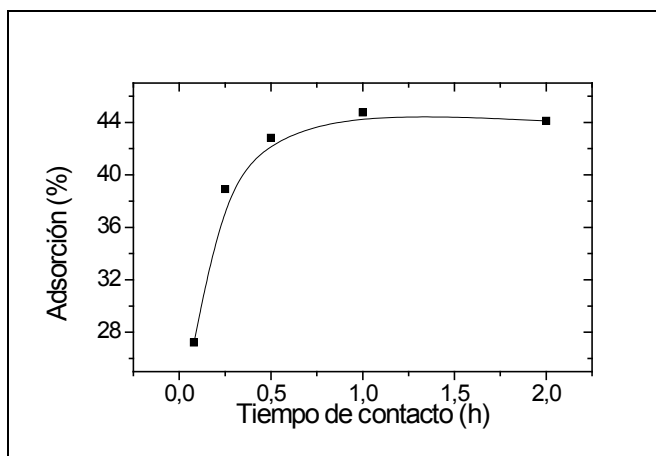
El adsorbente que presentó la mayor remoción fue el carbón activado impregnado en azufre con 96%, seguido del quitosano con 90,1%, mientras que el carbón activado industrial alcanzó a retener el 73% del mercurio de la muestra.

Similar comportamiento es reportado en el estudio de *Anoop*[97] probando con carbón activado, carbón activado impregnado con H_2S y otros compuestos de azufre, manejando el pH entre (2,0 y 10,0), encontrando eficiencia mayores del 60 % para el carbón activado normal y más de 70 % para los impregnados con azufre, tampoco se muestra diferencia en el porcentaje de remoción a pH por encima de 6,0. Análogo resultado es documentado en el artículo de *Merrifield*[48] trabajando con quitosano, hallando remociones por encima del 80 %, y que a pH por encima de 6,0 la diferencia en la cantidad removida no es representativa.

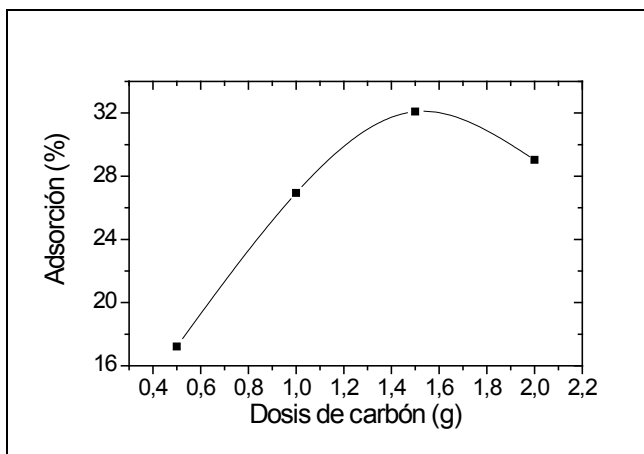
Dado que el valor del pH del lixiviado a trabajar se encuentra alrededor de 8,0 unidades de pH, y que la adsorción de mercurio entre el pH 7,0 y 8,0 en los ensayos realizados no fue muy acentuada, solo de 5,42 % (96,10 – 90,68) % de adsorción para el pH entre (7,0-8,0) para el carbón activado impregnado en azufre y del 1,09 % para el quitosano, se tomó la decisión de no modificar el valor del pH de la muestra original, en conclusión trabajar el resto del estudio con el pH natural de la muestra.

3.5.3 Determinación del tiempo de contacto y dosis óptima

El tiempo óptimo de contacto del carbón activado impregnado en S, se da a la hora de estar en contacto el soluto y el adsorbente, la remoción máxima alcanzada estuvo alrededor del 45%. La dosis óptima fue de 1,5 gramos para remover el 32 % del mercurio presente en la muestra. Para el trabajo se tomó como dosis óptima 1,0 gramo de carbón activado con una remoción del 28%, con esta cantidad resulta ser suficiente para al menos asegurar que la cantidad de mercurio vertida no sobrepase los valores permitidos por la legislación 200 $\mu g/L$, (de las nueve determinaciones de mercurio en los lixiviados analizados durante el estudio cinco estuvieron alrededor de los 200 $\mu g/L$), los resultados de los tiempos óptimos de y la dosis óptima de contacto son mostrados en la graficas 3-3 y 3-4.



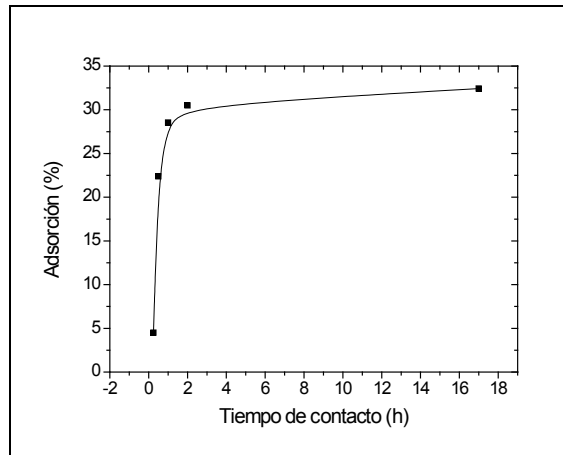
Gráfica 3-3 Determinación del tiempo óptimo de contacto entre el carbón activado impregnado en azufre y el agua lixiviada



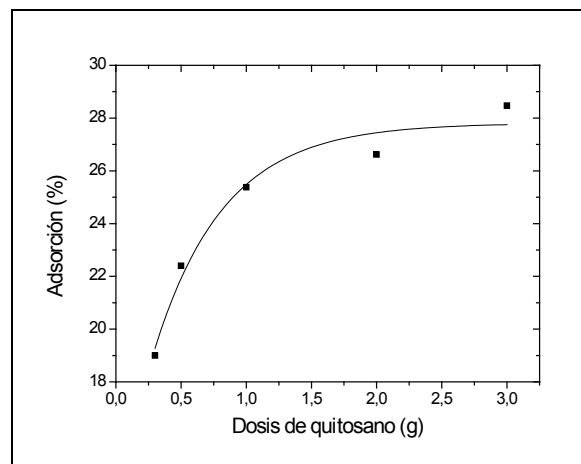
Gráfica 3-4 Porcentaje de remoción de Hg en función de la dosis de carbón activado impregnado en azufre

Para las pruebas con el quitosano, el tiempo óptimo de contacto se da a las 2,0 horas con una remoción del 30,5 %, aunque la máxima remoción se alcanza realmente a las 17 horas con una remoción de solo el 32,43 %. La dosis óptima

se presentó con 4,0 g, pero con una diferencia del 13 % en la relación encontrada con 1,0 g. como se puede visualizar en la gráficas 3-5 y 3-6.



Grafica 3-5 Determinación del tiempo óptimo de contacto del lixiviado con el quitosano



Grafica 3-6 Porcentaje de adsorción de mercurio en función de la dosis de quitosano

Al igual que para el caso de la adsorción con carbón activado, se tomó la dosis de 1,0 g de quitosano como dosis óptima y a que en materia de adsorción no es mucha la diferencia pero si en materia de rentabilidad.

Una vez seleccionados las dosis y el tiempo óptimo de contacto de los adsorbentes, se continuó con la búsqueda de las isothermas de adsorción, para este objetivo, 50 ml de lixiviado son sometidos a agitación con 1,0 gramo de adsorbente, el tiempo de contacto fue aumentado a 24 horas para establecer la cantidad en equilibrio entre las dos fases.

A los materiales en estudio se les aplicaron los modelos de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Redlich - Peterson.

Isoterma de Freundlich: asume que la superficie del adsorbente es heterogénea por lo que posee diferentes potenciales de adsorción.

- La forma lineal está representada por:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \quad (1)$$

Dónde:

- $1/n$ y K_F son constantes que influyen la adsorción son diferentes para cada adsorbente y cambian con la temperatura. Para aceptar o decir que la isoterma de Freundlich es buena, que el adsorbente tiene afinidad o no por el mercurio y que se puede tomar para diseñar, el valor de la pendiente debe estar comprendida entre $(0,2 < 1/n < 0,8)$ ([79]).
-
- C_e es la concentración en equilibrio medida al final de la prueba en $\mu\text{g/L}$ de Hg.
- q_e es la cantidad de soluto adsorbida por gramos de adsorbente en el equilibrio en μg de Hg/g.

$$q_e = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad (2)$$

- V es el volumen o alícuota de la muestra utilizada en el ensayo en litros.
- m es la masa del adsorbente utilizado en gramos
- C_o concentración inicial en µg/L de Hg.

Isoterma de Langmiur: supone que la superficie del adsorbente es homogénea y que solo se puede adherir una molécula, dando como resultado una monocapa.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_{\max} * K_L)} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

- q_{max} es la máxima capacidad de adsorción en monocapa µg/g de Hg.
- K_L es la constante de Langmiur [46, 79]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_o} \quad (4)$$

- El valor de R_L permite definir si el adsorbente es selectivo por el adsorbato y si el sistema sigue o no la isoterma de Langmuir
- Para valores de R_L > 1,0 el sistema indica que no hay adsorción
- Para valores entre 0,0 < R_L < 1,0 el sistema indica que hay adsorción, que el proceso se da.

Isoterma de Dubini - Redushkevich

Combina elementos de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir asume que el mecanismo de adsorción es híbrido y no sigue el comportamiento ideal de monocapa [79].

$$q_e = q_m \exp(-Be^2) \quad (5)$$

En forma lineal:

$$\ln q_e = \ln q_m - Be^2 \quad (6)$$

Dónde:

- q_m = es la capacidad de saturación del adsorbente en $\mu\text{g/g}$
- e = es el potencial de Polanyi y está dado por:

$$e = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (7)$$

- La constante B (mol^2/J^2) está relacionada por

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

En la tabla 3-3 se resumen las constantes obtenidas y donde se puede ver claramente que para los sistemas de adsorción con: Carbón impregnado con azufre o con quitosano y el mercurio presente en aguas lixiviadas del relleno sanitario no existe buena afinidad y la remoción no supera el 40%.

Tabla3-3 Valores de las constantes encontrados para las Isotermas de Langmuir y Freundlich

| Isoterma | constante | Adsorbente | |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------|
| | | Carbón activado con azufre | Quitosano |
| Freundlich | 1/n | 3,1800 | 14,0800 |
| | KF | 3,00E-07 | 7,00E-31 |
| | r^2 | 0,5410 | 0,8540 |
| Langmuir | q max ($\mu\text{g/g}$) | 0,1205 | 0,7132 |
| | KL | -0,0070 | -0,0095 |
| | RL | -2,6048 | -1,1194 |
| | r^2 | 0,9960 | 0,9910 |
| Dubinin-Redushkevich | B (mol^2/J^2) | 1,28E-08 | 8,84E-08 |
| | q max (mol/g) | 2,278E-02 | 1,88E-5 |
| | E (J/mol) | 6,2E 3 | 4,3E 3 |
| | r^2 | 0,6390 | 0,8545 |

De las tres isothermas aplicadas la que mejor correlación da con los dos adsorbentes es la de Langmuir, pero la q_{max} da un valor muy bajo que muestra la poca afinidad que poseen los dos adsorbente por el mercurio en este medio tan competitivo como las aguas lixiviadas del relleno, entre los dos adsorbentes para esta isoterma el mejor para remover el Hg es el quitosano con $q_{max} 0,7132 \mu\text{g/g}$ mientras que el carbón activado solo retiene $0,1205 \mu\text{g/g}$.

Para la isoterma de Dubinin-Reduskevich el quitosano es también el mejor adsorbente, presentando una mayor capacidad de adsorber el Hg con menor requerimiento de energía que el carbón activado.

Se realizaron análisis a otros metales después de tener el lixiviado en contacto por 1,0 hora con 0,5 de los adsorbentes, con el fin de conocer cuál de ellos es más selectivo por el adsorbente y por lo tanto compitiendo por los puntos activos de éste.

De los metales presentes en la muestra de aguas provenientes del relleno sanitario y que es retenido por los adsorbentes es el zinc y en una proporción muy alta, mayor al 50% por el quitosano y el 25% por el carbón activado, como se ve en la tabla 3-4, donde se dan algunos de los resultados encontrados después de las pruebas.

Tabla 3-4 Porcentaje de adsorción de algunos de los metales presentes en el lixiviado

| | mercurio | cadmio | cobre | cromo | plomo | zinc | níquel | hierro |
|---|----------|--------|-------|-------|-------|------|--------|--------|
| | mg/L | | | | | | | |
| % de adsorción con 0.5 g de carbón impregnado en azufre | 10,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 14,3 | 25,0 | 18,8 | |
| % de adsorción con 0.5 g de quitosano a pH = (8,0 | 0,0 | 0,0 | 50,0 | 0,0 | 23,2 | 80,5 | 48,4 | 67,0 |
| % de adsorción con 0.5 g de quitosano a pH = 7,0 | 15,3 | 0,0 | 0,0 | 30,6 | 0,0 | 63,6 | 0,0 | 35,0 |

Al igual que el Zn, el hierro muestra afinidad por el quitosano, y por lo tanto compete en la adsorción del mercurio. En cuanto a otros metales como el cobre, cromo, plomo y níquel no se observa un proceso definido.

4. DISEÑO DE LOS SISTEMAS CONTINUOS DE ADSORCIÓN

Al ser continua la generación de lixiviados en los rellenos sanitarios, el o los tratamientos necesarios para reducir la carga contaminante y las sustancias peligrosas también debe ser de forma continua.

Si en un tiempo antes de la aplicación del decreto 4741 de 2005 en un relleno se han depositado objetos con contenido de metales como mercurio, es muy probable que éste se libere continuamente por algún tiempo más, hasta agotarse, por tanto se hace necesario diseñar sistemas de tratamientos terciarios específicos que trabajen en continuo para así evitar que estas sustancias de interés terminen contaminando las aguas o sus colindantes de los sitios de disposición de residuos sólidos.

Dentro de los sistemas terciarios o de pulimento están las columnas de adsorción y los sistemas de filtración especializada como la microfiltración sobre membranas especiales, que además de retener sólidos se diseñan para ser selectivas a sustancias específicas.

4.1 FILTRACIÓN EN CONTINUO SOBRE LECHO FIJO

La adsorción en columna es una operación unitaria, donde el adsorbente normalmente un sólido fijo se mantiene en contacto continuo con la muestra de interés, en este contacto mediante fenómenos de difusión y transferencia de masa y otros, la sustancia o las sustancias afines con el sólido son retenidas por él.

La selección del adsorbente adecuado se puede obtener con la mejor isoterma de adsorción mediante ensayos tipo lote en laboratorio, que permiten además de determinar cuál es el adsorbente más adecuado, conocer la máxima cantidad que

puede retener y algunas condiciones que afectan la operación como: la temperatura, la concentración, el pH, etc.

Pero las isotermas de adsorción no proporcionan datos precisos para el escalamiento de sistemas reales y solo son utilizados en el paso inicial del diseño de columnas. Para asegurar un buen diseño y por tanto una adecuada operación de adsorción en un equipo real, es recomendable realizar ensayos a nivel piloto con las mismas condiciones de operación como: la carga másica e hidráulica, igual concentración y el mismo adsorbente con las mismas características (área superficial, porosidad, tamaño de grano).

Para asegurar el buen desempeño del diseño se deben realizar mínimo tres ensayos a diferentes profundidades del lecho.

4.1.1 Punto de quiebre o de saturación

De los resultados del comportamiento de las pruebas en columna se obtienen los puntos de quiebre de cada curva de operación, **éste punto de quiebre, se da cuando la concentración a la salida de la columna (C_b) alcanza el valor límite seleccionado, para el caso del mercurio este valor lo determina el decreto 1594 de 1984 que lo restringe a máximo 200 $\mu\text{g/L}$ de Hg**, y el tiempo que tarda en salir C_e es denominado tiempo de ruptura o tiempo de quiebre.

El punto de quiebre se consigue graficando la relación C_t/C_o contra el tiempo, (C_t) es la concentración de salida de la columna ($\mu\text{g/g}$) al tiempo (t) y C_o es la concentración en la corriente a adsorber o concentración inicial ($\mu\text{g/l}$), la curva resultante tiene normalmente forma de **S**. Con los resultados obtenidos y la aplicación del método desarrollado en 1922 por Bohart y Adams quienes propusieron el siguiente modelo matemático para determinar los diferentes parámetros de diseño de una columna[98]:

$$t = \frac{N_0}{C_0 * v} Z - \frac{1}{C_0 * K} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (9)$$

$$Z_0 = \frac{v}{K * C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (10)$$

Siendo:

K = es la constante de adsorción (L/ μ g min)

N_0 = es la capacidad de adsorción (μ g/L)

Z = es la profundidad de la columna (cm)

C_t = concentración al tiempo t de salida de la columna

v = es la velocidad lineal de la alimentación (cm/min)

Z_0 = es la profundidad crítica para evitar exceder C_b del valor permitido

Con las ecuaciones No 9 y No 10, se determinan el tiempo de servicio de la columna, las profundidades de saturación Z y la altura del lecho mínimo Z_0 , que depende de la cinética del proceso de adsorción, del tiempo de residencia o contacto y de la capacidad de adsorción del adsorbente.

La capacidad de adsorción (N_0) y la constante de velocidad de adsorción (K), son obtenidos por la línea formada por los tiempos de punto de quiebre con las respectivas alturas de lecho, conseguidas con los ensayos a nivel piloto. Este método es conocido como: tiempo de servicio de la profundidad del lecho (Bed depth service time (BDST)) [46, 98, 99], que asume que la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la capacidad residual del adsorbente como a la concentración remanente del adsorbato.

Dónde:

$$\text{pendiente} = \frac{N_0}{C_0 v} \quad (11)$$

$$\text{intercepto} = \frac{1}{K C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (12)$$

Con el método de contacto de lecho vacío (Empty bed contact time (EBCT))[89], ecuación No 13 y 14, se determina el tiempo de retención mínima y la capacidad de adsorción correspondiente al volumen de lecho hasta la altura de ruptura.

$$\text{EBCT(tiempo)} = \frac{\text{Volumen del lecho}}{\text{caudal}} \quad (13)$$

$$q_b = \frac{Q * t_b * C_0}{m_{\text{ads}}} \quad (14)$$

Dónde:

q_b = es la cantidad de soluto adsorbido al punto de quiebre ($\mu\text{g/g}$)

t_b = tiempo de servicio de la columna hasta alcanzar la C_e (min)

C_0 = concentración del adsorbato en la alimentación ($\mu\text{g/L}$)

Q = caudal de la muestra (L/min)

m = masa de adsorbente (g)

Con los datos de la mejor isoterma también se puede estimar la curva teórica del punto de quiebre mediante la integración de la ecuación 15[99]:

$$Q * dC = K_a(C - C_e)dZ \quad (15)$$

$$z = \frac{Q}{K_a} \int_{C_b}^C \frac{dC}{C - C_e} \quad (16)$$

Dónde:

Q = es el caudal de agua a alimentar

dC = es el diferencial de concentración

dZ = es el diferencial de profundidad

K_a = es el coeficiente global de transferencia de masa

C_e = es la concentración de saturación o concentración de equilibrio

$C - C_e$ es el gradiente que gobierna la adsorción

El área sobre la curva entre el valor de 1,0 y el punto de quiebre representa el porcentaje de lecho o altura sin utilizar y el área entre limitada por t_b (tiempo de quiebre) es la cantidad real adsorbida

4.2 FILTRACIÓN POR MEMBRANA

En los últimos años se han venido desarrollando y aplicando la tecnología de filtración con membrana como un complemento a los sistemas de tratamientos biológicos, la filtración por membrana está siendo diseñada para reemplazar el sedimentador a la salida de los bioreactores y ahorrando con ellas el área de manejo de lodos y el sedimentador.

La filtración puede ser instalada de forma inmersa en la corriente o de lado de la corriente. El paso a través de ellas es provocado generalmente por diferencias de presión. El material retenido es denominado retentato y el líquido que pasa, permeato. Las membranas son fabricadas de materiales poliméricos o cerámicos, con alta área superficial, alta porosidad, con buena resistencia tanto mecánica como a ataques químicos. Además algunas son mejoradas para hacerlas más selectivas a sustancias específicas.

El uso de reactores de membranas generalmente no requieren adición de reactivos y trabajan a temperatura ambiente.

Están clasificadas de acuerdo a la capacidad de separación:

- Osmosis inversa (RO), utilizada para separar sustancias con tamaños menores de 10^{-10} mm como átomos libres.
- Nanofiltración (NF), sustancias con tamaños alrededor de 10^{-9} mm como: sustancias de bajo peso molecular, sales disueltas, pequeños monómeros orgánicos, herbicidas, pesticidas.
- Ultrafiltración (UF), utilizadas en la separación de sustancias con tamaños alrededor de los 10^{-8} mm como: coloides, virus, endotoxinas.
- Microfiltración, es aplicada a suspensiones, emulsiones, mezclas de gases, bacterias y en general para partículas con tamaños entre 10^{-7} hasta 1,0 mm.
- Pervaporación.
- También se clasifican como extractivas, de aireación y separación.

La desventaja de los sistemas de membranas radica en su gran susceptibilidad al ensuciamiento que provoca una alta presión osmótica y alta resistencia hidráulica disminuyendo el tiempo de operación y elevando el consumo de energía.

Las ventajas consisten en el menor requerimiento de área, la completa remoción de sólidos, buena desinfección del efluente, mayor remoción de materia orgánica y nutrientes en una sola unidad, permiten manejar altas concentraciones de sólidos suspendidos sin la aparición del bulking (proliferación de algas filamentosas).

Las membranas normalmente operan con cargas hidráulicas superficiales entre 10 a $100 \text{ L} \cdot \text{h} / \text{m}^2$, la tasa depende de la resistencia de la membrana y de la torta formada y la fuerza que guía al flujo [100].

$$R = \frac{\Delta P}{\eta J} \quad (17)$$

Dónde:

η = viscosidad (kg/m.s²)

ΔP = Caída de presión

J = (m³/m².s) (velocidad)

La resistencia de la membrana se determina de forma experimental haciendo pasar a través de ella diferentes caudales de agua limpia, la pendiente de la gráfica con los diferentes flujos probados contra la caída de presión encontradas es la resistencia del material de la membrana. La resistencia de la torta formada se determina de la misma forma pero pasando a hora el agua a tratar en reemplazo del agua limpia o aplicando la ecuación 18 [100-102]

$$R = 842,7 \Delta P * (MLSS^{0,926})(COD^{1,368})(\mu^{0,326})(18)$$

Dónde:

MLSS: concentración de sólidos suspendidos en el licor mezcla en mg/l

COD: concentración de demanda química de oxígeno en mg/L

μ : viscosidad Pa.s

ΔP : Caída de presión a través de la membrana Pa

4.3 METODOLOGÍA

Se realizó un ensayo de filtración en columna y fue de manera descendente sobre una columna de 1, 2 cm de diámetro, provista de 13 cm de lecho de carbón adsorbente impregnado de azufre y con una alimentación de 7,14 ml/min (0,0071L/min) de lixiviado con una concentración inicial de Hg de 922 µg/L, por medio de una bomba peristáltica PULSATRON de 120 L/d, se tomaron muestras a

la salida de la columna a los 1,5, 10, 25, 45 y 240 minutos y se le midió la concentración de mercurio.

La filtración por la membrana de quitosano se hizo a presión y al vacío.

A presión se utilizó un portafiltro de 142 mm de diámetro de un sistema de filtración de 20 litros de capacidad, de la empresa MILLIPORE CORPORATION, la filtración se llevó a una presión de 100 psig.

La filtración al vacío se realizó en un portafiltro de 50 mm de diámetro con una capacidad de 500 ml y a una presión de vacío de 20 pulgadas de mercurio.

Las membranas para la filtración fueron preparadas y soportadas sobre papel de filtro cualitativo de 47 y de 142 mm de diámetro y 2,0 micrómetros de tamaño de poro, la suspensión de quitosano, se dejó caer sobre el papel de filtro, el conjunto se secó por 24 horas a 50 C, pesado y rehidratado con aproximadamente 2,0 ml de agua destilada, y posteriormente fueron sumergidas en la solución al 2,5 % de glutaraldehído.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

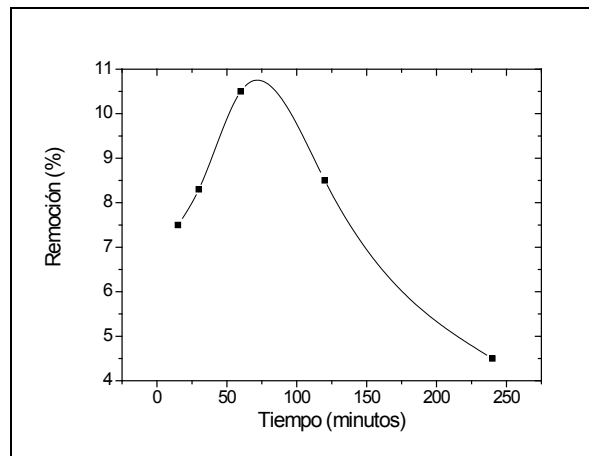
4.4.1 Filtración sobre lecho fijo de carbón activado impregnado en azufre

La tabla 4-1 muestra los parámetros utilizados y los hallados durante la filtración en lecho fijo.

Tabla 4-1 Principales características de la filtración en columna

| Característica | valor | unidad | valor | unidad |
|---|---------|----------------------|----------|----------------|
| Diámetro de columna | 1,200 | cm | | |
| Área superficial | 1,130 | cm ² | 1,13E-04 | m ² |
| profundidad del lecho | 13 | cm | 1,30E-01 | m |
| Volumen de lecho | 0,0015 | L | 1,47E-05 | m ³ |
| Flujo | 0,071 | L-min | | |
| Peso carbón activado impregnado en azufre | 9,790 | g | | |
| Tiempo mínimo de contacto (EBCT) | 2,058 | min | | |
| Carga hidráulica superficial | 63,190 | L-min/m ² | | |
| Carga hidráulica superficial recomendada | 80 –400 | L-min/m ² | | |
| Concentración de mercurio inicial | 922 | µg/l | | |
| Tiempo de corrida | 3 | horas | | |
| Cantidad de Hg adsorbida | 1,344 | µg/g | | |

Con la ecuación No 13, se calculó el tiempo mínimo de residencia del fluido dentro de la columna, el valor de este tiempo fue de 2,1 minutos, que significa lo mínimo que debe permanecer en contacto la alimentación y el lecho para que haya remoción. La gráfica 4-1, muestra el tiempo de corrida contra el porcentaje de remoción de la prueba para la filtración en columna y en continuo.

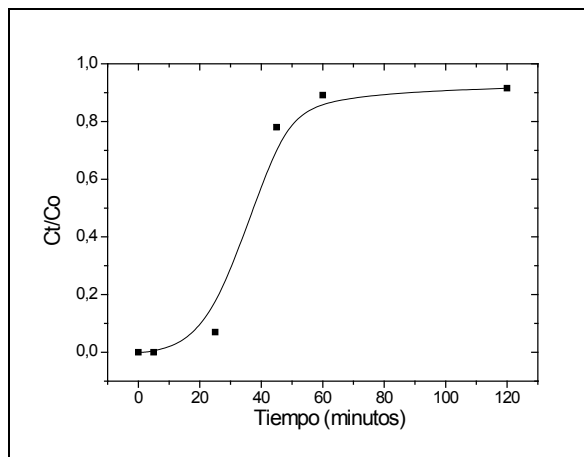


Gráfica 4-1 Remoción de mercurio en el lixiviado después de pasar a través de un lecho de carbón activado

La gráfica 4-2 de punto de ruptura es una típica curva en forma de **S**, característica de un proceso de adsorción por filtración en columna y es la relación de C_t/C_o vs tiempo (t) de la medición, C_t es la concentración encontrada para el tiempo t , en que se toma la muestra a la salida de la columna y C_o , es la concentración del mercurio en la corriente de alimentación, lo anterior se muestra en la gráfica 4-2.

De la gráfica se observa que el tiempo de ruptura se dio alrededor de los 20 minutos con una adsorción del 10% $\mu\text{g/l}$ de Hg ($C_t/C_o = 0,1$), mostrando una baja capacidad de remoción del sistema a pesar de trabajar con una carga hidráulica menor a la recomendada de $63,19 \text{ L-min/m}^2$.

La capacidad de adsorción de mercurio por el carbón activado con azufre fue $1,344 \mu\text{g/g}$, valor más alto que el encontrado con la mejor isoterma de Langmuir, este valor es calculado por la ecuación No 14.



Grafica 4-2 Curva de punto de quiebre en función del tiempo para el lixiviado en el ensayo de columna sobre carbón activado

La tabla 4-2 resume los parámetros de diseño de una columna de adsorción para la remoción de mercurio de las aguas lixiviadas del relleno sanitario, para los

cálculos se tomaron de referencia el caudal máximo y el mínimo que se generan en el relleno.

Como parámetro de inicio para el diseño se tomó el tiempo mínimo de contacto calculado por la ecuación No 13 y el tiempo máximo en prueba en columna de aproximadamente 20 minutos. Se escogió una tasa hidráulica de 200 L-min/m², valor intermedio en el rango recomendado en la guía de Engineering and Design DG 1110-1-2 [89].

Con esta carga hidráulica y los dos caudales se encontró el diámetro de la columna que permita cumplir con el rango de la tasa recomendada, este diámetro mínimo de 60 cm, generando una carga hidráulica de 207,9 y 456,8 L-min/m² y una altura mínima de 42 cm y máxima de 91,4 cm. Para esta altura se requieren aproximadamente 270 kg de carbón.

Se toma como altura el valor máximo y es así como la altura de la columna debe ser de aproximadamente 150 cm (aumentado mínimo un 40 % para la expansión en el lavado).

Tabla 4-2 Parámetros de diseño columnas de adsorción para el lixiviado

| Parámetros de diseño columnas de adsorción para el lixiviado | | | | |
|---|---------|---------|-------|----------------------|
| | mínimo | máximo | | unidades |
| Caudal generado en el relleno | 58,800 | 129,160 | | L-min |
| EBCT (Tiempo mínimo de contacto) | | | 2 | min |
| Carga hidráulica supuesta | | | 200 | L-min/m ² |
| Diámetro | 0,612 | 0,907 | | m |
| Diámetro seleccionado para el diseño | | | 0,600 | m |
| Área superficial | | | 0,283 | m ² |
| Carga hidráulica real | 207,962 | 456,809 | | L-min/m ² |
| Profundidad del lecho | 0,416 | 0,914 | | m |

| Parámetros de diseño columnas de adsorción para el lixiviado | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------------------|
| La profundidad seleccionada es corta permitiendo el aumento del tiempo del fluido en la columna o mejor dicho tener por lo menos tres columnas en serie de igual tamaño | | | | |
| Profundidad del lecho | 0,416 | 0,914 | | m |
| Profundidad seleccionada | | | 1,540 | |
| Profundidad seleccionada 1,0 ml + 0,4 m para expansión | | | 1,5 | m |
| Cantidad de carbón requerido | | | | |
| Volumen de carbón | | | 0,435 | m ³ |
| Densidad del carbón | | | 0,620 | g/cm ³ |
| Masa de carbón por columna | | | 270 | kg |
| Masa de carbón para 4 columnas | | | 1080 | kg |
| Tiempo de contacto de 20 | | | 20 | minutos |

Para aumentar el tiempo de contacto se requiere de más columnas iguales en serie. Tomando el tiempo de 20 minutos encontrados en la prueba de filtración. se necesitarán de 4 columnas con un tiempo mínimo de contacto de 5 minutos, un área superficial de 0,785 m² (diámetro de 1,0 m) y altura del lecho para el máximo caudal de 0,822 m para una altura total de aproximadamente 1,4 m.

4.4.2 Filtración sobre membrana de quitosano

La filtración a presión permitió el paso de 300 ml de muestra (7,5 ml/min) sin taponarse pero, con una remoción muy baja únicamente 20%. En la tabla 4-3 se muestra los datos obtenidos de la filtración al igual que las respectivas áreas que se necesitarían de membranas para filtrar el lixiviado que se produce en el relleno.

Tabla 4-3 Principales parámetros medidos y encontrados en la filtración por membrana

| Filtración a presión | | | | |
|--|---------|--------------------|------------------|----------------|
| Diámetro de la membrana | 13,000 | cm | 0,130 | m |
| Área útil de filtración | 132,700 | cm ² | 0,0133 | m ² |
| Presión de trabajo | 100,000 | psig | | |
| Flujo | 0,0075 | L-min | | |
| Peso quitosano | 1,000 | g | | |
| Tiempo de filtración | 3 | h | | |
| Carga hidráulica superficial | 33,90 | L-h/m ² | | |
| Carga hidráulica superficial recomendada | 10-100 | L-h/m ² | | |
| Concentración de mercurio inicial | 245 | µg/L | | |
| Cantidad de Hg adsorbido | 49 | µg/L | | |
| Caudal de lixiviado a tratar | 58,800 | 129,600 | L-min | |
| | 3528 | 7776 | L-h | |
| Área necesaria para este caudal | 104,062 | 229,362 | m ² | |
| Diámetro | 11,511 | 17,089 | m | |
| Quitosano requerido | 75,339 | | g/m ² | |

La filtración sobre la membrana de quitosano al vacío alcanzó rendimientos mayores al 80%, pero solo se logró hacer pasar a través de ellas 9,8 ml de lixiviado previamente centrifugado, la colmatación de la membrana fue muy rápida, provocando una alta resistencia a la filtración. En la tabla 4-4 se muestra los datos obtenidos de la filtración al igual que las respectivas áreas que se necesitarían de membranas para filtrar el lixiviado que se produce en el relleno.

El sistema de filtración se puede armar al estilo placas y marcos para

Tabla 4-4 Parámetros medidos y calculados para la filtración al vacío

| Filtración al vacío | | | | |
|--|---------|--------------------|------------------|----------------|
| Diámetro de la membrana | 4,600 | cm | 0,046 | m |
| Área útil de filtración | 16,600 | cm ² | 0,0017 | m ² |
| Presión de trabajo | 20,000 | in Hg | | |
| Volumen filtrado | 9,800 | ml | | |
| Tiempo filtración | 30,000 | min | | |
| Flujo | 0,327 | ml/min | 0,000327 | L-min |
| Peso quitosano | 1,000 | g | | |
| Carga hidráulica superficial | 11,790 | L-h/m ² | | |
| Carga hidráulica superficial recomendada | 10-100 | L-h/m ² | | |
| Concentración de mercurio inicial | 245 | µg/L | | |
| Cantidad de Hg adsorbido | 49 | µg/L | | |
| Caudal de lixiviado a tratar | 58,800 | 129,600 | L-min | |
| | 3528 | 7776 | L-h | |
| Área necesaria para este caudal | 299,143 | 659,336 | m ² | |
| Diámetro | 19,516 | 28,974 | m | |
| Quitosano requerido | 601,719 | | g/m ² | |

La diferencia de la remoción entre las dos filtraciones se puede justificar por la mayor cantidad de quitosano por área en la membrana que se trabajó al vacío (1,0g/16,6 cm²), que la utilizada a presión (1,0g/132,7 cm²).

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El presente estudio se realizó sobre muestras tomadas directamente en el relleno sanitario La Esmeralda de la ciudad de Manizales, se seleccionó un punto posterior al tratamiento biológico en el UASB existente en la empresa para los lixiviados y al que continuamente se le realizan monitoreos de calidad y cantidad.

En cuanto a la primera parte del estudio sobre el coeficiente de repartición tenemos que la afinidad del mercurio no es marcada hacia los sólidos en suspensión o hacia la fase líquida, los resultados obtenidos muestran valores del $\log K_d$ en el rango de 2.0 – 4.0 y al modificar el pH, el coeficiente de distribución no mostró una afinidad definida, se mantuvo en el mismo rango.

En conclusión el mercurio en estas aguas lixiviadas se encuentra unido tanto a los sólidos como disuelto en el agua, lo cual muestra la complejidad de los lixiviados de un relleno sanitario debido a la variabilidad de los residuos sólidos dispuestos.

Lo anterior muestra la importancia de determinar en qué forma se halla presente el mercurio en la corriente al igual que los demás constituyentes, la concentración de mercurio total no da la suficiente información para conocer sus fuentes.

La remoción de mercurio soluble en aguas lixiviadas del relleno sanitario, sobre carbón impregnado de azufre no fue mayor del 40% en procesos por lote y alcanzó el 20% en un sistema continuo de lecho filtrante.

Pruebas realizadas con el carbón activado antes de la impregnación no mostraron ser buen adsorbente para metales presentes en la muestra de lixiviado analizada.

Para los dos adsorbentes, la remoción de mercurio fue muy baja, mediciones hechas de otros metales en busca de posibles competencias sobre los sitios

activos, mostraron que también se adsorbió: zinc, hierro y níquel en porcentajes similares.

La alta concentración de materia orgánica y otras sustancias presentes en los lixiviados, pueden ser la mayor competencia o los posibles interferentes para la baja adsorción sobre los dos medios utilizados, ya que ensayos realizados con los adsorbentes: carbón activado original, carbón activado con impregnación de azufre y el quitosano, sobre una muestra de agua residual doméstica a la cual se le adicionó mercurio mostraron remociones del 96% y 99%.

Al igual que lo observado en el comportamiento variable de algunos parámetros como la materia orgánica, los sólidos suspendidos totales y el mercurio, la remoción de este elemento por medio de los dos adsorbentes, también evidenció un comportamiento similar, variable en el tiempo.

De este trabajo se desprende la necesidad y oportunidad de plantear futuras investigaciones sobre lixiviados de rellenos sanitarios de diferente complejidad como los que se presentan en el departamento de Caldas, con el fin de buscar diversos sistemas de remoción de metales pesados que sean amigables, económicos y permitan a los municipios cumplir con la normatividad existente.

REFERENCIAS

1. Conaway Christopher, S.S., Masonb Robert P, Flegal A. Russell *Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary*. Marine Chemistry, 2003. **80**: p. 199-225.
2. Dries Jan, B.L., Springaela Dirk *Effect of Humic Acids on Heavy Metal Removal by Zero-Valent Iron in Batch and Continuous Flow Column Systems*. Water Research 2005. **39**: p. 3531-3540.
3. Hankins Nicholas P. N.H.N.L. *Enhanced Removal of Heavy Metal Ions Bound to Humic Acid by Polyelectrolyte Flocculation*. Separation and Purification Technology 2006. **51**: p. 48-56.
4. Holley, E.A. *Mercury Mobilization by Oxidative Dissolution of Cinnabar ([alpha]-HgS) and Metacinnabar ([beta]-HgS)*. Chemical Geology, 2007. **240**(3-4): p. 313-325.
5. Bystrom, E., *Assessment of Mercury methylation and demethylation with focus on chemical speciation and biological processes*. 2008, Georgia Institute of Technology. p. 1-124.
6. Walvoord, M.A. *Transport of Elemental Mercury in the Unsaturated Zone from a Waste Disposal Site in an Arid Region*. Applied Geochemistry, 2008. **23**(3): p. 572-583.
7. *Mercury Source Protocol*, U.D.o.E. Quality, Editor. 2008.
8. PNUMA, *Evaluación Mundial sobre el Mercurio*. 2002, Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente: Ginebra, Suiza. p. 1-303.
9. EPA, U., *Mercury Source Protocol*. 2008, Department of Environmental Quality: Utah. p. 96.
10. Sawyer, C.N. *Chemistry for Environmental Engineering*. 2000: McGraw-Hill.
11. Francois M. M. Morel, A.M.L.K, Marc Amyot, *The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury*, in *Annual Reviews Rev. Ecol. Syst.* 1998, Department of Geosciences, Guyot Hall, Princeton University, Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, INRSEAU, C.P. p. 1-26.
12. Grenthe Ingmar, H.W., Puigdomenech Ignasi, *Chemical Background for the Modelling of Reactions in Aqueous Systems*, in *Modelling In Aquatic Chemistry*, O. Publications, Editor. 1997: Suiza.
13. Sjöblom A, M.M.U., Sundbom Marcus *The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by Chaoborus larvae and loss by volatilization*. The Science of the Total Environment 2000. **261**: p. 115-124.
14. Zolfaghari, G. *Evaluation of environmental and occupational exposure to mercury among Iranian dentists*. Science of The Total Environment, 2007. **381**(1-3): p. 59-67.
15. Triunfante, P. *Mercury fatal intoxication: Two case reports*. Forensic Science International. **In Press, Corrected Proof**.
16. *Human Health Risk Assessment Protocol*, C.f.C.S.a. Engineering, Editor.

17. Hylander, L.D. and M.E. Goodsite, *Environmental costs of mercury pollution*. Science of The Total Environment, 2006. **368**(1): p. 352-370.
18. Ashkenani, H. *Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry*. Journal of Hazardous Materials 2009. **161**(1): p. 276-280.
19. Bernaus Anna, G.X., van Reeb Derk , Valiente Manuel *Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemical characterisation of the area*. Analytica Chimica Acta, 2006. **565**: p. 73-80.
20. Canario, J., *Simple Method for Methylmercury determination in Estuario Sediments*. Trends in analytical chemistry, 2004. **23**.
21. Cattani, I, S.S., Spalla G.M, Del Rea A.A.M. , *Characterization of mercury species in soils by HPLC–ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films*. Talanta, 2008. **74**: p. 1520-1526.
22. Dittert, I.M. *Determination of mercury in biological samples by cold vapor atomic absorption spectrometry following cloud point extraction with salt-induced phase separation*. Talanta, 2007. **72**(5): p. 1786-1790.
23. Giannett B.F., M.W.A., Bonilla S.H. , Almeida C.M.V.B. , Rabóczkay T. , *Towards the abatement of environmental mercury pollution: An electrochemical characterization*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005. **276**: p. 213-220
24. Hakim, L. *Synthesis of chitosan-based resins modified with tris(2-aminoethyl)amine moiety and its application to collection/concentration and determination of trace mercury by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Talanta, 2008. **76**(5): p. 1256-1260.
25. Harrington, C.F., *The speciation of mercury and organomercury compounds by using high-performance liquid chromatography*. trends in analytical chemistry, 2000. **19**: p. 13.
26. Margetínová Jana , H.-P.P., Kubáň Vlastimil *Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction*, in *Analytica Chimica Acta*. 2007. p. 1-27.
27. Percy, A.J. *Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of inorganic mercury and methylmercury driven by their different coordination chemistry towards thiols*. Journal of Chromatography A, 2007. **1156**(1-2): p. 331-339.
28. Río-Segade, S. and C. Bendicho, *On-line high-performance liquid-chromatographic separation and cold vapor atomic absorption spectrometric determination of methylmercury and inorganic mercury*. Talanta, 1999. **48**(2): p. 477-484.
29. EPA, U.S.E.P.A., *Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water* O.o.S.R.a.T. Innovation, Editor. 2007: Washington, DC 20460.

30. Tzoupanos, N.D., A.I. Zouboulis, and Y.C. Zhao, *The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates*. Chemosphere, 2008. **73**(5): p. 729-736.
31. Anirudhan T.S, D.L., M. Ramachandran, *Mercury(II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery*. Journal of Hazardous Materials, 2008.
32. Bohdziewicz, J., E. Neczaj, and A. Kwarciak, *Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor*. Desalination, 2008. **221**(1-3): p. 559-565.
33. Genhua Wu, Z.W., Jie Wang, Chiyang Hea., *Hierarchically imprinted organic–inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution*. Analytica Chimica Acta, 2007. **582**: p. 304-310.
34. Jianxian Zeng, Hongqi Yeb, Zhongyu Hua, *Application of the hybrid complexation–ultrafiltration process for metal ion removal from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2008.
35. Tsilogorgis, J. *Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment*. Desalination, 2008. **221**(1-3): p. 483-493.
36. Bessbousse, H. *Sorption and filtration of Hg(II) ions from aqueous solutions with a membrane containing poly(ethyleneimine) as a complexing polymer*. Journal of Membrane Science, 2008. **325**(2): p. 997-1006.
37. Boricha, A.G. and Z.V.P. Murthy, *Acrylonitrile butadiene styrene/chitosan blend membranes: Preparation, characterization and performance for the separation of heavy metals*. Journal of Membrane Science, 2009. **339**(1-2): p. 239-249.
38. Chakrabarty, K., P. Saha, and A.K. Ghoshal, *Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane*. Journal of Membrane Science. **In Press, Accepted Manuscript**.
39. Jabbari, A., M. Esmaili, and M. Shamsipur, *Selective transport of mercury as HgCl₄²⁻ through a bulk liquid membrane using K⁺-dicyclohexyl-18-crown-6 as carrier*. Separation and Purification Technology, 2001. **24**(1-2): p. 139-145.
40. Fábrega, F.d.M. and M.B. Mansur, *Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336*. Hydrometallurgy, 2007. **87**(3-4): p. 83-90.
41. Serra, A.M., J.M. Estela, and V. Cerdà, *An MSFIA system for mercury speciation based on an anion-exchange membrane*. Talanta, 2009. **78**(3): p. 790-794.
42. Mahmoud, M.E., *Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives*. Analytica Chimica Acta, 1999. **398**: p. 297-304.
43. Luo, Z. *Stability of mercury on three activated carbon sorbents*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(8): p. 679-685.
44. Graydon, J.W. *Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(2-3): p. 978-982.
45. Atia, A.A., *Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins*. Hydrometallurgy, 2005. **80**(1-2): p. 13-22.
46. Donia, A.M., A.A. Atia, and K.Z. Elwakeel, *Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2-3): p. 372-379.

47. Gavilan, K.C. *Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 415-426.
48. Merrifield, J.D. *Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads*. Water Research, 2004. **38**(13): p. 3132-3138.
49. Kjeldsen, *present and long - term composition of MSW landfill leachate: a review*. Environ. Sci. Technol., 2002. **32**: p. 297 - 336.
50. Calace, N. *Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals*. Environmental Pollution, 2001. **113**(3): p. 331-339.
51. Tchobanoglous, G., *Gestion Integral de Residuos Sólidos*, ed. McGrae-Hill.
52. Jensen, D.L. and T.H. Christensen, *Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills*. Water Research, 1999. **33**(9): p. 2139-2147.
53. Christensen, T.H. *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Applied Geochemistry, 2001. **16**(7-8): p. 659-718.
54. Olivero-Verbel, J., C. Padilla-Bottet, and O. De la Rosa, *Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008. **70**(2): p. 294-299.
55. Hosseini, M.S., *Sensitized extraction Spectrophometric determination of Hg (II) with dithizona after its flotation*. Talanta, 2005. **67**.
56. Oman Cecilia B, J.C., *Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds*. Waste Management, 2007.
57. Fan, H.-j., et al., *Characteristics of landfill leachates in central Taiwan*. Science of The Total Environment, 2006. **361**(1-3): p. 25-37.
58. Salem, Z. *Evaluation of landfill leachate pollution and treatment*. Desalination, 2008. **220**(1-3): p. 108-114.
59. Hasar, H. *Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **In Press, Corrected Proof**.
60. Rodríguez, J. *Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption*. Water Research. **38**(14-15): p. 3297-3303.
61. J M Lema, R.M., *Characteristics of Landfill Leachates and Alternatives for their Treatment, A Review*. 1988.
62. Turner, A. and G.E. Millward, *Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles*. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2002. **55**: p. 857-883.
63. Hurley James P. , C.S.E., Shaferb Martin M. , Hughesc Peter E., *Tributary loading of mercury to Lake Michigan: Importance of seasonal events and phase partitioning*. The Science of the Total Environment, 213. **213**: p. 129-137.
64. Poulain Alexander J, G.E., *Mercury Distribution, Partitioning and Speciation in Coastal vs Inland High Artic Snow*. Geochemical et Cosmochemica Acta, 2007. **71**: p. 3419 - 3431.
65. Xu, Y.-D. *Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes*. Chemosphere, 2006. **64**(6): p. 903-911.
66. Li, R. *Size fractionation of organic matter and heavy metals in raw and treated leachate*. Waste Management, 2009. **29**(9): p. 2527-2533.

67. Lou, Z. *Size-fractionation and characterization of landfill leachate and the improvement of Cu²⁺ adsorption capacity in soil and aged refuse*. Waste Management, 2009. **29**(1): p. 143-152.
68. Ziyang, L. and Z. Youcai, *Size-fractionation and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(1-2): p. 257-264.
69. Kotnik Jože, H.M., Tessier Emmanuel, Ogrinc Nives, Monperrus Mathilde, Amouroux David., Fajon Vesna, Gibiča Darijar, Žižek Suzana, Sprovieri Francesca, Pirrone Nicola. , *Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea*. Marine Chemistry, 2007. **107**: p. 13-30.
70. American Public Health Association (APHA), A.W.W.A.A., Water Environment Federation (WEF), *Standard Methods for examination of water and wastewater*. 21 ed. Vol. 1. 2005. 1386.
71. Brian Shumacher, R.P., Richard Fox, *Dredged Material Testing and Evaluation Manual. Appendix F. Methods for Chemical and phissycal Analysis*.
72. Lopez Trujillo V L. , M.S.P., *Estudio de la calidad del lixiviado del relleno sanitario La Esmeralda y su respuesta bajo tratamiento en filtro anaerobio piloto de flujo ascendente. , in Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería y Arquitectura*. 2004, Universidad Nacional de Colombia: Manizales. p. 1-124.
73. Morales, C.J., *Estudio para la remoción de metales pesados en los lixiviados de rellenos sanitarios*, in *Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería y Arquitectura*. 2007, Universidad Nacional de Colombia: Manizales. p. 1-49.
74. Thomann, R.V. and J.A. Mueller, *Toxic Substance*, in *Principles of Surface Water Quality Modelling and Control*
75. Buchter, B. and B. Davidoff, *Correlation of Freunlich Kd and n retention parameters with soils and elements*. Soil, 1989.
76. Sauve, S., W. Hendershot, and H.E. Allen, *Solid - Solution Partitioning of Metals in contaminated soils: Dependence on pH, Totals Metal Burden, and O.M*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**(7).
77. Allison, J.D. and T.L. Allison, *Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soils and Waste*, US-EPA, Editor. 2005: Washington.
78. Bessbousse H., R.T., Verchere J-F., Lebrun L., *Removal of heavy metal ions from aqueous solutios by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in poly(vynyl alcohol) matrix*. Membrane Science, 2008. **307**: p. 249 - 259.
79. Kennedy Oubagarandin, J., Sathyamurthy, N., Murthy, Z.V.P, *Evaluation of Fuller`s earth for the adsortion of mercury from aqueous solutions: A compartive study with activated carbon*. Hazardous Materials, 2007. **142**: p. 165-174.
80. Jeon, C. and K. Ha Park, *Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead*. Water Research, 2005. **39**(16): p. 3938-3944.
81. Vieira, R.S. and M.M. Beppu, *Dynamic and static adsorption and desorption of Hg(II) ions on chitosan membranes and spheres*. Water Research, 2006. **40**(8): p. 1726-1734.

82. Choong Jeon, W.H.H., *Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal*. Water Research, 2003. **37**: p. 4770-4780.
83. Zhu Jianzhong, D.B., Yang John, Gang Dianchen, *Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal*. Carbon, 2009. **47**: p. 2014-2025.
84. Feng Wengo, B.E., Vidic Radisav, *Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal - I: Effect of temperature and sulfurization protocol*. Carbon, 2006. **44**: p. 2990 - 2997.
85. Feng Wengo, B.E., Vidic Radisav, *Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal - II: sulfur forms and mercury uptake*. Carbon, 2006. **44**: p. 2998 - 3004.
86. Anoop Krishnan K, A.T.S., *Removal mercury (II) from aqueous solution and chlor - alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies*. Hazardous Materials, 2002. **B92**: p. 161 - 183.
87. Martinez, R.C., *Efecto de la modificación de una zeolita natural Mexicana en la adsorción de cadmio y 4 - clorofenol*, in *Facultad de Ingeniería Centro Interamericano de Recursos del agua*. 2007, Universidad Autonoma del Estado de México: Toluca. p. 203.
88. Wong, Y.-C., *Sortion Studies of Acid Dyes on Chitosan*, in *Institute of Textiles and Clothing*. 2002, The Hong Kong polytechnic University. p. 161.
89. Engineers, U.S.A.C.o., *Engineering and Design Asortion Design Guide*, D.o.t. Army, Editor. 2001.
90. Miretzky, P. and A.F. Cirelli, *Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 10-23.
91. Qu, R. *Removal and recovery of Hg(II) from aqueous solution using chitosan-coated cotton fibers*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 717-727.
92. Vitolo Sandra, S.M., *Mercury removal from geothermal exhaust gas by sulfur-impregnated and virgin activated carbons* 2001.
93. Mohan Dines, g.V.K., Srivastava S. K., Chander S., *Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste* 2000.
94. Korpiel John A., V.R.D., *Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas- phase mercury*. Environ. Sci. Technol., 1997. **31**: p. 2319 - 2325.
95. Wenguo, F., E. Borguet, and R.D. Vidic, *Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal - I: Effect of temeperature and sulfurization protocol*. Carbon, 2006. **44**: p. 2990 - 2997.
96. Guerra Denis L., S.M.R.M., Airoidi Claudio., *Mercury adsorption on natural and organoffuntionalized smectites thermodynamics of caption removal*. Brazilian Chemical Society, 2009. **20**.
97. Anoop, k.K. and A. T.S, *Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised carbons prepares from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies*. HazardousMaterials, 2002. **B92**: p. 161-183.
98. Ramalho, R.S., *Chapter 8. Tertiary Treatment of Wastewater*, in *Introduction to Wastewater Treatment processes*1983, Academia Press INC

99. Adak A., P.A., *Removal of phenol from aquatic environment by SDS modified alumina batch and fixed bed studies*. Separation and Purification Technology, 2006. **50**: p. 256 - 262.
100. Judd, S., *The MBR Book: Principles and Applications of membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, ed. Elsevier. 2006.
101. Wichitsathian, B., *Application of Membrane Bioreactor Systems for Landfill Leachate Treatment*
2004, Asian Institute of Technology: Thailand.
102. Wichitsathian, B., *Application of Membrane Bioreactor Systems for Landfill Leachate Treatment*, in *School of Environment, Resources and Development*. 2004, Asian Institute of Technology Thailand. p. 1-197.
103. Susan Mc Intosh, B.W., *The application of flow Injection Technology to Automating cold vapor mercury analysis*, in *Environmental standard procedure*.
104. Shumacher, B., *Methods for Chemical and Physical Analysis. Appendix F*, E.S.I.-L. Vegas, Editor, Evaluation Manual.

ANEXOSA

- **MÉTODO 3030B FILTRACIÓN PARA METALES DISUELTOS Y SUSPENDIDOS(STANDARD METHODS)**

Los metales disueltos: son los componentes metálicos de una muestra sin acidular que pasa a través de un filtro de membrana de 0,45 μm .

Metales suspendidos: son los componentes metálicos de una muestra sin acidular que son retenidos por un filtro de 0,45 μm .

Metales Totales: La concentración determinada en una muestra sin filtrar tras digestión intensa o la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disueltas y suspendidas.

ANEXO B

- **DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA. ASTM D 32323-02**

El mercurio soluble presente en la muestra es reducido a Hg^0 y aireado de la solución en un sistema cerrado. El vapor de Hg pasa a través de una celda posicionada en el camino de la luz de un espectrómetro de absorción atómica. El mercurio orgánico no es medido a no ser que sea convertido a forma soluble, para lograrlo la muestra acidulada y a se a que se encuentre en medio acuoso o en sedimentos, es oxidada con permanganato de potasio, este no es capaz de oxidar completamente el mercurio orgánico por lo que se agrega persulfato de potasio. Es sometida a digestión en un recipiente con tapón esmerilado a $95^\circ C$ por dos horas. Al final de la digestión es neutralizado el exceso de permanganato y el mercurio soluble es reducido por cloruro estañoso o borohidruro de sodio, estos se hacen directamente en el equipo. La muestra es aireada con helio, nitrógeno o argón para sacar el vapor de mercurio de la muestra y llevarlo a la celda de medición [70, 103, 104].

Objetivo: Para aguas frescas, salinas algunas industriales y efluentes de alcantarillado. Detección entre 0.0 – 10 $\mu g/l$ de Hg .

Tanto el Hg orgánico como el inorgánico pueden ser analizados por este procedimiento, si primero el mercurio en la muestra es convertido a ion mercúrico, usando persulfato y permanganato de potasio, como oxidantes y digestión a $95^\circ C$, aproximadamente el 100 % del Hg orgánico puede ser recuperado.

- **MÉTODO**

Mediante oxidación química húmeda todo el mercurio es convertido a ion mercúrico y el ion mercúrico a mercurio metálico (Hg (0)) seguido por análisis de vapor frío.

- **INTERFERENCIAS**

Los sulfuros que son eliminados con el permanganato de potasio. Sulfuros hasta 20 mg/l no interfieren.

El cobre

Las aguas salinas, de mar, efluentes industriales con altos contenidos de cloruros requieren más adición de permanganato. Durante la oxidación los cloruros son convertidos a cloro libre, que también absorben radiación a 253.7 nm (longitud de onda para leer mercurio en absorción atómica), este puede ser acompañado utilizando sulfato de hidroxilamina.

- **REACTIVOS**

Soluciones patrón de mercurio entre 0.0 – 10 µm/l

Ácido nítrico

Permanganato de potasio. 50 g/l

Persulfato de potasio. 50 g/l

Solución de cloruro de sodio hidroxilamina. 120 g de cloruro de sodio y 120 g de sulfato de hidroxilamina en un litro de agua destilada.

Sulfato estañoso. Como agente reductor 100g en agua conteniendo 14 ml de ácido sulfúrico y llevar a un litro.

Nota: el equipo de absorción atómica que tiene el Laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Manizales, no está acondicionado para este agente reductor, es reemplazado por borohidruro de sodio.

- **PROCEDIMIENTO**

Transfiera 100 ml o una alícuota diluida a 100 ml, en un recipiente de tapon esmerilado que se pueda calentar.

Agregue cuidadosamente 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 2.5 ml de ácido nítrico concentrado. Mezcle después de cada adición.

Agregue 15 ml de permanganato de potasio hasta que el color persista, al menos 15 minutos.

Agregue 8 ml de persulfato de potasio

Caliente por dos horas a 95 °C en baño maría, enfrié

Agregue 6 ml de reactivos de hidroxilamina- cloruro de sodio. (reduce el exceso de permanganato).

Leer en el equipo de absorción atómica por la técnica de vapor frío.

El alto valor del pH, materia orgánica y sólidos suspendidos de las aguas lixiviadas podrían indicar que posiblemente el Hg esté presente en forma particulada o adherido a los sólidos suspendidos, a la materia orgánica e hidróxidos y que puede ser separado en gran proporción con sedimentación o filtración, pero también la alta concentración de cloruros pueden hacer que el mercurio esté disuelto y que la remoción se deba trabajar sobre la parte líquida, lo que muestra que conocer la concentración de mercurio total en la muestra no es suficiente para tomar un criterio en su tratamiento de separación, por lo cual se hace necesario evaluar efectivamente cuál es la forma en que el mercurio se hace presente en cualquier tipo de residuos líquidos.