

**UNIVERSIDAD CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION
FACULTAD DE CIENCIAS**



**OBTENCION DE ANTECEDENTES EXPERIMENTALES PARA UN
TRATAMIENTO AVANZADO DE ADSORCION DE EDTA EN TURBA
MAGALLANICA**

MARIOLY ALEJANDRA CALDERON BODEVIN

Tesis entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción para optar al grado académico de Licenciado en Química, y al título profesional de Químico Marino Mención Manejo Ambiental.

Profesor guía:
Dra. Gladys Vidal Sáez
Centro de Ciencias Ambientales
EULA-Chile
Universidad de Concepción

Concepción, 2005

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres y hermanos por su apoyo y comprensión, ya que sin ellos, no hubiese sido posible cumplir esta meta.
- A la Profesora guía Dra. Gladys Vidal por su ayuda y dedicación en el desarrollo de esta tesis.
- A Jacqueline Decap por su ayuda en la parte experimental de esta tesis.
- A los profesores de la comisión examinadora, Dr. Roberto Urrutia y Dra. María Cristina Yeber, por su buena disposición.
- Al Grupo de trabajo del Laboratorio Biotecnología Ambiental del centro EULA-Chile, por su amistad y compañerismo.
- A mis amigas y compañeras por su preocupación y palabras de aliento.
- Al proyecto FONDECYT 1010644 por el financiamiento de esta tesis.

*A mi Padre que en paz descanse,
por su amor, dedicación, apoyo y
comprensión incondicional.*

INDICE

| I. INTRODUCCION | Pág. |
|--|------|
| I.1 Proceso productivo y Generación de efluentes de la industria de celulosa | 2 |
| I.2 Proceso de blanqueo y uso de quelantes | 6 |
| I.3 El EDTA como recalcitrante a la degradación biológica | 9 |
| I.4 Tratamiento terciario | 10 |
| I.4.1 Adsorción | 11 |
| I.4.2 Adsorbentes | 13 |
| I.4.3 Factores que afectan la capacidad de adsorción | 16 |
| I.4.4 Isotermas de adsorción | 18 |
| I.4.5 Aplicación de los procesos de adsorción | 23 |
| I.5 Hipótesis | 24 |
| I.6 Objetivos | 24 |
| I.6.1 Objetivo general | 24 |
| I.6.2 Objetivos específicos | 24 |
| | |
| II. MATERIALES Y METODOS | |
| | |
| II.1 Adsorbente | 27 |
| II.2 Adsorbato | 27 |
| II.3 Diseño experimental | 28 |
| II.4 Procedimiento | 29 |
| II.5 Obtención de isoterma | 30 |
| II.6 Métodos analíticos | 31 |
| II.6.1 Determinación de ácido etilendianinotetraacetico (EDTA) | 31 |
| II.6.2 pH | 32 |

III. RESULTADOS Y DISCUSION

| | |
|-----------------------------|----|
| III.1 Cinética de adsorción | 34 |
| III.2 Isotermas modeladas | 39 |
| III.2.1 Modelo Langmuir | 39 |
| III.2.2 Modelo Freundlich | 44 |

IV. CONCLUSIONES

| | |
|-------------------|----|
| IV.1 Conclusiones | 48 |
|-------------------|----|

V. BIBLIOGRAFIA

| | |
|------------------|----|
| V.1 Bibliografía | 50 |
|------------------|----|

RESUMEN

La industria de celulosa Kraft ha implementado nuevos procesos de blanqueo, entre ellos considera el proceso TCF (Total Chlorine Free) que utiliza EDTA como quelante, para secuestrar los metales pesados presentes en la pulpa de celulosa. El EDTA es un compuesto recalcitrante que no es eliminado por tratamiento secundario, debido a esto, es necesario considerar un tratamiento terciario como la adsorción. El adsorbente más utilizado es el carbón activado. Sin embargo, el costo de este adsorbente es alto y requiere de un procedimiento tedioso para su activación y regeneración. Por esta razón, en este trabajo se plantea como objetivo general evaluar la capacidad de adsorción de la Turba Magallánica para eliminar EDTA y compararla con el carbón activado.

Se realizaron ensayos en batch, que permitieron determinar la cinética de adsorción y luego obtener las isothermas de adsorción considerando el modelo de Langmuir y Freundlich. A través de un diseño factorial se consideró como variables la temperatura (20°C y 60 °C), el pH (4 y 10), y la relación sorbente/sorbato ($S/S = 0,1/100$ y $1/100$). El modelo de isoterma que mejor se ajustó a los datos experimentales fue Langmuir, presentando una mayor capacidad de adsorción (12,903 mg/g) para las variables $T = 20$ °C, $pH = 4$ y $S/S = 0,1/100$.

CAPITULO I
INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1 PROCESO PRODUCTIVO Y GENERACION DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA

En las últimas décadas, la industria chilena de celulosa, principalmente basada en el proceso Kraft, se ha desarrollado aceleradamente. La producción mundial de pulpa y papel se estima en 261 millones de ton/año, de las cuales la producción nacional alcanza la cifra de 2,2 millones de ton/año (1). En este proceso se genera un efluente que descarga entre 20 y 350 m³/ton, dependiendo de la tecnología utilizada, y una carga orgánica, expresada como demanda química de oxígeno (DQO), entre 30 y 180 kg/ton de producto final (2).

La celulosa puede ser manufacturada mediante un proceso mecánico o químico, la diferencia en aplicar uno u otro proceso está en la calidad del producto que se desea obtener, en el caso del proceso químico, dependiendo de los aditivos químicos usados en la cocción, existen celulosas químicas Kraft, a la sosa y al sulfito, siendo la celulosa Kraft la más utilizada en Chile y en el mundo (3). En general, y tal como se ilustra en la Figura 1-1, el proceso de producción de celulosa Kraft se puede separar en 5 fases claramente definidas: preparación de la madera, reducción de la madera, separación y lavado de pasta, blanqueo, secado y embalado.

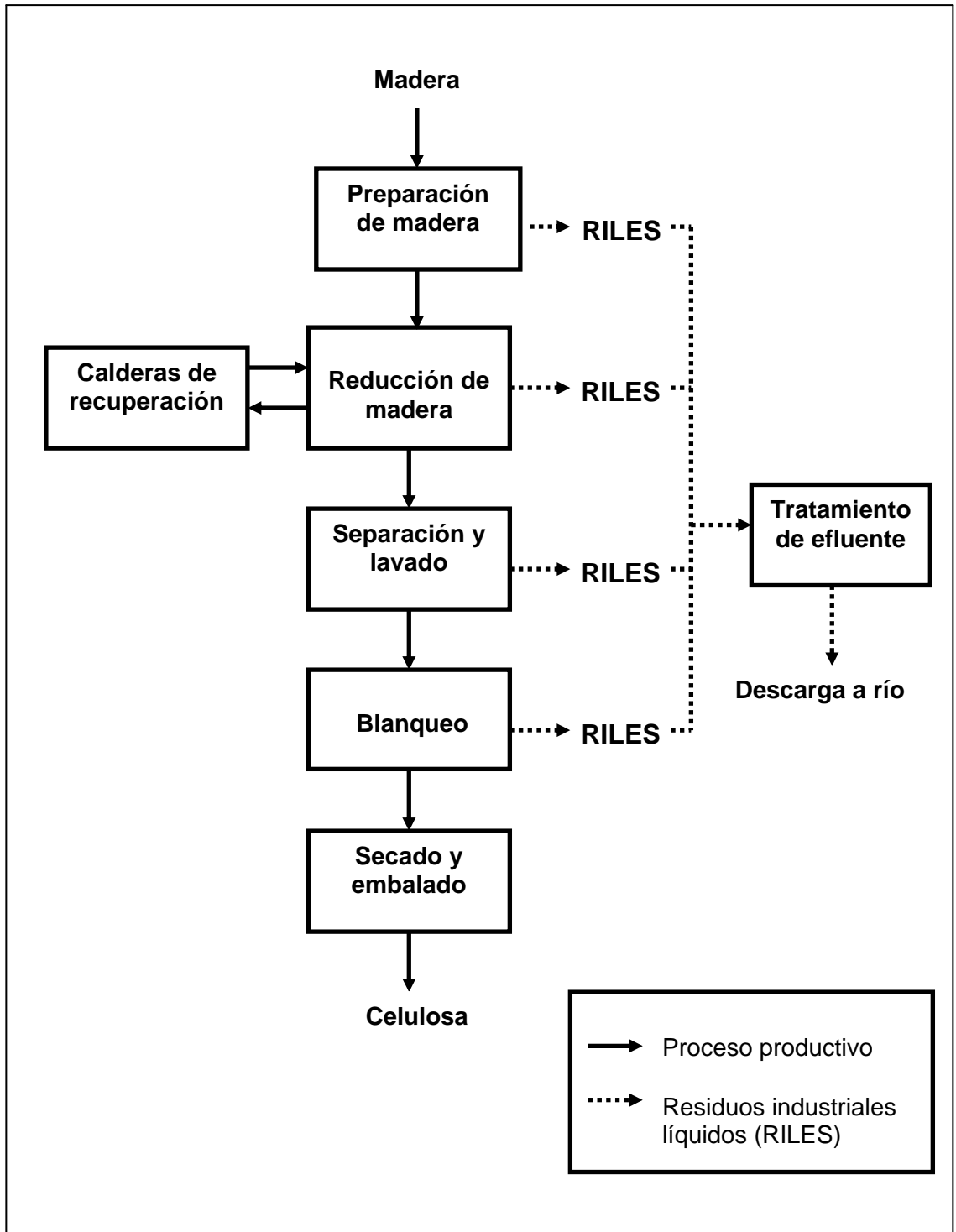


Figura 1-1. Diagrama del proceso productivo y generación de RILES de la industria de celulosa Kraft.

En la fase de preparación, la madera se descorteza y se troza en astillas. Después este insumo pasa a la fase de reducción en donde las astillas se impregnan con una solución alcalina llamada licor blanco, compuesto por hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, luego en esta fase las astillas son cocidas en un digestor bajo condiciones controladas de temperatura y presión, esta operación permite disolver gran parte de la lignina (sustancia natural que confiere a la madera su dureza) y se consigue su separación de las fibras de celulosa (3).

En la fase de reducción se obtienen dos productos como resultado, el primero un licor negro, que es el residuo que se genera por la utilización de sustancias alcalinas en el digestor mezcladas con la lignina disuelta. El licor negro entra en las calderas de recuperación para obtener compuestos químicos residuales que son empleados nuevamente en la cocción de astillas (4). El segundo producto de la fase de reducción es una pasta de celulosa, la que pasa posteriormente por la fase de separación y lavado, obteniendo finalmente una celulosa cruda color marrón. La lignina residual, presente todavía en la celulosa en este punto del proceso de producción, puede ser retirada utilizando agentes blanqueadores como oxígeno, compuestos clorados o peróxido de hidrógeno, los que confieren características químicas y físicas, especialmente blancura a la pulpa, a esta fase se le conoce como blanqueo. Después del blanqueo, la celulosa pasa por la fase de secado y embalado para su posterior comercialización (3).

El proceso químico Kraft se caracteriza por una reducción importante de la contaminación por vertidos líquidos, ya que se incluye una unidad de recuperación de reactivos (5). Sin embargo, los efluentes provenientes de este tipo de industria, causan diferentes tipos de impacto ambiental, que se pueden considerar asociados a su contenido en sólidos en suspensión (SS), carga orgánica (DBO_5 : Demanda Biológica de Oxígeno, y DQO: Demanda química de Oxígeno), toxicidad y color. La DBO_5 es originada por la presencia de compuestos fácilmente biodegradables, tales como los carbohidratos y ácidos orgánicos. La toxicidad se atribuye a compuestos extractivos de la madera (por ejemplo, terpenos volátiles y ácidos resínicos) y a los efluentes de blanqueo, que contienen compuestos fenólicos clorados. La presencia de color en los vertidos se debe a ligninas o taninos polimerizados, que aunque no son tóxicos son difícilmente biodegradables (6).

Como se ilustra en la Figura 1-1, se generan RILES en las distintas fases del proceso de producción, pero la fase más contaminante es el blanqueo. Los efluentes provenientes de la fase de blanqueo contienen DBO_5 , DQO, halógenos orgánicos absorbibles (AOX) y color, en cantidad variable según el agente utilizado para el blanqueo, presentando altas concentraciones los efluentes generados de procesos tradicionales de blanqueo con cloro gaseoso. En este caso, se generan compuestos organoclorados a partir de reacciones de la lignina con cloro (7).

Debido a los efectos ambientalmente negativos asociados al blanqueo de la celulosa con cloro elemental que implican emisiones de organoclorados (dioxinas cloradas, furanos clorados, fenoles clorados, etc.), se han desarrollado nuevas tecnologías de blanqueo en que el proceso sea menos nocivo, especialmente al medio acuático. Estas tecnologías eliminan el uso de cloro elemental “Elemental Chlorine Free” (ECF) o eliminan el uso de cualquier agente clorado “Total Chlorine Free” (TCF) (8).

I.2 PROCESO DE BLANQUEO Y USO DE QUELANTES

El proceso de blanqueo ha implementado en la industria de celulosa Kraft, dos estrategias básicas, para disminuir el impacto ambiental: incrementar la deslignificación antes del blanqueo y reducción o eliminación del cloro en el proceso de blanqueo. Las plantas de celulosa modernas cuentan con un proceso de deslignificación con oxígeno, el que consiste en aplicar altas dosis de oxígeno a la pasta café para producir la oxidación de la lignina, previo a las etapas de blanqueo. Con ello se reduce sustancialmente el consumo de químicos de blanqueo. Los procesos de blanqueo con cloro han sido sustituidos por otros denominados ECF en que se utiliza dióxido de cloro como agente blanqueante. La tecnología que no utiliza compuestos clorados como oxidantes y emplea compuestos tales como oxígeno (O_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3), es denominada TCF, este proceso genera efluentes con menor carga contaminante, que los efluentes ECF. Sin embargo,

los procesos TCF requieren de quelantes tales como EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) para secuestrar los metales de la pulpa de celulosa (9).

El EDTA, es un compuesto orgánico sintético desarrollado durante la revolución industrial, en el año 1920. Desde entonces este compuesto ha encontrado innumerables usos debido a la habilidad que tiene de formar complejos estables con la mayoría de los metales en variadas condiciones. Algunos de los usos industriales del EDTA son: estabilización de detergentes, fertilizantes y herbicidas, limpieza de metales, industria alimenticia y en el blanqueo de pulpas (10).

La Figura 1-2 muestra la estructura del EDTA, esta molécula tiene seis sitios potenciales para formar un enlace con un ion metálico: los cuatro grupos carboxilo y los dos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos (11).

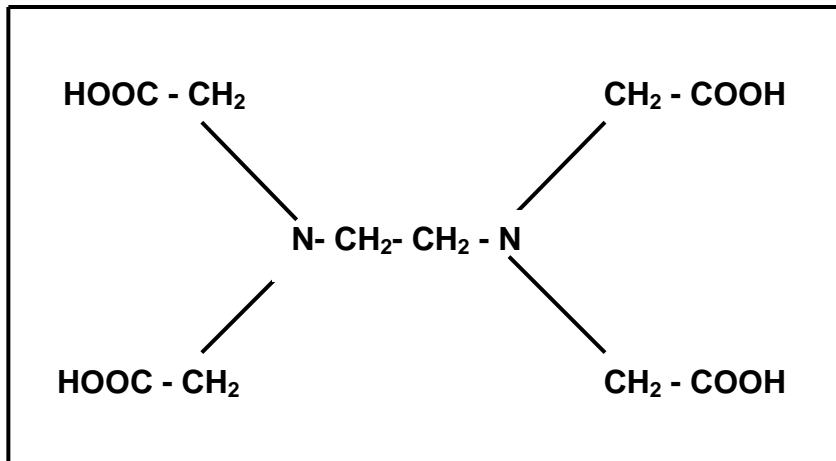


Figura 1-2. Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

Este EDTA y el DPTA son los agentes quelantes más utilizados en el blanqueo TCF. Su utilización durante el blanqueo es básicamente para prevenir que los iones de metales de transición, tales como Mn^{+2} , Cu^{+2} y Fe^{+3} , actúen como catalizadores en la descomposición del peróxido de hidrógeno. Estos metales provienen mayoritariamente de la madera y en cantidad menor de las aguas de procesos y corrosión de equipos (12).

Estos quelantes son componentes cargados negativamente capaces de formar una fuerte estructura de anillo que incorpora el ión metálico. La estructura enjaulada de este anillo altera la reactividad del ión y de esa manera previene que éste participe en reacciones indeseadas (12).

La estequiometría entre los metales y la cantidad de agente está bien definida y sólo basta conocer la cantidad de metales de transición para determinar la cantidad de quelante necesaria. Esta determinación debe realizarse en cada sistema en particular, para evitar una carga deficiente de quelante que

provocaría pérdidas de potencial oxidativo del peróxido. Por el contrario, una carga excesiva de quelante, implica costos de operación muy elevados que pueden obligar a reemplazar al peróxido por otro agente blanqueante (13).

I.3 EL EDTA COMO RECALCITRANTE A LA DEGRADACION BIOLOGICA

La secuencia de tratamientos que se pueden aplicar a un efluente son: tratamiento primario, secundario y terciario. El tratamiento primario es aplicado a vertidos líquidos con contaminantes inorgánicos o con materia orgánica no biodegradable y/o insoluble. Por lo tanto, en general un tratamiento primario no será suficiente para la remoción de sustancias solubles. El tratamiento secundario degrada la materia orgánica presente en el agua residual, mediante un proceso biológico, llevado a cabo por microorganismos que utilizan dicha materia orgánica como nutrientes, este tratamiento puede ser de naturaleza aerobia (en presencia de oxígeno) o anaerobia (en ausencia de oxígeno) (14).

El EDTA como es un compuesto soluble podría ser tratado biológicamente, pero estudios realizados por Mathew *et al.* (10) demostraron que los agentes quelantes son recalcitrantes a la degradación biológica. Esto sucede especialmente en contenidos bajos de quelantes y puede ser debido a que los componentes forman anillos quelados que son termodinámicamente estables, y es posible que esta conformación sea recalcitrante a los ataques microbiológicos. Otra explicación que se postula es que los complejos, por

presentar carga neta negativa, no son capaces de atravesar las membranas celulares de las bacterias, siendo repelidos por las paredes celulares que también son negativas.

El EDTA en las aguas residuales puede causar efectos ecotoxicológicos indirectos. Estos agentes quelantes son conocidos por incrementar la permeabilidad a muchos componentes, liberando de este modo iones calcio de las membranas celulares. La exposición crónica puede conducir a la carencia de metales esenciales, tales como el zinc y el cobre, para el ambiente celular (15).

I.4 TRATAMIENTO TERCIARIO

Una alternativa para la eliminación de compuestos recalcitrantes, es aplicar tratamientos de tipo terciario o también llamados tratamientos avanzados, estos son una serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario. Algunos tipos de tratamientos terciarios son: separación de sólidos en suspensión, adsorción en carbón activado, intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis, oxidación química (cloración y ozonación), métodos de eliminación de nutrientes (eliminación de nitrógeno y fósforo) (16). Otro tipo de tratamiento terciario son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes ambientales. Uno de los estudios realizados con

este tipo de proceso fue realizado por Mansilla *et al.* (17), en el cual se estudió la degradación de compuestos de fenol y polifenol presentes en un efluente de blanqueo ECF por diferentes sistemas de oxidación avanzada.

Muchos de estos procesos, actualmente no se emplean demasiado en el tratamiento de las aguas residuales, pero su empleo a mayor escala está previsto conforme las exigencias de calidad de los efluentes se hagan más estrictas a futuro.

Cuando existen compuestos tóxicos y/o de difícil biodegradación, como es el caso del EDTA, que es el compuesto de interés en esta investigación se podría pensar en utilizar la adsorción como tratamiento avanzado.

I.4.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno de acumulación de partículas sobre la superficie de un material llamado adsorbente o sustrato, y la sustancia que se adsorbe es llamada adsorbato o soluto (18). La desorción es el fenómeno inverso a la adsorción.

Existen tres tipos de adsorción: física, química y por intercambio. La adsorción física es relativamente inespecífica y se debe a débiles fuerzas de atracción entre las moléculas, o fuerzas de Van der Waals. En este caso, la molécula adsorbida no se fija a un sitio particular de la superficie sólida, sino que se mueve libremente sobre ésta. El material adsorbido también puede formar

varias capas superpuestas en la superficie del adsorbente. Este tipo de adsorción es generalmente muy reversible (19).

La adsorción química es el resultado de fuerzas mucho más intensas, comparables con las que llevan a la formación de compuestos químicos. Normalmente el material adsorbido forma una capa sobre la superficie que tiene sólo el espesor de una molécula, y las moléculas no son libres para moverse de un sitio a otro de la superficie. Cuando la superficie está cubierta por una capa monomolecular, la capacidad del adsorbente se agota. Este tipo de adsorción raramente es reversible; el adsorbente generalmente se tiene que calentar a temperaturas altas para remover el material adsorbido (19).

La adsorción por intercambio se caracteriza por la atracción eléctrica entre el adsorbato y la superficie. Dentro de esta clase se incluye el intercambio iónico. Los iones se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática hacia sitios de carga opuesta. Aunque hay diferencias significativas entre los tres tipos de adsorción, hay ocasiones en que es difícil asignar una adsorción dada a un tipo único (19).

En todo proceso práctico de remoción de un contaminante de un gas o líquido, la velocidad a la que el material se adsorbe sobre el sólido es una consideración importante. En esencia, en el proceso de remoción de un contaminante por adsorción se pueden identificar tres pasos. Primero, el contaminante se debe trasladar desde la fase gaseosa o líquida a través de una capa divisoria en el fluido hacia el exterior del adsorbente. Posteriormente, debe pasar por difusión hacia y a través de los poros del adsorbente. Por

último, debe unirse al adsorbente. Si la fase que contiene el adsorbente está en reposo, la difusión a través de la capa divisoria puede ser el paso más lento y determinante de la velocidad. En este caso, si el líquido es agitado, el espesor de la capa disminuye y la velocidad de adsorción aumenta. A mayor turbulencia, sin embargo, se alcanzará un punto donde la difusión a través de los poros se convierta en el paso más lento, de modo que un aumento en la turbulencia no llevará a un aumento en la velocidad de adsorción. Por tanto, dependiendo de las características generales del material adsorbido y de la velocidad relativa de difusión a través de la capa divisoria y hacia los poros, el aumento en la agitación del líquido que contiene el material puede o no aumentar la velocidad de adsorción (19).

I.4.2 Adsorbentes

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina. Algunos de los más utilizados a gran escala incluyen al carbón activado, la alúmina activada, el gel de sílice, la tierra de fuller, otras arcillas y mallas moleculares. El adsorbente más utilizado en el tratamiento de efluentes es el carbón activado.

a) Carbón activado: El proceso de elaboración del carbón activado se basa en la de un carbón a partir de materiales tales como las cortezas de almendros, nogales o palmeras, otras maderas y carbón mineral. Este carbón se obtiene calentando el material de que se trate al rojo vivo para expulsar los hidrocarburos, pero sin aire suficiente para mantener la combustión. A continuación, para activar el carbón, se expone la partícula a un gas oxidante a altas temperaturas. Este gas desarrolla una estructura porosa en el carbón natural favoreciendo la aparición de grandes superficies internas (tan elevadas como $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Tras el proceso de activación, el carbón se puede separar o dividir en diferentes tamaños con diferentes capacidades de adsorción. Los dos tipos de clasificación son: carbón activado en polvo, con diámetro menor que el tamiz 200, y granular, con diámetro superior a los $0,1 \text{ mm}$ (20).

La viabilidad económica de la aplicación del carbón activado depende de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción. El carbón activado granular se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y su posterior eliminación de la superficie del carbón en un horno. En este proceso se destruye parte del carbón, entre un 5 % y un 10 %, y es necesario reemplazarlo por carbón nuevo o virgen. Es conveniente aclarar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen. Un problema importante en el uso del carbón activado en polvo, reside en que el mecanismo de regeneración del mismo, no está bien definido. Sin embargo, cuando este problema esté resuelto, es previsible que su aplicación aumente de forma

considerable. La producción de carbón activado en polvo a partir de residuos sólidos reciclados puede obviar la necesidad de regenerar el carbón consumido (20).

El carbón activado es el adsorbente más utilizado en los procesos de adsorción, sin embargo, el costo es alto y requiere de un procedimiento tedioso para su activación y regeneración, es por esto, que se han considerado adsorbentes de origen natural, los que tienen un menor costo, entre estos adsorbentes se encuentra la Turba Magallánica, que se ha utilizado en una investigación reciente realizada por Palma *et al.* (21), en el tratamiento de efluentes que contienen colorantes de diferente naturaleza, demostrando su habilidad para removerlos, alcanzando porcentajes de remoción entre 65 y 98 %.

b) Turba Magallánica: Es un adsorbente natural de origen orgánico que se genera mediante procesos naturales de putrefacción y carbonización parcial de la vegetación que crece en áreas pantanosas de agua fría, existentes en la zona de la región magallánica. Es un material complejo pues está constituido por celulosa, lignina, ácidos fúlvicos y húmicos, los cuales contienen grupos funcionales carboxílicos y fenólicos entre otros. Estos grupos funcionales le confieren afinidad para la adsorción de cationes de diferente naturaleza tanto inorgánica como orgánica (21).

La Turba es un valioso acondicionador de tierra en cultivos agrícolas, tiene excelentes propiedades de retención de agua. Algunos de los campos de aplicación en la horticultura son: cobertura de suelos, campos de Turba, substratos para jardines y azoteas, almacenaje de frutas, verduras y bulbos de flores e hidroponia (22).

También puede destacarse el uso dado a turbas gruesas o más fibrosas, en el limpiado de aguas con petróleo, el cual es rápidamente absorbido por este material (22).

I.4.3 Factores que afectan la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente, ya que cuanto mayor sea esta superficie, se dispone de un mayor número de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción (16). El equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de adsorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del adsorbente.

Se dice que para la adsorción de un contaminante del agua hacia el adsorbente, la velocidad y la extensión de la adsorción dependen de las características de la molécula adsorbida y del adsorbente. La magnitud de la adsorción está regida en alguna medida, por el grado de solubilidad de la sustancia en el agua; a menor solubilidad del material, mayor es la probabilidad de ser adsorbido. En las moléculas que contengan grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, el extremo hidrofóbico de la molécula tenderá a

unirse a la superficie. El tamaño de la molécula es importante, puesto que afecta su capacidad para ajustarse a los poros del adsorbente, y su velocidad de difusión hacia la superficie (19).

La adsorción también se ve afectada por el pH, ya que este afecta la carga sobre la superficie alterando su capacidad para adsorber materiales, exceptuando la adsorción por intercambio, los iones tienden a ser menos rápidamente adsorbidos que las especies neutras. Muchas sustancias orgánicas forman iones negativos con pH alto, iones positivos con pH bajo, y especies neutras en rangos intermedios de pH. Por lo general, la adsorción se incrementa en rangos de pH donde las especies tienen carga neutra (19).

Como en todos los equilibrios, el proceso de adsorción se ve afectado considerablemente por la temperatura. Si la temperatura aumenta la adsorción disminuye y viceversa (23).

En muestras de agua natural o de aguas residuales, hay muchos materiales diferentes, cada uno con diferentes propiedades de adsorción, y cada uno compite en alguna forma con la adsorción de los otros. Por esta razón, un material dado puede ser adsorbido en menor medida en una mezcla de materiales, que si fuera el único en la solución (19).

La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio del adsorbente se puede determinar calculando su isoterma de adsorción (20).

I.4.4 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción se define como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante (23).

Las isotermas de adsorción son ecuaciones de equilibrio y se ajustan a las condiciones que resultan después de que la fase que contiene el adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio.

La mejor isoterma a usar en un caso particular se puede determinar comparando la exactitud de los datos cuando se representan gráficamente en la forma de cada isoterma los cuales deben dar origen a una línea recta (19).

Los modelos de isotermas más utilizados son el de Langmuir, Freundlich y Brunauer, Emmet y Teller (BET), pero en esta investigación solo se consideraron los modelos Langmuir y Freundlich.

a) Isotherma de Langmuir: La isoterma de Langmuir supone que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente (20).

La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie, por esta razón, una isoterma tipo Langmuir que predice una monocapa y nada más es apropiada para interpretar los datos (24).

Esta isoterma se desarrolló adoptando dos hipótesis fundamentales: a) Existe un número fijo de puntos accesibles disponibles en la superficie adsorbente, los cuales poseen la misma energía y b) La adsorción es reversible.

La isoterma de Langmuir fue obtenida a partir de consideraciones teóricas y queda expresada por la siguiente ecuación:

$$C_s = C_{s_{sat}} K_L C_w / (1 + K_L C_w) \quad (1-1)$$

Donde:

C_s = Cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (mg/g)

$C_{s_{sat}}$ = Concentración de saturación de la monocapa del material sólido (mg/g)

K_L = Constante relacionada a la energía de enlace del adsorbato en la superficie del adsorbente (L/mg)

C_w = Concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción (mg/L)

Si se representa C_s frente a C_w (Figura 1-3-A), se obtiene una curva ascendente que tiende a una saturación (asíntota horizontal) y que corresponde a la capacidad de la monocapa.

$$C_s = C_{s_{sat}} \quad (1-2)$$

Para concentraciones bajas $K_L C_w \ll 1$, por lo tanto, la ecuación se reduce a:

$$C_s = C_{s_{sat}} K_L C_w \quad (1-3)$$

Donde la adsorción y la concentración tienen una relación lineal, o sea la ecuación tiende a una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es $C_{s_{sat}} K_L$. Sin embargo, estos parámetros no suelen determinarse de esta manera sino a partir de la transformación de la ecuación de Langmuir en una ecuación lineal, esta ecuación es la siguiente:

$$1/C_s = 1/C_{s_{sat}} + 1/(C_{s_{sat}} K_L C_w) \quad (1-4)$$

A través de la representación gráfica de esta ecuación que se muestra en la Figura 1-3-B, se pueden determinar los parámetros K_L y $C_{s_{sat}}$, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Donde la pendiente es igual a $1/C_{s_{sat}} K_L$ y la ordenada en el origen es igual a $1/C_{s_{sat}}$.

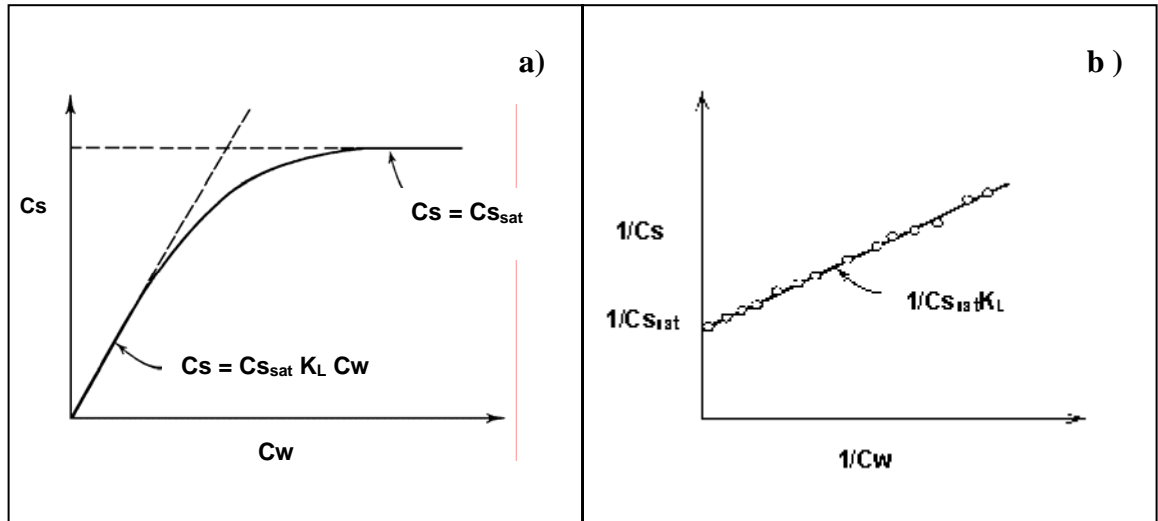


Figura 1-3. a) Representación gráfica de una isoterma de adsorción tipo Langmuir. b) Representación gráfica de la ecuación de Langmuir linealizada.

La otra isoterma de uso común es la isoterma de Freundlich. Esta es una isoterma empírica bastante satisfactoria y que ha sido muy usada para la adsorción desde soluciones.

b) Isotherma de Freundlich: Esta isoterma fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución (24).

La isoterma de Freundlich se puede deducir modificando la hipótesis de Langmuir de forma que permita la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada una con diferente calor de adsorción (25).

La isoterma de Freundlich fue obtenida a partir de consideraciones empíricas y queda expresada por la siguiente ecuación:

$$C_s = K_f C_w^n \quad (1-5)$$

Donde:

C_s = Cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (mg/g)

C_w = Concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción (mg/L).

K_f y n = Constantes empíricas que dependen de la naturaleza del adsorbente y adsorbato, y de la temperatura.

La forma lineal de esta ecuación queda expresada por:

$$\text{Log } C_s = \text{log } K_f + n \text{ log } C_w \quad (1-6)$$

A través de una representación gráfica que se muestra en la Figura 1-4, se pueden determinar los parámetros K_f y n , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Donde la pendiente es igual a n y la ordenada en el origen es igual a $\text{Log } K_f$.

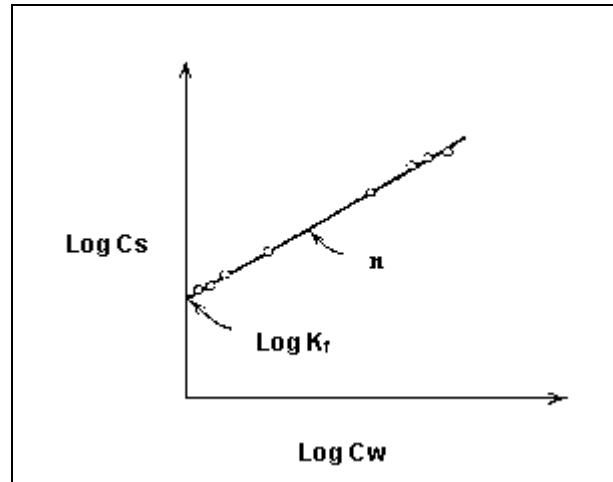


Figura 1-4. Gráfica de la ecuación de Freundlich linealizada.

I.4.5 Aplicación de los procesos de adsorción

Los procesos de adsorción han sido utilizados en las últimas décadas principalmente en la potabilización de agua y como tratamiento avanzado de aguas residuales industriales y urbanas.

Una de las aplicaciones más importantes de la adsorción en ingeniería ambiental ha sido la remoción de materia orgánica de las aguas naturales y residuales. Algunos ejemplos incluyen la eliminación de materia orgánica que produce sabor y olor, y otras trazas de contaminantes inorgánicos tales como los trihalometanos, pesticidas y compuestos orgánicos clorados del agua potable, eliminación de los contaminantes orgánicos excedentes de las salidas de aguas residuales tratadas, tratamiento de filtraciones, de aguas residuales industriales y de desechos peligrosos (19).

I.5 HIPOTESIS

Existe una combinación de variables adecuada para que la Turba Magallánica adsorba EDTA y un modelo de isoterma que interpreta el comportamiento de esta adsorción.

I.6 OBJETIVOS

I.6.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción de la Turba Magallánica para retener EDTA y compararla con el carbón activado.

I.6.2 Objetivos específicos

- Obtener las cinéticas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica y determinar cuanto es el tiempo de contacto necesario para que la adsorción llegue a un equilibrio.

- Obtener las isotermas de adsorción y constantes cinéticas según los modelos Langmuir y Freundlich y compararlos con estudios anteriores para carbón activado.

- Determinar las variables experimentales que favorezcan la adsorción de EDTA en Turba Magallánica.

CAPITULO II
MATERIALES Y METODOS

II. MATERIALES Y METODOS

II.1 ADSORBENTE

Para realizar el estudio se utilizó Turba como adsorbente, proveniente de la región de Magallanes-Chile y comercializada por ANASAC para fines agrícolas, cuyo análisis elemental indica que tiene un 61,71 % de carbono; 35,58 % de hidrógeno; 2,71 % nitrógeno y 0 % de azufre, y presenta una superficie específica de 27 m²/g.

Para poder utilizar el adsorbente en el proceso de adsorción, este fue secado hasta peso constante en una estufa Universal Memmert ULM 400 a 100 °C, luego fue molido y finalmente tamizado en un tamizador automático, utilizando una fracción con un tamaño de partícula entre [106 – 150] micras.

II.2 ADSORBATO

Para este experimento se utilizó como adsorbato el ácido etilendiamino tetraacetato disódico dihidratado ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$), su peso molecular es 372,24 g/mol, presenta pH = 4,5 aproximadamente y su aspecto es de un polvo cristalino blanco. Es utilizado cuando se requiere un agente quelante, de uso general, soluble en medio ácido.

II.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para diseñar el experimento se utilizó un diseño factorial considerando dos niveles (alto y bajo) y el efecto de tres variables: temperatura, pH y relación sorbente/sorbato (S/S). Los valores del nivel bajo y alto de las variables utilizadas en los ensayos se indican en la Tabla II.1 y los grupos de ensayos realizados de acuerdo a las combinaciones del diseño factorial y a las concentraciones de EDTA, se indican en la Tabla II.2.

Tabla II.1. Nivel bajo y alto de las variables utilizadas.

| Variables | Nivel bajo | Nivel alto |
|------------------|-------------------|-------------------|
| T (°C) | 20 | 60 |
| pH | 4 | 10 |
| S/S | 0,1 | 1 |

Tabla II.2. Grupos de ensayos realizados de acuerdo a las combinaciones del diseño factorial y a las concentraciones de EDTA.

| Grupo | T (°C) | pH | S/S | EDTA (mg/L) |
|-------|--------|----|------------------|------------------------|
| 1 | 20 | 4 | 0,1/100 1/100 | 40 80 100 150 |
| 2 | | 10 | | |
| 3 | 60 | 4 | 0,1/100 1/100 | |
| 4 | | 10 | | |

II.4 PROCEDIMIENTO

Luego de haber considerado las distintas combinaciones del diseño factorial y de haber preparado el adsorbente, se procedió a realizar las experiencias. La Tabla II.2 muestra que se realizaron cuatro grupos de ensayos, cada grupo estaba constituido por 24 ensayos (8 muestras en duplicado y 8 blancos) de acuerdo a las condiciones señaladas en la Tabla. Cada ensayo se realizó en un matraz erlenmeyer de 250 mL a los que se les agregó 0,1 y 1 g de Turba Magallánica y 100 mL de solución de EDTA de 40, 80, 100 y 150 mg/L, ajustado el pH a 4 y 10, según correspondiera. Los ensayos se realizaron en duplicado y fueron agitados a 150 rpm, utilizando un agitador orbital (Lab – line 3527-1) con temperatura controlada, según correspondiera a 20 ó 60 °C.

Para la obtención de la cinética de adsorción se tomaron 6 muestreos del sobrenadante durante 48 horas, los tiempos de muestreo fueron los siguientes: 0, 3, 6, 10, 24 y 48 horas. Se tomaron 5 mL de muestra en cada tiempo de muestreo, luego las muestras fueron filtradas a través de filtros Wathman de 0,45 μm , se hicieron las diluciones correspondientes y finalmente la concentración de EDTA se determinó mediante espectrofotometría UV según el método de Bhattacharyya and Kundu (26).

II.5 OBTENCION DE ISOTERMA

Se realizaron balances de materia considerando las concentraciones iniciales y de equilibrio del EDTA, para poder obtener la cantidad de EDTA adsorbida por gramo de adsorbente, luego se graficaron las variables C_s (mg/g) v/s C_w (mg/L) y se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich para modelar las isotermas, luego para determinar los parámetros cinéticos que dan cuenta del comportamiento de adsorción de la Turba sobre el EDTA, se utilizó la ecuación lineal de cada modelo y a través de la representación gráfica de éstos, se pudo determinar dichas constantes de adsorción a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

II.6 METODOS ANALITICOS

II.6.1 Determinación de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

a) Principio: Se basa en hacer reaccionar una muestra con Fe III en exceso, a una concentración final de H_2SO_4 0,1 N formándose un complejo el cual se mide a dos longitudes de onda, 258 y 305 nm. La concentración del complejo Fe-EDTA que se forma corresponde a la concentración de EDTA, ya que es una reacción equimolar.

b) Reactivos:

- Fe III: Se agregó 0,2894 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua y en un agitador magnético con temperatura se disolvió el Fe III, luego se agregó 80 mL de H_2SO_4 0,5 N, de tal forma que la concentración del ácido quedara en 0,2 N y finalmente se diluyo a 200 mL, de esta manera la concentración del Fe III quedo en 0,003 M.
- Ácido sulfúrico 0,5 N: 13,9 mL de H_2SO_4 concentrado en 500 mL de agua y se diluyo a 1 litro.
- Estándar de EDTA: Se disolvió 0,5 g de EDTA en 500 mL de agua, quedando una concentración de 0,0027 M = 1000 mg/L.

c) Formación y medición del complejo: Cada muestra se diluyó (el equipo lee de preferencia hasta 20 mg/L) para llegar hasta un volumen final de 5 mL, se registro el factor de dilución y luego se agregó 5 mL de la solución Fe III (en relación 1,25 respecto a la concentración de EDTA) y 2,5 mL de H₂SO₄ 0,5 N; de tal forma que la concentración final del H₂SO₄ fuera de 0,1 N; se agitó para mezclar y se midió en el espectrofotómetro a 258 y 305 nm.

d) Preparación de curva de calibración: A 5 mL de solución de EDTA de cada uno de los estándares ($0 - 1,08 \cdot 10^{-4}$ M) se le agregó 5 mL de Fe III en relación 1,25 respecto a la concentración de EDTA ($0 - 1,35 \cdot 10^{-4}$ M) y 2,5 mL de H₂SO₄ 0,5 N; finalmente se procedió el análisis de igual forma que las muestras.

II.6.2 pH

Para medir el pH se utilizo un pH-metro WTW INOLAB pH level 1 con electrodo Sentix 41.

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSION

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 CINETICA DE ADSORCION

Las cinéticas de adsorción fueron obtenidas para saber el tiempo de contacto necesario que debía tener el adsorbente y el adsorbato para lograr alcanzar el equilibrio y a partir de esto poder obtener las isothermas de adsorción.

A continuación en la Figura 3-1, se muestran las cinéticas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica a diferentes concentraciones de EDTA, a una relación S/S de 0,1/100 y 1/100, pH 4 y 10, y a una temperatura de 20 °C. Es evidente que en todos los casos se puede determinar que entre las 0 y 10 horas hubo una inestabilidad en el sistema, en que coexiste el fenómeno de adsorción/desorción, para lograr finalmente un estado de equilibrio entre las 24 y 48 horas de operación. Las constantes cinéticas de adsorción son evaluadas en el periodo en que el sistema (líquido/sólido) ha conseguido el equilibrio.

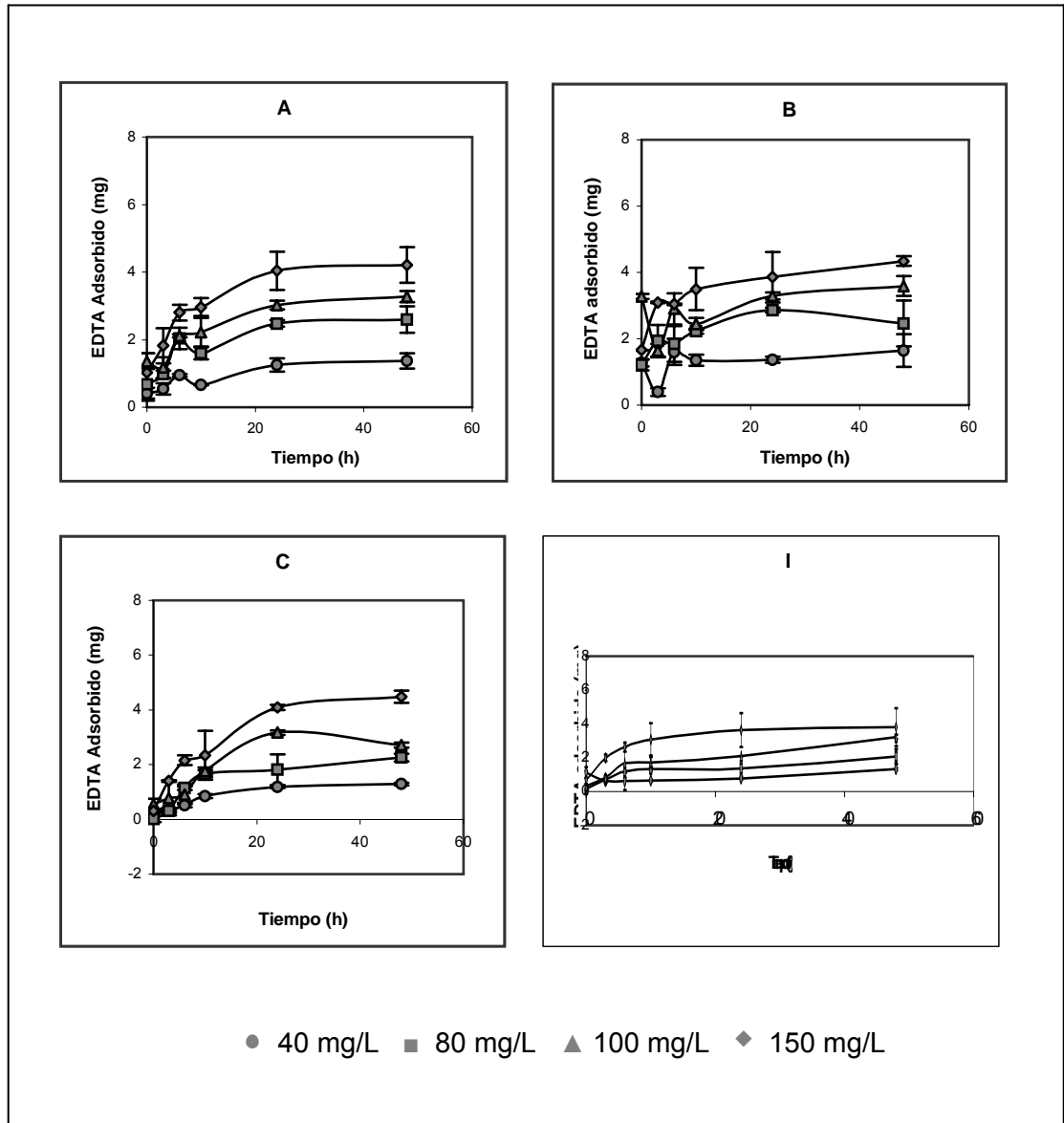


Figura 3-1. Cinéticas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica. (A) T = 20 °C; pH = 4; S/S = 0,1/100. (B) T = 20 °C; pH = 4; S/S = 1/100. (C) T = 20 °C; pH = 10; S/S = 0,1/100. (D) T = 20 °C; pH = 10; S/S = 1/100.

Las cinéticas de la Figura 3-2 no lograron un equilibrio, quedando demostrado, sobre todo en las cinéticas C y D. En la cinética C, se observa que a partir de las 10 horas hubo un aumento en la adsorción y siguió aumentando hasta las 48 horas, no se observa que el sistema consiguiera un equilibrio, ya que a las 48 horas aún existe adsorción para todas las concentraciones de EDTA utilizadas. La cinética D es inestable, entre 0 a 3 horas se observa una desorción, indicado por el valor negativo, luego de las 3 a las 24 horas se observa que hubo adsorción, pero luego de las 24 a las 48 horas hubo nuevamente una desorción notable. En la cinética D, la concentración de 40 mg/L de EDTA, en el punto de las 48 horas, se observa un valor negativo, a excepción de la cinética de concentración inicial 150 mg/L, donde se mantuvo relativamente constante la adsorción de las 24 a las 48 horas.

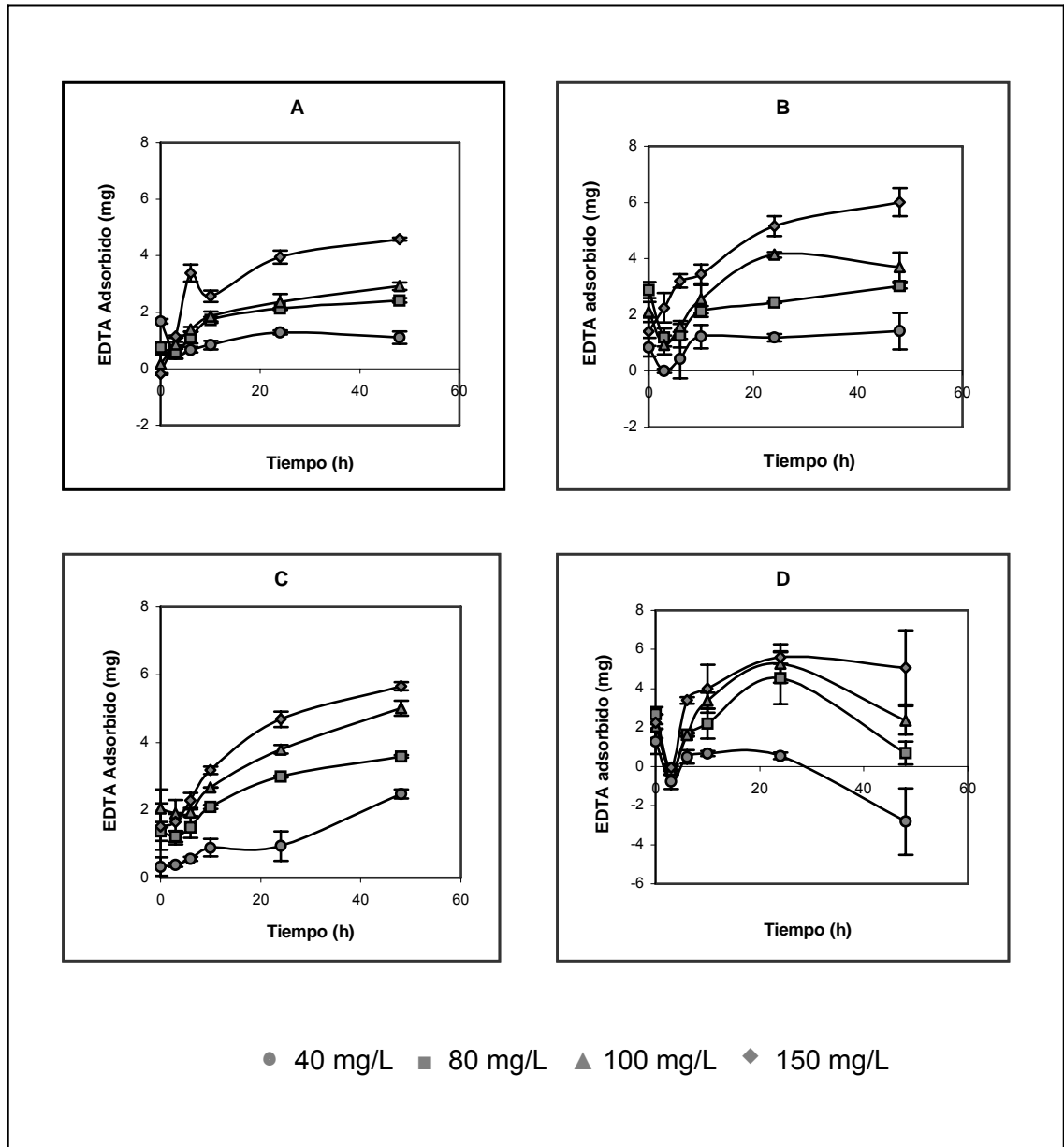


Figura 3-2. Cinéticas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica. (A) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 4$; $S/S = 0,1/100$. (B) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 4$; $S/S = 1/100$. (C) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 10$; $S/S = 0,1/100$. (D) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 10$; $S/S = 1/100$.

En la Figura 3-2 se observa un comportamiento distinto a las cinéticas de la Figura 3-1, ya que las variables utilizadas influyeron notablemente en la cinética de adsorción. A una temperatura de 60 °C, es posible que ocurran desorciones, ya que como la adsorción es un proceso exotérmico, el incremento de temperatura favorece la desorción del adsorbato. Como en todos los equilibrios, el proceso de adsorción se ve afectado considerablemente por la temperatura, si ésta se incrementa la adsorción disminuye, y viceversa (23), además es muy probable que existiera solubilización de los compuestos que trae la Turba, ya que la solución de EDTA presentó una mayor coloración, lo que no ocurre a 20 °C. Este fenómeno es extremadamente importante, pues en la realidad los efluentes industriales de celulosa presentan temperaturas sobre 40 °C, esto hace pensar que la implementación de estos sistemas a escala real, debe considerar la temperatura del efluente. Además en las cinéticas a un pH de 10, se observa una mayor inestabilidad en el sistema, lo más probable es que ocurra la digestión de la Turba debido a su contenido de materia orgánica, ya que esta ocurre a valores de pH superiores a 7,5 (27). Por lo tanto, en este estudio un aumento de temperatura y pH afecta negativamente la adsorción.

III.2 ISOTERMAS MODELADAS

El equilibrio de adsorción se establece cuando la concentración de EDTA en la solución se haya en equilibrio dinámico con la que hay presente en la superficie de la Turba y a partir de esto, se obtienen las isotermas de adsorción.

En esta investigación se consideró que la adsorción llegó a un equilibrio a las 48 horas de contacto del EDTA con la Turba y con los datos experimentales obtenidos, se estudiaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Sin embargo, como ya se dijo anteriormente en general todos las cinéticas a 60 °C presentan alguna fluctuación aún a las 48 horas, por lo tanto, los dos modelos de isotermas fueron aplicados solo a los datos experimentales obtenidos a 20 °C.

III.2.1 Modelo Langmuir

En la Figura 3-3, se encuentran las isotermas modeladas según Langmuir para las diferentes variables utilizadas. Para este modelo de isoterma, la adsorción se aproxima a un límite finito a medida que aumenta la concentración y se supone que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente (16).

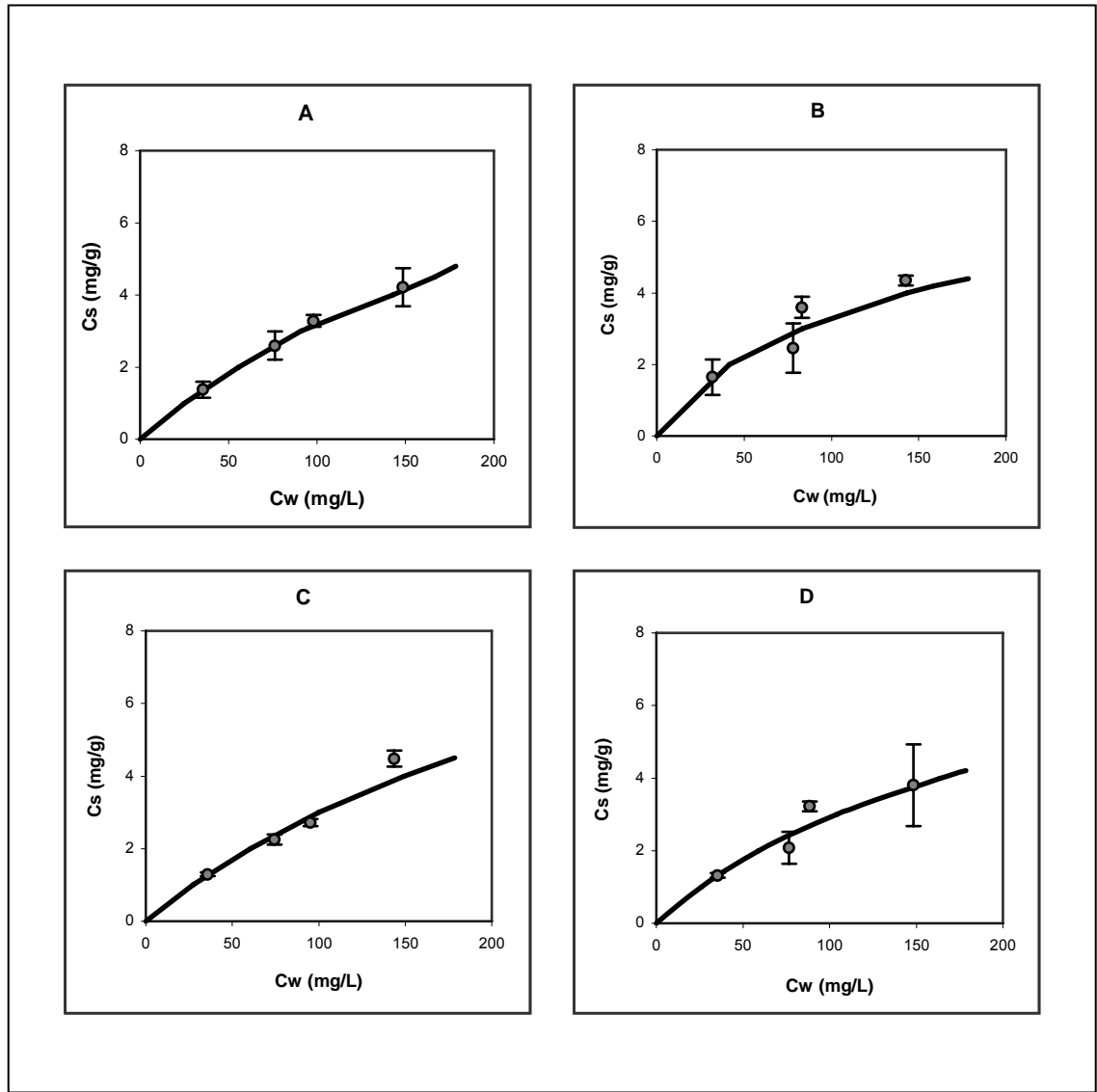


Figura 3-3. Isothermas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica modeladas según Langmuir. (A) $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$; $S/S = 0,1/100$. (B) $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$; $S/S = 1/100$. (C) $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 10$; $S/S = 0,1/100$. (D) $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 10$; $S/S = 1/100$.

En la Figura 3-3, se puede observar que las Isotermas no llegan a un límite finito, pero todas siguen la tendencia de alcanzar ese límite. Esto puede ser mejorado si se incluyeran concentraciones superiores a 150 mg/L de EDTA, sin embargo, estos valores solo constituirían valores teóricos, ya que estudios realizados en efluentes de industrias de celulosa finlandesas, con procesos de blanqueo TCF y ECF, mostraron rangos de concentraciones de 0,24 a 8,4 mg/L para EDTA (28). Existe la posibilidad que, estos valores pueden variar dependiendo del proceso, alcanzando concentraciones de hasta 89 mg/L (29).

Se puede observar que en la Figura 3-3, las isotermas muestran un comportamiento similar, en donde las diferentes concentraciones de EDTA, las que se indican por la variable C_w (mg/L) fueron adsorbidas en la Turba indicado por la variable C_s (mg/g). En la Figura 3-3-A y C se observa un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma según Langmuir, para las variables $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$ y 10 , con un $S/S = 0,1/100$.

Cuando se agrego una menor cantidad de adsorbente (0,1 g), se observa en las isotermas que hubo una mayor adsorción, este fenómeno puede ser asociado al complejo mecanismo de la adsorción, en donde existen interacciones fisicoquímicas entre el adsorbato y el adsorbente, en este caso el EDTA es una molécula grande, lo cual afecta la velocidad de difusión y la capacidad para ajustarse a los poros del adsorbente, por otro lado, la Turba es un material que esta constituido por grandes moléculas como la celulosa, lignina, ácidos fulvicos y humicos. Por lo tanto, al utilizar una menor cantidad de Turba, esta tendría una mayor área de disposición para una mejor distribución de las moléculas de EDTA en la superficie de la Turba.

A continuación se muestra en la Tabla III.1 los coeficientes cinéticos de adsorción para las variables utilizadas, donde, K_L representa la constante relacionada a la energía de enlace del adsorbato en la superficie del adsorbente (L/mg) y $C_{s_{sat}}$ representa la concentración de saturación de la monocapa del adsorbente (mg/g).

Tabla III.1. Constantes de adsorción de EDTA en Turba Magallánica según la Isoterma de Langmuir.

| T (°C) | pH | S/S | K_L (L/mg) | $C_{s_{sat}}$ (mg/g) | r^2 |
|----------|----|---------|----------------|------------------------|--------|
| 20 | 4 | 0,1/100 | 0,0034 | 12,903 | 0,9992 |
| | | 1/100 | 0,0095 | 7,003 | 0,9115 |
| | 10 | 0,1/100 | 0,0033 | 12,136 | 0,9861 |
| | | 1/100 | 0,0047 | 9,242 | 0,9435 |

Los datos de la Tabla III.1 confirman lo observado en las isotermas, ya que a una $T = 20$ °C, $pH = 4$ y $S/S = 0,1/100$, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción correspondiente a 12,903 mg de EDTA / g de Turba, esto indica que los niveles bajos de las variables utilizadas favorecieron la adsorción, esto coincide con el buen ajuste de los datos experimentales al modelo, presentando un coeficiente de correlación de 0,9992.

En estudios realizados por Moraga (30) con carbón activado, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción correspondiente a 71,942 mg de EDTA / g de carbón, para las variables $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10$ y $S/S = 0,1/100$, esto significa que el carbón activado al igual que la Turba Magallánica posee a mayor capacidad de adsorción cuando hay una menor cantidad de adsorbente, pero los datos difieren en que para la Turba hay una mayor adsorción a $\text{pH} 4$ y para carbón activado a $\text{pH} 10$. El pH en la adsorción afecta la carga sobre la superficie del adsorbente alterando su capacidad para adsorber compuestos, por lo tanto, se debe tener en cuenta la naturaleza del adsorbente.

La capacidad de adsorción del carbón activado es mayor que la Turba, ya que como su nombre lo dice el carbón está activado, esto quiere decir que al pasar por esta preparación se obtiene un adsorbente con una estructura muy porosa con grandes áreas superficiales, lo que hace que sea un buen adsorbente. En cambio la Turba tiene una menor capacidad de adsorción, esto se puede explicar ya que no está activada y por lo tanto, no tiene la porosidad del carbón activado y tiene una menor área superficial, lo cual limita la adsorción de moléculas. Una opción para su activación es la modalidad química, en que la Turba después de ser secada y tamizada se someta a lavados con H_2SO_4 0,1 M, por medio de una columna que permita el contacto continuo del ácido y el suelo, esta activación ha sido aplicada a suelo alofánico en una investigación realizada por Fuentes *et al.* (31).

III.2.2. Modelo Freundlich

En la Figura 3-4 se encuentran las isothermas modeladas según Freundlich para las diferentes variables utilizadas, este modelo de isoterma de adsorción se puede deducir modificando las hipótesis de Langmuir, ya que permite la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada una con diferente calor de adsorción (25).

En la Figura 3-4-A y C se puede observar el buen ajuste del modelo superior a la Figura 3-4-B y D, esto quedo demostrado también para el modelo Langmuir, ya que en la Figura 3-3-A y C, también hubo un mejor ajuste del modelo.

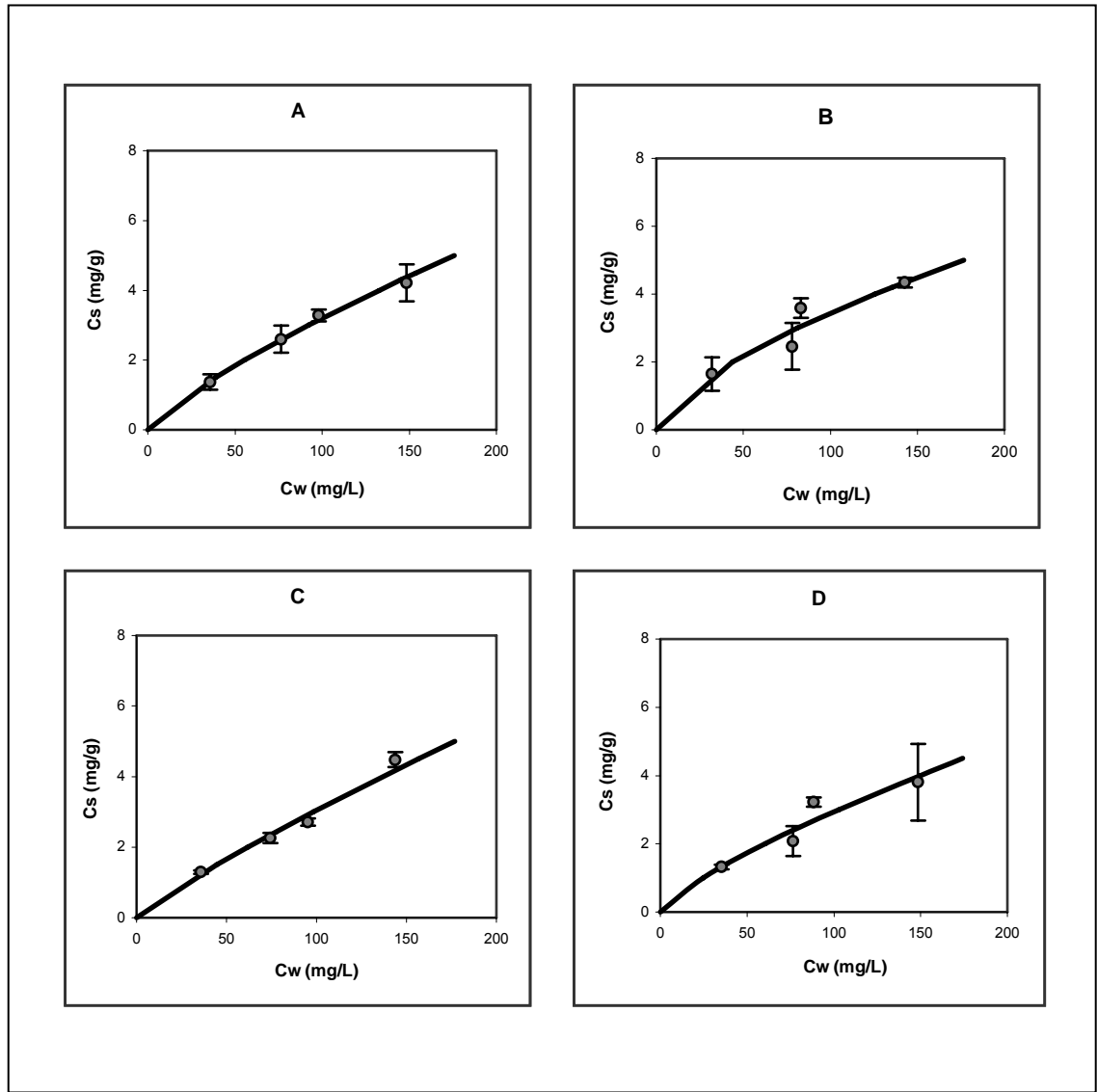


Figura 3-4. Isothermas de adsorción de EDTA en Turba Magallánica modeladas según Freundlich. (A) $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 4$; $\text{S/S} = 0,1/100$. (B) $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 4$; $\text{S/S} = 1/100$. (C) $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 10$; $\text{S/S} = 0,1/100$. (D) $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 10$; $\text{S/S} = 1/100$.

A continuación se muestra la Tabla III.2 que presenta los coeficientes cinéticos de adsorción para el modelo de isoterma de Freundlich, donde, K_f (L/mg) y n son constantes empíricas que deben regir para cada soluto y Temperatura (19).

Tabla III.2 Constantes de adsorción de EDTA en Turba Magallánica según la Isotherma de Freundlich.

| T (°C) | pH | S/S | K_f (L/mg) | n | r^2 |
|----------|----|---------|----------------|--------|--------|
| 20 | 4 | 0,1/100 | 0,0812 | 0,7971 | 0,9944 |
| | | 1/100 | 0,1688 | 0,6548 | 0,8962 |
| | 10 | 0,1/100 | 0,0549 | 0,8719 | 0,9832 |
| | | 1/100 | 0,0864 | 0,7657 | 0,9166 |

Si se comparan los coeficientes de correlación de las Tablas III.1 y III.2, se puede decir que el modelo Langmuir presenta un mejor ajuste a los datos experimentales, esto quiere decir que el comportamiento de la adsorción según la teoría supone que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente, existiendo un numero fijo de puntos accesibles disponibles en la superficie, los cuales poseen la misma energía y la adsorción es reversible.

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

IV.1 CONCLUSIONES

De las cinéticas de adsorción obtenidas, se determinó que el tiempo de contacto necesario para que la adsorción llegara a un equilibrio fue de 48 horas.

El modelo de isoterma de Langmuir presenta un mejor ajuste a los datos experimentales, con una mayor capacidad de adsorción correspondiente a 12,903 mg/g para las variables: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ y $S/S = 0,1/100$. El modelo según Langmuir representa el comportamiento de la adsorción y según la teoría se podría suponer, que el EDTA se adsorbió como película monomolecular en la superficie de la Turba Magallánica, existiendo un número fijo de puntos accesibles disponibles en la superficie, los cuales poseen la misma energía y la adsorción es reversible.

Según la investigación realizada por Moraga (2002), la mayor capacidad de adsorción de EDTA en carbón activado según el modelo de Langmuir fue de 71,942 mg/g para las variables: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10$ y $S/S = 0,1/100$.

Al comparar la capacidad de adsorción de ambos adsorbentes, se concluye que la del carbón activado es mayor que la de Turba Magallánica.

Un posible reemplazo de la Turba Magallánica por el carbón activado en una aplicación industrial, será posible si en futuras investigaciones se evalúa este adsorbente en su forma activada, mediante una activación química, considerando los niveles bajos de las variables utilizadas, ya que favorecieron la adsorción.

CAPITULO V
BIBLIOGRAFIA

V.1 BIBLIOGRAFIA

- (1) Videla, S. and Diez, M. Water Science and Technology, 35, 221-226, (1997).
- (2) Field, J., Lettinga, G., Sierra-Alvarez, R., Rintala, J. Environmental biotechnology for the treatment of forest industry pollutants. Profiles on Biotechnology. T, Villa. and J, Abalde, Eds., 357-365, (1992).
- (3) Información obtenida de las siguientes paginas: www.cmpc.cl, www.papelnet.cl, www.arauco.cl.
- (4) Publicaciones Terram. Evaluación de los impactos de la producción de celulosa, 4, 1-10, (2000).
- (5) Eysenbach, E., Neal, L., Owens, J. Pulping effluents in the aquatic environment. Tappi journal 73, 78-84, (1990).
- (6) Vidal, G. Revisión bibliográfica sobre los compuestos orgánicos producidos en la industria de la pasta y el papel: incidencia en la toxicidad y biodegradabilidad anaerobia de sus efluentes. Afinidad, 481,152-160, (1999).
- (7) Levet, L. Estudio de condiciones operacionales para la remoción de color y compuestos fenólicos en columnas de adsorción rellenas con suelo alofánico. Tesis para optar al título profesional de Ingeniero Ambiental por la Universidad de la Frontera, Temuco Chile, 2000.
- (8) Baeza, A. Estudios cinéticos de la oxidación avanzada (UV-H₂O₂) de EDTA en efluente de blanqueo de pulpa TCF. Tesis para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico. 1999.

- (9) Rodriguez, J., Mutis, A., Yeber, M., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H. Chemical degradation of EDTA and DPTA in a totally chlorine free (TCF) effluent. *Water Science and Technology*, **40**, 267-272, (1999).
- (10) Mathew, L., Ferguson, J. and Puhaka, J. Resistance of EDTA and DPTA to aerobic biodegradation Proceedings 5^o IAWQ Symposium on Forest Industry Wastewaters, 59-66, (1996).
- (11) Skoog West and Holler Crouch. Química Analítica, 1995, Pág. 379-383.
- (12) Vitapohja, J. The use and determination of chelating agents (EDTA and DPTA) in TCF bleaching. *Tappi Proceedings*, 537-539, (1996).
- (13) Melo, R. Tecnología de la celulosa y el papel. Universidad de Concepción, Chile, 2001, Volumen II, Pág. 4-4 – 7-80.
- (14) Vidal, G., Ruiz, B., Acuña, A., Rivera, S. Manejo integrado de residuos sólidos y líquidos. Universidad de Concepción, Centro EULA-Chile, 2003, Pág. 10-14.
- (15) Sillanpää, M., Kokkonen, R. and Sihvonen, M. Determination of EDTA and DPTA as their Fe (III) complexes in pulp and paper mill process and waste waters by liquid chromatography. *Analytica Chimia Acta*, **303**, 187-192, (1997).
- (16) Ramalho, R. Tratamiento de Aguas Residuales. Reverté, España, 1991, Pág. 585-589.

- (17) Mansilla, H., Yeber, M., Freer, J., Rodríguez, J., Baeza, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, 35, 273-278, (1997).
- (18) Atkins, P. Fisicoquímica. 3ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.
- (19) Sawyer, C., Mc Carty, P. and Parkin, G. Química para Ingeniería Ambiental. 4º ed., McGraw-Hill, Bogotá, 2001, Pág. 103-108.
- (20) Metcalf and Eddy. Ingeniería de Aguas Residuales: tratamiento, vertido y reutilización. 3ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1995, Vol. 1, Pág. 358-368, 850-860.
- (21) Palma, C., Sepúlveda, L., Contreras, E., Fernández, K. Adsorción de colorantes ácidos y básicos desde soluciones acuosas sobre Turba Magallánica: estudio de tiempos de contacto. XV Congreso Chileno de Ingeniería Química, Universidad de Magallanes, Chile (2002).
- (22) www. Patagonia.com
- (23) Maron, S. and Prutton, C. Fundamentos de fisicoquímica. ed., Limusa, México, 1978, Pág. 822-834.
- (24) Castellan, G. Fisicoquímica. 2ª ed., Addison Wesley Longman, México, 1998, Pág. 452-455.
- (25) Levine, I. Fisicoquímica. 4ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1996, Vol. 1, Pág. 393 - 399.

- (26) Bhattacharyya, S. and Kundu, K. Spectrophotometric determination of EDTA. *Talanta* 18, 446 - 448, (1971).
- (27) Gajardo, E., Sepúlveda, L., Palma, C., Contreras, E. Efecto del pH en las isotermas de equilibrio de adsorción y desorción. VI Congreso Nacional de Estudiantes de Ciencias Ambientales de la Educación Superior. Universidad de la Frontera, Temuco, Chile (2003).
- (28) Sillanpää, M. Complexing agents in waste water effluents of six finnish pulp and paper mills. *Chemosphere*, 33, 293-302, (1996).
- (29) Parra, C. Blanqueo de celulosa basado en los procesos biológicos de degradación de lignina. Tesis para optar al doctorado en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2002.
- (30) Moraga, C. Adsorción de compuestos específicos generados por la industria de Celulosa en matrices orgánicas e inorgánicas. Tesis para optar al título profesional de técnico universitario en Química Industrial. Universidad Técnica Federico Santa María, Concepción, Chile, 2002.
- (31) Fuentes, B., Navia, R., Mora, M., Diez, M. Adsorción en columnas conectadas en serie para la remoción de compuestos fenólicos y color presentes en efluente de celulosa Kraft. XV Congreso Chileno de Ingeniería Química, Universidad de Magallanes, Chile (2002).