

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENXEÑARÍA**



**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**-Máster en Ingeniería Química y Bioprocesos-**

**Capacidad de adsorción de cationes de las sustancias poliméricas  
extracelulares obtenidas desde lodos sanitarios**

Javiera Francisca Gutiérrez Espinoza

Junio 2022

Concepción, Chile



## Resumen

El lodo sanitario constituye un residuo con alta carga orgánica y organismos patógenos, requiriendo tratamiento para su disposición final. Actualmente Biodiversa S.A. se encarga de la gestión de 83.049 toneladas de lodo al año, fracción que se trata con cal, obteniendo lodo de clase B (es decir, con contenido de coliformes fecales inferior a  $2 \times 10^6$  unidades/g sólidos totales) para disposición en rellenos sanitarios o predios forestales. En este trabajo, se planteó la extracción de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) del lodo y se evaluó la capacidad de biosorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  y desorción de los primeros tres metales.

Se empleó el método de extracción de EPS con NaCl 0,85% m/m en proporción 1:1 con lodo, a pH=12, para aumentar la solubilidad de las proteínas y de los polisacáridos que lo componen, de lo que se obtuvo un rendimiento de extracción de 3,33 kg EPS/t lodo (base húmeda, BH), con una capacidad de adsorción de hasta 441,5 mg Cu/g EPS; 1124,7 mg Pb/g; 417,6 mg Cd/g; 310,5 mg La/g; 287,8 mg Ce/g; 223,2 mg Nd/g. Cobre y cadmio presentaron un ajuste a cinética de pseudo-primer orden y plomo a pseudo-segundo orden. La isoterma de Langmuir se ajustó a los datos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Se obtuvo un proceso de adsorción endotérmico entre 10°C y 30°C.

El estudio económico indica una disminución del costo de tratamiento de lodo desde 23 USD/t lodo (tratamiento actual de Biodiversa S.A. con adición de cal) a 2,1 USD/t lodo, al reemplazar el tratamiento actual por tratamiento por extracción de EPS, además se obtiene lodo clase A, que es un lodo sin restricciones sanitarias para aplicación al suelo. Las utilidades netas por recuperación de neodimio con EPS corresponden a 181.057 USD/año. Se mejoró el proceso de extracción reemplazando el uso de solución de NaCl 0,85% m/m, por adición directa de sal al lodo, con lo que se consiguió una disminución del costo de tratamiento por extracción de EPS desde 2,1 USD/t lodo a 0,732 USD/t lodo, que se concluye como proceso óptimo de extracción de EPS. Los resultados de este trabajo permiten desarrollar un proceso de economía circular en la gestión de lodos, donde el lodo corresponde a la materia prima para el desarrollo de un material sorbente de origen orgánico.

## Resumo

Os lodos sanitarios son un residuo cunha elevada carga orgánica e organismos patóxenos, que requiren tratamento para a súa eliminación definitiva. Actualmente Biodiversi S.A. encárgase de xestionar 83.049 toneladas de lodos anuais, fracción que se trata con cal, obtendo lodos de clase B (é dicir, cun contido de coliformes fecais inferior a  $2 \times 10^6$  unidades sólidas totais/g) para a súa eliminación en vertedoiros sanitarios ou polígonos forestais. Neste traballo propúxose a extracción de substancias poliméricas extracelulares (EPS) dos lodos e avalíouse a capacidade de biosorción dos catións  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e a desorción dos tres primeiros metais.

Utilizouse o método de extracción EPS con NaCl 0,85% m/m en proporción 1:1 con barro, a pH=12, para aumentar a solubilidade das proteínas e polisacáridos que o compoñen, do que se obtivo un rendemento de extracción de 3,33. kg de EPS/t de lodo (base húmida, WB), cunha capacidade de adsorción de ata 441,5 mg Cu/g de EPS; 1124,7 mg Pb/g; 417,6 mg Cd/g; 310,5 mg La/g; 287,8 mg Ce/g; 223,2 mg Nd/g. O cobre e o cadmio presentaron un axuste á cinética de pseudo-primeira orde e conduciron á pseudo-segunda orde. A isoterma de Langmuir axustouse aos datos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Obtívose un proceso de adsorción endotérmica entre 10°C e 30°C.

O estudo económico indica unha diminución do custo do tratamento de lodos de 23 USD/tonelada de lodos (tratamento actual de Biodiversa S.A. con adición de cal) a 2,1 USD/tonelada de lodos, ao substituír o tratamento actual por tratamento de extracción de EPS, Ademais, obtéñense lodos de clase A, que son lodos sen restricións sanitarias de aplicación ó terreo. Os beneficios netos da recuperación de neodimio con EPS corresponden a 181.057 USD/ano. O proceso de extracción mellorouse ao substituír o uso dunha solución de NaCl ao 0,85% m/m pola adición directa de sal ao lodo, o que resultou nunha redución do custo do tratamento para a extracción de EPS de 2,1 USD/tonelada de lodo a 0,732 USD/ tonelada de lodo, que se conclúe como o proceso óptimo de extracción de EPS. Os resultados deste traballo permiten desenvolver un proceso de economía circular na xestión de lodos, onde os lodos corresponden á materia prima para o desenvolvemento dun material adsorbente de orixe orgánica.

## Abstract

Waste sludge is a product containing high organic load and pathogenic organisms, requiring treatment for its final disposal. Biodiversa S.A. currently processes 83.049 t/yr, where a fraction of it, is treated by lime stabilization, obtaining B-class sludge (with a fecal coliform content of less than  $2 \times 10^6$  units/g of total solids) for disposal in landfills or forest areas. Extracellular polymeric substances (EPS) extraction from waste sludge was studied and adsorption capacity for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , and desorption efficiency of the first three metals was determined.

NaCl 0,85% m/m in 1:1 proportion to the sludge, at pH = 12 is used to extract the EPS, to improve the presence of proteins and polysaccharides in supernatant, from which the extraction yield was 3,33 kg EPS/t sludge (BH) and adsorption capacities were 441,5 mg Cu/g EPS; 1124,7 mg Pb/g; 417,6 mg Cd/g; 310,5 mg La/g; 287,8 mg Ce/g; 223,2 mg Nd/g. Copper and cadmium kinetics fits the pseudo-first order model, and lead fits pseudo-second order model. Langmuir model was fitted well for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . The adsorption reactions showed the endothermic nature of the sorption process between 10°C and 30 °C.

The economic study indicates a decrease in the cost of sludge treatment from 23 USD/t sludge (with the current process treatment with lime) to 2,1 USD/t sludge, by replacing lime stabilization with the EPS extraction process, where A-class sludge is obtained, which is a sludge without sanitary restrictions for application to the soil. The net income of the extraction and adsorption process for neodymium is 181.057 USD/yr. By direct addition of NaCl to sludge, the treatment cost diminished from 2,1 USD/t sludge to 0,32 USD/t sludge, which was the optimal EPS extraction process. These results allow to develop a circular economy model for waste sludge management, where sludge can be considered as a raw material to produce an organic biosorbent.

# Índice general

---

1.	Introducción .....	1
1.1.	Planta de tratamiento de aguas residuales .....	3
1.2.	Tratamiento y disposición de lodos .....	4
1.3.	Metales pesados .....	7
1.4.	Sustancias poliméricas extracelulares (EPS).....	10
1.5.	Adsorción de metales por sustancias poliméricas extracelulares. ....	12
2.	Objetivos .....	13
2.1.	Objetivo general .....	13
2.2.	Objetivos específicos .....	14
3.	Metodología .....	14
3.1.	Materia prima .....	14
3.2.	Metodología de extracción de EPS.....	14
3.2.1.	Caracterización de extractos de EPS.....	17
3.2.2.	Caracterización lodo de descarte.....	17
3.3.	Metodología de adsorción .....	18
3.3.1.	Planificación de experimentos de adsorción .....	19
3.3.2.	Estudio termodinámico .....	22
3.3.3.	Procedimiento de ensayos de adsorción.....	24
3.4.	Medición de metales.....	26
3.5.	Estudio de precipitación de cationes .....	27
3.6.	Metodología del estudio económico.....	28
4.	Resultados y discusión .....	29
4.1.	Características de EPS extraído.....	29

4.1.2.	Rendimientos de extracción .....	33
4.1.3.	Análisis del lodo de descarte.....	35
4.2.	Capacidad de adsorción según pH.....	39
4.2.1.	Análisis de formación de precipitado.....	39
4.2.2.	Ensayos de adsorción .....	41
4.3.	Cinéticas de adsorción .....	46
4.4.	Isotermas de adsorción .....	48
4.5.	Desorción del metal .....	51
4.6.	Estudio termodinámico.....	52
4.7.	Consideraciones para el escalamiento industrial de adsorción.....	53
4.8.	Estudio económico .....	55
4.8.1.	Costos de gestión de lodos .....	55
4.8.2.	Costos del método de extracción.....	58
4.8.3.	Balance económico .....	59
4.8.4.	Propuestas de mejora.....	63
5.	Conclusiones .....	66
6.	Referencias .....	70
7.	Anexos.....	75
7.1.	Antecedentes lodo desaguado.....	75
7.2.	Protocolos de medición de proteínas y polisacáridos.....	76
7.2.1.	Medición de proteínas .....	76
7.2.2.	Medición de polisacáridos.....	77
7.3.	Salas metálicas de ensayos de adsorción.....	78
7.4.	Cotización de equipos.....	78
7.5.	Diagrama de flujo de proceso de extracción mediante NaCl pH = 12 .....	80

## Índice de tablas

Tabla 1.1. Concentraciones máximas de metales en lodos para aplicación al suelo. Fuente: D.S. N°4/2009 sobre “Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas”.....	6
Tabla 1.2. Usos y origen de metales y sus respectivos efectos, concentraciones reportadas en efluentes industriales y lixiviados de rellenos sanitarios y precio de compra/venta de cada uno en dólares y pesos chilenos. Fuente: (Hermassi <i>et al.</i> , 2021, 2022a; Kazy <i>et al.</i> , 2006; Metcalf & Eddy, 2003; Moustafa <i>et al.</i> , 2014).....	9
Tabla 1.3. Composición de EPS extraído de diferentes muestras de lodo. ....	11
Tabla 3.1. Parámetros de lodo desaguado y sin desaguar proveniente de la planta de tratamiento de lodos Biodiversa.....	14
Tabla 3.2. Planificación de experimentos de adsorción con EPS purificado de extracción con NaCl a pH=12, con velocidad de agitación y temperatura constante de 150 rpm y 20°C respectivamente. .	19
Tabla 3.3. Tiempos en minutos para la toma de muestras en ensayos de adsorción para estudio de cinética y desorción. ....	26
Tabla 4.1. Contenido de proteínas y polisacáridos del sobrenadante en etapas de extracción de EPS de lodo sin desaguar, con método de extracción con resinas catiónicas, en el rango de pH = 4,6-8,6...	29
Tabla 4.2. Contenido de proteínas y polisacáridos del sobrenadante en etapas de extracción de EPS de lodo sin desaguar con método de extracción con resinas catiónicas, en el rango de pH= 9-12.....	30
Tabla 4.3. Resultados de TOC extractos de etapas de extracción de EPS con método de extracción de NaCl <b>pH = 10</b> , NaCl <b>pH = 12</b> , CER <b>pH = 12</b> y capacidad de adsorción de cobre de diferentes EPS. ....	32
Tabla 4.4. Rendimiento de liofilización de purificado de EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12. ....	33
Tabla 4.5. Rendimientos de extracción de lodo desaguado y lodo sin desaguar, para extracción con NaCl 0,85% m/m y resinas catiónicas (CER). ....	34
Tabla 4.6. Comparativa de rendimiento de extracción de EPS con métodos de NaCl pH=10, NaCl pH=12 y resinas catiónicas (CER) pH=12. ....	35
Tabla 4.7. Resultados de reducción de sólidos volátiles, en base a la fracción másica de fase sólida obtenida en la etapa de centrifugación por cada uno de los métodos de extracción en estudio y contenido de sólidos volátiles. ....	36

Tabla 4.8. Resultados análisis colimetría fecal lodo crudo y lodo de descarte de cada uno de los métodos de extracción en estudio.....	37
Tabla 4.9. Concentración de metales pesados en lodo de descarte por extracción con NaCl 0,85% m/m a pH 12 y su comparación con límite establecido por D.S. N°4 sobre "Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas". .....	38
Tabla 4.10. Contenido de cobre a muestras de solución estándar a diferente pH, con y sin digestión ácida. ....	41
Tabla 4.11. Capacidad de adsorción de Cu(II), Pb(II), Cd(II), La(III), Ce(III), Nd(III) a pH=3,5-6, con concentración $C_0=25$ mg/L, razón de EPS:metal 2:1, 20°C. 150 rpm, 6 horas, <b>Vensayo</b> =150 mL con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar.....	45
Tabla 4.12. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar. ....	46
Tabla 4.13. Capacidad de adsorción con variación de concentración de metal para Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar.....	48
Tabla 4.14. Parámetros de isothermas de adsorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar. ....	50
Tabla 4.15. Eficiencia de desorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II). ....	52
Tabla 4.16. Capacidad de adsorción de cobre a 10°C, 20°C y 30°C, a pH = 5, 150 rpm durante 6 horas, con EPS extraído de lodo sin desaguar con NaCl 0,85% m/m a pH=12. ....	53
Tabla 4.17. Resumen de costo de cada operación de gestión de lodos durante el año 2019, según aplicación de tratamiento de estabilización o disposición directa en rellenos sanitarios.....	57
Tabla 4.18. Dimensión de equipos, consumo energético y costos energéticos asociados al proceso de extracción. ....	59
Tabla 4.19. Resumen de costos de método de extracción con NaCl, con respecto a la producción anual de EPS. ....	59
Tabla 4.20. Producción de EPS en función del rendimiento de extracción de cada método y cantidad de lodo que ingresa a Biodiversa S.A. ....	60
Tabla 4.21. Utilidades netas por venta de cobre recuperado con EPS. ....	60
Tabla 4.22. Utilidades netas por venta de metales recuperados con EPS extraído con NaCl a pH = 12 de lodo sin desaguar. ....	61
Tabla 4.23. Utilidades netas por venta de metales de tierras raras recuperados con EPS extraído con NaCl a pH = 12 de lodo sin desaguar.....	62

Tabla 4.24. Rendimiento de extracción con NaCl pH=12 0,85% m/m 1:1 y de adición directa de NaCl a pH=12. ....	65
Tabla 4.25. Comparación entre costo total de método de extracción de control y método con adición directa de NaCl a pH=12. ....	66
Tabla 7.1. Rendimiento de extracción de EPS y capacidad de adsorción de cobre que presenta lodo desaguado. Datos rescatados de ensayos realizados por Navarro (2021). ....	75
Tabla 7.2. Preparación de soluciones estándar para curva de calibración de medición de proteínas por Método de Bradford. ....	76
Tabla 7.3. Preparación de soluciones estándar para curva de calibración de medición de polisacáridos por Método de fenol-ácido sulfúrico de Dubois.....	77
Tabla 7.4. Sales metálicas para preparación de 2 litros de solución stock de concentración 200 mg/L. ....	78
Tabla 7.5. Cotización de equipos de proceso de extracción de EPS. ....	79
Tabla 7.6. Descripción de corrientes de proceso para extracción con NaCl 0,85% m/m 1:1 con lodo sin desaguar a pH = 12. ....	81
Tabla 7.7. Descripción de corrientes de proceso para extracción con adición directa de NaCl con lodo sin desaguar a pH = 12. ....	81

## Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema de proceso de tratamiento de aguas residuales mediante lodos activos (Metcalf & Eddy, 2003).....	4
Figura 1.2. Diagrama esquemático de interacciones entre EPS y metal. Fuente:(Li & Yu, 2014)....	12
Figura 3.1. Diagrama resumen de pasos de métodos de extracción de EPS desde lodos sin desaguar. De izquierda a derecha: 1) Extracción con resinas catiónicas. 2) Extracción con cloruro de sodio. EMC: Ésteres mezclados de celulosa. CR: Celulosa regenerada.....	15
Figura 3.2. Ensayo de adsorción con bolsa de diálisis 3500 Dalton. A: En la izquierda matraz con EPS y en la derecha solución de Cerio. B: En la derecha membrana de diálisis con EPS en su interior. C: Ensayo de adsorción con membrana de diálisis suspendida. ....	25
Figura 3.3. Diagrama de solubilidad de metal en función del pH en presencia de hidróxidos. Fuente: (Metcalf & Eddy, 2003). ....	27
Figura 4.1. Extractos de cada etapa de extracción con 1. Método de extracción con NaCl a pH 10; 2. Método de extracción con NaCl a pH 12; 3. Método de extracción con resinas catiónicas a pH 12. Cada extracto corresponde al tomado luego de la etapa de extracción (A), centrifugación (B), filtración (C) o purificación (D).....	32
Figura 4.2. Efecto del pH en la concentración $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Nd}^{3+}$ en solución, a una concentración de 25 mg/L de sal metálica. ....	39
Figura 4.3. Especies de cobre <b>Cuac2</b> +, <b>CuOs</b> y <b>CuOH(ac)</b> + presentes en solución de concentración de 25 mg/L de sal metálica, a diferentes pH. ....	40
Figura 4.4. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de EPS. Ensayo de adsorción de cobre con concentración de metal y EPS de 25 y 50 mg/L respectivamente, a 20°C y 150 rpm. Definición EPS=TOC, obtenido con método de extracción con NaCl pH=12 de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular; cobre libre: concentración del catión $\text{Cu}^{2+}$ a diferente pH (obtenido en simulación CHEAQS Next) a una concentración de 25 mg/L.....	42
Figura 4.5. Efecto del pH en la capacidad de adsorción (q) [mg metal/g EPS] de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) y cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Condiciones de ensayo a 20°C y 150 rpm. Concentración de metal y EPS de 25 mg/L y 50 mg/L respectivamente, con definición EPS=TOC, obtenido con método de extracción con NaCl pH=12 de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular. ....	43
Figura 4.6. Efecto del pH en la capacidad de adsorción (q) [mg metal/g EPS] de lantano ( $\text{La}^{3+}$ ), cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) y neodimio ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Condiciones de ensayo a 20°C y 150 rpm. Concentración de metal y EPS	

de 25 mg/L y 50 mg/L respectivamente, con definición EPS=TOC, obtenido con método de extracción con NaCl pH 12 de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular. ....	45
Figura 4.7. Cinéticas de adsorción de cobre, plomo y cadmio según el modelo cinético de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para concentraciones iniciales de metal de 10 mg/L para cobre y cadmio y 20 mg/L para plomo, con concentración de EPS de 20 mg/L, de ensayos realizados a 20°C, pH = 6, 150 rpm, durante 90 minutos. ....	47
Figura 4.8. Isotermas de adsorción de Cobre, Plomo y Cadmio según Modelo de Langmuir y de Freundlich para concentraciones iniciales de metal de 5, 10, 25, 50 y 100 mg/L y concentración de EPS de 50 mg/L, de ensayos realizados a 20°C, pH = 6, 150 rpm, durante 6 horas.....	50
Figura 4.9. Efecto del pH en la concentración de cationes metálicos libres en solución combinada de metales, a concentraciones promedio reportadas por informe anual de relaves en Chile (SERNAGEOMIN). ....	54
Figura 4.10. Sistema de adsorción y desorción través de reactor de lecho fluidizado. Fuente: (Volesky, 2007).....	55
Figura 4.11. Diagrama de gestión de lodos de plantas de tratamientos de aguas residuales relacionadas con Biodiversa S.A.....	56
Figura 4.12. Concentración de TOC, proteínas y polisacáridos en mg/L de EPS purificado. Método de control: NaCl al 0,85% m/m pH = 12. Método A: NaCl al 1,7% m/m 1:1 pH = 12. Método B: NaCl al 0,85% m/m 1:1 pH = 13. Método C: pH = 12. Método D: NaCl pH = 12 sin agua. ....	64
Figura 7.1. Diagrama de flujo de proceso de extracción de EPS desde lodo sin desaguar, con NaCl a pH = 12.....	80

## **Siglas y abreviaturas**

Da	: Dalton.
%m/m	: Porcentaje masa de soluto/masa disolución.
PTAR	: Planta de tratamiento de aguas residuales.
MINSEGPRES	: Ministerio de la Secretaría General de la Presidencia.
COCHILCO	: Comisión Chilena del Cobre.
ST	: Sólidos totales.
SST	: Sólidos suspendidos totales.
SV	: Sólidos volátiles.
SSV	: Sólidos suspendidos volátiles.
EMC	: Ésteres mezclados de celulosa
CR	: Celulosa regenerada
BH	: Base húmeda
BS	: Base seca
TOC	: Carbono orgánico total
PT	: Proteínas
PS	: Polisacáridos

# 1. Introducción

---

Actualmente existen 39 plantas de tratamiento de aguas servidas, a cargo de la empresa Essbio S.A., de las cuales, para el año 2019, se obtuvo una producción de 83.049 toneladas de lodo. Esto constituye un residuo caracterizado por su alto contenido de materia orgánica, minerales y nutrientes, así como también agentes patógenos, lo cual requiere un tratamiento para su disposición final. La gestión de los lodos se realiza por parte de Biodiversa S.A., para la obtención de un producto final adecuado según los estándares que se establecen en el Decreto Supremo N°4, que define el reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas.

El tratamiento que se aplica actualmente, contempla la estabilización de lodos por adición de cal, proceso tradicional que garantiza un lodo clase B, para disposición en rellenos sanitarios o aplicación en suelos forestales.

Hoy en día, el lodo se considera un residuo, conllevando un proceso de economía lineal, que presenta un costo para su disposición final, además de impactos medioambientales. Se propone su revalorización por medio de la extracción de sustancias poliméricas extracelulares (EPS), adsorbente de bajo costo, que ha mostrado buenas capacidades de adsorción de metales pesados (Moustafa *et al.*, 2014). Por medio de la extracción, se espera presentarlo como proceso alternativo al tratamiento actual, disminuyendo los costos de tratar el lodo y generando utilidades, por obtención de un nuevo producto, modificando el proceso en base a una economía circular.

El EPS presenta capacidad de biosorción, que tiene alto potencial de ser aplicado en efluentes industriales, especialmente mineros, para la recuperación de metales con un adsorbente de bajo costo, lo cual permita obtener utilidades desde un residuo que, además, es altamente contaminante debido a las concentraciones de metales que presentan.

La acumulación continua de variedad de metales pesados, incluidos metales de tierras raras, provenientes principalmente de efluentes industriales mineros, producto de corrosión de materiales, producción de energía, lixiviados, fábrica de hierro y acero, cuero, producción de energía atómica, entre otros, corresponde a una importante preocupación ambiental, debido a su no-biodegradabilidad, persistencia en el medioambiente y seres vivos. Todas estas actividades inducen la acumulación de metales, para lo cual es necesario encontrar una solución tecnológica que sea efectiva y asequible para

la protección del medioambiente. Los métodos convencionales para la remoción de iones metálicos presentan desventajas significativas en cuanto al costo del proceso, remoción incompleta, costo alto de reactivos y generación de productos residuales que requieren un tratamiento para su disposición final. La biosorción corresponde a una alternativa que permite la recuperación de cationes metálicos en solución acuosa a un bajo costo de operación y con un mínimo de uso de agentes químicos o generación de lodos biológicos (Kazy *et al.*, 2006; Moustafa *et al.*, 2014).

Entre los metales pesados, los lantánidos generan especial atención debido a su demanda creciente en industria de nuevos materiales para agricultura, forestal y acuicultura como microfertilizante o suplemento mineral en comida para animales, además de su conocido uso en catalizadores. La presencia de los elementos de tierras raras en relaves, suelen estar caracterizadas por concentraciones de hasta 1000 veces mayor que los de los cuerpos de agua naturales (Hermassi *et al.*, 2022b).

Chile es el mayor productor y exportador de cobre en el mundo, lo que es de gran importancia para la economía del país, con la consecuencia de dejar miles de millones de toneladas de relaves producto de su extracción. Hoy en día se tienen cerca de 11.300 millones de toneladas de relaves en Chile, distribuidos en 758 depósitos, según último catastro de agosto 2020, por el Servicio Nacional de Geología y Minería. Esto indica el potencial de recuperación de los diferentes metales, para así también modificar la linealidad económica y mitigar los potenciales efectos que poseen.

Del trabajo previo realizado por Navarro (2021), se cuenta con antecedentes sobre la caracterización del lodo desaguado, en conjunto con la capacidad de extracción por uso de resinas catiónicas y por adición de NaCl, logrando rendimientos de extracción de 0,00709 g EPS/g lodo (BH) y 0,00314 g EPS/g lodo (BH) respectivamente, rendimientos por sobre los reportados en literatura de 0,0022 g EPS/g lodo (BH) (basado en Z. Zhang, Zhou, *et al.* (2014)). Sin embargo, al realizar pruebas de adsorción, se obtuvo una capacidad de 12,7 mg Cu/g EPS, que representa sólo un 3% de la capacidad de adsorción de referencia de 428 mg Cu/g EPS (Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014) (Véase anexo 7.1). Debido a que no se controló el pH de extracción en trabajo previo de Navarro (2021), podría estar ocurriendo que los compuestos del EPS, como proteínas y polisacáridos, no estarían completamente solubilizados en la fase acuosa, lo cual no permite recuperar una mayor cantidad de ellos. Por lo tanto, en este trabajo se agregó la etapa de ajuste de pH en la metodología de extracción. Además, se trabajó con lodo sin desaguar, para mejorar el rendimiento de capacidad de adsorción.

## 1.1. Planta de tratamiento de aguas residuales

La eliminación de aguas residuales no tratadas, provenientes de actividades domiciliarias, industriales y/o comerciales, produce impactos ambientales negativos en los cursos de agua receptores, en función de la concentración de contaminantes que dichas aguas contengan, por lo cual se debe realizar un tratamiento previo para su disposición final.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) tienen como objetivo reducir el contenido de materia orgánica, remover nutrientes y eliminar organismos patógenos, con tal de devolver un efluente inocuo al medio ambiente, que no afecte la salud de la población ni degrade las condiciones ambientales del sector al que se descargan estas aguas (Metcalf & Eddy, 2003).

Los componentes que se encuentran en aguas residuales se pueden remover por métodos físicos, químicos y biológicos. Ejemplos de tratamientos físicos son cribado, mezcla, sedimentación, aireación, filtración y adsorción. Dentro de los métodos químicos, procesos que se caracterizan por adición de químicos, se encuentran la desinfección, oxidación y precipitación (Moustafa *et al.*, 2014). Por último, se encuentran los métodos biológicos, en el cual se busca remover nutrientes y componentes orgánicos biodegradables del agua residual por medio de procesos con lodo activado o por paso en biofiltro percolador (Metcalf & Eddy, 2003). Las plantas de tratamiento de aguas residuales consisten generalmente en una combinación de unidades de proceso con los tratamientos ya mencionados.

Una configuración típica (Figura 1.1) se compone por una etapa de pre-tratamiento, seguido de un decantador primario, un tanque de aireación para la degradación de materia orgánica por la presencia de lodos activos y un decantador secundario para la recuperación de lodo residual activo, donde se recircula una fracción al estanque aerobio, mientras que otra parte se combina con el lodo primario o crudo, que se llevan a tratamiento. El proceso finaliza con la desinfección del agua para su disposición final según normativa correspondiente (Metcalf & Eddy, 2003).

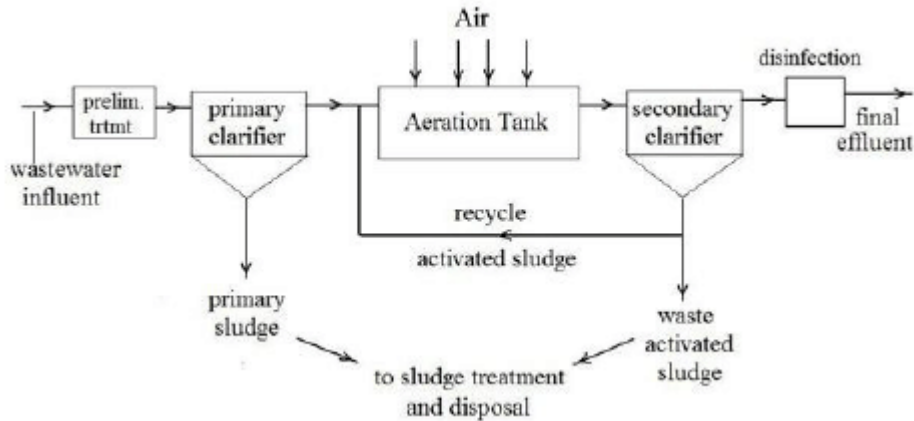


Figura 1.1. Esquema de proceso de tratamiento de aguas residuales mediante lodos activos (Metcalf & Eddy, 2003).

## 1.2. Tratamiento y disposición de lodos

El manejo sanitario de lodos consiste en el conjunto de operaciones a las que se somete a los lodos provenientes de plantas de tratamientos de aguas servidas luego de su generación, que tiene como objetivo evitar riesgos para la salud de la población y el medio ambiente, incluyendo entre otras su almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final (D.S. N°4, 2009 del MINSEGPRES).

Por definición del D.S. N°4, lodo se refiere a los residuos semisólidos que hayan sido generados en plantas de tratamiento de aguas servidas. Además, se entiende como lodo crudo al cual proviene de la etapa de decantación primaria. Los parámetros a considerar para la clasificación sanitaria de lodos corresponden a la reducción del potencial de atracción de vectores (Organismos capaces de transportar y transmitir agentes infecciosos, tales como roedores, moscas y mosquitos) y la presencia de patógenos, lo cual se desglosa a continuación en tres categorías diferentes; lodo estabilizado, lodo clase A y lodo clase B.

### Lodos estabilizados

Se consideran lodos estabilizados o con reducción del potencial de atracción de vectores sanitarios, a los lodos que se les ha reducido los sólidos volátiles en un 38 % como mínimo. Además, en el reglamento se menciona lo siguiente:

*“Sin perjuicio de lo anterior, también se considerarán estabilizados, los lodos que cumplan con uno de los siguientes requerimientos, enumerados a continuación: (...)*

4.- Adición de material alcalino: El pH de los lodos debe ser elevado a 12 o más mediante agregación de material alcalino. Sin adición de más material alcalino, el pH deberá mantenerse a 12 o más por 2 horas y posteriormente a 11,5 o más por 22 horas adicionales.” (D.S. N°4, 2009 del MINSEGPRES).

Lo anterior hace relación al tratamiento de adición de cal (Óxido de calcio, CaO) que se realiza en el caso de Biodiversa S.A. para la estabilización de lodos.

#### Lodos clase A

Se consideran lodos Clase A aquellos que cumplan con los siguientes requisitos, adicionalmente al cumplimiento de la reducción de la atracción de vectores:

1. Tener una densidad de coliformes fecales menor a 1.000 Número Más Probable (NMP) por gramo de sólidos totales, base materia seca, o tener una densidad de *Salmonella* sp. menor a 3 NMP en 4 gramos de sólidos totales, base materia seca.
2. Tener un contenido de ovas helmínticas viables menor a 1 en 4 gramos de sólidos totales, base materia seca, cuyo cumplimiento se podrá demostrar mediante la aprobación por la Autoridad Sanitaria de las condiciones de operación de uno de los procesos de higienización que se señalan en el reglamento.

Además, el lodo tipo A corresponde a un lodo sin restricciones sanitarias para aplicación al suelo.

#### Lodos clase B

Se consideran lodos Clase B aquellos que cumplan con los siguientes requisitos, adicionalmente al cumplimiento de la reducción de la atracción de vectores: la media geométrica del contenido de coliformes fecales, producto del análisis de un número de muestras no inferior a siete, tomadas al momento de su uso o de su eliminación, debe ser menor que 2.000.000 NMP por gramo de sólidos totales, en base materia seca.

La disposición final de lodos se puede realizar en mono rellenos, que corresponden a instalaciones destinadas exclusivamente para lodos (que pueden estar anexas a rellenos sanitarios) o directamente en rellenos sanitarios, lugar establecido para residuos sólidos domiciliarios. En mono -rellenos para lodos sólo se podrán disponer lodos que cumplan con los criterios de estabilización señalados anteriormente. En rellenos sanitarios sólo se podrá disponer lodos de las clases A y B, para lo cual se

requiere de una autorización sanitaria que permita disponer dichos lodos conjuntamente con los residuos domiciliarios.

Para la aplicación al suelo, se tienen restricciones sanitarias según tipo y localización de los suelos o cultivos, además de características de composición del lodo.

Se define “suelo” como *“Cuerpo natural tridimensional que forma parte de la corteza terrestre y cuyo segmento superior está en contacto con la atmósfera. Constituye el hábitat natural de las raíces de los vegetales y de complejas comunidades bióticas.”* y se define “suelo degradado” como *“Aquel suelo que por exceso de acidez, niveles de erosión, deterioro de la cubierta vegetal o que por presentar otras limitaciones físicas, químicas o estructurales, no pueden ser utilizados de modo sustentable en la producción agropecuaria”* (D.S. N°4, 2009 del MINSEGPRES).

Se regula el contenido de metales pesados del lodo residual destinado a aplicación en suelos, además del suelo receptor, para evitar su acumulación progresiva. Los límites establecidos de metales pesados en el lodo como Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Plomo (Pb), Manganeso (Mn), Mercurio (Hg), Níquel (Ni) y Zinc (Zn), se muestran en la Tabla 1.1. Las características exigidas de suelos receptores se encuentran descritas en el D.S. N°4, en los artículos 19° al 23°.

**Tabla 1.1. Concentraciones máximas de metales en lodos para aplicación al suelo. Fuente: D.S. N°4/2009 sobre “Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas”.**

Metal	Concentración máxima en mg/kg. de sólidos totales (base materia seca) <sup>1</sup>	
	Suelos que cumplen los requisitos establecidos en D.S. N°4/2009 del MINSEGPRES.	Suelos degradados que cumplen los requisitos establecidos en D.S. N°4/2009 del MINSEGPRES.
Arsénico	20	40
Cadmio*	8	40
Cobre	1000	1200
Mercurio*	10	20
Níquel	80	420
Plomo*	300	400
Selenio*	50	100
Zinc	2000	2800

**1. Concentraciones expresadas como contenidos totales.**

\* Cuando las concentraciones de cadmio, mercurio, plomo y selenio superen los valores respectivamente, se deberá demostrar que estos lodos no son peligrosos de acuerdo a lo establecido en el DS N° 148/2003 del Ministerio de Salud.

Para la aplicación en suelos, se puede utilizar lodo clase A o clase B, donde además, en suelos destinados a cultivos hortícolas o frutícolas menores, que estén en contacto directo con el suelo y que se consuman normalmente sin proceso de cocción, los lodos clase B deberán aplicarse con a lo menos 12 meses de antelación a la siembra. Se prohíbe la aplicación de lodos durante el ciclo vegetativo de estos cultivos.

En praderas y cultivos forrajeros, podrá procederse al pastoreo o a la cosecha sólo transcurrido 30 días desde la última aplicación de lodos clase B. En suelos de uso forestal, la aplicación de lodos clase B podrá efectuarse solo si se cuenta con un control de acceso al área durante los 30 días posteriores a la aplicación. En todos los casos de aplicación, los lodos deberán ir acompañados de una ficha técnica, que se detalla en el artículo 26° del D.S N°4.

### **1.3. Metales pesados**

El término de metal pesado se aplica a un grupo de metales o metaloides con densidad mayor a 5 g/cm<sup>3</sup>, número atómico sobre 20 y que presentan toxicidad o envenenamiento a bajas concentraciones (al Saadi & Al-Ajmi, 2012).

Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Plomo (Pb), Manganeseo (Mn), Mercurio (Hg), Níquel (Ni) y Zinc (Zn), entre otros, en aguas residuales, se conocen como microcontaminantes inorgánicos, debido a su presencia en órdenes de magnitud de *micro* o *nano* gramos por litro. Su origen se debe a descargas a nivel doméstico, infiltración de aguas subterráneas, descargas comerciales e industriales (Metcalf & Eddy, 2003).

Se ha reportado mayor presencia de metales pesados en efluentes industriales de procesos mineros (ver Tabla 1.2). Estos reciben el nombre de relaves, que corresponden a un conjunto de desechos de procesos mineros de la concentración de minerales, usualmente constituido por una mezcla de rocas molidas, agua y minerales de ganga, que son transportados y almacenados en «tranques o depósitos de relaves». Los drenajes de entornos mineros pueden ser ácidos o alcalinos, pueden degradar el hábitat acuático y cambiar la calidad de las aguas debido a su toxicidad, corrosión y otros efectos producidos por la disolución de sus constituyentes. Por lo general tienen unos valores de pH entre 2 a 9, contienen cationes y aniones en disolución (de <1 a 100.000 mg/l), predominando elevadas concentraciones de SO<sub>4</sub>, Fe, Mn y Al, y en menor proporción Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, Ni y otros elementos (Aduvire, 2006). También se ha reportado presencia de metales de tierras raras, en

una concentración sobre 1000 veces la concentración en cuerpos de agua naturales (Hermassi *et al.*, 2022b). Estos elementos en altas concentraciones son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cursos de aguas y pueden llegar a causar daños a las estructuras construidas por el hombre. Debido al elevado coste que representa el tratamiento, es necesario buscar una solución a este problema, para así estudiar su recuperación y su posterior comercialización (Moustafa *et al.*, 2014).

Según catastro de depósitos de relaves en Chile, actualizado en agosto de 2020 por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), existen alrededor de 750 de éstos, ubicados especialmente en la zona norte del país, donde existe mayor desarrollo de la actividad minera, particularmente de extracción de cobre.

En la Tabla 1.2 se muestran los usos de cada uno de los metales de interés para el presente estudio, con los usos típicos y/o su origen en efluentes, además del efecto en la salud o en el medioambiente, correspondientes a metales (Plomo, Pb), metales de transición (Cobre, Cu y Cadmio, Cd) y metales de tierras raras (Lantano (La), Cerio (Ce) y Neodimio (Nd)), siendo estos últimos de interés producto de yacimientos de lantánidos presentes en Chile (SERNAGEOMIN). Se recogen datos de concentraciones promedio en depósitos de relaves en Chile, concentraciones de tierras raras en drenaje ácido de mineras y reporte de metales pesados en lixiviados de rellenos sanitarios. Por último, se muestran precios de compra/venta de los diferentes metales, según la Comisión Chilena del Cobre (Pb y Cu) y según *Mineral Commodity Summaries*, informe elaborado anualmente por el Servicio Geológico de Estados Unidos (disponible para Cd, Pb, Cu, La, Ce, Nd).

**Tabla 1.2. Usos y origen de metales y sus respectivos efectos, concentraciones reportadas en efluentes industriales y lixiviados de rellenos sanitarios y precio de compra/venta de cada uno en dólares y pesos chilenos. Fuente: (Hermassi *et al.*, 2021, 2022a; Kazy *et al.*, 2006; Metcalf & Eddy, 2003; Moustafa *et al.*, 2014)**

<b>Metal</b>	<b>Uso/origen</b>	<b>Efecto en la salud/medioambiente</b>	<b>Concentraciones reportadas<sup>1</sup></b>	<b>Precio compra/venta metales</b>
<b>Cadmio</b>	Recubrimiento de metales, baterías, pigmentos, fungicida, fertilizante, fotografía, electrodos.	Inflamable, tóxico, carcinógeno. Exposiciones prolongadas provocan acumulación en hígado, riñones, páncreas y tiroides.	6 mg/kg <sup>9</sup> 0,009 mg/L <sup>10</sup>	2,30 (US\$/kg) <sup>2:4</sup>
				1953 (CLP/kg) <sup>3:4</sup>
<b>Plomo</b>	Minería, baterías, aditivos de gasolina, tuberías.	Tóxico por ingesta e inhalación de polvo o humo. Exposiciones prolongadas provocan daño cerebral, en riñones, anemia y retardo mental en niños.	607 mg/kg <sup>9</sup> 1,84 mg/L <sup>10</sup>	2,0 (US\$/kg) <sup>4</sup> 2,35 (US\$/kg) <sup>5</sup>
				1681 (CLP/kg) <sup>4</sup> 1993 (CLP/kg) <sup>5</sup>
<b>Cobre</b>	Minería, tuberías, cables de electricidad, enchapado.	Neurotóxico, toxicidad aguda, diarrea.	2066 mg/kg <sup>9</sup> 0,03 mg/L <sup>10</sup>	4,6 (US\$/kg) <sup>4</sup> 9,8 (US\$/kg) <sup>5</sup>
				3894 (CLP/kg) <sup>4</sup> 8293 (CLP/kg) <sup>5</sup>
<b>Lantano</b>	Catalizadores. Fertilizante y suplemento alimenticio. Fabricación de baterías de hidruro metálico de níquel. Esponjas de absorción. Fabricación de piedra de ignición.	Irritante dérmico y ocular. Puede irritar vías respiratorias.	1,21±0,2 mg/L <sup>6</sup> 2,699±0,484 mg/g <sup>7</sup> 5,302±0,951 mg/g <sup>8</sup> 19 mg/kg <sup>9</sup>	2,0 (US\$/kg) <sup>4</sup>
				1698 (CLP/kg) <sup>4</sup>
<b>Cerio</b>	Catalizadores, elaboración de materiales abrasivos, elemento de aleación. Fabricación de piedra de ignición.	Irritante dérmico y ocular, Embolía pulmonar, daño cardiovascular y hepático por exposición prolongada.	3,28±0,4 mg/L <sup>6</sup> 2,374±0,290 mg/g <sup>7</sup> 5,571±0,682 mg/g <sup>8</sup> 33 mg/kg <sup>9</sup>	2,0 (US\$/kg) <sup>4</sup>
				1698 (CLP/kg) <sup>4</sup>
<b>Neodimio</b>	Catalizadores. Fabricación de piedra de ignición. Componente de cristales, lámparas fluorescentes y televisores.	Embolias pulmonares por inhalación. Daño al hígado por acumulación. Daño a membranas celulares.	1,94±0,3 mg/L <sup>6</sup> 0,267±0,026 mg/g <sup>7</sup> 0,886±0,087 mg/g <sup>8</sup> 17 mg/kg <sup>9</sup>	47,0 (US\$/kg) <sup>4</sup>
				39903 (CLP/kg) <sup>4</sup>

**Detalles de tabla en la página siguiente.**

**1. Concentraciones reportadas en efluentes industriales, relaves mineros o lixiviados de rellenos sanitarios.**

**2. Precio en dólares estadounidenses por kilogramo de metal.**

**3. Precio en pesos chilenos por kilogramo de metal con conversión de 1 US\$ = 849 CLP diciembre 2021.**

**4. Precios rescatados Mineral Commodity Summaries 2021. U.S. Geological Survey.**

**5. Precios promedio mes de noviembre 2021 rescatados de Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO).**

**6. Concentración de metales de tierras raras en drenaje ácido de minera Nueva Poderosa (Huelva, España) (Hermassi *et al.*, 2021).**

**7. Concentración de metales de tierras raras en miligramos por gramo de muestra de mineral Davidita de sector Sierra Aspera (III Región, Chile) (Villalobos *et al.*, 2017)**

**8. Concentración de metales de tierras raras en miligramos por gramo de muestra de mineral Davidita de sector Veracruz (III Región, Chile) (Villalobos *et al.*, 2017)**

**9. Concentración promedio de depósitos de relaves de Chile, en miligramos de metal por kilogramo de relave. Datos recopilados hasta el 13 de enero de 2020 por Servicio Nacional de Geología y Minería.**

**10. Concentración de metales en lixiviados de rellenos sanitarios (Wysieka, Polonia) en miligramos de metal por litro de lixiviado (Kulikowska & Klimiuk, 2008).**

## **1.4. Sustancias poliméricas extracelulares (EPS)**

Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) son una mezcla de biopolímeros de alto peso molecular secretados por microorganismos, por la liberación de compuestos debido a la lisis celular y/o por la presencia de materia orgánica en el medio (Zheng, 2006). Los EPS tienen una fuerte influencia en las propiedades físico químicas de los agregados microbianos, además de propiedades estructurales, de floculación, decantación, deshidratación, y capacidad de adsorción (Sheng *et al.*, 2010).

En el tratamiento de aguas residuales se encuentran los lodos activados, compuestos principalmente, además de materia orgánica, por bacterias heterótrofas que pertenecen a los géneros de *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Citrobacter* y *Zoogloea*, entre otras (Pal & Paul, 2008), que se encuentran agrupados en forma de agregados microbianos, tales como flóculos de lodo, biofilms y/o gránulos que pueden excretar EPS durante la digestión aerobia del agua residual. por lo cual se entiende al lodo como una buena fuente de EPS (Zhang *et al.*, 2014).

El contenido y composición de EPS extraído desde varios agregados microbianos es bastante heterogéneo. Las fracciones de composición dependen fuertemente del método de extracción que se emplee, además del tipo de cultivo microbiano, fase de crecimiento, características del lodo, parámetros de proceso, tipo de biorreactor, método de extracción y métodos analíticos de medición empleados (Sheng *et al.*, 2010).

Las proteínas y los carbohidratos son usualmente los mayores componentes del EPS, además de ácidos húmicos, ácidos nucleicos, ácido urónico y otros compuestos inorgánicos en menor proporción (More *et al.*, 2014). Además de su función de aportar una estructura para los microorganismos y ser una barrera protectora de agentes externos, los EPS han mostrado tener la capacidad de adsorber metales pesados, debido a la presencia de grupos funcionales como sulfhidrilos, fosfóricos, aminos, carboxilos e hidroxilos en las moléculas del EPS. Las características físicas y químicas del EPS están directamente relacionadas con la capacidad de adsorción (Liu *et al.*, 2015). Se reportan diferentes composiciones según el origen de la muestra que se presenta en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3. Composición de EPS extraído de diferentes muestras de lodo.**

Tipo de lodo	Composición (% m/m)						Referencia
	Proteínas	Polisacáridos	Ácidos húmicos	Ácidos Urónicos	Ácidos nucleicos	Otros	
Muestras de lodo granular aeróbico obtenido a escala laboratorio desde aguas residuales municipales.	86,8%	9,7%	2,3%	0,8%	0,1%	0,3%	(Liu <i>et al.</i> , 2015)
Muestras de lodo recogidas de decantador secundario de PTAR en Shangai, China. Capacidad de la planta: 60.000 m <sup>3</sup> /día.	52,6%	30,7%	-	-	16,7%	-	(Z. Zhang, Zhou, <i>et al.</i> , 2014)
Muestras de lodo activado aeróbico de PTAR en Taipei, Taiwan.	46,4%	51,4%	2,2%	-	-	-	(D. Zhang <i>et al.</i> , 2013)
Muestras de lodo activado de PTAR en Aalborg, Dinamarca.	57,4%	11,3%	29,8%	1,4%	-	-	(Frolund <i>et al.</i> , 1996)
Muestras de lodo activado de estanque aeróbico de PTAR en Hefei, China.	44,2%	15,4%	40,4%	-	-	-	(Sheng <i>et al.</i> , 2008)

El EPS presenta una estructura de cadena larga linear, con un rango de peso molecular de EPS desde  $10^5$  hasta  $2,5 \cdot 10^6$  Dalton (Da). La eficiencia de unión y de floculación está directamente relacionada con el tamaño del EPS. Un EPS de alto peso molecular involucra más puntos de adsorción, uniones más fuertes y mayor actividad floculante que un EPS de bajo peso molecular (More *et al.*, 2014; Z. Zhang *et al.*, 2014).

Los polímeros presentes en el EPS presentan un peso molecular (MW) desde  $10^3$  Da hasta sobre  $2 \cdot 10^6$  Da. Polisacáridos y proteínas, presentan un peso molecular sobre los  $5 \cdot 10^5$  Da y entre  $10^4 - 10^5$  Da respectivamente, mientras que los ácidos húmicos están por debajo de  $10^4$  Da (Dong *et al.*, 2020).

## 1.5. Adsorción de metales por sustancias poliméricas extracelulares.

El proceso de biosorción consiste en el uso de biomasa, activa o inactiva, para la inmovilización de cationes en solución. Esta presenta una variedad de grupos funcionales como carboxilos, aminos, hidroxilos, fosfatos, sulfhidrilos, que están involucrados en la retención del ion por distintos mecanismos tales como intercambio iónico, por formación de complejos o por precipitación superficial (Figura 1.2) (Ferreira, 2016). Debido a la complejidad de composición del EPS, es posible que la adsorción ocurra por los tres mecanismos de manera simultánea.

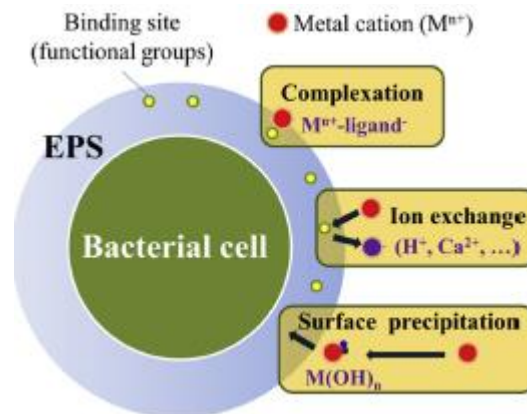


Figura 1.2. Diagrama esquemático de interacciones entre EPS y metal. Fuente:(Li & Yu, 2014).

El intercambio iónico es el mecanismo por el cual se explica mayoritariamente el proceso de adsorción de cationes. El estado de ionización de varios grupos funcionales del EPS depende del pH. A mayor pH, menor cantidad de protones en solución están disponibles para competir con los cationes metálicos por los sitios de unión del EPS (Li & Yu, 2014). Además, la afinidad es fuertemente dependiente de la densidad de carga que presente el catión. En la adsorción de metales pesados en lodo activado, se encontró que  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  se liberaban a la solución simultáneamente, lo que indica que el mecanismo de intercambio iónico estaba involucrado (Sheng *et al.*, 2010).

La formación de complejos se da debido a que los grupos funcionales se encuentran cargados negativamente a pH relativamente neutro, de forma que ocurren atracciones electrostáticas con los compuestos cargados positivamente (Li & Yu, 2014).

Por último, se puede dar el fenómeno de precipitación mayoritariamente al incrementarse el pH, debido a la especiación que existe por la formación de otras especies como mono o di-hidróxidos y/u

óxidos metálicos, lo cual depende fuertemente del metal en cuestión, lo que determina la disponibilidad de catión en cuestión (Li & Yu, 2014).

En un estudio realizado por Wei *et al.* (2019), se revisó la capacidad de adsorción en proteínas, ácidos húmicos y polisacáridos de tres cationes metálicos diferentes:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , en el cual se encontró que para cada uno, el orden de adsorción era diferente, lo cual explica también que el mecanismo difiere según el metal que se espera adsorber.

La efectividad de la biosorción va a depender de diversos factores, entre los cuales se encuentran: temperatura, características y concentración de la biomasa, superficie de contacto y número de sitios disponibles, pH, concentración y afinidad de metal, tiempo de contacto (Ferreira, 2016; Moustafa *et al.*, 2014).

En especial, el pH afecta significativamente a la protonación de las macromoléculas polifuncionales, que a su vez influye en la capacidad de adsorción (Lamelas *et al.*, 2006). A bajo pH la concentración de protones es alta y los sitios para el intercambio iónico se protonan. Esto también explica la posibilidad de regeneración del biosorbente con una simple acidificación del medio, lo cual permite la reutilización que favorece la economía de su uso (Volesky, 2007).

El objetivo principal de este trabajo corresponde a la evaluación del EPS como adsorbente de diferentes metales típicos, como Cu, Pb y Cd, asociados a la actividad minera principal en Chile, además del estudio de adsorción de lantánidos, como La, Ce y Nd, datos que no se encuentran en literatura para el caso de EPS como adsorbente. Se evaluó el efecto del pH, de la temperatura, de la concentración de EPS y de la concentración de metal en la capacidad de adsorción, como también la influencia del método de extracción en la calidad del EPS obtenido, según el origen del lodo desaguado o directamente sin desaguar. Así también, se buscó evaluar el reemplazo del tratamiento de estabilización de lodos por adición de cal, con el proceso de extracción de EPS.

## **2. Objetivos**

---

### **2.1. Objetivo general**

Evaluar la capacidad de biosorción y desorción de cationes que posee las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) extraídas desde lodo sanitario crudo.

## 2.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del tipo de lodo sobre la extracción y adsorción.
- Estudiar la adsorción y desorción de cationes usando EPS mediante modelos cinéticos.
- Analizar el potencial económico del proceso desarrollado.

## 3. Metodología

---

### 3.1. Materia prima

Para las pruebas experimentales se utilizaron muestras de lodo sanitario de la planta de tratamiento de lodos de Biodiversa, ubicada en Cabrero, Región del Biobío. Se utilizaron dos tipos de lodo; lodo desaguado, el cual se obtuvo posterior al proceso de deshidratación, por paso en filtro de banda con adición de polímeros y lodo sin desaguar, proveniente de la fase sólida del decantador secundario, previo al proceso de deshidratación, para así comparar con estudio previo de métodos de extracción realizado en base a EPS de lodo desaguado. Las características de cada uno se describen en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Parámetros de lodo desaguado y sin desaguar proveniente de la planta de tratamiento de lodos Biodiversa.**

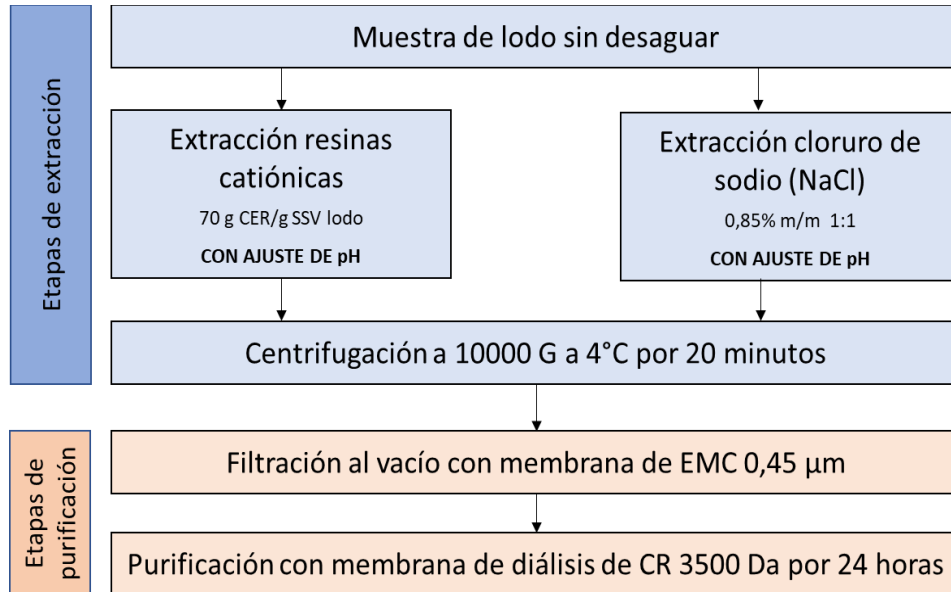
Parámetro	Lodo desaguado	Lodo sin desaguar
Densidad (g/mL)	0,90	0,997
% ST (g ST/100 g muestra)	16,65	0,676
% SV (g SV/100 g muestra)	9,8	0,58
SST (g/L)	125,5	6,117
SSV (g/L)	101,2	5,17
Humedad (%)	83,4	99,3
pH	6,6	6,6

ST: sólidos totales, SV: sólidos volátiles, SST: sólidos suspendidos totales, SSV: sólidos suspendidos volátiles.

### 3.2. Metodología de extracción de EPS

La extracción de EPS se realizó con dos de los métodos de extracción estudiados en el trabajo experimental de Navarro (2021), el método de extracción con resinas catiónicas y extracción con cloruro de sodio. La diferencia con el método de Navarro (2021), es que se aplicaron a lodos sin

desaguar y además se agregó una etapa de ajuste de pH en la etapa de extracción, para estudiar la mejora de solubilidad de componentes del EPS. En la Figura 3.1 se resume los pasos realizados para cada uno de los métodos utilizados, los cuales se detallan a continuación.



**Figura 3.1. Diagrama resumen de pasos de métodos de extracción de EPS desde lodos sin desaguar. De izquierda a derecha: 1) Extracción con resinas catiónicas. 2) Extracción con cloruro de sodio. EMC: Ésteres mezclados de celulosa. CR: Celulosa regenerada.**

### Etapas de extracción

1. Método de extracción con resinas catiónicas (CER): Este método consiste en el uso de resinas de intercambio catiónico AMBERLITE™ HPR1100 Na (INQUINAT Chile) en una proporción de 70 g CER/g SSV, previamente hidratadas en un vaso de precipitado con agua Milli-Q, en una proporción de 2:1 de agua/resina, durante una hora.

La concentración de SSV del lodo sin desaguar que se utilizó es de 5,17 g/L, por lo tanto, se agregaron 361,9 g de resinas (base seca) por litro de lodo. Una vez que estaba combinada la resina y el lodo, se ajustó pH con adición de NaOH y HCl (según correspondiera el estudio, en un rango de pH = 4 – 13). La mezcla se llevó a agitación a 400 rpm durante una hora y luego se rescató la fase acuosa por decantación en un cono Imhoff, para su posterior centrifugación en tubos Falcon a 10000 G a 4°C por 20 minutos.

2. Método de extracción con cloruro de sodio (NaCl): Para este método, se utilizó cloruro de sodio 0,85% m/m en proporción solución salina/lodo sin desaguar de 1:1.

En primer lugar, se preparó la solución de NaCl al 0,85% m/m, agregando 8,5 g de NaCl a un matraz aforado, donde se completó con agua Milli-Q hasta 1000 mL. Luego, se mezcló la solución salina con el lodo en la proporción mencionada, se ajustó pH con adición de NaOH y HCl (según corresponda el estudio, en un rango de  $\text{pH} = 4 - 13$ ) y se llevó a agitación de 200 rpm durante una hora. Finalmente, se vierte el contenido en tubos Falcon, para centrifugación a 10000 G a 4°C por 20 minutos.

### Etapas de purificación

Luego de la extracción, se rescató el sobrenadante de la centrifugación, fase rica en EPS (Z. Zhang, *et al.*, 2014) para filtrarlo y purificarlo.

La filtración se realizó al vacío, a través de una membrana de EMC (ésteres mezclados de celulosa) de 0,45  $\mu\text{m}$ , cuidando de renovar el filtro constantemente, debido a que ocurría una saturación rápida.

Para la purificación, se agregó el filtrado a bolsas de diálisis de CR (celulosa regenerada) con peso molecular de corte de 3500 Da, con la cual se aseguró que el EPS se mantuviera dentro de la bolsa. Las bolsas de diálisis se llevaron a un vaso de precipitado con suficiente agua Milli-Q, para que esta no estuviera en contacto con la base, y así evitar que se liberara su contenido debido a la agitación. Se mantuvo en un agitador magnético durante 24 horas y luego se reservó el contenido para análisis y ensayos de adsorción.

Luego de la purificación, en algunos casos se realizó la liofilización con el único objetivo de conocer la equivalencia de masa de liofilizado y contenido de carbono orgánico total (TOC) del purificado. Ésta se realizó llevando el purificado de EPS repartido en placas Petri, previamente congelados, a la cámara del liofilizador. El polvo obtenido se pesó y se reservó.

Cabe destacar que los experimentos de adsorción de este trabajo, se realizaron exclusivamente con EPS purificado en estado acuoso, a diferencia de ensayos reportados por Kazy *et al.* (2006); Shuhong *et al.* (2014); Wei *et al.* (2017); Cui *et al.* (2020), entre otros, donde se utiliza una masa determinada de liofilizado de EPS que se agrega a agua Milli-Q. Esto, con el objetivo de obtener resultados con EPS en estado acuoso directo de la purificación, que no se encuentran reportados en literatura, para posteriormente implementarlo a escala industrial, proceso en el cual no interesaría liofilizar previo a la adsorción, debido al costo que implica generar vacío para la sublimación de gran cantidad de líquido (Moustafa *et al.*, 2014).

### 3.2.1. Caracterización de extractos de EPS

La caracterización del EPS obtenido se realizó por el contenido de proteínas, polisacáridos y carbono orgánico total (TOC).

Para la medición de proteínas se utilizó el Método de Bradford (Bradford, 1976), que sigue el protocolo descrito en anexo 7.2.1.

Para la determinación de polisacáridos de los extractos, se utilizó el Método de fenol-ácido sulfúrico de Dubois (Dubois *et al.*, 1956), detallado en anexo 7.2.2.

Para la medición del contenido de TOC de los extractos, se utilizó equipo TOC-VCSH de SHIMADZU, donde se realiza una oxidación catalítica por combustión, medida con detector de infrarrojo no dispersivo (Método NDIR). Así, se determinó el carbono total y carbono inorgánico, para obtener por diferencia el carbono orgánico total.

### 3.2.2. Caracterización lodo de descarte

El lodo de descarte se refiere al residuo que se genera producto de la extracción del EPS, que corresponde al pellet obtenido luego de la etapa de centrifugación, el cual se analizó para su clasificación y disposición final. Para esto, se determinó el contenido de sólidos totales, sólidos volátiles y densidad según American Public Health Association *et al.* (2005).

Para la determinación de sólidos totales, se agregó un volumen conocido de muestra en un crisol de porcelana limpio, seco y pre-pesado, que se lleva destapado a la estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  hasta masa constante (mínimo 2 horas). Luego se retiró de la estufa, se tapó y se dejó enfriar en desecador. Se pesó inmediatamente con exactitud y se registró. El contenido de sólidos totales (ST) se calculó con la ecuación [1].

$$ST(g/L) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{V_{muestra}} \quad [1]$$

Donde,  $A$  es la masa en gramos (g) del residuo seco + crisol,  $B$  la masa en gramos (g) del crisol y  $V_{muestra}$  el volumen de muestra en litros (L) agregado.

Terminado el análisis de ST, la muestra residual de lodo se calcinó a  $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, luego se retiró, se dejó enfriar, se masó y se registró, de lo cual se obtuvo por diferencia con el residuo seco a  $105^{\circ}\text{C}$ , el contenido de sólidos volátiles (SV) de la muestra (ecuación [2]).

$$SV(g/L) = \frac{(A - A^*) \cdot 1000}{V_{muestra}} \quad [2]$$

Donde  $A^*$  es la masa en gramos (g) del residuo calcinado + crisol.

Para el cálculo de la densidad ( $d$ ), se agregó un volumen conocido ( $V_{muestra}$ ) al crisol de porcelana pre-pesado y se masó con exactitud.

$$d = \frac{(m - m_{crisol})}{V_{muestra}} \quad [3]$$

Con,  $m$  la masa de la muestra + crisol y  $m_{crisol}$  la masa del crisol.

### 3.3. Metodología de adsorción

La calidad del EPS se mide por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener (Volesky, 2007) y se calcula por diferencia de concentraciones, basada en un balance de materia, expresada según la ecuación [4].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad [4]$$

Donde  $q_t$  es la cantidad de ion metálico adsorbido en miligramos por cada gramo de adsorbente (mg/g) a un tiempo  $t$  (minutos),  $C_0$  y  $C_t$  la concentración inicial y a un tiempo  $t$  del metal en solución respectivamente (mg metal/L),  $V$  el volumen de solución (L) y  $M$  la masa de adsorbente (g) (Z. Zhang *et al.*, 2009).

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo con la muestra de EPS purificado de método de extracción con cloruro de sodio 0,85% m/m, relación 1:1 lodo/solución con ajuste de pH = 12, previamente caracterizado en contenido de proteínas, polisacáridos y TOC.

Para el estudio de adsorción de Cu, Cd, Pb, La, Ce y Nd, se preparó solución stock de concentración de 200 mg/L, a partir de sales metálicas que se detallan en la Tabla 7.4 (Anexo 7.3).

### 3.3.1. Planificación de experimentos de adsorción

Para la elaboración de la planificación de los experimentos, se consideró la literatura en que se estudian una serie de condiciones de operación, para establecer parámetros en los cuales se obtienen las mejores capacidades de adsorción.

En el estudio realizado por Zhang, *et al.* (2014), se encontró que la relación másica óptima de adsorbente y metal correspondía a 2:1, ya que, sobre esa razón, se mantenía un rendimiento constante, mientras que la eficiencia de desorción disminuía (descrita por la ecuación [13]).

Así, se construyó la planificación de experimentos (Tabla 3.2), considerando un único ensayo cinético con una relación másica favorable, además de diversas concentraciones de metal y EPS, que permitieran la descripción del proceso mediante isothermas de adsorción, manteniendo constante las condiciones de velocidad de agitación, temperatura y concentración de EPS, con valores de 150 rpm, 20°C y 50 mg/L respectivamente. En primer lugar, se realizó la serie 1, para estudiar la adsorción a pH = 3,5 ; 4 ; 4,5 ; 5 ; 5,5 ; 6 y así luego continuar con las series siguientes a un pH donde se vea favorecido  $q$ .

Para lantánidos (La, Ce y Nd), se realizó exclusivamente el estudio de adsorción con variación de pH (serie 1). Para Cu, Pb y Cd, se realizó las 5 series de experimentos, correspondientes a estudio de pH, estudio cinético, estudio de desorción y estudio de isothermas de adsorción.

**Tabla 3.2. Planificación de experimentos de adsorción con EPS purificado de extracción con NaCl a pH=12, con velocidad de agitación y temperatura constante de 150 rpm y 20°C respectivamente.**

Serie	Concentración inicial de metal (mg/L)	Concentración de EPS <sup>1</sup> (mg/L)	Relación másica EPS: metal	Volumen de ensayo (mL)	pH ensayo
1	25	50	2:1	150	3,5/4/4,5/5/5,5/6 con NaOH y HCl.
2	5	50	10:1	150	pH de mayor adsorción serie 1
3	10	50 20 10	5:1 2:1 1:1	150 200 <sup>2</sup> 150	pH de mayor adsorción serie 1
4	50	50	1:1	150	pH de mayor adsorción serie 1
5	100	50	0,5:1	150	pH de mayor adsorción serie 1

**1. Utilizando definición de EPS equivalente a la concentración de TOC.**

**2. Corresponde al estudio cinético y desorción. Relación másica EPS: metal 2:1 y un mayor volumen de ensayo para evitar modificar significativamente la cantidad de metal debido a la toma de muestras.**

Los ensayos de adsorción realizados, siguen el procedimiento descrito en sección 3.3.3.

Los modelos utilizados para la descripción cinética y de equilibrio de adsorción se entregan a continuación, en conjunto con el procedimiento y ecuación utilizada para el estudio de desorción.

### 3.3.1.1. Cinética de adsorción

La cinética del proceso describe la capacidad de adsorción en función del tiempo y se puede modelar el mecanismo con una ecuación de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, ecuaciones que se describen a continuación.

#### Pseudo-primer orden

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{e^{k_1 t}}\right) \quad [5]$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Linealizada [7]

#### Pseudo-segundo orden

$$q_t = t \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \right)^{-1} \quad [6]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Linealizada [8]

Donde  $q_e$  y  $q_t$  (mg/g) corresponden a las capacidades de adsorción de iones metálicos en equilibrio a un tiempo de contacto  $t$  (min) y  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ) son las constantes de velocidad de cinéticas de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden respectivamente (Liu *et al.*, 2015).

La ecuación de pseudo-segundo orden se ha reportado que presenta un buen ajuste a adsorción de metales pesados por biomasa. Un ajuste al modelo de pseudo-segundo orden sugiere que el paso limitante en la reacción de adsorción corresponde a la quimisorción, que involucra fuerzas producto del intercambio iónico entre el adsorbente y adsorbato (Qin-Qin *et al.*, 2012).

### 3.3.1.2. Isotermas de adsorción

El equilibrio del proceso de adsorción se puede describir según isotermas de Freundlich, Langmuir, entre otros modelos, los cuales relaciona la capacidad de adsorción del catión ( $q_e$ ) y la concentración en equilibrio del metal en solución ( $C_e$ ).

#### a) Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich, es una de las primeras ecuaciones que se proponen para relacionar la cantidad de material adsorbido y la concentración de material en solución (Castellan, 1983), la cual

corresponde a una isoterma empírica que asume que el proceso de adsorción ocurre en múltiples capas sobre una superficie de adsorbente heterogénea, donde la energía de adsorción de un metal depende de si los sitios adyacentes ya están ocupados o no. Está descrita por:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad [9]$$

Donde  $K_f$  ( $\text{mg/g} \cdot (\text{L/mg})^{1/n_f}$ ) es la constante de Freundlich que representa la capacidad de adsorción y  $n_f$  el factor de heterogeneidad, que indica la intensidad de adsorción (Freundlich, 1906).

Al linealizar la isoterma de Freundlich, se obtiene:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad [10]$$

De la cual se obtiene  $K_f$  del intercepto con en el eje Y, y  $n_f$  de la pendiente de la recta, al graficar  $\ln q_e$  vs  $\ln C_e$ . La isoterma de Freundlich falla a concentraciones de adsorbato altas.

#### b) Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que existen sitios finitos para la adsorción, que están homogéneamente distribuidos sobre la superficie y que todos tienen la misma afinidad por el sorbato. Además, se asume que la adsorción ocurre como una monocapa en la superficie, que no existe interacción entre moléculas de adsorbato y que la energía de adsorción en todos los sitios es idéntica e independiente de la presencia de otras especies adsorbidas en sitios adyacentes (Langmuir, 1917). Se describe por:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [11]$$

Donde  $C_e$  ( $\text{mg/L}$ ) es la concentración en equilibrio del metal en solución,  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) la capacidad de adsorción,  $q_{max}$  ( $\text{mg/g}$ ) es la máxima capacidad de adsorción y  $K_L$  ( $\text{L/mg}$ ) corresponde a la constante de Langmuir, asociada a la energía libre de adsorción (Volesky, 1994).

A bajas concentraciones,  $K_L C_e \ll 1$  y  $q_e = q_{max} K_L C_e$ , por lo que  $q_e$  irá en aumento linealmente proporcional con el aumento de concentración. A altas concentraciones,  $K_L C_e \gg 1$ , por lo tanto,  $q_e \approx q_{max}$  (Castellan, 1983).

Al linealizar la ecuación [11], se obtiene la isoterma de Langmuir de la forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left( \frac{1}{q_{max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad [12]$$

Si se grafica  $1/q_e$  vs  $1/C_e$ , se obtiene una recta de la cual se determina  $q_{max}$  del intercepto con el eje Y, y  $K_L$  de la pendiente.

Se desarrollaron los experimentos de la serie 1 a 5, con concentración de EPS constante (50 mg/L), para la obtención de datos necesarios para el ajuste a modelos de isoterma presentados.

### 3.3.1.3. Desorción

Es posible conocer la eficiencia de desorción ( $D$ ), la cual se considera relevante en el estudio de regeneración del adsorbente y/o recuperación del adsorbato. Esta es una medida porcentual, que se obtiene de la siguiente relación:

$$D = \frac{C_d - C_t}{C_0 - C_t} \cdot 100\% \quad [13]$$

Con  $C_d$  la concentración del metal en equilibrio luego de la desorción en (mg/L) y  $C_0$  y  $C_t$  las concentraciones (mg metal/L) inicial y a un tiempo  $t$  del metal en solución respectivamente de la etapa de adsorción.

Para evaluar la regeneración de EPS y su eficiencia de desorción (ecuación [13]), posterior al ensayo de adsorción, se llevó el matraz para ajustar a pH 1 con adición de HCl, ya que, a bajo pH,  $H^+$  reemplaza el catión metálico adsorbido por el EPS y la fuerza de unión de los grupos funcionales del EPS con los iones son más débiles, resultando en la liberación del metal a la solución (Liu *et al.*, 2015a).

Luego se llevó nuevamente al agitador orbital para toma de muestra de 1 mL luego de 120 y 180 minutos (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio (Liu *et al.*, 2015)) o luego de 30, 60 y 90 minutos.

### 3.3.2. Estudio termodinámico

El comportamiento termodinámico del proceso de adsorción se puede describir con los parámetros de Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ), que se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad [14]$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad [15]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [16]$$

Donde  $K_L$  corresponde a la constante de Langmuir, obtenida de la ecuación [11],  $R$  la constante de los gases ideales (8,3144 J/mol K) y  $T$  la temperatura en Kelvin. De la ecuación [15], se obtiene que al graficar  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , se obtiene la entropía del punto de intercepción y la entalpía de la pendiente de la recta (Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014).

Generalmente, el proceso de adsorción es exotérmico, en el cual, al incrementar la temperatura, la capacidad de adsorción se ve disminuida (Moustafa *et al.*, 2014).

Para el caso en que el adsorbato interactúe con el adsorbente sólo por fuerzas de van der Waals, entonces el proceso se denomina fisisorción. Las moléculas se unen débilmente a la superficie y los calores de adsorción son relativamente bajos (del orden de unos cuantos kJ) y un aumento de la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.

Si las moléculas de adsorbato reaccionan químicamente con el adsorbente, se trata de una quimisorción, proceso caracterizado por formación y ruptura de enlaces en la superficie, con calores de adsorción comparables al de una reacción química (desde unos cuantos kJ hasta 400 kJ). En este caso, la isoterma de Langmuir se ajustaría bien para la interpretación de datos, debido a que se caracteriza por la formación de una monocapa en la superficie. Además, como asume que la energía de adsorción es independiente de la fracción de superficie cubierta en equilibrio, se deben usar modelos más elaborados en el caso que si exista una dependencia (Castellan, 1983).

Para el estudio termodinámico del proceso, se realizaron tres series de experimentos exclusivamente con cobre, con concentración de cobre/EPS de 10/20 y 25/50 mg/L, a temperatura de 10, 20 y 30°C, manteniendo constante la relación másica EPS :metal de 2:1, la velocidad de agitación a 150 rpm, pH = 5 y el volumen de ensayo de 100 mL, siguiendo el procedimiento del ensayo de adsorción que se describe a continuación.

### 3.3.3. Procedimiento de ensayos de adsorción

1. Según la concentración de metal requerida, de 5, 10, 20, 25, 50 y 100 mg/L, se agregó un volumen de solución stock ( $V_{stock}$ ) a un vaso de precipitado, que se obtuvo de la ecuación [17].

$$V_{stock} = \frac{C_{metal} \cdot V_{ensayo}}{C_{stock}} \quad [17]$$

Con,  $C_{metal}$  la concentración de metal (mg/L) deseada en el ensayo,  $V_{ensayo}$  el volumen de ensayo de adsorción, en un rango de 100 – 200 mL.

El volumen de agua Milli-Q ( $V_{agua}$ ) que se agregó al vaso de precipitado, se calculó mediante la ecuación [18].

$$V_{agua} = V_{ensayo} - V_{EPS} - V_{stock} \quad [18]$$

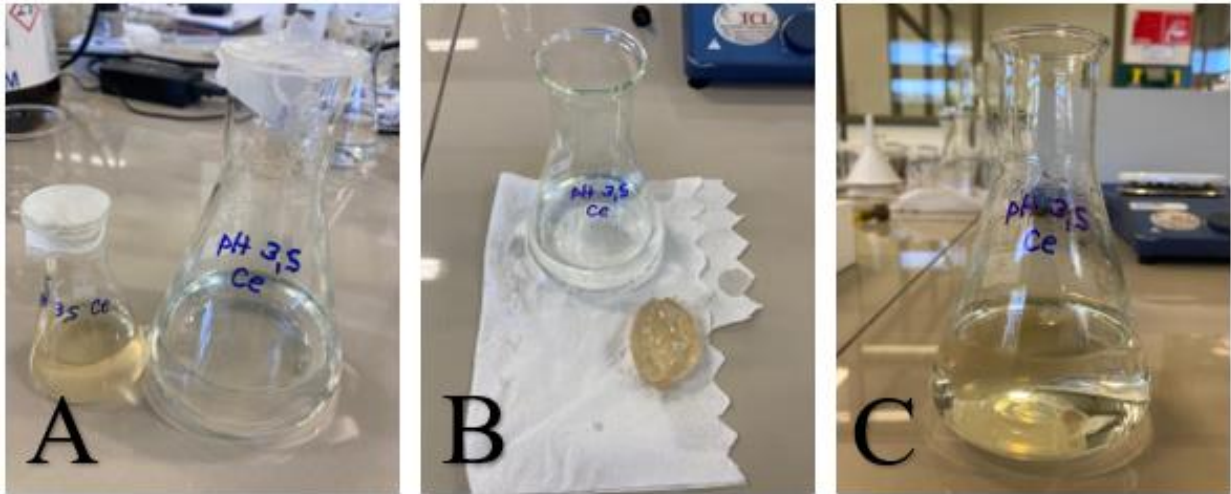
Con,  $V_{EPS}$  volumen de purificado de EPS referente a una concentración determinada de 10, 20 y 50 mg/L.

Se ajustó el pH de la solución según correspondiera en el rango de pH = 3,5 – 6, añadiendo gotas de HCl y NaOH. En este paso se extrajo una muestra de 1 mL, que se consideró como la concentración a  $t = 0$ , pero que debió ser ajustada, ya que aún no se encontraba mezclada con el volumen total del ensayo, que incluye el volumen del EPS.

2. Para el cálculo del  $V_{EPS}$ , se definió la concentración de EPS como el equivalente en contenido de TOC, es decir, EPS = TOC. Este se obtuvo con la ecuación [19], que relaciona el volumen de ensayo ( $V_{ensayo}$  en mL), la concentración de EPS requerida ( $C_{EPS}$  en mg/L) y el TOC (en mg/L) del purificado.

$$V_{EPS} (mL) = \frac{V_{ensayo} \cdot C_{EPS}}{TOC} \quad [19]$$

Se ajustó pH, agregando gotas de HCl y NaOH en un rango de pH = 3,5 – 6, para luego depositarlo en una membrana de diálisis de CR de 3500 Da, que se incorporó en el matraz con solución metálica como se muestra en la Figura 3.2. Este tipo de experimento también se realiza por Wang *et al.* (2014) y por Wei *et al.* (2019).



**Figura 3.2.** Ensayo de adsorción con bolsa de diálisis 3500 Dalton. A: En la izquierda matraz con EPS y en la derecha solución de Cerio. B: En la derecha membrana de diálisis con EPS en su interior. C: Ensayo de adsorción con membrana de diálisis suspendida.

3. Se llevó el matraz al agitador orbital, a 20°C y 150 rpm, ya que, según Zhang, *et al.* (2014) se obtuvo un pico de rendimiento de adsorción en 150 rpm, dentro de un rango de estudio de 40-180 rpm.
4. Luego de transcurridas 6 horas, se extrajo una muestra de la solución metálica, para así calcular la capacidad de adsorción descrita por la ecuación [4]. Según la literatura, algunos ensayos de adsorción con EPS se realizan en un tiempo de contacto desde 70 minutos (Cui *et al.*, 2020), 90 minutos (Sheng *et al.*, 2008), 120 minutos (Wei *et al.*, 2019), hasta los 400 minutos (Qin-Qin *et al.*, 2012). Sin embargo, en los estudios mencionados, el equilibrio se alcanzó alrededor de los 40-100 minutos, siendo los primeros minutos los más relevantes, dependiendo del metal. Se eligió un tiempo de contacto de 360 minutos, para asegurar que el equilibrio se alcanza muy por debajo de ese tiempo.
5. Para estudios de cinética se realizó un seguimiento a lo largo de las 6 horas. La frecuencia de toma de muestra se expone en Tabla 3.3.

En todos los casos se extrajo una muestra de 1 mL de la solución acuosa del catión metálico, directo desde el agitador orbital y se agregó a un tubo Falcon para preparar una dilución según correspondiera, para ajuste en el intervalo de medición de metales y se aplicó el protocolo descrito en la sección 3.4.

**Tabla 3.3. Tiempos en minutos para la toma de muestras en ensayos de adsorción para estudio de cinética y desorción.**

$t_0$	0	$t_7$	35	$t_{14}$	270
$t_1$	5	$t_8$	40	$t_{15}$	360
$t_2$	10	$t_9$	50	<b>Desorción</b>	
$t_3$	15	$t_{10}$	60		
$t_4$	20	$t_{11}$	90	$t_{d1}$ *	30
$t_5$	25	$t_{12}$	150	$t_{d2}$	60
$t_6$	30	$t_{13}$	210	$t_{d3}$	90

\* $t_d$  se refiere a la toma de muestra para estudio de la desorción, extraída posterior a 30, 60 y 90 minutos o 120 y 180 minutos, luego de  $t_{15}$ .

- Adicionalmente, se registró pH inicial y pH final, luego de transcurrido el tiempo de contacto, para analizar la variación de pH que ocurrió en el ensayo y evaluar la necesidad de implementar una solución tampón, o de lo contrario, comprobar la estabilidad iónica del proceso.

### 3.4. Medición de metales

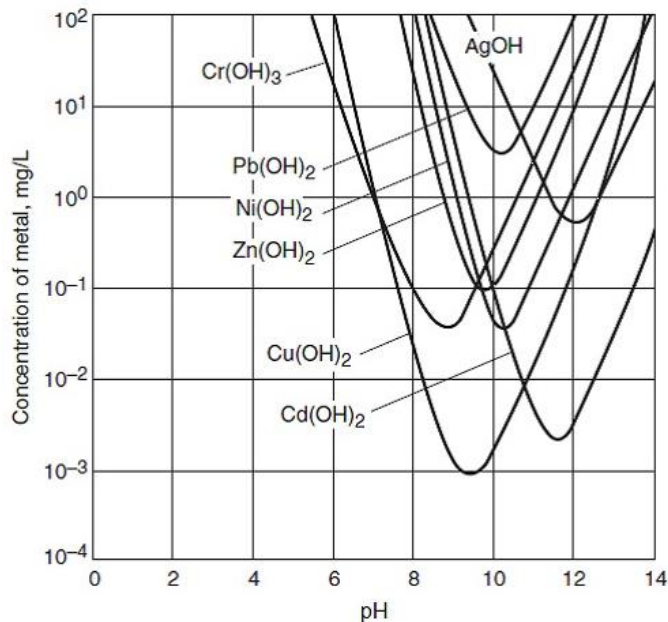
Para la medición de metales en solución luego de la adsorción, se utilizó la metodología de espectroscopía de adsorción atómica con atomización de llama, en la cual en primer lugar se somete la muestra a una fuente calorífica para evaporar el disolvente y luego se proporciona energía suficiente para disociar los enlaces químicos y liberar átomos metálicos en estado fundamental que adsorben la radiación electromagnética de una longitud de onda característica en cada caso. La cantidad de radiación absorbida a través de la llama será la concentración de átomos del elemento presentes en la misma (Ley de Beer-Lambert).

Previo al análisis de las muestras, se realizó digestión ácida con el objetivo de obtener la concentración del catión metálico en cuestión. El procedimiento inició con la preparación de dilución de cada una de las muestras para ajustarlo al rango de medición del equipo (0,1-5 ppm) con un volumen final de al menos 5 mL. Luego se añadieron 5 mL a un tubo de ensayo, junto con 3 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que se llevó a una placa calefactora a  $105^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Finalmente se llevó a un matraz aforado de 10 mL, para posteriormente vaciarlo en un tubo Falcon para su lectura directa.

### 3.5. Estudio de precipitación de cationes

Para conocer la concentración de catión libre de cada uno de los metales estudiados, disponibles para la adsorción, se realizó una simulación en programa CHEAQS Next, de lo que se consiguió la especiación del metal en solución de manera independiente, en función del pH, con concentración teórica de catión de 25 mg/L.

En la Figura 3.3 se ilustra el pH al cual cada uno de los hidróxidos metálicos precipitaría a un pH dado, según Metcalf & Eddy (2003). El primer metal de interés en precipitar, sería el cobre, alrededor de  $\text{pH} = 9$ . Se reportan escasos estudios en el cual se realiza la adsorción a  $\text{pH} > 7$ , debido a la cercanía del punto de precipitación de hidróxidos (Moustafa *et al.*, 2014).



**Figura 3.3. Diagrama de solubilidad de metal en función del pH en presencia de hidróxidos. Fuente: (Metcalf & Eddy, 2003).**

También se realizó una simulación con concentraciones de metales de efluentes reales de manera conjunta, para estudiar el comportamiento de la disponibilidad de catión libre, a diferentes pH, a partir de las concentraciones promedio reportadas en relaves mineros (entregadas en Tabla 1.2). Se analizó en base a las concentraciones de metales promedio reportadas por el informe anual del SERNAGEOMIN. Se describen en función de la molaridad, asumiendo que la densidad del relave es la del agua.

### 3.6. Metodología del estudio económico

Para el estudio económico, se recopiló información de trabajos previos sobre “*Evaluación económica de la gestión de lodos de una planta de tratamiento de aguas servidas*” (Jaramillo, 2021) y sobre “*Estudio de la extracción de sustancias extrapoliméricas obtenidas desde lodos sanitarios, para la recuperación de cationes*” (Navarro, 2021). Se utilizó como base de cálculo la información disponible sobre la cantidad de lodo procesado, la capacidad de la planta y los costos de gestión de lodo, que incluye costos de transporte, tratamiento y disposición final.

Para la obtención de los costos del método de extracción que se aplica, se debe conocer el costo de reactivos y los costos energéticos asociados. Se realizaron los cálculos para el método de extracción con NaCl en lodo desaguado, que corresponde al proceso estudiado en el trabajo anterior de Navarro (2021) y el método desarrollado en este trabajo, extracción con NaCl a  $\text{pH} = 12$  a lodo sin desaguar.

Para la obtención de los costos energéticos del proceso, en primer lugar, se realizó un balance de materia para la obtención de caudales de proceso (ver anexo 7.5) para dimensionar los equipos, considerando una entrada de 70.645 t lodo/año (Correspondiente a la cantidad de lodo sin desaguar). Con esta base de cálculo y la densidad, se obtuvo el caudal volumétrico para calcular la capacidad requerida de los equipos, considerando un tiempo de residencia determinado para cada etapa de proceso (Tabla 4.18).

El consumo energético de cada equipo viene descrito por el manual del proveedor, según la dimensión del equipo (Anexo 7.4). El precio de la energía utilizado corresponde a 0,103 USD/kWh, obtenido de las tarifas de suministro de la Compañía General de Electricidad (correspondiente a tarifa BT1, febrero 2022), que contempla exclusivamente el cargo por uso de energía (IVA incluido).

Para el balance económico, se calculó la utilidad obtenida por recuperar el metal, utilizando el precio de venta de cada uno de los metales, en conjunto con la máxima capacidad de adsorción obtenida respectivamente. Esto se restó al costo del método de extracción, para la obtención de las utilidades netas.

## 4. Resultados y discusión

---

### 4.1. Características de EPS extraído

#### 4.1.1.1. Solubilidad de proteínas y polisacáridos

Para el estudio de pH óptimo de extracción, se estudió la concentración de proteínas y polisacáridos del EPS, a diferentes pH en las distintas etapas de extracción, para conocer también, cómo se comportan las concentraciones de los compuestos a medida que la extracción avanza, estudio que no se reporta en literatura, ya que la extracción se realiza de manera directa al pH natural del lodo.

En primer lugar, se obtuvieron resultados de pH cercanos al valor del lodo (pH = 6,6). La concentración de proteínas y polisacáridos se encuentra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Contenido de proteínas y polisacáridos del sobrenadante en etapas de extracción de EPS de lodo sin desaguar, con método de extracción con resinas catiónicas, en el rango de pH = 4,6-8,6.**

pH	Concentración de proteínas (mg/L)			Concentración de polisacáridos (mg/L)		
	Pre-extracción	Extracción	Centrifugación	Pre-extracción	Extracción	Centrifugación
4,6	7,1	36,1	13,1	71,4	42,1	27,8
5,6	5,9	49,4	19,6	147,3	39,1	26,5
6,6	12,3	65,8	38,8	131,3	75,1	38,7
7,6	7,1	75,6	46,8	133,5	54,0	35,8
8,6	21,4	80,3	51,3	30,3	68,3	49,5

La etapa de pre-extracción corresponde a la medición del lodo sin desaguar con pH ajustado, previo a la agitación por 1 hora. Como extracción se refiere a la toma de muestra en la fase acuosa posterior a la extracción con resinas. Centrifugación se refiere a la muestra del sobrenadante posterior a la centrifugación.

De los resultados se obtiene que el punto isoeléctrico de las proteínas se encuentra cercano a pH = 4,6; debido a la tendencia de disminución de la concentración en la fase acuosa, a medida que se disminuye el pH.

Según Wei *et al.* (2019), el punto isoeléctrico de las proteínas del EPS se encuentra en pH = 3,3, punto en el cual la proteína disuelta precipita. De ahí la relevancia de trabajar lejos de ese pH para asegurar la máxima cantidad de proteínas en la fase acuosa.

Además, se observa que la concentración de polisacáridos posee el mismo comportamiento que las proteínas, las cuales aumentan con el pH, lo cual es favorable para ampliar el estudio a pH más básicos (Tabla 4.2).

Se comprueba que la extracción es útil para concentrar las proteínas, pero no así en el caso de polisacáridos, lo que se podría explicar con que aún se encuentra muy ligadas al lodo a los pH probados.

Luego de la etapa de centrifugación, ambos compuestos disminuyeron su concentración, lo cual era esperable, ya que se descarta el pellet. Esto muestra que aún quedaría una pequeña fracción de EPS que no estaría en el sobrenadante.

**Tabla 4.2. Contenido de proteínas y polisacáridos del sobrenadante en etapas de extracción de EPS de lodo sin desaguar con método de extracción con resinas catiónicas, en el rango de pH= 9-12.**

pH	Concentración de proteínas (PT) (mg/L)					Concentración de polisacáridos (PS) (mg/L)					Concentración TOC (mg/L)			
	Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación		Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación		Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación
9	103,3	61,2	47,3	38,4	42%	91,5	58,9	48,7	42,1	46%	267,8	125,6	124,2	91,1
10	114,6	82,0	69,5	62,6	32%	125,5	102,9	103,4	79,7	40%	526,0	480,6	446,2	197,5
11	59,2	53,5	72,7	64,7	29%	131,8	127,1	104,9	85,2	38%	703,0	590,6	498,4	224,4
12	147,5	122,9	120,0	79,6	23%	132,8	119,6	139,6	113,5	33%	720,5	736,2	682,0	345,3

“Extracción” se refiere a la toma de muestra en la fase acuosa posterior a la extracción con resinas. “Centrifugación” se refiere a la muestra del sobrenadante posterior a la centrifugación; y “filtración” a la muestra de filtrado y purificación a la muestra del interior de la bolsa de diálisis, posterior al tiempo de diálisis necesario. El porcentaje de proteínas y polisacáridos se calcula con respecto al TOC.

En la Tabla 4.2 se añade la medida del TOC, para considerar también otros compuestos que pueda incluir el EPS, como lo son ácidos húmicos y ácidos nucleicos, entre otros. Además, se utilizó para obtener una relación de cuánto corresponde porcentualmente a proteínas (PT) y polisacáridos (PS), que se representa en la columna de purificación de la Tabla 4.2. De igual forma que para los pH estudiados anteriormente, la concentración de proteínas y polisacáridos continuó la tendencia de aumento con el aumento pH.

Del EPS purificado con resinas a pH = 12, considerando el contenido de sólidos en suspensión volátiles del lodo sin desaguar y conociendo que a partir de 1 L de lodo, se obtiene 934 mL de extracto, se obtuvo una concentración de proteínas y polisacáridos de 16,5 mg/g SSV y 23,5 mg/g SSV respectivamente. Estas concentraciones son mayores a las reportadas por Sheng, *et al.* (2008) de 9,2 mg/g SSV (proteínas) y 3,2 mg/g SSV (polisacáridos), debido a que en este trabajo se consideró el pH

de la extracción que favorece la concentración de compuestos en la fase acuosa. En cuanto al TOC, se obtuvo una concentración de 71,5 mg/g SSV, a diferencia de la literatura, que reporta 12,6 mg TOC/g SSV (Sheng *et al.*, 2008).

Si bien a mayor pH, mayor cantidad de PT y PS, el TOC también aumenta, lo que genera una disminución del porcentaje de los elementos relevantes del EPS, desde el 42% a 23% en el caso de las PT y desde el 46% a 33% para el caso de PS (tomarse como una medida netamente comparativa, debido a que el TOC sólo representa la cantidad de carbono presente, no así la medida de PT y PS). Este resultado lleva a plantear la interrogante sobre qué parámetros se considera la calidad del EPS, ya sea por su contenido en PT o en PS, lo cual toma mayor relevancia para la adsorción, ya que distintos metales, tendrían diferente afinidad con cada compuesto del EPS, debido a la presencia de diferentes grupos funcionales (Wei *et al.*, 2019). Así, se consideró la concentración de TOC como equivalente al EPS, para englobar todas las moléculas orgánicas que lo componen. Además, se desarrollaron pruebas de adsorción a diferente pH, para valorar la calidad del EPS con un nuevo parámetro.

#### Comparativa de capacidad de adsorción de EPS bajo distintos parámetros de extracción

Se realizaron tres extracciones diferentes, con NaCl a pH = 10, NaCl a pH = 12 y resinas catiónicas (CER) a pH = 12. De cada una de las etapas de extracciones, se separaron 150 mL de muestra luego de la extracción, centrifugación, filtración y purificación, para análisis y estudio de capacidad de adsorción de cobre con el EPS purificado (Figura 4.1). Los resultados se muestran en la Tabla 4.3, donde la capacidad de adsorción se calculó con la ecuación [4].

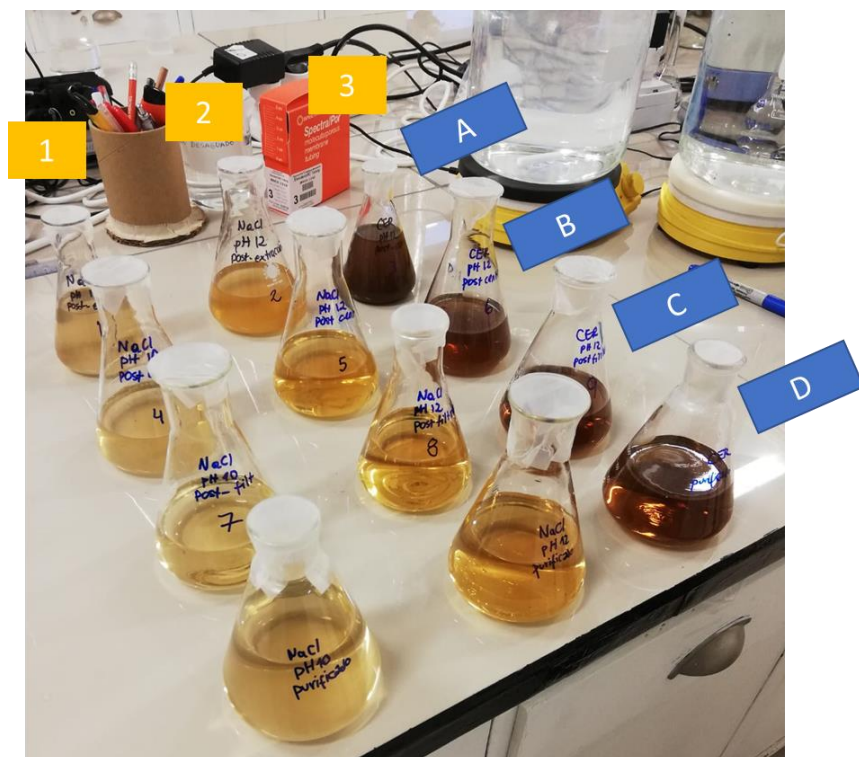


Figura 4.1. Extractos de cada etapa de extracción con 1. Método de extracción con NaCl a pH 10; 2. Método de extracción con NaCl a pH 12; 3. Método de extracción con resinas catiónicas a pH 12. Cada extracto corresponde al tomado luego de la etapa de extracción (A), centrifugación (B), filtración (C) o purificación (D).

Tabla 4.3. Resultados de TOC extractos de etapas de extracción de EPS con método de extracción de NaCl pH = 10, NaCl pH = 12, CER pH = 12 y capacidad de adsorción de cobre de diferentes EPS.

	NaCl pH = 10				NaCl pH = 12				CER pH = 12			
	Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación	Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación	Extracción	Centrifugación	Filtración	Purificación
TOC (mg/L)	243,8	324,6	309,3	71,5	481,3	508,8	518,0	327,7	846,8	758,8	680,2	375,4
Capacidad de adsorción <sup>1</sup>	259,63 mg Cu <sup>2+</sup> /g EPS				156,56 mg Cu <sup>2+</sup> /g EPS				187,29 mg Cu <sup>2+</sup> /g EPS			
Capacidad de adsorción <sup>2</sup>	18,56 mg Cu <sup>2+</sup> /g L sobrenadante				51,30 mg Cu <sup>2+</sup> /L sobrenadante				70,31 mg Cu <sup>2+</sup> /L sobrenadante			

1. Adsorción realizada con el purificado del EPS, a condiciones de  $C_{0,cobre} = 50$  mg/L, razón EPS: metal 1:2, 150 rpm, pH = 5, temperatura ambiente. Definición de EPS=TOC.

2. Capacidad de adsorción de cobre con respecto a volumen de sobrenadante obtenido con cada método de extracción, según su respectiva concentración de TOC.

Si bien, se obtuvo mayor capacidad de adsorción con el EPS obtenido de NaCl a pH = 10, al multiplicarlo por el TOC, cada litro de sobrenadante de EPS obtenido va a adsorber menos con respecto al de NaCl a pH = 12 o de CER a pH = 12, debido a que el EPS se encuentra más concentrado en los últimos dos casos. No se reporta en literatura el estudio de extracción de EPS a diferente pH, para conocer el efecto directo en la capacidad de adsorción.

Del estudio de mejora de solubilidad de proteínas, se concluye que es favorable el ajuste de pH previo a la extracción, con lo cual se obtiene una mejora en la capacidad de adsorción, con respecto al lodo desaguado, debido a la mejor calidad del EPS. Además, al comparar el TOC del purificado de los métodos a pH = 12, no existe diferencia significativa entre ellos, indicando que el efecto del pH predomina por sobre el efecto del agente extractor de EPS, por lo que se optó trabajar con cloruro de sodio a pH = 12, debido al menor costo de NaCl con respecto al de resinas catiónicas, del análisis realizado por Navarro (2021).

#### 4.1.2. Rendimientos de extracción

En primer lugar, para obtener resultados comparables con la literatura y con el trabajo anterior de Navarro (2021), se complementó la definición de EPS realizando la liofilización del purificado obtenido con NaCl a pH = 12, con el cual se desarrollaron los ensayos de adsorción. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 4.4. Rendimiento de liofilización de purificado de EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12.**

	Muestra (mL)	Masa liofilizado (g)	Rendimiento liofilización (g/L)	TOC muestra (mg/L)	Relación másica EPS/TOC
NaCl pH 12 (N°1)	162	0,236	1456,8	170,9	8,52
NaCl pH 12 (N°2)	162,3	0,184	1133,7	170,9	6,63

**Muestra (mL):** volumen de purificado acuoso de EPS a liofilizar. **TOC muestra:** contenido de carbono orgánico total (mg/L) del purificado acuoso del EPS. **Relación másica EPS/TOC:** equivalencia entre masa de liofilizado y TOC del purificado acuoso de EPS.

Por lo tanto, la relación másica de TOC del sobrenadante de la extracción con NaCl a pH = 12, con lo que se obtiene de producto liofilizado, corresponde al promedio de los resultados,  $EPS = 7,58 \cdot TOC$ .

Luego de obtenida la razón de EPS/TOC, se presentan los respectivos rendimientos de extracción, es decir, la obtención de EPS liofilizado, con respecto al lodo utilizado, para realizar una comparativa entre lodo desaguado y sin desaguar, con y sin ajuste de pH.

**Tabla 4.5. Rendimientos de extracción de lodo desaguado y lodo sin desaguar, para extracción con NaCl 0,85% m/m y resinas catiónicas (CER).**

Lodo	Método de extracción	Lodo inicial [g (BH)]	Extracto purificado (g)	Extracto liofilizado (mg)	Rendimiento extracción [mg EPS (BS)/g lodo (BH)]	Rendimiento extracción [mg EPS (BS)/g ST lodo (BS)]
Desaguado	Control	45,59	29,2	42,47	0,93	5,6
	NaCl	43,83	26,37	68,83	3,14	18,9
	CER	44,14	39,57	55,87	7,09	42,6
Sin desaguar	Control	350	321	15,4	0,044	6,5
	NaCl	350	328,9	114,6	0,655	96,9
	NaCl pH=12	340	324,3	420	2,47	365,5

El método de control corresponde a la extracción de EPS con lodo desaguado o sin desaguar sin adición de NaCl ni resinas, a pH natural. Para el cálculo de rendimiento de extracción, el liofilizado se multiplica por 2 en el caso de NaCl y por 5,6 en el caso de CER, debido a la dilución que se le realiza. BH: base húmeda, BS: base seca.

El método de cloruro de sodio sin ajuste de pH, aplicado al lodo sin desaguar, está por debajo del valor de rendimiento reportado en literatura de **2,2 mg EPS/g lodo (BH)** (Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014), debido a que se encuentra más diluido. Sin embargo, al realizar un ajuste de pH básico, para solubilizar PT y PS, se alcanzó un rendimiento de extracción de 2,47 mg/EPS/ g lodo (BH), lo cual también justifica el uso de este método. Si bien el rendimiento de extracción en el caso de lodo desaguado con NaCl corresponde a 3,14 mg EPS/g lodo (BH), la adsorción no fue favorable (12,7 mg Cu<sup>2+</sup>/g EPS, ver anexo 7.1), no así para el lodo sin desaguar, que alcanzó un valor de 156,6 mg Cu<sup>2+</sup>/g EPS (Tabla 4.3).

Si se compara ambos métodos con respecto al contenido de ST que contiene el lodo, es posible obtener una mayor cantidad de EPS para el caso del lodo sin desaguar, sólo por efecto del pH.

En cuanto a la comparación de rendimientos de los métodos de extracción con NaCl a pH = 10, NaCl a pH = 12 y resinas catiónicas (CER) a pH = 12, se obtienen los resultados expuestos en Tabla 4.6, en función del TOC del purificado, con respecto al contenido de sólidos del lodo.

**Tabla 4.6. Comparativa de rendimiento de extracción de EPS con métodos de NaCl pH=10, NaCl pH=12 y resinas catiónicas (CER) pH=12.**

Método	Muestra inicial (g)	Extracto purificado (g)	TOC en extracto purificado (mg/L)	Rendimiento extracción [mg TOC/ g lodo (BH)]	Rendimiento extracción [mg TOC/g ST (BS)]	Rendimiento extracción (mg TOC/ g VSS)
NaCl pH=10	500	479	71,5	0,137	20,3	26,42
NaCl pH=12	500	477	327,7	0,625	92,5	120,58
CER pH=12	500	467	374,4	0,350	51,7	67,44

**Muestra inicial:** cantidad inicial de lodo (con agua, para el caso de extracción con NaCl). **TOC:** carbono orgánico total. **BH:** base húmeda. **BS:** base seca. **ST:** sólidos totales. **VSS:** sólidos suspendidos volátiles.

Las características del extracto de EPS purificado utilizado corresponden a un contenido promedio de TOC de  $230,45 \pm 59,29$  mg/L, proteínas de  $53,9 \pm 18,4$  mg/L y polisacáridos  $54,9 \pm 18,8$  mg/L.

Multiplicando los datos de la columna de rendimiento de extracción (en mg TOC/g lodo (BH)) por la densidad del lodo desaguado y dividiendo por el contenido de SSV, se obtuvo el rendimiento en función de mg TOC/g SSV, que supera el valor reportado en literatura por Sheng *et al.* (2008), de 12,6 mg TOC/g SSV, para EPS extraído de lodo aeróbico.

Como conclusión, al comparar los resultados obtenidos en la Tabla 4.6, se puede concluir que el mejor método de extracción corresponde a NaCl a pH = 12, resultado que ya se había concluido del análisis de Tabla 4.3.

#### **4.1.3. Análisis del lodo de descarte**

El objetivo del análisis del lodo de descarte del proceso de extracción corresponde a conocer su categorización correspondiente según el D.S. N°4/2009 sobre “Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas” para concluir acaso la extracción de EPS es válida como un proceso de estabilización de lodos, para su correcta disposición final y posible aplicación en suelos.

Para el análisis se consideraron cuatro métodos de extracción diferentes: extracción con resinas catiónicas (70 g CER/ g SSV) a pH = 9 y pH = 12 y extracción con NaCl al 0,85% m/m a pH = 9 y a pH = 12, métodos en el cual el lodo de descarte se obtiene del pellet posterior a la centrifugación, ya que el EPS se encuentra en el sobrenadante.

Según lo descrito en la sección de marco teórico, es necesario el cumplimiento de ciertos parámetros para su clasificación que se entregan a continuación.

### A. Reducción de sólidos volátiles

El análisis del contenido de sólidos volátiles tiene como objetivo conocer si existe reducción del potencial de atracción de vectores sanitarios, que se relaciona directamente con el concepto de lodo estabilizado. Este lodo corresponde al que, posterior a un determinado tratamiento, se le ha reducido el contenido de sólidos volátiles en 38% como mínimo. Importante es la concentración de sólidos volátiles, debido a que suele ser considerada como una medida aproximada del contenido de materia orgánica (Metcalf & Eddy, 2003).

En primer lugar, se obtuvo una fracción másica de lodo de descarte con respecto a la mezcla de extracción inicial, que se muestra en la primera fila de la Tabla 4.7. Además, con el contenido de sólidos volátiles del pellet de centrifugación y del lodo crudo sin desaguar, fue posible calcular la reducción de sólidos totales en la corriente de extracción.

**Tabla 4.7. Resultados de reducción de sólidos volátiles, en base a la fracción másica de fase sólida obtenida en la etapa de centrifugación por cada uno de los métodos de extracción en estudio y contenido de sólidos volátiles.**

Lodo analizado	Fracción másica fase sólida	Contenido sólidos volátiles (g SV/100 g lodo)	Ajuste de sólidos volátiles <sup>2</sup> (g SV/100 g lodo)	Reducción sólidos volátiles
Resinas catiónicas pH 9	0,063	6,18	0,389	32,9%
Resinas catiónicas pH 12	0,066	4,31	0,284	51,0%
NaCl 0,85% m/m pH 9 <sup>1</sup>	0,042	9,96	0,417	28,2%
NaCl 0,85% m/m pH 12 <sup>1</sup>	0,046	4,27	0,197	66,0%
Lodo crudo sin desaguar	1	0,580	0,580	-

1. En método de extracción con NaCl el contenido de sólidos se encuentra diluido en una proporción 1:2 debido a la adición de solución NaCl al 0,85% en una relación 1:1 con el lodo crudo sin desaguar.

2. El ajuste de sólidos volátiles corresponde a la multiplicación de SV del lodo de descarte, con la fracción másica a la que corresponde el lodo de descarte, con respecto al total de lodo inicial. SV: sólidos volátiles.

Lo anterior muestra que el método de extracción que cumpliría preliminarmente con el criterio de lodo estabilizado, corresponde al método de extracción con resinas catiónicas y NaCl ambos a pH = 12, lo cual indica que la alcalinidad del medio influye directamente en la disminución de este parámetro.

## B. Contenido de coliformes fecales

Para el estudio de colimetría fecal, se procedió a recoger una muestra para el análisis en Laboratorio Fermat, el cual entrega el resultado en NMP/100 mL (número más probable por 100 mL de muestra). Este parámetro define si el lodo, además de ser estabilizado por el cumplimiento de reducción de sólidos volátiles, corresponde a clase A o clase B. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8. Resultados análisis colimetría fecal lodo crudo y lodo de descarte de cada uno de los métodos de extracción en estudio.**

Lodo analizado	Contenido sólidos totales (g ST/100 g lodo)	Densidad (g/mL)	Colimetría fecal (NMP/100 mL)	Colimetría fecal (NMP/ g ST)
Resinas catiónicas a pH = 9	5,86	1,002	1100	187,3
Resinas catiónicas a pH = 12	7,22	0,968	3	0,429
NaCl 0,85% m/m a pH = 9	14,69	1,001	1100	74,8
NaCl 0,85% m/m a pH = 12	5,75	0,972	3	0,537
Lodo crudo sin desaguar	0,676	0,997	>2400	>3561,0
Límite lodo clase A	Densidad de coliformes fecales <1000 NMP/g ST o densidad de <i>Salmonella</i> sp. <3 NMP/ 4 g ST y contenido de ova helmíntica viable <1/ 4 g ST.			
Límite lodo clase B	Media de coliformes fecales (con 7 muestras como mínimo) <2.000.000 NMP/g ST.			

Métodología de análisis de “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 2005. (Número 9221 E). (21st Edition). Métodos de extracción con ajuste de pH aplicados a lodo sin desaguar. ST: sólidos totales. NMP: número más probable.

Debido al pH que se realiza la extracción, es posible asegurar que no hay presencia de ova helmíntica, ya que a este pH se sobrepasa los límites de tolerancia para el crecimiento y supervivencia de organismos tan resistentes como los huevos de helmintos (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2003). Además, según lo indicado en el D.S. N°4, sobre el tipo de tratamiento que se puede aplicar, se especifica como válido para su eliminación el acondicionamiento a pH = 12.

Por lo tanto, del análisis de lodo de descarte se concluye que es posible la obtención de lodo clase A para el caso de NaCl 0,85% m/m pH 12 y resinas catiónicas pH 12, pero no así para los otros dos métodos debido a que no correspondían a un lodo estabilizado. Esto implica que la extracción del EPS consiste en un método de tratamiento del lodo, por lo cual podría reemplazar al proceso

actual que se realiza en Biodiversa S.A., de estabilización por adición de cal. Esto se fundamenta con el Artículo 7° del D.S. N°4, donde se menciona que al lodo se le puede aplicar cualquier tratamiento equivalente, previamente autorizado por la autoridad sanitaria, para el cumplimiento de los parámetros mínimos requeridos.

### C. Contenido de metales pesados

Se analizó el contenido de metales pesados del lodo de descarte de interés, obtenido a partir de la extracción de EPS con NaCl 0,85% m/m a pH = 12, que corresponde al utilizado para las pruebas de adsorción, para evaluar la posibilidad de aplicación en suelos.

**Tabla 4.9. Concentración de metales pesados en lodo de descarte por extracción con NaCl 0,85% m/m a pH 12 y su comparación con límite establecido por D.S. N°4 sobre "Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas".**

Parámetro	Resultado <sup>1</sup> (mg/kg)	Límite aplicación <sup>3</sup> (mg/kg)	Límite de aplicación <sup>4</sup> (mg/kg)
Arsénico	2,14	20	40
Cadmio	2,86	8	40
Cobre	340	1000	1200
Mercurio	3,29	10	20
Níquel	110	20	420
Plomo	17,8	300	400
Selenio	N.D. <sup>2</sup>	50	100
Zinc	730	2000	2800

1. Los resultados se expresan en kg lodo en base seca, secado a 40°C con una humedad de 92,3%.

2. Valor no detectado en el análisis con un límite de detección inferior de 0,006 mg/kg.

3. Límite de aplicación en suelos que cumplen los requisitos establecidos según D.S. N°4.

4. Límite de aplicación en suelos degradados que cumplen los requisitos establecidos según D.S. N°4.

Según los requisitos de aplicación, es posible la aplicación del lodo de descarte en suelos degradados, pero no así para suelos no degradados, debido al contenido de níquel. En caso de trabajar en este aspecto previo a su disposición final, sería posible su aplicación.

Luego de analizados los parámetros del lodo de descarte del proceso de extracción, complementado con el análisis de rendimiento de extracción, se confirma que el EPS debe ser extraído con NaCl a pH=12.

## 4.2. Capacidad de adsorción según pH

En primer lugar, se realizó la serie 1 de experimentos, que correspondía al estudio de rango de pH desde 3,5 a 6, para Cu, Pb, Cd, La, Ce y Nd.

### 4.2.1. Análisis de formación de precipitado

Para los valores obtenidos a pH más alto, se estudió la posibilidad que los resultados de adsorción estén sesgados, debido a la precipitación de los metales por formación de hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, o sulfuros, lo cual no permite que el metal se encuentre como catión libre para ser captado por el EPS.

Los resultados de la simulación de la especiación del metal realizada en CHEAQS Next, en función del pH, se muestran en la Figura 4.2.

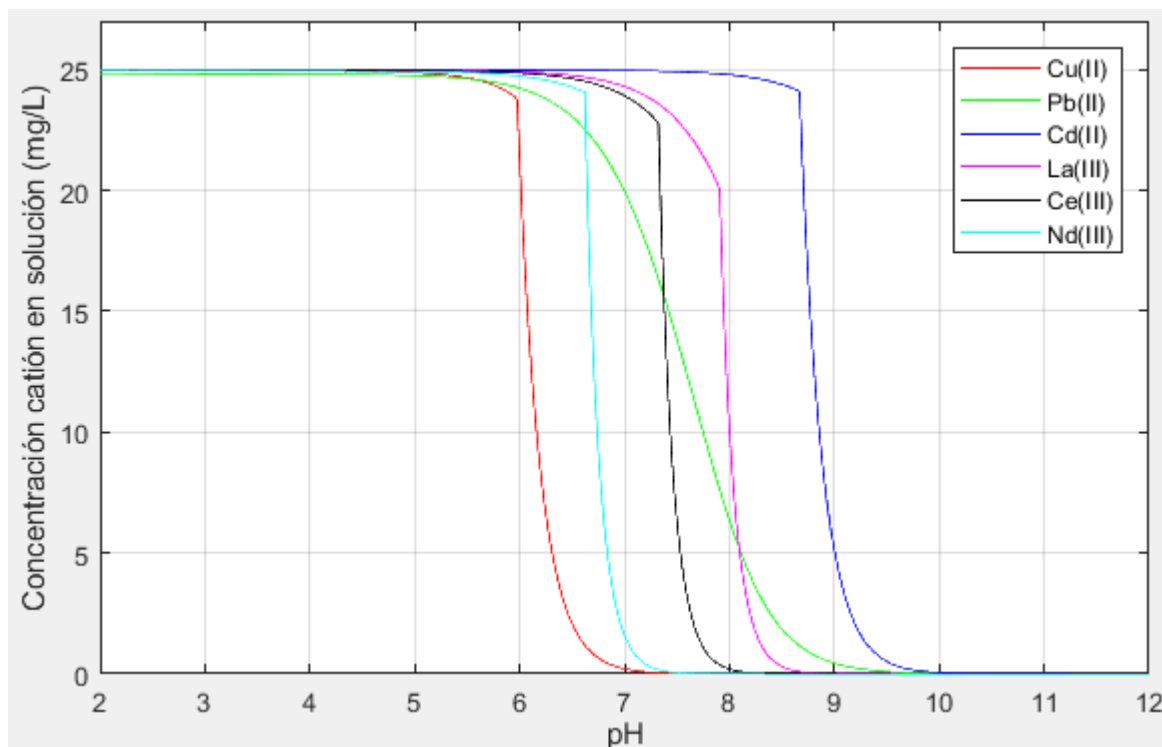
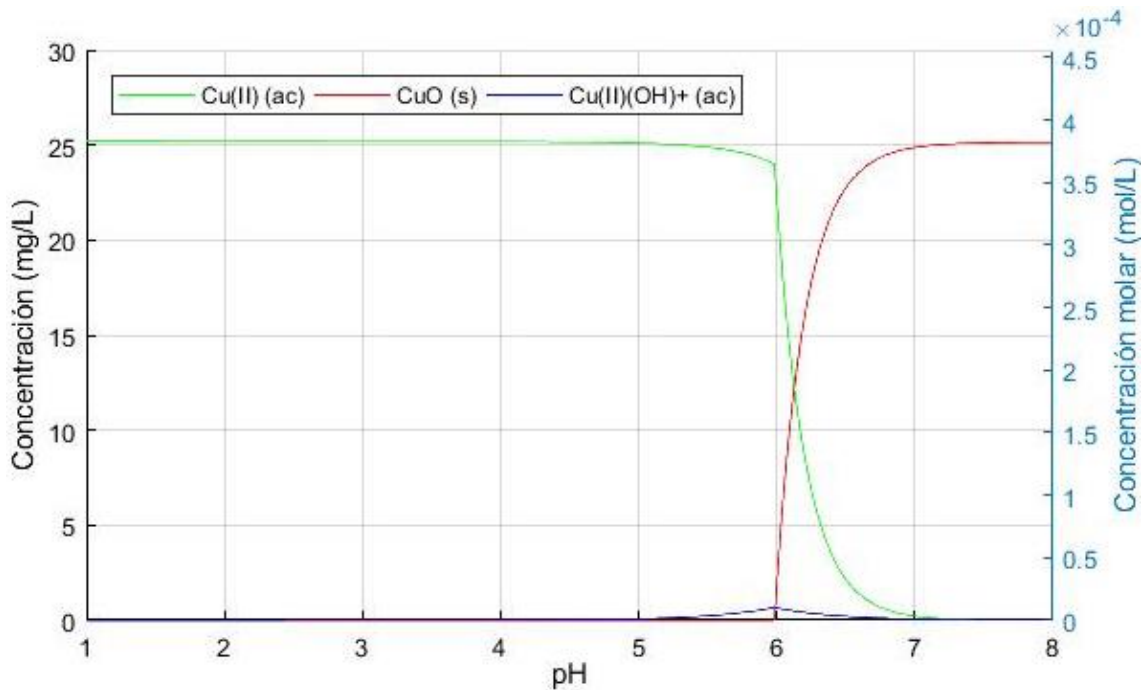


Figura 4.2. Efecto del pH en la concentración  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  en solución, a una concentración de 25 mg/L de sal metálica.

Los resultados de concentración de catión libre de cada metal indican la fuerte dependencia del pH de cada una de las especies metálicas en solución en cuanto a su concentración de metal libre, donde se obtendría precipitado en el orden de  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ , lo cual presenta el mismo orden de precipitación de la Figura 3.3.

Debido a que la adsorción por el EPS ocurre exclusivamente cuando el adsorbato se encuentra cargado, es conveniente llevar a cabo el proceso a pH inferior a 6, para el caso de contar con diferentes metales. Entre los metales de interés de este trabajo, se encuentra que el cobre precipitaría primero, por lo cual se establece como límite inferior, ya que en una situación real se espera contar con una mezcla de compuestos. Se estudia en particular el caso de especiación del cobre en función del pH.



**Figura 4.3. Especies de cobre  $\text{Cu}_{(\text{ac})}^{2+}$ ,  $\text{CuO}_{(\text{s})}$  y  $\text{Cu(OH)}_{(\text{ac})}^+$  presentes en solución de concentración de 25 mg/L de sal metálica, a diferentes pH.**

De la Figura 4.3, se obtiene que sobre  $\text{pH} = 5$ , la especie  $\text{Cu}^{2+}$  comienza a disminuir su concentración, debido a la formación de  $\text{Cu(OH)}_{(\text{ac})}^+$  hasta  $\text{pH} = 6$ , donde de manera abrupta se genera la especie de  $\text{CuO}_{(\text{s})}$ . En general, la tendencia que se expone es similar para los otros metales de estudio, con la diferencia que la aparición de otros compuestos se inicia a diferente pH.

Si bien no se encontró literatura que hiciera referencia al estudio completo de precipitación de metales en la adsorción, para ajustar el pH de manera de evitar este fenómeno, se reporta la separación de precipitado previo a la medición (Z. Zhang, Wang, *et al.*, 2014) y el estudio mediante un control de precipitado, para luego restarle la cantidad de precipitado obtenida (Wei *et al.*, 2017).

Se complementó el análisis de la simulación con actividades experimentales. Se midió la concentración de cobre de una solución estándar de 200 mg/L, ajustando el pH a 6, 6,5 y 7 (Tabla 4.10), con y sin digestión ácida. En el caso de la digestión ácida, todo el cobre se encuentra

solubilizado como catión, debido al pH fuertemente ácido (pH = 1) que se alcanza en la digestión. Se corroboró que el pH bajo generado por la adición de HNO<sub>3</sub> asegura la presencia de cobre en solución, mientras que en los ensayos sin digestión ácida, la concentración de cobre en solución disminuyó considerablemente, coincidiendo con los resultados teóricos obtenidos con CHEAQS Next, disminuyendo hasta el 97% a pH = 7.

**Tabla 4.10. Contenido de cobre a muestras de solución estándar a diferente pH, con y sin digestión ácida.**

Muestra	Concentración cobre (mg/L) Con digestión ácida (HNO <sub>3</sub> )	Concentración cobre (mg/L) Sin digestión ácida (HNO <sub>3</sub> )
Estándar	208±9	209±10
Estándar pH = 6	216±11	35±2
Estándar pH = 6,5	219±9	17±2
Estándar pH = 7	216±8	7,1±0,4

Solución estándar corresponde a solución de 200 mg/L de cobre que se encuentra a pH natural de 4,8.

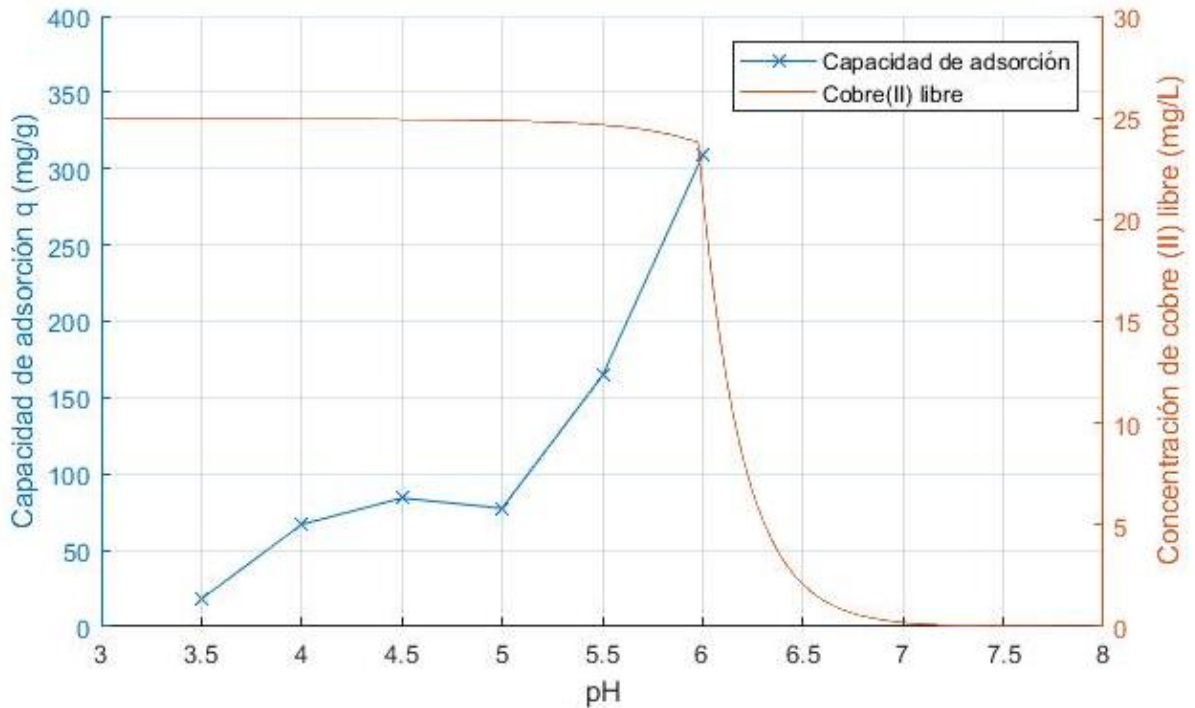
Con respecto al pH de la adsorción, se comprobó que se mantuviera durante la adsorción, midiendo pH inicial y final, de lo que se obtuvo para todos los metales, una variación inferior al 10%, lo que implica que no es necesaria la utilización de solución tampón, si no que basta con la adición de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

## 4.2.2. Ensayos de adsorción

En la realización de los ensayos de adsorción de la serie 1, se comprobó que el pH se mantuviera durante la adsorción, midiendo el pH inicial y final. Se obtuvo una variación inferior al 10%, lo que implica que no es necesaria la utilización de solución tampón, si no que basta con la adición de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio para el control de pH.

### 4.2.2.1. Metales (Cu, Pb y Cd)

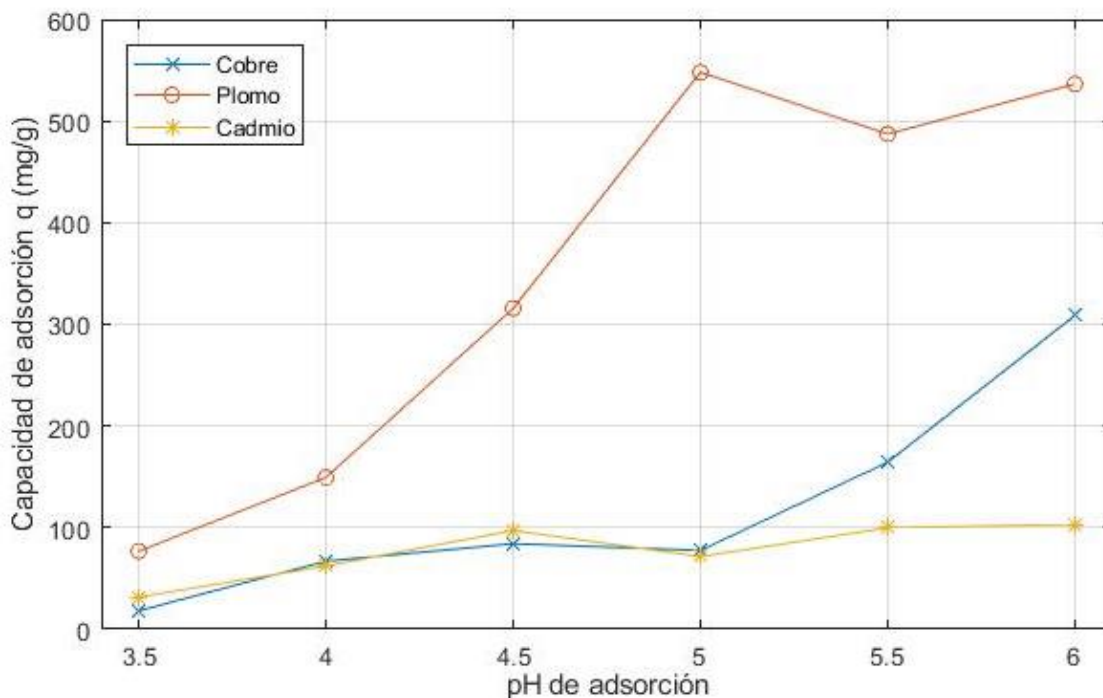
La Figura 4.4 se presenta los resultados experimentales de capacidad de adsorción de cobre. Allí se observa que a pH = 5 la tendencia de aumento cambia la pendiente, punto en el cual coincide que la disponibilidad teórica de Cu<sup>2+</sup> comienza a disminuir, según lo obtenido con el software CHEAQS, es decir, el aumento se debería en parte a la formación de precipitado. Por esto, se debe realizar la adsorción de cobre a pH = 5, para que ocurra únicamente adsorción por intercambio iónico o por formación de complejos.



**Figura 4.4.** Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de EPS. Ensayo de adsorción de cobre con concentración de metal y EPS de 25 y 50 mg/L respectivamente, a 20°C y 150 rpm. Definición EPS=TOC, obtenido con método de extracción con NaCl pH=12 de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular; cobre libre: concentración del catión  $\text{Cu}^{2+}$  a diferente pH (obtenido en simulación CHEAQS Next) a una concentración de 25 mg/L.

El efecto del pH para cobre, plomo y cadmio se pueden observar en la Figura 4.5. Para el cadmio se obtuvo un rendimiento prácticamente constante, lo cual coincide con que aún no precipita a los pH probados (Figura 4.4), más bien comienza a precipitar a pH = 9. Para el plomo se observa la tendencia de aumento de la capacidad de adsorción a medida que aumenta el pH. Luego, a pH = 5 y mayores, la capacidad de adsorción se mantiene constante. En el análisis de muestras, la concentración final de plomo se encontraba bajo el límite de detección (0,07 mg/L), es decir, no había plomo en solución. Se infiere que el EPS presenta aún sitios disponibles para la adsorción, y por lo tanto, la capacidad de adsorción podría ser mayor. Debido al pH que comienza a precipitar el plomo (pH = 5,5), se concluye que todo el plomo ha sido absorbido por el EPS a pH = 5 y sólo una fracción se encontraría precipitada desde pH = 5,5 en adelante.

Si bien no se obtuvo un pH óptimo de adsorción para el plomo, se realizaron los siguientes ensayos a pH = 6, fundamentado con literatura, en la cual en un rango de prueba de pH de 2 a 12, la mayor capacidad de adsorción se encontraba desde pH = 6, donde luego se mantenía constante hasta pH = 12 (Liu *et al.*, 2015).



**Figura 4.5.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción ( $q$ ) [mg metal/g EPS] de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) y cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Condiciones de ensayo a  $20^\circ\text{C}$  y 150 rpm. Concentración de metal y EPS de 25 mg/L y 50 mg/L respectivamente, con definición  $\text{EPS}=\text{TOC}$ , obtenido con método de extracción con  $\text{NaCl}$   $\text{pH}=12$  de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular.

Si bien se observó que a mayor pH aumenta la capacidad de adsorción, con el análisis de formación de precipitados se concluye que realizar ensayos a mayor alcalinidad podría inducir errores en la cuantificación de la capacidad de adsorción, producto de la precipitación de metales.

La diferencia de adsorción de los metales se podría explicar debido a la afinidad que presenta cada uno con el EPS, que se puede atribuir a la densidad de carga del catión, al tipo de interacción de atracción y el tipo de conformación de los polímeros del EPS (Wang *et al.*, 2014).

Liu *et al.* (2015) obtuvieron una adsorción de 473,9 mg/g para el Pb (II) y 256,4 mg/g para Cd(II), con una concentración inicial de catión de 10 mg/L y 20 mg/L de EPS. La máxima capacidad de adsorción se alcanzó a  $C_0=100$  mg/L y  $C_{\text{EPS}}=20$  mg/L, para Pb (II) y Cd (II) de 1515,2 y 1388,9 mg/g respectivamente, todo realizado a  $\text{pH} = 4,5$ . Sin embargo, la extracción del EPS se realizó con resinas desde lodo aeróbico granular. Con respecto a los resultados obtenidos, la capacidad de adsorción de Pb supera en 14% a lo reportado en literatura, mientras que para el Cd, está 150% por debajo de la referencia.

Se reporta para el cobre una adsorción de 169,2 mg/g; 328,1 mg/g y 427,9 mg/g, para el caso de  $C_0=5$ , 20 y 50 mg/L respectivamente y razón EPS: $\text{Cu}^{2+}$  de 2:1, a pH = 5,5 (pH natural del sistema descrito) (Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014). Los resultados obtenidos son comparables al estudio mencionado, producto que el EPS también se obtiene desde lodo residual de digestión aerobia, alcanzando una capacidad de adsorción de cobre (164,4 mg/g) del 99% inferior al valor de referencia de 328,1 mg/g.

Por lo general, se reporta que el plomo es adsorbido en mayor cantidad que el cadmio en igualdad de condiciones (Cui *et al.*, 2020), lo que también coincide con los resultados obtenidos del estudio de pH, donde se aprecia valores superiores a Cu (II) y Cd (II) en todos los casos.

#### **4.2.2.2. Tierras raras (La, Ce y Nd)**

De los resultados de adsorción de lantánidos a diferente pH, expuestos en Figura 4.6, se observa un comportamiento similar entre lantánidos a pH 3,5 a 5, donde se alcanza un máximo para neodimio en pH = 5 y un máximo para lantano y cerio a pH 5,5, los cuales corresponden al pH óptimo de adsorción para cada uno, donde no se ve afectada teóricamente la adsorción producto de la precipitación, según lo estudiado en CHEAQS.

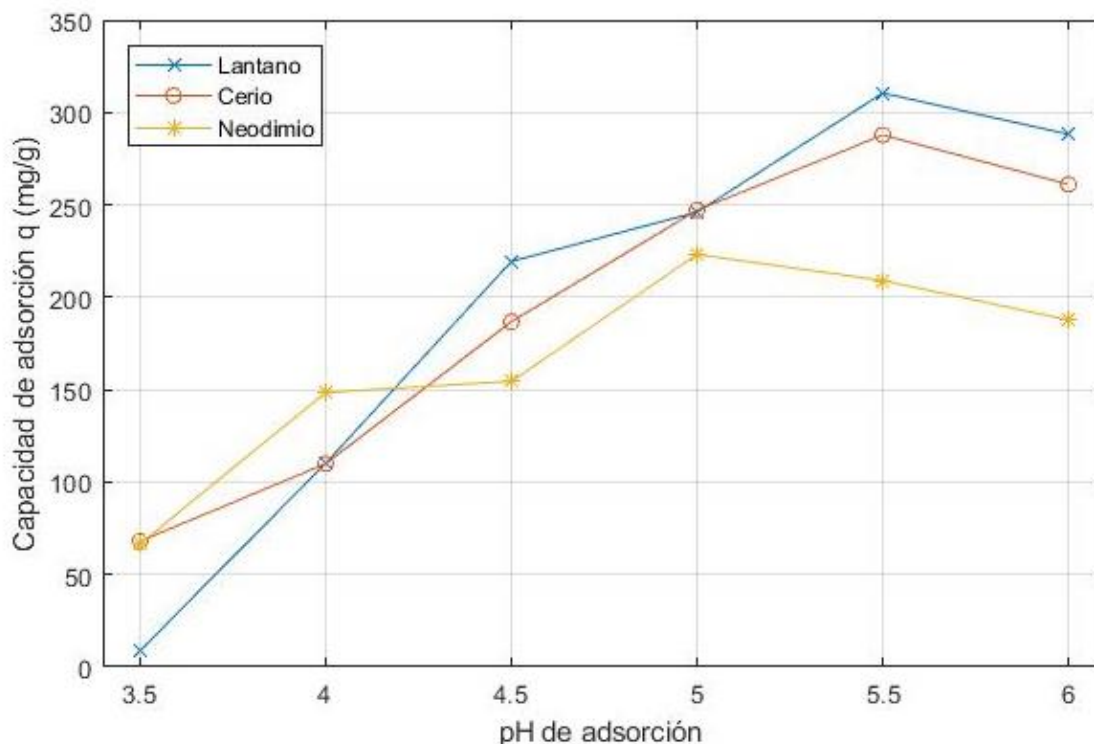


Figura 4.6. Efecto del pH en la capacidad de adsorción ( $q$ ) [mg metal/g EPS] de lantano ( $\text{La}^{3+}$ ), cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) y neodimio ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Condiciones de ensayo a  $20^\circ\text{C}$  y 150 rpm. Concentración de metal y EPS de 25 mg/L y 50 mg/L respectivamente, con definición  $\text{EPS}=\text{TOC}$ , obtenido con método de extracción con NaCl pH 12 de lodo sin desaguar. EPS: sustancia polimérica extracelular.

Los resultados de capacidad de adsorción de los diferentes metales obtenidos del estudio de pH en el rango de 3,5 a 6 , se encuentran resumidos en la Tabla 4.11 , calculados con la ecuación [4].

Tabla 4.11. Capacidad de adsorción de  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{La}(\text{III})$ ,  $\text{Ce}(\text{III})$ ,  $\text{Nd}(\text{III})$  a  $\text{pH}=3,5-6$ , con concentración  $C_0=25$  mg/L, razón de EPS:metal 2:1,  $20^\circ\text{C}$ . 150 rpm, 6 horas,  $V_{\text{ensayo}}=150$  mL con EPS extraído con NaCl 0,85% $\text{m/m}$  a  $\text{pH}=12$  de lodo sin desaguar.

Metal \ pH	3,5	4	4,5	5	5,5	6
$\text{Cu}^{2+}$	18,2	67,0	84,2	77,6	164,4	<b>308,7</b>
$\text{Pb}^{2+}$	76,9	149,4	315,7	<b>547,9</b>	487,2	536,4
$\text{Cd}^{2+}$	31,7	62,3	97,2	71,6	99,8	<b>103,3</b>
$\text{La}^{3+}$	8,8	110,1	219,4	246,1	<b>310,5</b>	288,2
$\text{Ce}^{3+}$	67,9	110,0	186,8	247,1	<b>287,8</b>	261,1
$\text{Nd}^{3+}$	66,6	148,5	154,5	<b>223,2</b>	209,1	187,7

Los resultados se expresan en mg catión/g EPS, utilizando definición de  $\text{EPS}=\text{TOC}$ . Los últimos 3 datos de adsorción de plomo a pH 5, 5,5 y 6, corresponden a casos en que no existe plomo disponible en solución luego del tiempo de contacto EPS-metal.

En resumen, el aumento de pH es favorable para la adsorción de los metales estudiados, con la limitación que se debe ajustar el pH a un valor inferior a la condición de precipitación de cada uno.

### 4.3. Cinéticas de adsorción

Se realizó un estudio cinético para cobre, cadmio y plomo, según los modelos presentados en el capítulo 3.3.1.1. Los resultados ajustados a los modelos cinéticos propuestos, de pseudo-primer y segundo orden, se muestran en la Tabla 4.12.

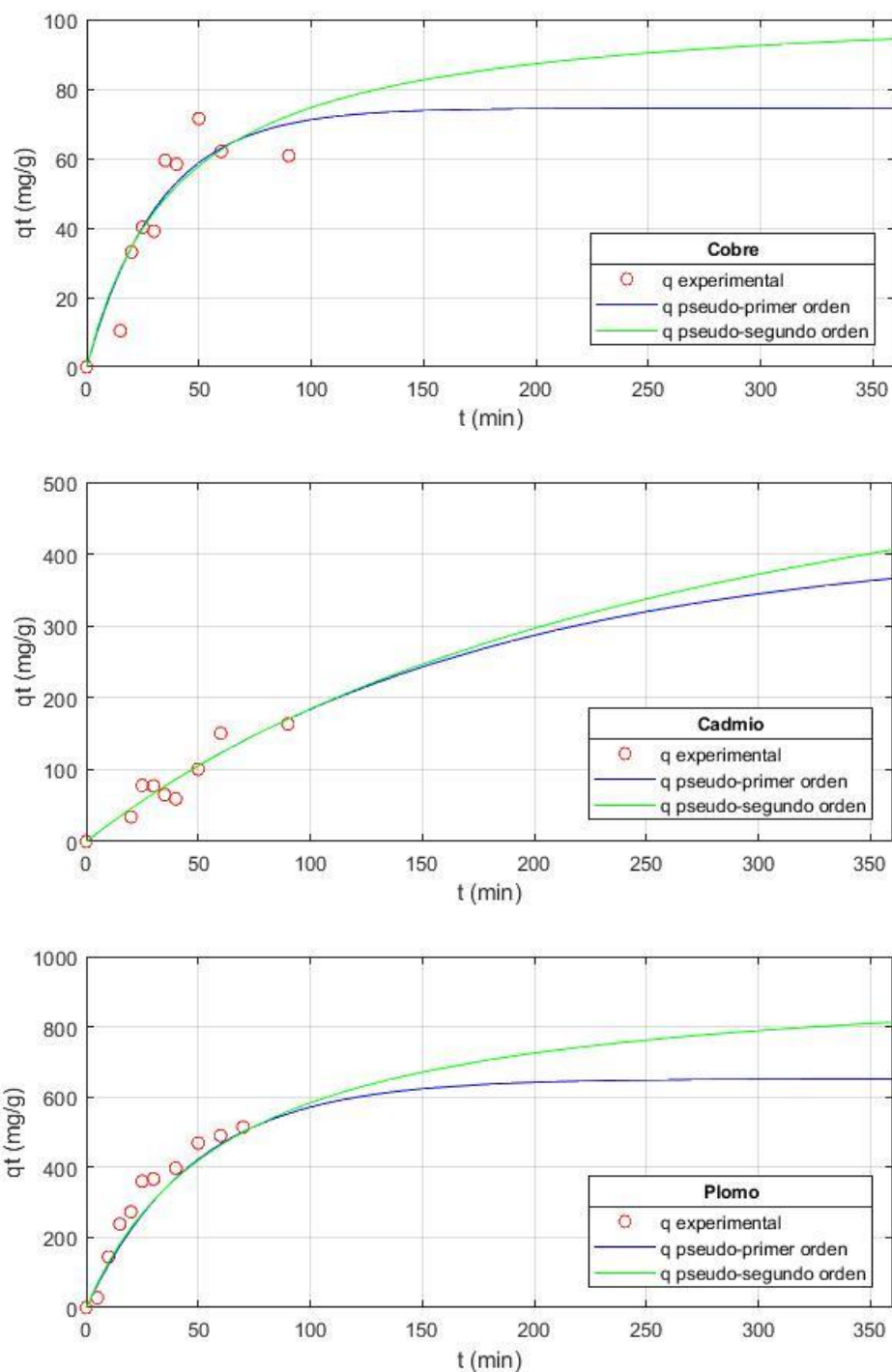
**Tabla 4.12. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar.**

Modelo cinético	Parámetros	Concentración inicial	Concentración inicial	Concentración inicial
		Cu <sup>2+</sup> mg/L	Pb <sup>2+</sup> mg/L	Cd <sup>2+</sup> mg/L
		10	20	10
Pseudo-primer orden	$q_e$ (mg/g)	74,47	651,88	417,57
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0312	0,0209	0,00581
	$R^2$	0,858	0,565	0,887
Pseudo-segundo orden	$q_e$ (mg/g)	105,13	957,86	754,85
	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	0,0002	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$
	$R^2$	0,836	0,569	0,887
Condiciones de ensayo		EPS:Cu 2:1 pH=5	EPS:Pb 1:1 pH=6	EPS:Cd 2:1 pH=6

Condiciones de ensayo: 20°C, 150 rpm.  $q_e$  corresponde a la capacidad de adsorción de equilibrio, calculada con el modelo cinético respectivo.  $k_1$ : constante cinética del modelo de pseudo-primer orden.  $k_2$ : constante cinética del modelo de pseudo-segundo orden.

Se obtuvo que el cobre y cadmio presentan una capacidad de adsorción en equilibrio de 74,47 mg/g y 417,57 mg/g respectivamente, según el ajuste al modelo de pseudo-primer orden. La adsorción de plomo no presenta buen ajuste de datos ( $R^2 \approx 0,57$ ), sin embargo, éstos se correlacionan mejor al modelo de pseudo-segundo orden, presentando una capacidad de adsorción en equilibrio de 957,86 mg/g.

La representación gráfica del ajuste de datos se presenta en la Figura 4.7.



**Figura 4.7. Cinéticas de adsorción de cobre, plomo y cadmio según el modelo cinético de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para concentraciones iniciales de metal de 10 mg/L para cobre y cadmio y 20 mg/L para plomo, con concentración de EPS de 20 mg/L, de ensayos realizados a 20°C, pH = 6, 150 rpm, durante 90 minutos.**

El tiempo de cada ensayo, se ajustó según ensayos cinéticos de prueba primeramente realizados, de los cuales se obtuvo un equilibrio en menos de 90 minutos.

El modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor para plomo, entonces se sugiere que el paso limitante en la reacción de adsorción corresponde a la quimisorción, que involucra fuerzas producto del intercambio iónico entre el adsorbente y adsorbato (Qin-Qin *et al.*, 2012).

Para cobre y cadmio, se obtiene un ajuste favorable con el modelo de pseudo-primer orden, lo que indica que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa del ión metálico del seno de la solución, hacia la superficie del adsorbente (Castro *et al.*, 2013).

La ecuación de pseudo-segundo orden se ha reportado que presenta un buen ajuste a adsorción de metales pesados por biomasa (Qin-Qin *et al.*, 2012), específicamente para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  por EPS, (Liu *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2017), por lo cual se sugiere ampliar el estudio a diferentes concentraciones iniciales, con duplicado o triplicado de experimentos, para descartar en primer lugar, el error experimental y confirmar o refutar el ajuste al modelo de pseudo-primer orden para cobre y cadmio.

#### 4.4. Isotermas de adsorción

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de los ensayos de variación de concentración de metal, manteniendo constante la concentración del EPS, para el ajuste a modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

**Tabla 4.13. Capacidad de adsorción con variación de concentración de metal para Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85% m/m a pH=12 de lodo sin desaguar.**

$C_{0,teórica}$ (mg/L)	Cobre			Plomo			Cadmio		
	$C_{0,real}$ (mg/L)	$C_t$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)	$C_{0,real}$ (mg/L)	$C_t$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)	$C_{0,real}$ (mg/L)	$C_t$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)
5	5,07	2,18	57,36	3,65	0	71,49	4,61	2,52	41,22
10	10,60	5,60	99,24	5,85	0	115,52	<b>9,14</b>	<b>5,94</b>	<b>63,21</b>
25	26,19	10,65	308,66	27,00	0	536,41	22,05	16,85	103,27
50	<b>56,87</b>	<b>53,54</b>	<b>66,27</b>	40,78	0	799,33	47,63	29,30	361,66
100	97,24	78,12	377,21	91,81	34,66	1120,24	103,45	87,29	318,90

$C_{0,teórica}$ : Concentración teórica inicial de metal (mg/L).  $C_{0,real}$ : Concentración inicial de metal medida (mg/L), corregida con factor de dilución aplicado para medición.  $C_t$ : Concentración de metal luego del tiempo de adsorción y  $q_t$ : Capacidad de adsorción del catión en mg metal/g EPS, calculado con ecuación [4], con volumen corregido producto de la toma de muestras, con definición de EPS=TOC. Concentración de EPS fija de 50 mg/L. Todos los ensayos se realizan a 20°C, pH = 6, 150 rpm, durante 6 horas.

Los resultados que se muestran en negrita en la tabla anterior, se excluyen del ajuste, producto que presentan la mayor diferencia de cuadrados con respecto a la capacidad de adsorción calculada con el modelo.

Para el caso del plomo, los valores que se entregan como 0, corresponden a resultados bajo el límite de detección de 0,07 mg/L, pero se interpreta como que no hay presencia de metal. Por este motivo, no fue posible lograr un ajuste a las dos isothermas planteadas, debido a que la concentración de equilibrio es cero y con eso se obtiene un  $q_{teórico}$  nulo. Sin embargo, al utilizar la concentración límite de detección, fue posible ajustar los datos a la isoterma de Langmuir.

En la Tabla 4.13, se entrega la concentración de equilibrio del metal, que corresponde al dato de  $C_e$  en (mg/L), lo cual se grafica contra la capacidad de adsorción de equilibrio, correspondiente a  $q_e$ , para obtener el ajuste a las isothermas de adsorción. Se muestra en la Figura 4.8 el ajuste de los datos experimentales de adsorción, en conjunto con los parámetros obtenidos para cada caso (Tabla 4.5).

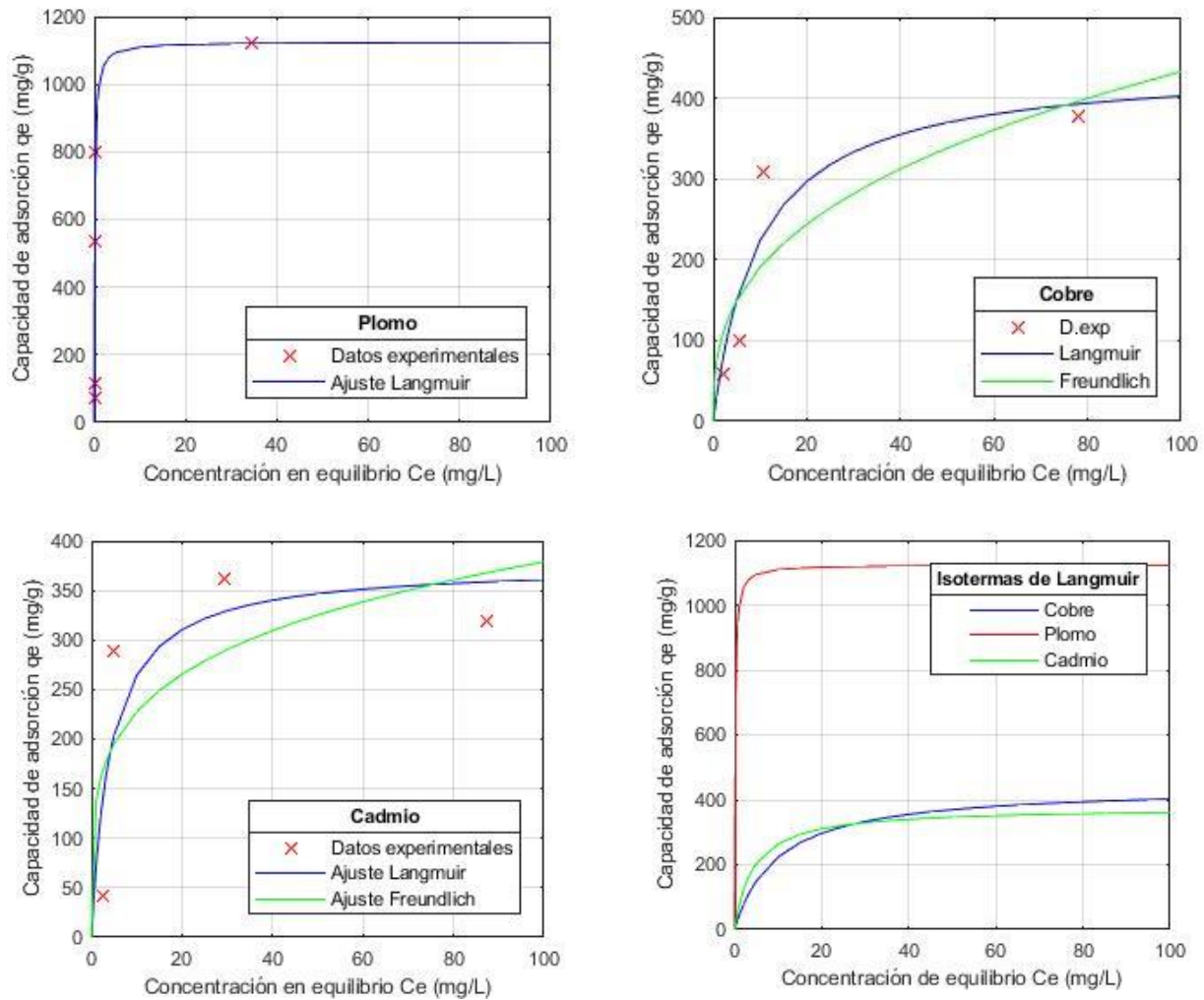


Figura 4.8. Isothermas de adsorción de Cobre, Plomo y Cadmio según Modelo de Langmuir y de Freundlich para concentraciones iniciales de metal de 5, 10, 25, 50 y 100 mg/L y concentración de EPS de 50 mg/L, de ensayos realizados a 20°C, pH = 6, 150 rpm, durante 6 horas.

Tabla 4.14. Parámetros de isothermas de adsorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) con EPS extraído con NaCl 0,85%/m/m a pH=12 de lodo sin desaguar.

Modelo	Parámetros	Cobre	Plomo	Cadmio
Langmuir	$q_{max}(\text{mg/g})$	441,55	1124,66	375,96
	$K_L$	0,1028	7,31	0,2372
	$R^2$	0,96044	0,544905	0,94457
Freundlich	$K_f$	84,06	No es posible el ajuste de datos	136,88
	$n_f$	2,8111		4,5221
	$R^2$	0,92884		0,90974

Langmuir obtenido con ecuación [11] y Freundlich con ecuación [9].  $K_L$  constante de Langmuir en (L/mg),  $K_f$  constante de Freundlich en  $[\text{mg/g} \cdot (\text{L/mg})^{1/n_f}]$ .

Se concluye que los datos presentan un buen ajuste a la Isoterma de Langmuir ( $R^2 > 0,9$ ) para el caso del cobre y cadmio. Para el plomo se sugiere ampliar el estudio a mayor concentración de EPS o mayor concentración de metal, producto que éste se agota, lo cual se podría tratar de una falsa concentración de equilibrio, respaldado por el ajuste deficiente ( $R^2 = 0,54$ ). Sin embargo, se considera el valor de  $q_{max} = 1124,66$  mg/g, producto que la concentración de equilibrio para el caso de  $C_{0,plomo} = 100$  mg/L es distinta de cero. Con respecto a información entregada en literatura, generalmente el proceso de adsorción de cationes metálicos por el EPS se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir (Cui *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2015; Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014; Zheng *et al.*, 2008). Es decir, para los metales estudiados, la adsorción ocurre como una monocapa en la superficie homogénea, donde no existe interacción entre moléculas adsorbida y que la energía de adsorción es independiente de la cantidad adsorbida (Langmuir, 1917).

De la figura del conjunto de isotermas de adsorción, se observa que en el espectro de concentraciones estudiadas, el plomo presenta una mayor adsorción, en que mantiene la misma tendencia obtenida en el estudio de rango de pH. A bajas concentraciones, el cadmio se adsorbe mejor que el cobre, pero a medida que esta aumenta (alrededor de una concentración de equilibrio de 30 mg/L), el EPS es mejor adsorbente para el cobre.

En resumen, para el cobre se sugiere un nuevo estudio de capacidad de adsorción en equilibrio de cobre a pH = 5, para evitar la interferencia de la precipitación en los resultados.

#### **4.5. Desorción del metal**

La eficiencia de desorción se calcula con la ecuación [13], correspondiente al proceso de ajuste de pH posterior al tiempo de adsorción del estudio cinético, de lo que se obtuvieron los resultados de la Tabla 4.15.

**Tabla 4.15. Eficiencia de desorción de Cu (II), Pb (II) y Cd (II).**

Metal y condiciones de adsorción	$C_0$ (mg/L)	$C_t$ (mg/L)	$C_d$ (mg/L)			Eficiencia de desorción, $D$		
			t=30 min	t=60 min	t=90 min	t=30 min	t=60 min	t=90 min
<b>Cobre</b> pH = 5	9,93	8,58	10,15	10,56	10,48	116%	146%	141%
<b>Plomo pH = 6</b> Relación EPS:Pb 1:1	19,52	8,03	14,02	14,32	-	52%	55%	-
<b>Cadmio pH = 6</b>	10,17	6,52	8,31	9,72	10,23	49%	88%	102%

$C_0$  (mg/L): concentración inicial del metal previo a la adsorción,  $C_t$  (mg/L): concentración del metal en el equilibrio luego del tiempo de adsorción,  $C_d$  (mg/L): concentración del metal en equilibrio luego del tiempo y condiciones de desorción (pH=1, t=30, 60 y 90 min),  $D$ : eficiencia de desorción. Ensayo de desorción realizado posterior a ensayo cinético.

En el estudio de desorción de cobre, al calcular la eficiencia de desorción se obtuvo un resultado favorable, con una concentración final en solución mayor a la concentración inicial, esto producto del ajuste de pH que se realiza (pH=1), lo cual afecta la solubilidad del metal, de forma que los hidróxidos que existan, pasan a su estado iónico, aumentando la concentración en solución luego de este ajuste. En cuanto al plomo y cadmio, se obtuvo una recuperación de 55% y 102% del metal inicial. En comparación con literatura, el plomo alcanza la mitad de la desorción obtenida por Liu *et al.* (2015), de 90,6% para Pb, mientras que, para el cadmio, el resultado es comparable con el 92,4% de eficiencia de adsorción de referencia del mismo autor.

Es decir, es posible la recuperación del metal posterior a la adsorción. Sin embargo, se sugiere ampliar el estudio para conocer la capacidad de adsorción que se consigue en un segundo uso del mismo, para su reutilización y por consecuencia, mayor utilidad neta.

#### **4.6. Estudio termodinámico**

De los experimentos realizados según lo descrito en la sección 3.3.2, se obtuvieron resultados en los cuales la constante de Langmuir es negativa, lo cual no tiene sentido físico, a excepción del estudio a 30°C. Por lo tanto, no es posible tener al menos 3 pares de puntos de temperatura y constante de Langmuir ( $T, K_L$ ) para obtención del calor de adsorción de la ecuación [15].

Sin embargo, de los resultados se observó que al aumentar la temperatura, manteniendo constante la relación de concentración EPS: cobre, pH y velocidad de agitación, existe un aumento en la capacidad de adsorción, tanto para el caso de  $C_{0,cobre} = 10$  mg/L;  $C_{EPS} = 20$  mg/L y  $C_{0,cobre} = 25$  mg/L;  $C_{EPS} =$

50 mg/L, entre el 25%, hasta 700% respectivamente. En diversos estudios de sorción de cationes metálicos por EPS a diferentes temperaturas, se muestra el mismo comportamiento al aumentar la temperatura (Wei *et al.*, 2019; Z. Zhang, Wang, *et al.*, 2014; Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014). Con estos resultados, se concluye que la adsorción de cobre por EPS extraído de lodo sanitario es un proceso endotérmico.

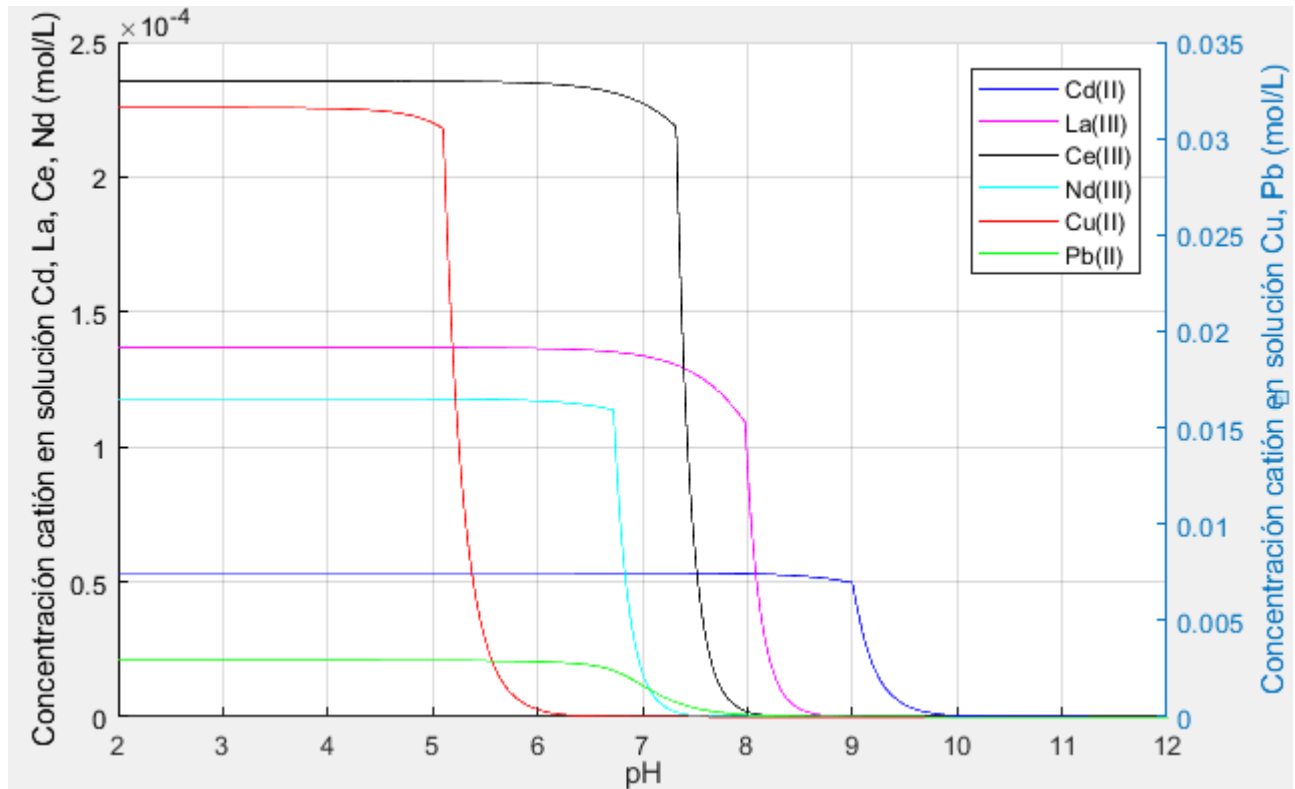
**Tabla 4.16. Capacidad de adsorción de cobre a 10°C, 20°C y 30°C, a pH = 5, 150 rpm durante 6 horas, con EPS extraído de lodo sin desaguar con NaCl 0,85% m/m a pH=12.**

Concentración (mg/L)		Capacidad de adsorción $q_t$ (mg/g)		
		10°C	20°C	30°C
Cobre	EPS			
10	20	78,0	80,5	98,3
25	50	13,3	14,0	106,3

#### 4.7. Consideraciones para el escalamiento industrial de adsorción

Los resultados de estudio de especiación de cada metal, indican que, al realizar una adsorción con EPS para recuperación de metales, por ejemplo, de relaves mineros, el parámetro más relevante que se debe conocer es el pH, ya que permite asegurar la disponibilidad de cationes en solución para la adsorción.

Del estudio de especiación de metales a concentraciones reales de relaves (Figura 4.9), se obtuvo que, a diferencia del estudio independiente de los metales, la precipitación ocurre de manera anticipada, a pH = 5 en el caso de cobre y a pH = 8 para el plomo. Para el caso del cadmio, precipita totalmente a pH > 9, valor mayor que el caso anterior. Para los lantánidos, se mantiene prácticamente invariable el pH de precipitación total.



**Figura 4.9. Efecto del pH en la concentración de cationes metálicos libres en solución combinada de metales, a concentraciones promedio reportadas por informe anual de relaves en Chile (SERNAGEOMIN).**

De igual forma, se han reportado estudios donde se realiza adsorción con una matriz sintética combinada de metales y se estudia la interacción que existe entre las especies, incluidos los pares iónicos de los cationes, los cuales también pueden interferir en la carga de las moléculas del EPS, afectando la capacidad de adsorción (Wang *et al.*, 2014). El análisis de especiación de mezclas de metales, indica que se anticipa la precipitación en el rango de pH estudiado, por lo que se sugiere realizar ensayos de adsorción de soluciones mixtas, para simular una situación más cercana al proceso industrial real que se quiere llevar a cabo.

Para el escalamiento industrial, generalmente se utiliza un sistema de sorción con reactor de flujo pistón de lecho fluidizado (Volesky, 2007). El rendimiento del proceso de adsorción en la columna, se basa en el tiempo de operación, caracterizado por el punto de ruptura, en el cual el lecho se satura. Cuando esto ocurre, se lleva a cabo el proceso de desorción, para la regeneración del adsorbente, lo cual se grafica en la Figura 4.10.

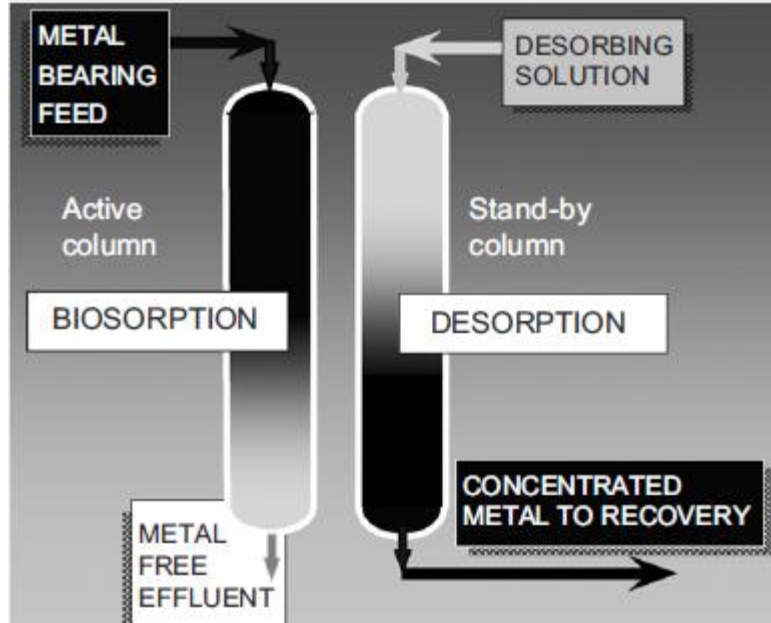


Figura 4.10. Sistema de adsorción y desorción través de reactor de lecho fluidizado. Fuente: (Volesky, 2007).

## 4.8. Estudio económico

En este inciso, se entrega información sobre costos de gestión de lodos con el proceso actual de estabilización con cal, costos involucrados en el método de extracción propuesto y un balance económico preliminar básico, que contempla utilidades obtenidas por recuperación de metal con el EPS, además del beneficio de implementar la extracción de EPS como alternativa al método de tratamiento alcalino de lodos.

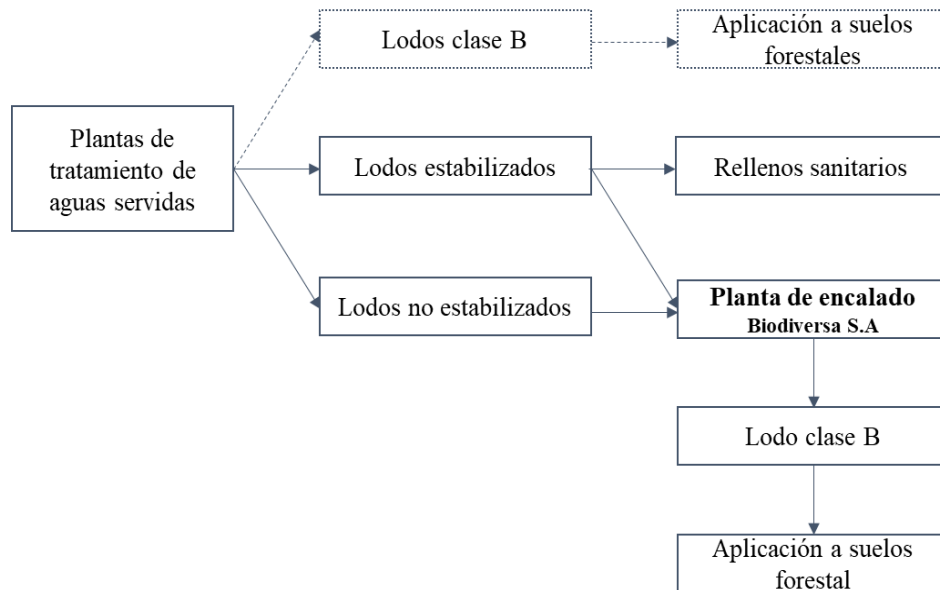
### 4.8.1. Costos de gestión de lodos

Del estudio de la valorización y de la gestión de lodos de las plantas de tratamiento de aguas servidas (Jaramillo, 2021), se obtuvo en el año 2019 una producción de 83.049 toneladas de lodo, de las cuales el 8% corresponde a lodo estabilizado (6.821 t), 21% a lodo no estabilizado (17.466 t) y 71% a lodo clase B (58.762), con una humedad promedio de  $83,4 \pm 0,74$  %, es decir, lodo desaguado.

Los lodos clase B van directamente a disposición final desde que son retirados de las plantas de tratamiento de aguas servidas, por lo tanto, no estaría incluido en el balance económico del proceso, ya que no pasarían por Biodiversa S.A.

Los lodos no estabilizados se deben transportar desde las plantas de tratamiento de aguas residuales, a la planta de tratamiento de lodos, para estabilización y disposición final.

Los lodos estabilizados tienen dos vías de disposición final, disposición directa en rellenos sanitarios o tratamiento en planta de encalado (Figura 4.11).



**Figura 4.11. Diagrama de gestión de lodos de plantas de tratamientos de aguas residuales relacionadas con Biodiversa S.A.**

Los costos de gestión del lodo incluyen los costos por transporte, por tratamiento y por disposición final.

El costo de transporte del lodo estabilizado y no estabilizado en el año 2019, contempla el costo de trasladar cierta cantidad de lodo, hacia planta de encalado, a relleno sanitario y/o predios forestales. De los costos totales por año en transporte, relacionado con la cantidad transportada anual de lodo estabilizado y no estabilizado, se obtuvo un costo ponderado de 22,5 USD/t.

Para los costos asociados al tratamiento, se analizó cada actividad mensual en cuanto al costo total de cal (con el precio de mercado de cal de 178 USD/t (Lagos, 2018)) y toneladas de lodo tratadas, de lo que se obtuvo un costo específico de 23 USD/t. El costo de tratamiento aplica tanto para lodos estabilizados y no estabilizados, de ahí la variabilidad mensual que se obtuvo en el análisis de Jaramillo (2021). Este costo corresponde al que se busca disminuir, por medio del reemplazo del proceso actual, por el proceso de extracción de EPS.

Los costos unitarios correspondientes a la disposición final del lodo, ya sea estabilizado (directo de las PTAR o del tratamiento de Biodiversa S.A.) o de clase B (de tratamiento Biodiversa S.A.), corresponden a 41 USD/t en predios forestales, 89 y 104 USD/t en rellenos sanitarios (Ecobio e Hidronor respectivamente) y 50 USD/t para compostaje.

La capacidad máxima de la planta de encalado de Biodiversa S.A. al año 2019, correspondía a 60 t/día, equivalente a un total de 21.000 t/año (asumiendo un total de 350 días de funcionamiento), motivo por el cual parte de los lodos estabilizados se llevan directamente a disposición en rellenos sanitarios, sin pasar por la planta de encalado.

Se asume, para efectos de cálculo de costos de gestión, que el total de lodos que sobrepasa a la capacidad de la planta, es decir, 3.288 t/año, se destina como disposición directa de lodos estabilizados en rellenos sanitarios, quedando así una cantidad que trata Biodiversa S.A. de 3.534 t/año de lodo estabilizado y 17.466 t/año de lodo no estabilizado. Por lo tanto, los costos asociados a Biodiversa S.A. corresponden a:

**Tabla 4.17. Resumen de costo de cada operación de gestión de lodos durante el año 2019, según aplicación de tratamiento de estabilización o disposición directa en rellenos sanitarios.**

Parámetro	Estabilizado/No estabilizado → Tratamiento	Excedente lodo estabilizado → Relleno Sanitario
Costo transporte (USD/t)	22,5	22,5
Costo tratamiento (USD/t)	23	No aplica
Costo disposición (USD/t)	41	89
<b>Total (USD/t)</b>	<b>86,5</b>	<b>111,5</b>
Cantidad (t/año)	21.000	3.288
<b>Coste total (USD/año)</b>	<b>1.816.500</b>	<b>366.612</b>

**Columna central:** costos de gestión de lodo estabilizado o no estabilizado que se destina a tratamiento. **Columna derecha:** costos de gestión de excedente de lodo estabilizado que se dispone directamente en relleno sanitario. **Cantidad de lodo destinada a tratamiento según capacidad de la planta de 60 t lodo/día.**

Al comparar el costo por tonelada de lodo, es más económico realizar el tratamiento para la obtención de lodo clase B, el cual se puede disponer en predios forestales. Cuando no es posible, se debe asumir un costo por disposición en rellenos sanitarios, lo cual aumenta en el 29% el costo por tonelada de lodo. Esto se busca disminuir o reemplazar con el tratamiento por extracción de EPS, de manera de conseguir un lodo clase A, que tenga un mayor espectro de aplicación, que no involucre costear rellenos sanitarios, en conjunto con el beneficio que se obtendría por utilización y/o venta del EPS para la recuperación de cationes metálicos.

#### 4.8.2. Costos del método de extracción

El estudio de costos de método de extracción y balance económico, se realizó en base a la PTAR ubicada en San Carlos, Región de Ñuble, que presenta la mayor producción de lodo estabilizado y/o no estabilizado, correspondiente a un total de 2.979 t/año de lodo desaguado (83,4% de humedad), equivalente a 70.645 t/año de lodo sin desaguar (99,3% de humedad).

Se entregan los costos de los reactivos y los costos energéticos asociados al proceso de extracción estudiado.

##### Costo de reactivos

Se requiere una concentración de NaCl 0,85% m/m, que se combina con el lodo en una proporción de 1:1, por lo tanto, el requerimiento de solución salina es equivalente a la masa de lodo, es decir, 70.645 t/año, con 600,5 t/año de NaCl.

El precio cotizado de sal industrial (sal de mar), corresponde a 0,04 USD/kg, según sitio web de Alibaba, por lo que el costo anual de sal se traduce en **24.019 USD/año**.

Se consideró el agua potable en el balance, para la preparación de la solución salina. Considerando el costo de 0,59 USD/m<sup>3</sup> (rescatado de ESSBIO [www.essbio.cl](http://www.essbio.cl)) y la cantidad necesaria de 70.044 t/año o m<sup>3</sup>/año, se obtiene un costo de **41.326 USD/año**, lo cual se podría reducir si se utiliza agua depurada que se obtiene en las plantas de tratamiento.

Para el caso de extracción a pH = 12, se consideró la adición de NaOH sólido como reactivo, el cual presenta un costo de 0,46 USD/kg, rescatado de sitio web de Alibaba, donde se requiere 1 mL de concentración 5 M por cada 2,5 litro de lodo+NaCl (obtenido empíricamente), es decir, presenta un costo de **2.600 USD/año**.

##### Costo de procedimiento

El costo de procedimiento se refiere al consumo energético de los equipos involucrados en el proceso, que se describen en el anexo 7.4. El diagrama de proceso se expone en anexo 7.5.

Del balance de materia del proceso de extracción, considerando el consumo energético de equipos cotizados, se obtuvo el costo de procedimiento (Tabla 4.18).

**Tabla 4.18. Dimensión de equipos, consumo energético y costos energéticos asociados al proceso de extracción.**

Equipo	Tiempo de residencia (h)	Capacidad requerida (m3)	Consumo energético (kW)	Horas de funcionamiento (h)	Energía requerida (kWh)	Costo de procedimiento (USD/día)	Costo de procedimiento (USD/año)
Agitador	1	16,87	46,00	24	1104,00	113,68	39.788
Centrífuga	0,5	8,44	18,80	24	451,20	46,46	16.261
Sedimentador	0,25	4,22	-	24	-	-	-
Purificador	8	128,76	24,00	24	576,00	59,31	20.759
<b>Total</b>					2131,20	219,45	76.809

La capacidad requerida se obtiene de  $TRH = V/Q$ . TRH: tiempo de residencia hidráulico, V: volumen, Q: caudal volumétrico. El consumo energético se basa en la capacidad disponible de la dimensión de equipos cotizados, anexo 7.4. Precio de la energía de 0,103 USD/kWh.

En resumen, el costo total de extracción, corresponde a la suma de costo de reactivos y costo de procedimiento, descrito en la Tabla 4.19.

**Tabla 4.19. Resumen de costos de método de extracción con NaCl, con respecto a la producción anual de EPS.**

Método de extracción	Costo reactivos (USD/año)	Costo procedimiento (USD/año)	Costo total (USD/año)	Costo total (USD/t lodo)	Rendimiento extracción [kg EPS/t lodo (BH)]	Producción (kg EPS/año)	Costo total (USD/kg EPS)
NaCl lodo desaguado	2.756	3.042	5.798	1,95	3,14	9 354	0,62
NaCl pH 12 lodo sin desaguar	67.945	76.809	144.754	2,05	3,33	235 453	0,61

El costo asociado a la extracción en [USD/kg EPS] se obtiene de dividir el costo en [USD/año] por la producción de EPS en [kg EPS/año], dado por el rendimiento de extracción. Base de cálculo de 2 979 t/año de lodo desaguado y 70 645 t/año de lodo sin desaguar.

Para la obtención del costo de procedimiento en el caso de extracción con NaCl con lodo desaguado, se estimó un consumo energético proporcional al presentado en la cotización de equipos, según la capacidad requerida, sobreestimado en el 25%.

De la comparación entre ambos métodos, se obtuvo que la adición de NaOH para el ajuste de pH no implica un aumento significativo (<5%) en los costos de extracción (USD/t lodo). Debido a que la extracción de EPS es mayor cuando existe control de pH, el costo específico (en USD/kg EPS) del método NaCl pH 12 es menor, lo cual beneficia y respalda su implementación.

### 4.8.3. Balance económico

En primer lugar, para el balance económico, se consideraron los resultados de rendimientos de extracción, para estimar la producción de EPS anual, en función del TOC obtenido del purificado, o

la masa de liofilizado. Es por esto que el rendimiento se expresa como [toneladas de TOC/año] y [toneladas EPS/año] para comparar ambos métodos, donde se utiliza la relación EPS/TOC obtenida del proceso de liofilización del purificado NaCl a pH = 12, para la obtención de EPS liofilizado equivalente para una cantidad determinada de TOC.

**Tabla 4.20. Producción de EPS en función del rendimiento de extracción de cada método y cantidad de lodo que ingresa a Biodiversa S.A.**

	TOC en extracto purificado (mg/L)	Rendimiento extracción [kg TOC/t lodo (BH)]	Rendimiento extracción (mg TOC/ g VSS)	Rendimiento extracción [kg EPS/t lodo (BH)]	Cantidad de lodo (t/año)	Producción de EPS (t EPS/año)	Producción de EPS (t TOC/año)
<b>NaCl lodo desaguado sin ajuste pH</b>	no aplica	no aplica	no aplica	3,14	2.979	9,354	no aplica
<b>NaCl pH=12 Lodo sin desaguar</b>	289,74	0,55	95,31	4,19	70.645	296,031	39,054
	230,45	0,44	75,81	3,33	70.645	235,453	31,062
	171,06	0,33	56,27	2,47	70.645	174,774	23,057
<b>Objetivo</b>			<b>12,6</b>	<b>2,2</b>			

Se utiliza el promedio de TOC de los purificados obtenidos en cada tanda de ensayos, de lo que se obtuvo  $230,45 \pm 59,29$  mg/L. El objetivo corresponde al rendimiento de extracción de literatura, entregado en la sección 4.1.2.

En función de los resultados de adsorción, fue posible calcular la cantidad de cobre que se recupera para cada método (asumiendo un 100% de eficiencia de recuperación, con respecto a la capacidad de adsorción respectiva), además de las utilidades netas, en base al costo de cada método (Tabla 4.19). Se considera el precio de venta de los metales según lo descrito en Tabla 1.2.

**Tabla 4.21. Utilidades netas por venta de cobre recuperado con EPS.**

	Adsorción de Cobre (t Cu/t TOC)	Adsorción de Cobre (t Cu/t EPS)	Recuperación de cobre (t Cu/año)	Ingresos por venta de cobre (USD/año)	Costo del método (USD/kg EPS)	Costo del método (USD/año)	Utilidad neta (USD/año)	Utilidad neta (CLP/año)
<b>NaCl lodo desaguado sin ajuste pH</b>	no aplica	0,0127	0,1188	1.164	0,62	5.798	-4.633	-3.933.831
<b>NaCl pH=12 Lodo sin desaguar</b>	0,44155	no aplica	13,714	134.394	0,61	144.754	-10.360	-8.795.627

Precio cobre: 9.800 USD/t (COCHILCO). Precio 1 dólar = 849 CLP. Para el método de NaCl pH = 12, se muestran resultados en base al promedio de rendimiento de extracción de EPS. Rendimiento de extracción de 3,14 y 3,33 kg EPS/t lodo (BH) para NaCl lodo desaguado sin ajuste de pH y NaCl pH=12 lodo sin desaguar respectivamente. Base de cálculo de 2.979 t/año de lodo desaguado y 70.645 t/año de lodo sin desaguar.

Se obtuvo una utilidad neta negativa con el lodo desaguado, producto del valor de adsorción que se obtuvo experimentalmente. Éste encuentra muy por debajo de lo reportado en literatura, a diferencia del análisis en el estudio anterior de Navarro (2021), en el que se utilizó directamente una capacidad de adsorción de cobre de 0,428 mg/g, según Z. Zhang, Zhou, *et al.* (2014).

Las utilidades que se pueden obtener por la recuperación de los otros metales estudiados, se muestran en la Tabla 4.22, con el uso del EPS extraído con NaCl pH = 12 de lodo sin desaguar.

**Tabla 4.22. Utilidades netas por venta de metales recuperados con EPS extraído con NaCl a pH = 12 de lodo sin desaguar.**

Metal	Adsorción de Metal (t/t EPS)	Recuperación de metal (t/año)	Ingresos por venta de metal (USD/año)	Costo del método (USD/kg EPS)	Costo del método (USD/año)	Utilidad neta (USD/año)	Utilidad neta (CLP/año)
<b>Plomo</b>	1,1247	34,930	82.085	0,61	144.754	-62.669	-53.205.979
<b>Cadmio</b>	0,4176	12,969	29.828			-114.925	-97.571.532
<b>Lantano</b>	0,3105	9,643	19.287			-125.467	-106.521.190
<b>Cerio</b>	0,2878	8,938	17.877			-126.877	-107.718.306
<b>Neodimio</b>	0,2232	6,932	325.810			181.057	153.717.134

**Plomo: 2.350 USD/t (COCHILCO). Cadmio: 2.300 USD/t. Lantano: 2.000 USD/t. Cerio: 2.000 USD/t. Neodimio: 47.000 USD/t (U.S. Geological Survey).**

Del estudio realizado, se obtienen utilidades negativas por recuperación de Cu, Pb, Cd, La y Ce, metales que presentan efectos nocivos en la salud y medioambiente (Sheng *et al.*, 2010), por lo que se propone el uso de EPS como adsorbente directamente en el proceso de depuración de aguas residuales municipales o efluentes industriales, para así evitar la llegada de metales pesados a cuerpos de agua, es decir, utilizarlo como alternativa a otros adsorbentes del mercado.

Debido al alto precio de venta del neodimio, es posible una utilidad neta positiva, ya que su precio de venta prácticamente quintuplica al del cobre. Por este motivo, se analizaron también las utilidades que se podrían conseguir con otros lantánidos, utilizando como rendimiento de adsorción, el promedio de la máxima capacidad de adsorción de lantánidos estudiados, ya que se obtuvieron resultados similares entre sí, en el rango de pH estudiado. Se informa en *Mineral Commodity Summaries, 2021 (U.S. Geological Survey)* el precio promedio de otros metales de tierras raras, como disprosio (Dy) a 258.000 USD/t, europio (Eu) a 31.000 USD/t y terbio (Tb) a 628.000 USD/t, generando un interés particular, debido al alto precio de venta que presentan. Las utilidades netas que se consiguen por recuperación de cada lantánido, se muestran en la Tabla 4.23. De ese estudio se obtiene que la utilidad neta por recuperación de terbio presenta el mismo orden de magnitud que el costo total por transporte,

tratamiento y gestión de lodos actual, por lo que se podría ampliar el estudio a capacidad de adsorción exclusivamente de tierras raras.

**Tabla 4.23. Utilidades netas por venta de metales de tierras raras recuperados con EPS extraído con NaCl a pH = 12 de lodo sin desaguar.**

Metal	Adsorción de Metal (t /t EPS)	Recuperación de metal (t /año)	Ingresos por venta de metal (USD/año)	Costo del método (USD/kg EPS)	Costo del método (USD/año)	Utilidad neta (USD/año)	Utilidad neta (CLP/año)
Disproσιο	0,274	8,503	2.194.213	0,61	144.754	2.049.460	1.739.991.193
Europio			263.646			118.892	100.939.421
Terbio			5.340.953			5.196.200	4.411.573.377

**Capacidad de adsorción de metal correspondiente al promedio de máxima adsorción de lantánidos en rango de pH estudiado.**

Si bien no se obtienen utilidades netas positivas directamente por uso del EPS para todos los casos, al comparar el costo del método de extracción de EPS de lodo sin desaguar (2,05 USD/t lodo), con el costo de tratamiento con cal (23 USD/t lodo), se obtiene un balance positivo. Manteniendo los costos de transporte y disposición constantes (22,5 y 41 USD/t lodo respectivamente) y reemplazando el tratamiento con cal, por la extracción de EPS, se obtiene una disminución total de costos de gestión de lodo desde 86,5 USD/t lodo a 65,6 USD/t lodo.

En suma, se concluye que la implementación del método de extracción de EPS como método de tratamiento de lodos económicamente si se compara con el tratamiento actual de estabilización con cal, lo cual representa un ahorro del 25% por cada telada de lodo tratada.

Conseguir un lodo de clase A con el tratamiento por extracción de EPS, a diferencia de un lodo clase B con la adición de cal, implica que es posible la aplicación en suelos sin restricciones sanitarias, por lo tanto, se puede extender a su uso en cultivos hortícolas y frutícolas, inclusive considerando un ingreso por venta del lodo, lo que disminuiría el costo de disposición. No se incluyó en el análisis el beneficio de obtener un lodo clase A, producto que no es posible estimar cuánto disminuye el costo de disposición, sin analizar previamente el suelo para su aplicación.

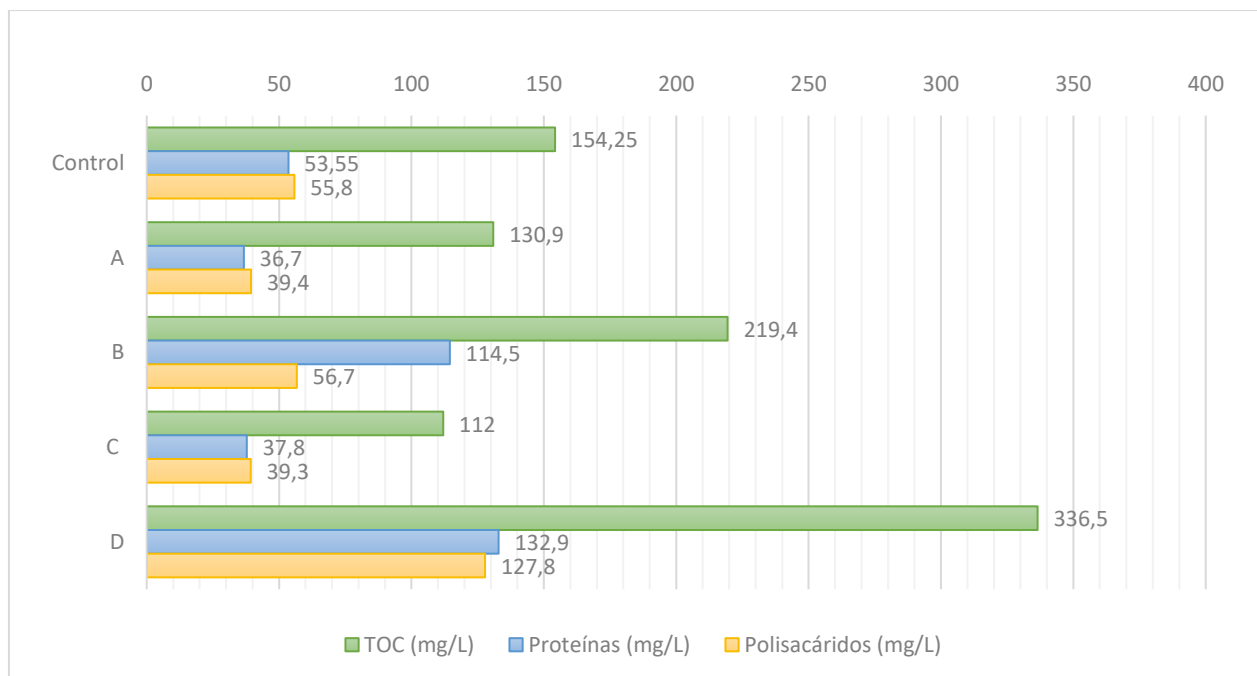
Se espera proyectar este estudio a lodo desaguado directamente, para evitar el transporte de lodo con alto contenido de humedad y disminución de la capacidad requerida de los equipos de proceso.

#### 4.8.4. Propuestas de mejora

Se realizó un estudio adicional para mejorar el rendimiento de extracción de EPS de lodo sin desaguar, con las siguientes variaciones del método estudiado de extracción con NaCl al 0,85% m/m a pH = 12, al cual se referirá en esta sección, como método de control. Para ello, se ensayaron las siguientes metodologías como comparación:

- A. Método de extracción con NaCl al 1,7% m/m 1:1 a pH = 12. Para analizar el efecto del aumento de agente extractor.
- B. Método de extracción con NaCl al 0,85% m/m 1:1 a pH = 13. Para determinar el efecto del aumento del pH de extracción.
- C. Método de extracción directa a pH = 12. Para comparar el efecto predominante del pH o del agente extractor.
- D. Método de extracción con NaCl sin agua pH = 12. Para analizar la adición directa de sal, sin necesidad de la utilización de agua, conservando la concentración de sal a la que queda para el caso de método de control, es decir, 0,435% m/m en la mezcla de sal y lodo.

Para efectos comparativos, se realizó una extracción con método de control, en conjunto con todos los métodos propuestos, para evitar diferencias por la metodología experimental ensayada. Los resultados obtenidos de concentración de TOC, proteínas (PT) y polisacáridos (PS) del EPS purificado, se presentan en la Figura 4.12.



**Figura 4.12. Concentración de TOC, proteínas y polisacáridos en mg/L de EPS purificado. Método de control: NaCl al 0,85% m/m pH = 12. Método A: NaCl al 1,7% m/m 1:1 pH = 12. Método B: NaCl al 0,85% m/m 1:1 pH = 13. Método C: pH = 12. Método D: NaCl pH = 12 sin agua.**

Los ensayos arrojaron que el aumento de sal, no consigue aumentar la concentración de TOC, PT y PS, por lo tanto, la concentración de NaCl utilizada corresponde al punto de máxima fuerza iónica para la extracción del EPS.

La extracción realizada a pH = 13 (método B) resultó favorable en el aumento de TOC, PT y PS, con respecto al método de control (de alrededor de 50% para TOC y PT), lo cual sugiere estudiar la adsorción, para verificar que el EPS no ha perdido su capacidad de adsorción, producto de la alcalinidad del medio.

Si bien los resultados entre método de control y el método C son similares, en el caso de control el lodo se encuentra diluido en una proporción de 1:1, por lo que se considera que se consigue menor rendimiento con el método C (de aproximadamente 50% inferior), es decir, la adición de sal es necesaria para la extracción de EPS, en conjunto con el pH alcalino.

En último lugar, al comparar lo obtenido al agregar directamente la sal, se obtiene el doble de concentración para el TOC, PT y PS, lo cual era esperable, ya que no se realiza la dilución de 1:1 con agua. Se amplió el estudio del método D, recalculado los costos del método de extracción, para obtener la diferencia de disminución con respecto al método de control.

### Método de extracción con NaCl pH = 12 sin agua

Se muestra el rendimiento de extracción (Tabla 4.24) obtenido con el método de control y con aplicación directa de NaCl, con resultados similares, con un aumento del 3% con la mejora propuesta.

**Tabla 4.24. Rendimiento de extracción con NaCl pH=12 0,85% m/m 1:1 y de adición directa de NaCl a pH=12.**

Método de extracción	Lodo inicial (g lodo (BH))	Muestra inicial (g)	Muestra Purificada (g)	TOC (mg/L)	TOC (mg)	Rendimiento extracción (mg TOC/g lodo BH)
NaCl pH=12	50	100	95	154,25	147	2,9
NaCl pH 12 sin agua	100	100	90	336,5	303	3,0

**Muestra inicial:** indica la cantidad de muestra a la que se le aplica el proceso de extracción. En el caso de NaCl pH 12, corresponde a la mezcla de lodo y solución salina.

Los rendimientos indican que la extracción de kg EPS/t lodo será prácticamente la misma que con el método de control (que se encuentra en un rango de 2,47 a 4,19 [mg TOC/g lodo (BH)], según lo expuesto en Tabla 4.20), igualdad que se asume para el cálculo de utilidad neta posterior.

Al añadir la sal directamente al lodo para mantener la concentración del método original, se disminuye a la mitad el requerimiento de sal, se elimina el costo de agua y la dimensión de los equipos se reduce a la mitad. El balance de materia y diagrama de flujo de proceso se detallan en el anexo 7.5. Por lo anterior, también ocurre una disminución de los costos de operación del proceso. Además, resultaría contraproducente utilizar agua potable para combinar con lodo que ya tiene un alto porcentaje de humedad.

Con todo lo comentado, además suponiendo que el consumo energético de los equipos de proceso disminuye a la mitad y también así el uso de NaOH para aumentar el pH, se obtiene una reducción del costo del 74% con respecto al método de control (Tabla 4.25).

**Tabla 4.25. Comparación entre costo total de método de extracción de control y método con adición directa de NaCl a pH=12.**

Método de extracción	Costo reactivos (USD/ año)			Costo energético (USD/ año)	Costo total del método (USD/t lodo)	Costo total del método (USD/kg EPS)
	Agua	NaCl	NaOH			
NaCl pH 12	41.326	24.019	2.600	76.809	2,05	0,61
NaCl pH 12 sin agua	0	12.010	1.300	38.404	0,732	0,22

**El costo total del método en USD/kg EPS considera el rendimiento de extracción de 3,33 kg EPS/t lodo (BH). Base de cálculo de 70 645 t/año lodo para ambos casos.**

La disminución de costo del método de extracción de EPS se traduce en una reducción del costo total de gestión de lodos, incluido el costo de transporte y disposición (a predios forestales) desde 65,6 USD/t lodo (sin desaguar) a 64,3 USD/t lodo (sin desaguar). Por lo tanto, se concluye que la implementación del método de extracción de EPS con adición directa de NaCl es favorable, ya que, se disminuyen costos de operación e inversión inicial. Lo anterior sería factible luego de realizar el análisis al lodo de descarte del método de extracción propuesto, para asegurar que se obtiene un lodo de clase A, que tendría los mismos beneficios que presenta la implementación del método de control.

## 5. Conclusiones

---

La solubilidad de los compuestos del EPS, como proteínas y polisacáridos es relevante para obtener una mejor calidad del EPS, compuestos que influyen directamente en la capacidad de adsorción. Es posible aumentar la concentración de proteínas y polisacáridos en solución, realizando un ajuste de pH alcalino, previo al proceso de extracción. Además, se concluye que no existe diferencia significativa del rendimiento de extracción de EPS y la capacidad de adsorción del mismo, con uso de NaCl o resinas catiónicas, por lo que se opta por la extracción con NaCl, debido al bajo costo que presenta el reactivo. En la comparativa entre lodo desaguado y sin desaguar, se obtuvo un mejor rendimiento de extracción de EPS y mejor calidad de adsorción de metales pesados al utilizar lodo sin desaguar.

Se propone considerar el contenido de carbono orgánico total del purificado acuoso del EPS para simplificar la medición de concentración de EPS sin la necesidad de liofilizar, proceso que representa un mayor costo para el control del proceso de extracción.

Del análisis del lodo de descarte del proceso de extracción de EPS con NaCl a pH = 12, es posible la obtención de lodo estabilizado clase A, por lo que el método constituye un tratamiento para el lodo residual, principalmente por el efecto del pH en la disminución de parámetros sanitarios mínimos exigidos por el Decreto Supremo N°4 sobre tratamiento y disposición de lodos sanitarios.

Para la adsorción, se debe tener en cuenta la precipitación del catión metálico, fenómeno que ocurre a pH más altos, donde se obtiene precipitado desde pH = 6 en el siguiente orden:  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ . Por lo tanto, se debe realizar la adsorción como máximo a pH = 5 en el caso del cobre, para que ésta ocurra únicamente por intercambio iónico o por formación de complejos. Esto indica que el pH es el parámetro más relevante para asegurar la disponibilidad de catión libre en solución.

Del estudio de adsorción a diferentes pH, se obtuvo que el plomo presenta mayor afinidad con el EPS que el resto de los metales estudiados en todo el rango. Además, se concluye que los lantánidos presentan un comportamiento similar en cuanto a la adsorción por el EPS, presentando un máximo a pH = 5,5.

Al estudiar la cinética de adsorción, se obtiene que el equilibrio se alcanza en un tiempo mucho menor a lo propuesto de 6 horas, por lo que bastaría un tiempo de contacto de alrededor de dos horas para asegurar el equilibrio. También se encontró que es posible la recuperación de alrededor del 50% del plomo adsorbido por el EPS y cercano al 100% en el caso del cobre y cadmio, lo cual permitiría la regeneración del EPS para aumentar su vida útil.

Del estudio de capacidad de adsorción en el equilibrio, se obtiene que para cobre, cadmio y plomo, los datos se ajustan a la isoterma de Langmuir, es decir, la adsorción ocurriría en una monocapa sobre la superficie homogénea del EPS, con una energía de adsorción independiente de las especies que se adsorben en sitios adyacentes. También se obtiene que el EPS sería mejor adsorbente para el cobre a bajas concentraciones (<30 mg/L) y para cadmio a mayores concentraciones (>30 mg/L), mientras que para plomo, presenta mejor adsorción en todo el rango de concentraciones estudiadas (0-100 mg/L).

Al aumentar la temperatura del proceso de adsorción de cobre, desde 10°C a 30°C, la capacidad de adsorción también aumenta, tendencia que indica que se trata de un proceso endotérmico.

El análisis de especiación de mezclas de metales, indica que se anticipa la precipitación en el rango de pH estudiado, por lo que se sugiere realizar ensayos de adsorción de soluciones mixtas, para simular una situación más cercana al proceso industrial real que se quiere llevar a cabo.

Del estudio económico del proceso, en primer lugar, se concluye que actualmente es 29% más económico tratar el lodo que disponerlo en rellenos sanitarios directamente. Con el tratamiento por extracción de EPS es posible una mayor disminución del costo de gestión de lodo, debido a que el costo de extracción es menor al costo de tratamiento con adición de cal (desde 23 a 2 USD/t lodo) y además que se obtiene lodo clase A, que no tiene restricción de aplicación en suelos, pudiéndose extender su uso en suelos hortícolas y frutícolas.

De la propuesta de extracción con NaCl al 0,85% m/m en proporción 1:1 con lodo sin desaguar, a pH = 12, se obtiene que el mayor costo corresponde al agua necesaria para la preparación de la solución salina, etapa que se puede evitar, con la adición directa de sal al lodo, que presenta un alto contenido de humedad (99,4%), disponible para solubilizarla hasta la concentración deseada. Además, resultaría contraproducente la utilización de agua limpia para su utilización en dilución de lodos sanitarios. De esta forma, se consigue una disminución del 85% del costo del método de extracción (en USD/t lodo).

Al comparar con el método aplicado anteriormente, de extracción con NaCl al 0,85% m/m en proporción 1:1 con lodo desaguado, sin ajuste de pH, se obtiene una diferencia de costo específico (USD/t lodo) inferior al 5%, lo cual respalda la adición de NaOH para alcanzar la alcalinidad propuesta.

También se concluye que, si bien no se obtienen utilidades netas positivas para los metales estudiados, excepto cobre y neodimio, se obtiene una disminución del costo de tratamiento del 25% por cada tonelada de lodo a tratar.

Producto del precio de venta del plomo y cadmio, se sugiere la utilización del EPS para la recuperación de los metales, con el fin de disminuir los efectos nocivos en la salud y medioambiente, ya sea en el mismo proceso de depuración de aguas residuales municipales o industriales, para así evitar la llegada a cuerpos de agua. Con respecto a la recuperación de lantánidos, resulta una situación beneficiosa,

debido a la buena capacidad de adsorción que presenta el EPS, en combinación con el precio de mercado que es considerablemente más alto.

En cuanto a la proyección del estudio realizado, se sugiere la experimentación con lodo desaguado a  $\text{pH} = 12$  y se espera mejorar la capacidad de adsorción, para así lograr el transporte del lodo, producto que no es posible, ni tampoco económicamente viable, transportar un material con alto porcentaje de humedad, como lo es el lodo sin desaguar.

## 6. Referencias

---

- Aduvire, O. (2006). *Drenaje ácido de mina, generación y tratamiento*.
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (2003). *Norma 40 del Código de Reglamentos Federales*.
- al Saadi, A., & Al-Ajmi, A. (2012). *A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater*. <https://www.researchgate.net/publication/263094272>
- Alibaba*. (n.d.). Retrieved February 23, 2022, from [https://spanish.alibaba.com/p-detail/Best-62000655686.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.280832adOVQ1MI](https://spanish.alibaba.com/p-detail/Best-62000655686.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.280832adOVQ1MI)
- American Public Health Association, Eaton, A., American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21st ed.).
- Bradford, M. (1976). A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1–2), 248–254. <https://doi.org/10.1006/abio.1976.9999>
- Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (3th ed.).
- Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). *Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre*. 26(02), 56–68. <http://www.lamjol.info/index.php/NEXO>
- Cui, D., Tan, C., Deng, H., Gu, X., Pi, S., Chen, T., Zhou, L., & Li, A. (2020). Biosorption Mechanism of Aqueous Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> Ions on Extracellular Polymeric Substances (EPS). *Archaea*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8891543>
- Dong, B., Liu, G., Zhou, J., Cai, L., Wang, J., & Jin, R. (2020). Roles of molecular weight-fractionated extracellular polymeric substance in transformation of Au(III) to Au nanoparticles in aqueous environments. *Science of the Total Environment*, 728. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138889>

- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Ferreira, M. (2016). *Estudio de las interacciones entre metales de relevancia ambiental y componentes celulares bacterianos, involucrados en procesos de biotratamiento de aguas residuales*.
- Freundlich, H. M. F. (1906). über die adsorption in losungen (Adsorption in Solution). *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57, 385–490.
- Frolund, B. O., Palmgren, R., Keiding, K., & Nielsen, E. R. (1996). Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. In *Wat. Res* (Vol. 30, Issue 95).
- Hermassi, M., Granados, M., Valderrama, C., Ayora, C., & Cortina, J. L. (2021). Recovery of Rare Earth Elements from acidic mine waters by integration of a selective chelating ion-exchanger and a solvent impregnated resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105906. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105906>
- Hermassi, M., Granados, M., Valderrama, C., Ayora, C., & Cortina, J. L. (2022a). Recovery of rare earth elements from acidic mine waters. *Science of The Total Environment*, 810, 152258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152258>
- Hermassi, M., Granados, M., Valderrama, C., Ayora, C., & Cortina, J. L. (2022b). Recovery of rare earth elements from acidic mine waters. *Science of the Total Environment*, 810. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152258>
- Jaramillo, C. (2021). *Evaluación económica de la gestión de lodos de una planta de tratamiento de aguas servidas*.
- Kazy, S. K., Das, S. K., & Sar, P. (2006). Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: Equilibrium studies and chemical characterization. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33(9), 773–783. <https://doi.org/10.1007/s10295-006-0108-1>
- Kulikowska, D., & Klimiuk, E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99(13), 5981–5985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.015>
- Lagos, L. (2018). *Planificación minera de largo plazo aplicada al mercado de la cal viva*.

- Lamelas, C., Benedetti, M., Wilkinson, K. J., & Slaveykova, V. I. (2006). Characterization of H<sup>+</sup> and Cd<sup>2+</sup> binding properties of the bacterial exopolysaccharides. *Chemosphere*, 65(8), 1362–1370. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.021>
- Langmuir, I. (1917). *Adsorption of gasses on glass, mica and platinum*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Li, W. W., & Yu, H. Q. (2014). Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption. In *Bioresource Technology* (Vol. 160, pp. 15–23). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.074>
- Liu, W., Zhang, J., Jin, Y., Zhao, X., & Cai, Z. (2015). Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1223–1232. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.009>
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th Ed.).
- Ministerio Secretaría General de la Presidencia. (2009). *Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas*. [www.leychile.cl-documentogeneradoelURL:http://www.leychile.cl/N?i=1007456&f=2010-04-26&p=](http://www.leychile.cl-documentogeneradoelURL:http://www.leychile.cl/N?i=1007456&f=2010-04-26&p=)
- More, T. T., Yadav, J. S. S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2014). Extracellular polymeric substances of bacteria and their potential environmental applications. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 144, pp. 1–25). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.010>
- Moustafa, T., Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). *Biosorption of Heavy Metals*. *Biosorption of Heavy Metals: A Review* (Vol. 3, Issue 4). <https://www.researchgate.net/publication/305406432>
- Navarro, Y. (2021). *Estudio de la extracción de sustancias extrapoliméricas obtenidas desde lodos sanitarios, para la recuperación de cationes*.
- Pal, A., & Paul, A. K. (2008). Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation. In *Indian J. Microbiol* (Vol. 48).

- Qin-Qin, T., Zhi-Rong, L., Ying, D., & Xin-Xing, Z. (2012). Biosorption properties of extracellular polymeric substances towards Zn(II) and Cu(II). *Desalination and Water Treatment*, *45*(1–3), 40–47. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.692002>
- Sheng, G. P., Yu, H. Q., & Li, X. Y. (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. In *Biotechnology Advances* (Vol. 28, Issue 6, pp. 882–894). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.001>
- Sheng, G. P., Zhang, M. L., & Yu, H. Q. (2008). Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *62*(1), 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.09.024>
- Shuhong, Y., Meiping, Z., Hong, Y., Han, W., Shan, X., Yan, L., & Jihui, W. (2014). Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> by a novel exopolysaccharide from *Arthrobacter ps-5*. *Carbohydrate Polymers*, *101*(1), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.021>
- Villalobos, J., Olave, S., Nuñez, C., & Escudero, J. (2017). Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología. *Remetallica Universidad de Santiago de Chile*, *33*, 3–10.
- Volesky, B. (1994). Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews*, *14*(4), 291–302. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00102.x>
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. In *Water Research* (Vol. 41, Issue 18, pp. 4017–4029). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>
- Wang, J., Li, Q., Li, M. M., Chen, T. H., Zhou, Y. F., & Yue, Z. B. (2014). Competitive adsorption of heavy metal by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sulfate reducing bacteria. *Bioresource Technology*, *163*, 374–376. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.073>
- Wei, L., Li, J., Xue, M., Wang, S., Li, Q., Qin, K., Jiang, J., Ding, J., & Zhao, Q. (2019). Adsorption behaviors of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms. *Bioresource Technology*, *291*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121868>
- Wei, L., Li, Y., Noguera, D. R., Zhao, N., Song, Y., Ding, J., Zhao, Q., & Cui, F. (2017). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by extracellular polymeric substances (EPS) in different sludges: Effect of

- EPS fractional polarity on binding mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.016>
- Zhang, D., Lee, D. J., & Pan, X. (2013). Desorption of Hg(II) and Sb(V) on extracellular polymeric substances: Effects of pH, EDTA, Ca(II) and temperature shocks. *Bioresource Technology*, 128, 711–715. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.089>
- Zhang, Z., Wang, P., Zhang, J., & Xia, S. (2014). Removal and mechanism of Cu (II) and Cd (II) from aqueous single-metal solutions by a novel biosorbent from waste-activated sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(18), 10823–10829. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3013-6>
- Zhang, Z., Xia, S., Wang, X., Yang, A., Xu, B., Chen, L., Zhu, Z., Zhao, J., Jaffrezic-Renault, N., & Leonard, D. (2009). A novel biosorbent for dye removal: Extracellular polymeric substance (EPS) of *Proteus mirabilis* TJ-1. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.096>
- Zhang, Z., Zhou, Y., Zhang, J., & Xia, S. (2014). Copper (II) adsorption by the extracellular polymeric substance extracted from waste activated sludge after short-time aerobic digestion. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 2132–2140. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2078-y>
- Zheng, L. (2006). Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): A promising environmental interest. In *Article in Journal of Environmental Sciences*. <https://www.researchgate.net/publication/6509927>
- Zheng, L., Tian, Y., Ding, A. Z., & Wang, J. S. (2008). Adsorption of Cd(II), Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from waste activated sludge. *Water Science and Technology*, 58(1), 195–200. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.646>

## 7. Anexos

---

### 7.1. Antecedentes lodo desaguado

Con respecto a las características del lodo, descritas en 3.1 Materia prima, la principal diferencia entre el lodo desaguado y sin desaguar correspondía al contenido de sólidos totales y volátiles, donde el lodo desaguado contiene 24 veces más sólidos que el lodo sin desaguar, lo cual presentó una consecuencia en los rendimientos de extracción (Tabla 7.1).

**Tabla 7.1. Rendimiento de extracción de EPS y capacidad de adsorción de cobre que presenta lodo desaguado. Datos rescatados de ensayos realizados por Navarro (2021).**

Método de extracción	Rendimiento de extracción de EPS (g EPS/g lodo (BH)) <sup>1</sup>	Capacidad de adsorción de cobre <sup>2</sup> (mg Cu/g EPS)
Resinas catiónicas (CER)	0,00709	38,0±9,2
NaCl 0,85% m/m	0,00314	12,7±6,1

1. masa de lodo en base húmeda (BH).

2. Condiciones de adsorción:  $C_0=5$  mg/L, razón másica metal EPS 1:1, pH = 5.

Para la extracción realizada en ese caso, no aplicó el ajuste de pH. Además, las pruebas de adsorción de la Tabla 7.1, fueron realizadas en el trabajo previo de Navarro (2021), utilizando el liofilizado de la extracción de EPS, que luego se disuelve hasta alcanzar una concentración determinada, por lo cual la definición que se aplicó corresponde a la de concentración de EPS = concentración de liofilizado.

A pesar que el rendimiento de extracción para el caso del lodo desaguado sobrepasó al rendimiento reportado en literatura de 0,0022 g EPS/ g lodo (BH) (basado en Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014), en ambos métodos que se estudiaron, al realizar pruebas de adsorción, estas no fueron favorables (se obtuvo una capacidad de adsorción de 12,7 mg Cu<sup>2+</sup>/g EPS).

Los resultados que se obtienen no son directamente comparables con literatura, debido a las diferencias en la materia prima y metodología, pero aun así los valores están por debajo de lo reportado en literatura de 428 mg cobre/g EPS (con  $C_{0,cobre}=50$  mg/L y  $C_{EPS}=100$  mg/L) (Z. Zhang, Zhou, *et al.*, 2014).

Uno de los motivos de la baja capacidad de adsorción que presentó el EPS liofilizado, podría deberse a que se adicionan polímeros durante el paso del lodo por filtro de banda, para facilitar su deshidratación, lo cual podría estar afectando la matriz de EPS. Se conoce que el EPS presente en el

lodo tiene efectos sobre la des-hidratabilidad del mismo, es decir, una mayor cantidad de EPS en el lodo conduce a una menor capacidad de deshidratación, esto debido al efecto estérico que produce el EPS, que evita el contacto entre las células presentes en el lodo, además de que las macromoléculas que lo componen provocan la retención de agua en los flóculos de lodo, ya que este consiste en un gel estable que también evita la filtración de agua (More *et al.*, 2014).

## 7.2. Protocolos de medición de proteínas y polisacáridos

### 7.2.1. Medición de proteínas

Para la medición de proteínas presentes en los extractos, se utilizó el Método de Bradford (Bradford, 1976), que sigue los pasos que se describen a continuación, para un rango de concentraciones de 10-100 mg/L.

1. Se preparó una solución de albúmina de suero bovino de una concentración de 1000 mg/L, agregando 500 mg en un matraz aforado y completando hasta 500 mL con agua MilliQ (Solución A).
2. Se extrajo una alícuota de 10 mL de la solución A y se añadió a un matraz aforado de 100 mL, que se completa con agua MilliQ (Solución B).
3. Con la solución B se preparó la curva de calibración en matraz aforado de 10 mL, añadiendo los volúmenes correspondientes que se muestran en la Tabla 7.2.

**Tabla 7.2. Preparación de soluciones estándar para curva de calibración de medición de proteínas por Método de Bradford.**

N°	Concentración estándar (mg/L)	Volumen de solución B (mL)	Volumen de agua MilliQ (mL)
1	10	1	9
2	20	2	8
3	40	4	6
4	60	6	4
5	80	8	2
6	100	10	-

4. Se llevaron 0,25 mL de muestra de solución estándar, blanco y extractos que se desean medir a cubetas del espectrofotómetro.
5. Se añadieron 2,5 mL de reactivo de Bradford a cada una de las cubetas. Se agitó y se esperó 2 minutos.

6. Se midió la absorbancia a 595 nm en Espectrofotómetro UV-2300.

### 7.2.2. Medición de polisacáridos

Para la determinación de polisacáridos de los extractos, se utilizó el Método de fenol-ácido sulfúrico de Dubois (Dubois *et al.*, 1956) para un rango de concentración de 1-100 mg/L. El protocolo se describe en los pasos a continuación.

1. Se preparó una solución de concentración 1000 mg/L de glucosa, añadiendo 500 mg de soluto en un matraz aforado de 500 mL, completando con agua MilliQ (Solución C).
2. Se extrajo una alícuota de 10 mL de solución y se añadió a un matraz aforado de 100 mL, completando con agua MilliQ (Solución D).
3. Se preparó soluciones estándar según volúmenes correspondientes de solución 4 y agua MilliQ descritos en la Tabla 7.3.

**Tabla 7.3. Preparación de soluciones estándar para curva de calibración de medición de polisacáridos por Método de fenol-ácido sulfúrico de Dubois.**

N°	Concentración estándar (mg/L)	Volumen de solución D (mL)	Volumen de agua MilliQ (mL)
1	1	0,1	9,9
2	10	1	9
3	20	2	8
4	40	4	6
5	60	6	4
6	80	8	2
7	100	10	-

4. Se agregaron 2 mL de cada solución estándar, blanco y extracto que se debía medir, a un tubo de vidrio con tapa (DQO).
5. Se añadió 1 mL de Fenol 5% m/m y luego 5 mL de  $H_2SO_4$  concentrado 95% m/m de manera rápida directa al líquido.
6. Se dejó en reposo por 10 segundos, luego se agitó por 30 segundos y finalmente se dejó en un baño de agua a temperatura ambiente por 20 minutos.
7. Se viertió a cubetas del Espectrofotómetro UV-2300 para leer absorbancia a 490 nm.

### 7.3. Sales metálicas de ensayos de adsorción

Las sales utilizadas para el estudio de cada metal se describen a continuación.

Tabla 7.4. Sales metálicas para preparación de 2 litros de solución stock de concentración 200 mg/L.

Ensayo	Compuesto	Masa molar (g/mol)
Cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Nitrato de cobre (II) trihidratado	241,6
Plomo	$PbCl_2$ Cloruro de plomo (II)	278,1
Cadmio	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Nitrato de cadmio (II) tetrahidratado	308,5
Lantano	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$ Cloruro de lantano (III) heptahidratado 98,0%	371,4
Cerio	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$ Cloruro de cerio (III) heptahidratado 99,9%	372,6
Neodimio	$NdCl_3 \cdot 6H_2O$ Cloruro de neodimio (III) hexahidratado 99,9%	358,7

La masa de sal utilizada en cada caso, se obtuvo de la ecuación [20].

$$masa\ sal\ (g) = \frac{C_{deseada} \cdot MM_{SAL}}{MM_{METAL}} \cdot V_{sol} \cdot 10^{-3} \quad [20]$$

Con,  $C_{stock}$  la concentración deseada de 200 mg/L,  $MM_{SAL}$  la masa molar de la sal,  $MM_{METAL}$  la masa molar del metal,  $V_{sol}$  el volumen de solución stock en litros.

### 7.4. Cotización de equipos

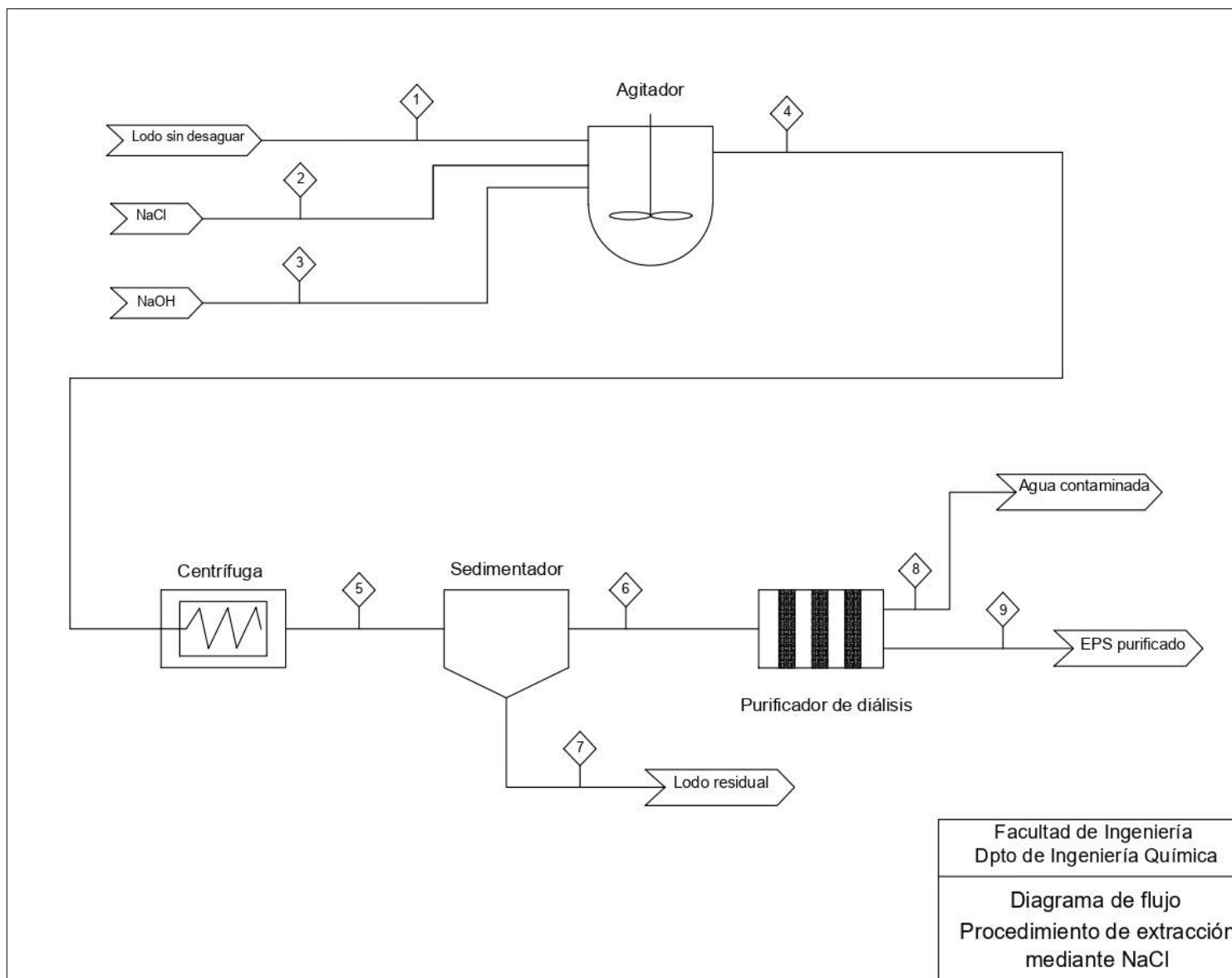
Se informan costos de distintos equipos, cotizados por Navarro (2021), los cuales se obtuvieron por contacto vía telefónica y vía web con los distintos proveedores/fabricantes. Los precios incluyen los costos de envío e impuestos de aduana.

**Tabla 7.5. Cotización de equipos de proceso de extracción de EPS.**

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Consumo energético [kW]</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Precio del equipo [USD]</b>
Agitador	Guanyu-5000	GY-5000	China	11,5	5 m <sup>3</sup> , 0-600 rpm	18.339
Centrífuga [1]	Flottweg	Decanter PNX-414 horizontal	Alemania	18,8	1-30 m <sup>3</sup> /h, 3175 G	82.098
Centrífuga [2]	Blovebird	EEC-200	China	15,0	900 rpm, 0,2 m <sup>3</sup> /h	24.116
Sedimentador	Qindao Yimei	YMXG-5	China	-	0-5 m <sup>3</sup> /h	17.184
Purificador [1]	Tyro Aquatech	RO TYRO-5000I	India	8,0	1-60 m <sup>3</sup> /h	58.566
Purificador [2]	Guangzhou Kaiyuan	KYRO-5000	China	7,5	1-50 m <sup>3</sup> /h	74.201
Purificador [3]	Forstream	FSQ-B	China	0,8	1-5 m <sup>3</sup> /h	23.586
Purificador [4]	Xian Homey Technology	HMJ 3T	China	3,0	1-3 m <sup>3</sup> /h	10.760

**Precio de equipos incluye costo de envío e impuestos de aduana (6% del total del costo + envío).**

## 7.5. Diagrama de flujo de proceso de extracción mediante NaCl pH = 12



**Figura 7.1. Diagrama de flujo de proceso de extracción de EPS desde lodo sin desaguar, con NaCl a pH = 12.**

Se describe las características de las corrientes de proceso en las siguientes tablas (Tabla 7.6 y Tabla 7.7), donde la primera corresponde al proceso mediante NaCl 0,85% m/m 1:1 con lodo sin desaguar y la segunda corresponde al método con adición directa de NaCl.

Para el cálculo de NaOH necesario, se utilizó el dato que se requiere 1 mL de solución de NaOH 5 M por cada 2,5 kg lodo para ajustar a pH = 12, donde la cantidad dependía si se utilizaba el método de

extracción de adición de solución de NaCl 0,85% o de adición directa. Éste se agregó directamente al agitador en estado sólido, en conjunto con el lodo y NaCl.

De la purificación, se supuso que el 0,1% correspondía a agua contaminada.

**Tabla 7.6. Descripción de corrientes de proceso para extracción con NaCl 0,85% m/m 1:1 con lodo sin desaguar a pH = 12.**

	N° corriente								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Temperatura (°C)</b>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Flujo másico (kg/h)</b>	8410,10	8410,10	0,10	16820,30	16820,30	16046,57	773,73	16030,52	16,05
<b>Flujo volumétrico (L/h)</b>	8,44	0,07	-	16,87	16,87	16,09	0,78	16,08	0,02

**La corriente N°2 considera el NaCl y agua para conseguir la solución de 0,85% m/m.**

**Tabla 7.7. Descripción de corrientes de proceso para extracción con adición directa de NaCl con lodo sin desaguar a pH = 12.**

	N° corriente								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Temperatura (°C)</b>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Flujo másico (kg/h)</b>	8410,10	35,74	0,10	8445,94	8445,94	8057,43	388,51	8049,37	8,06
<b>Flujo volumétrico (L/h)</b>	8,44	-	-	8,47	8,47	8,08	0,39	8,07	0,01