

# **UTILIZACIÓN DE SUELO ALOFÁNICO COMO ADSORBENTE NATURAL EN LA RETENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS CLORADOS**

**Trabajo final Carrera para optar al título de Químico Industrial por la Universidad  
Federico Santa María de Talcahuano**

**Estudiante: Pablo Lagos Muñoz**

**Tutor: Dra. Gladys Vidal**

**Grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental**

**Universidad de Concepción, 2006**

## CAPITULO 1. INTRODUCCION

Los efluentes generados por la industria de celulosa kraft contienen una carga contaminante significativa, constituidos por diferentes compuestos tales como compuestos organoclorados como también compuestos orgánicos no clorados derivados de las diversas etapas de producción. En estos procesos se destacan las fases de preparación, digestión y el proceso de blanqueo por su producción de grandes volúmenes de efluentes.

Independientemente de los importantes avances que ha implementado este sector en los aspectos de aprovechamiento energético e incorporación de medidas de prevención de los impactos ambientales derivados del proceso productivo, actualmente resulta inevitable la generación de grandes volúmenes de Residuos Industriales Líquidos (RILes), los cuales se encuentran entre los 20 y 350 m<sup>3</sup>/ton, con una carga orgánica que varía entre los 30 y 180 kg DQO/ton de producto final (Field *et al.*, 1992), debido a su importante carga contaminante, estos residuos deben ser sometidos a tratamientos para dar cumplimiento a las actuales normativas de emisión. Para el caso de descargas a ecosistemas especialmente vulnerables desde el punto de vista ambiental o considerando que en un futuro se implementará normativas más exigentes, los actuales sistemas de tratamiento resultan insuficientes para la remoción de parámetros específicos, como son el color, compuestos orgánicos recalcitrantes y derivados organo-halogenados.

Muchos de estos compuestos, altamente tóxicos, son formados en la etapa de blanqueo, entre los cuales destacan alcanos/alquenos halogenados, ácidos clorados, clorofenoles, clorobencenos, terpenos y un amplio rango de compuestos orgánicos no clorados. La cantidad de compuestos organoclorados (AOX) proveniente de la industria de celulosa Kraft blanqueada se encuentra en el rango de 1 a 10 kg/ton. Respecto a las industrias de pulpa y papel en Chile, estudios realizados demuestran que a inicios de la década del 90 el río Bio-Bio recibía anualmente entre 1000 y 4000 ton de AOX provenientes de plantas de celulosa Kraft colindantes (Badinella 1993).

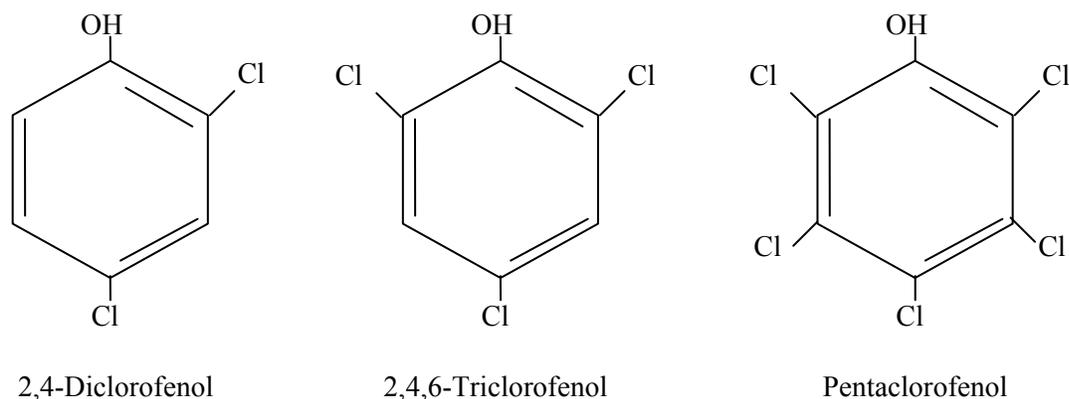
Los compuestos aromáticos halogenados son contaminantes comunes del suelo y del agua. Se sabe que los clorofenoles y compuestos relacionados se acumulan en los sedimentos de lagos y ríos que reciben efluentes de blanqueo (Salkinoja-Salonen, 1981; Martínez *et al.*, 2000), y muchos de los compuestos organoclorados también se acumulan en la cadena alimenticia (Landner *et al.*, 1977; Renberg *et al.*, 1980). La problemática más importante que presentan estos compuestos radica en su elevado grado de toxicidad. La toxicidad de los compuestos fenólicos es inversamente proporcional a los valores de su pKa. Considerando que los fenoles que presentan altos niveles de cloración tienen bajos valores de pKa, estos compuestos presentan una mayor toxicidad que los compuestos fenólicos con un menor nivel de sustitución de cloro (Voss *et al.*, 1981).

Entre los compuestos organoclorados presentes en el efluente de celulosa kraft, el pentaclorofenol (PCF) es uno de los más tóxicos. El PCF es un ácido débil (pKa 4,7) y existe en dos formas químicas en el ambiente acuoso: una forma relativamente apolar (PCF<sup>o</sup>), débilmente soluble, y la forma disociada (fenolato), altamente soluble (PCF<sup>-</sup>). A pH 7,0 predomina la forma disociada (99,4%), la cual puede formar enlace débil con iones metálicos como K, Na, Ca y Mg, dependiendo más de la fuerza iónica de la solución que del pH. Generalmente, la estructura fenólica PCF<sup>o</sup> es más tóxica que la especie disociada, debido a su tendencia a adsorberse en las membranas biológicas. De acuerdo con esto, es de esperar que la toxicidad del PCF aumente con la disminución del pH (Rutgers *et al.* 1998). Esta situación constituye un importante problema en ambientes acidificados.

Si bien durante en el tratamiento secundario de las aguas residuales, es posible eliminar hasta un 90 % de la carga de clorofenoles y material orgánico mediante biodegradación, sólo con el tratamiento terciario se puede eliminar completamente estos compuestos de los residuos industriales (Arriagada *et al.*, 2004), en los que se destacan tratamientos tales como procesos de separación por membranas, intercambio iónico y métodos de adsorción usando carbón activado, siendo este último el más utilizado. Las principales ventajas de los carbones activados frente a otros adsorbentes o procesos, radican en su inercia química, estabilidad térmica y a variaciones de pH, gran disponibilidad del recurso y su posibilidad de regeneración.

La utilización de suelo alofánico para los procesos de retención de compuestos fenólicos clorados, podría significar una buena alternativa debido a las propiedades físicas, químicas y biológicas de este sustrato natural, su utilización en estudios focalizados a la remoción de color desde efluentes de la industria de pulpa de celulosa (Vidal *et al.*, 2001) y estudios en la adsorción de fosfato utilizando suelo alofánico modelo (Mora, 1992) han dilucidado muy buenos resultados que han puesto grandes expectativas en la utilización de este material con la finalidad de modernizar y reducir los costos de los tratamientos actualmente existentes. El alofán, principal componente de los Andisoles del sur de Chile, presenta una alta área específica, que va desde los 310 a 672 m<sup>2</sup>/g, parámetro que le confiere una alta capacidad de adsorción comparable a la eficiencia del carbón activado (Diez *et al.*, 1999). Cabe destacar que estas características van a depender en gran medida de la naturaleza de la sustancia adsorbida.

En este contexto, se plantea como objetivo general de este trabajo, evaluar y cuantificar la capacidad de adsorción del suelo alofánico sobre compuesto fenólicos clorados (2,4-Diclorofenol (DCF); 2,4,6-Triclorofenol (TCF) y Pentaclorofenol (PCF)) para su posible utilización como material detoxificador de aguas residuales.



**Figura 1.** Estructura de los compuestos fenólicos clorados utilizados en este estudio.

## **CAPITULO 2. ANTECEDENTES DE LA EMPRESA**

### **2.1 Identificación de la empresa**

El Centro de Investigación y Formación en Ciencias Ambientales, Centro EULA-Chile, es una unidad académica de la Universidad de Concepción, la cual constituye una instancia interdisciplinaria de investigación, formación, extensión y asistencia técnica en ciencias ambientales. Los objetivos generales del Centro EULA-Chile son:

- Desarrollar y coordinar investigaciones en ciencias ambientales, particularmente en gestión ambiental de recursos naturales y en planificación territorial, considerando la gestión integrada de cuencas hidrográficas y la gestión integrada de la zona costera como áreas de mayor atención.
- Fomentar y ejecutar programas formativos a nivel de postgrado (Diplomado, Magíster y Doctorado) en ciencias ambientales y gestión ambiental de recursos naturales y planificación de territorio.
- Promover y organizar la transferencia de conocimientos y prestación de servicios por medio de la capacitación profesional, divulgación de resultados de investigación científica, educación ambiental, y de fomento de relaciones estables con organismos gubernamentales nacionales, regionales, del sector productivo público y privado.
- Fomentar el desarrollo de la colaboración científica interdisciplinaria con otras universidades chilenas y extranjeras en el marco de la cooperación Inter.-universitaria.

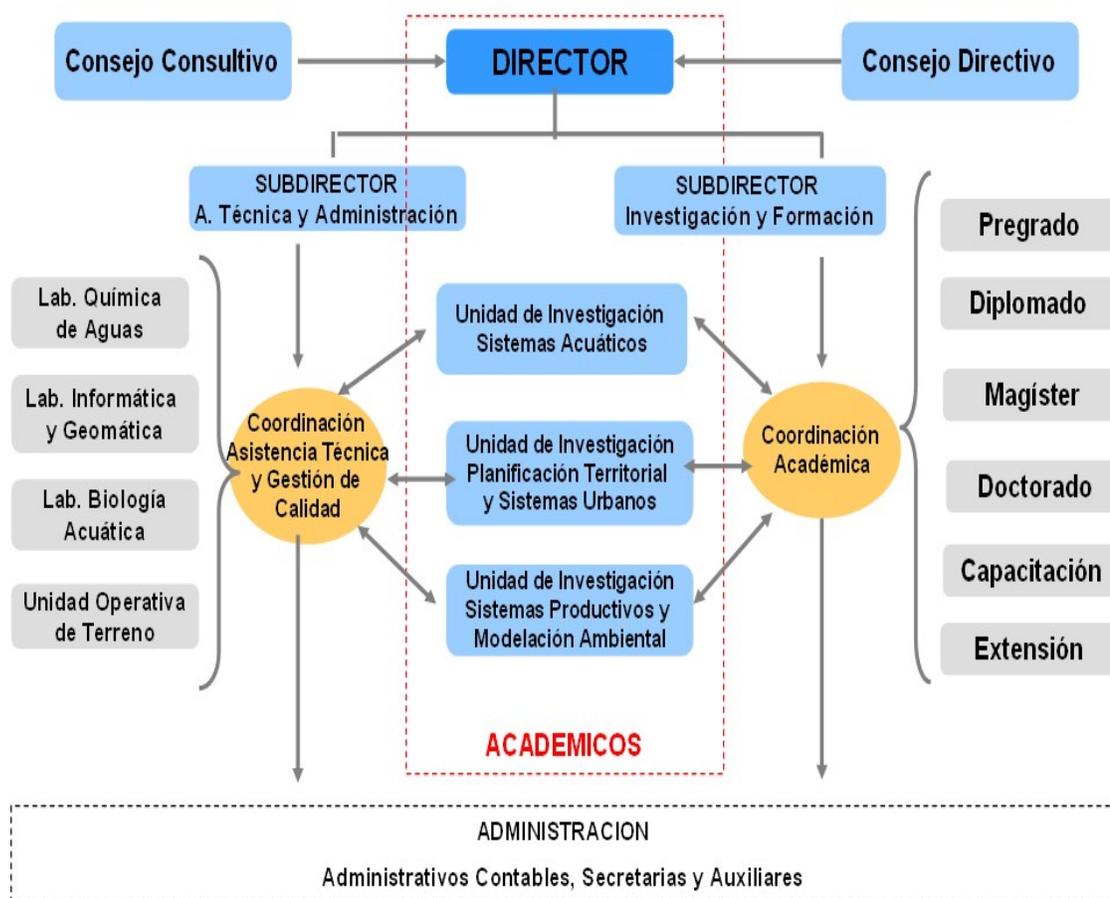
### **2.2. Estructura Institucional y Unidades académicas**

La estructura y organización de la unidad académica, esta definida en los estatutos del Centro y por el cual se rige y constituye su orgánica institucional. Así, el rector de la Universidad de Concepción, es quien designa al director del centro, quien nombra a su vez a los subdirectores, coordinadores de áreas y jefes de programas de formación. El director una o dos veces al año solicita reuniones al consejo consultivo, integrado por Decanos y Directores de áreas de la Universidad; en esta instancia se presentan, discuten y se solicitan opiniones sobre los planes, programas y actividades a ejecutar por el Centro.

Las unidades de investigación presentes en el centro EULA se clasifican en:

- Sistemas Acuáticos.
- Planificación Territorial y Sistemas Urbanos.
- Gestión Ambiental de Procesos Productivos e Infraestructura Civil.
- Educación Ambiental y Participación Ciudadana.

Mediante el trabajo de las unidades de investigación se ha generado un vasto conocimiento ambiental de la problemática regional y nacional, que ha favorecido notablemente el desarrollo de numerosas investigaciones y actividades de transferencia tecnológica, tanto básicas como aplicadas.



**Figura 2.** Organigrama del centro EULA-Chile.

### **2.2.1. Unidad de Investigación de Sistemas Acuáticos**

La Unidad de Investigación en Sistemas Acuáticos realiza investigación relativa a los efectos que las diversas actividades humanas generan sobre los componentes bióticos y abióticos y sus respectivas interacciones en los ecosistemas acuáticos continentales y marinos. Especial interés se brinda a actividades o acciones que afectan sistemas frágiles o singulares, en los que se utiliza un enfoque sistemático, integrando los diversos componentes que definen la estructura y funcionamiento de los sistemas acuáticos, promoviendo una gestión sustentable de los recursos acuáticos. Este aspecto se apoya con técnicas y métodos que permitan reconocer respuestas desde el ámbito molecular hasta el ecosistémico, teniendo como referentes espaciales la cuenca hidrográfica y el borde marino costero.

### **2.2.2. Unidad de Investigación en Planificación Territorial y Sistemas Urbanos**

La investigación de esta unidad esta orientada al estudio y comprensión de los procesos de ocupación territorial en el marco del desarrollo sustentable, con el objetivo de fomentar metodologías de planificación territorial, incorporando conceptos como ecosistemas urbanos, calidad de vida y participación ciudadana. Este enfoque implica abordar la investigación en forma sistemática e interdisciplinaria con el aporte de Arquitectos, Geógrafos, Sociólogos, Historiadores, Economistas, Biólogos e Ingenieros, en las áreas del desarrollo urbano regional, procesos demográficos y sociales, desarrollo rural e indígena, paisaje y entorno urbano, segregación y pobreza, cultura e identidad local.

### **2.2.3. Unidad de Investigación en Gestión Ambiental de Procesos Productivos e Infraestructura Civil**

La unidad realiza la investigación relativa a los efectos de la actividad productiva sobre los diferentes componentes del ecosistema donde ellas se efectúan. De especial interés son la actividad forestal, petroquímica, agrícola y energética de la cuenca del Biobio y en cuya gestión se aplica el enfoque sistémico, integrando aspectos e impactos ambientales a través del

análisis de ciclo de vida de los procesos y productos, reconociendo las relaciones causa-efectos entre actividades humanas y el medio ambiente.

La unidad utiliza y desarrolla modelos predictivos que sirven de apoyo a la gestión ambiental de los recursos naturales, considerando, los flujos materiales y energéticos entre los diferentes compartimentos ambientales y las acciones productivas.

#### **2.2.4. Unidad de Investigación en Educación Ambiental y Participación Ciudadana**

La Unidad de Educación Ambiental y Participación Ciudadana, ha orientado su accionar a desarrollar material didáctico, programas educativos y la evaluación de los aspectos metodológicos que permiten la incorporación de la Educación Ambiental como temática transversal en el currículum escolar, de acuerdo a los objetivos de la reforma educacional en marcha.

La unidad orienta su trabajo a fortalecer el rol de los docentes en la Educación Ambiental de acuerdo a tres principios generales:

- Educación *sobre el medio ambiente*, es decir, el medio ambiente como contenido interdisciplinario, destinado a la formación.
- Educación *a través del medio ambiente*, en que el ambiente incide de manera fundamental en la metodología o en el como enseñar.
- Educación *a favor del medio ambiente*, lo que lleva implícito un fuerte componente ético.

Las dependencias del Centro, se sitúan, en el Campus de la Universidad de Concepción, en cuatro edificios que abarcan alrededor de 3000m<sup>2</sup> de superficie. Con el fin de facilitar la coordinación y el desarrollo de las actividades propias del Centro, la investigación esta apoyada por la existencia de laboratorios que permiten enfrentar y cumplir los desafíos y exigencias de las distintas áreas involucradas en la problemática ambiental.

## **2.3 Laboratorios del Centro EULA-Chile**

Los laboratorios de investigación cuentan con un profesional responsable y técnicos de laboratorio con formación especializada y de tiempo completo. Estos laboratorios son:

### **2.3.1. Biología Ambiental**

El personal técnico y científico especializado en el estudio de ecosistemas acuáticos, junto con un completo equipamiento de laboratorio y de terreno, permiten al laboratorio de biología ambiental desarrollar docencia e investigación en ciencia básica y aplicada en el ámbito de los recursos acuáticos continentales y marinos. Este laboratorio, con sus secciones de: Biomarcadores bioquímicos, Bioindicadores ecológicos, Bioensayos de toxicidad, Microbiología, Sedimentología, Morfometría, Hidrodinámica y modulación de sistemas acuáticos, tiene implementada todas las técnicas analíticas necesarias para el estudio de los componentes y procesos básicos existentes en estos ecosistemas.

### **2.3.2. Informática y Geomática**

Realiza investigación y asistencia técnica en dos importantes áreas de la computación y la informática aplicada: El procesamiento digital de imágenes y la aplicación de sistemas de información geográfica, ambas, tecnologías de última generación ampliamente usadas en el análisis y modulación de procesos naturales y socioeconómicos en un área geográfica determinada.

### **2.3.3. Meteorología y Contaminación Atmosférica**

El laboratorio cuenta con diez estaciones meteorológicas equipada para la recopilación digital de información en terreno. Además, se cuenta con equipos para las mediciones de ruido y material particulado respirable PM10, los que cumplen con los requisitos básicos de la normativa vigente.

El laboratorio también dispone de instrumentos que le permiten conocer a través de los métodos estándar a nivel mundial, de las emisiones de dióxido de azufre y monóxido de carbono desde fuentes fijas (chimeneas), información indispensable en el estudio de la calidad del aire. El laboratorio también está capacitado para analizar y modelar el impacto antropogénico sobre la calidad del aire, basado en los más rigurosos métodos y herramientas.

#### **2.3.4. Química Ambiental**

La estructura y funcionamiento del laboratorio, le permiten cumplir los requerimientos de docencia, investigación y asistencia técnica en temas ambientales. Está organizado en cuatro secciones: Volumetría / gravimetría, Espectrofotometría de Absorción Molecular, Espectrofotometría de Absorción Atómica y Cromatografía. Cada sección cuenta con personal calificado y en continuo perfeccionamiento, apoyado con instrumentación moderna que permite obtener una caracterización analítica acorde a un programa de aseguramiento de calidad. La participación en ejercicios a nivel nacional como internacional, resguardan la calidad de los datos analíticos.

#### **2.3.5. Laboratorio de Biotecnología Ambiental**

Este laboratorio tiene como principal objetivo desarrollar investigaciones, aplicadas y dirigidas a resolver problemas de contaminación de residuos líquidos, a través de la biotecnología y tecnologías ambientales alternativas. Se encuentra constituido por un Investigador responsable de los proyectos, un Químico Analista encargado del trabajo y puestas en marcha de equipos y técnicas analíticas en el laboratorio. Además alumnos de pre y post-grado, los cuales desarrollan sus trabajos de titulación, de fin de carrera y de investigaciones de doctorado.

El laboratorio en cuestión cuenta con el equipamiento necesario para desarrollar la investigación antes señalada. Al mismo tiempo, se trabaja en cooperación con otros laboratorios de investigación de la universidad (Departamento de microbiología, laboratorio de recursos renovables), y de otras universidades, como la Universidad de la Frontera (UFRO) y la Universidad de Santiago de Chile (USACH).

## **CAPITULO 3. ANTECEDENTES GENERALES**

### **3.1. La industria de celulosa en Chile**

La celulosa constituye el principal producto de exportación forestal. En el año 2000 las exportaciones de celulosa crecieron en 50% con respecto del año anterior. En Chile, las condiciones climáticas y de suelos, factores favorables al desarrollo de algunas especies forestales, unidas también al esfuerzo de los sectores público y privado, han permitido en las últimas 3 décadas la creación de una considerable masa forestal en la zona sur del país, hoy base para una industria creciente. En la actualidad, sólo un 21% del territorio nacional está cubierto por bosques, de los cuales cerca de un 18% corresponden a bosques naturales, la mayoría de los cuales están bajo protección a la explotación, y sólo un 3% representan plantaciones de crecimiento rápido. Son estas plantaciones las que actualmente sustentan más del 85% de la actividad forestal nacional, incluida la industria de celulosa.

La principal materia prima usada por esta industria en Chile corresponde actualmente al pino insigne. En la medida que las plantaciones de eucaliptos alcancen su edad de cosecha (12-18 años), nuevos proyectos de plantas de celulosa basada en eucaliptos deberán ser concretados.

La principal celulosa producida en Chile corresponde a la celulosa blanca de fibra larga BSKP (pino insigne), destinada principalmente al mercado exportador. Anualmente se producen cerca de 1.3 millones de toneladas de esta celulosa; de los cuales 60 mil toneladas se destinan para el consumo interno y el resto es exportado. Otra celulosa de fibra larga producida en Chile, corresponde a aquella no blanqueada UKP (Unbleached Kraft Pulp), cuya producción alcanza anualmente a 370 mil toneladas destinada básicamente al mercado exportador. Anualmente se producen 500 mil toneladas de celulosa blanca de fibra corta BEKP (eucaliptos), de las cuales 125 mil toneladas se destinan al consumo interno y el resto se deriva a su exportación.

## **3.2. Procesos productivos de la celulosa**

En lo que respecta al proceso para la producción de la celulosa, utilizados actualmente en esta rama de la industria, destacan 5 fases claramente definidas las cuales son:

- Preparación de la madera.
- Reducción de la madera.
- Separación y lavado de pasta.
- Blanqueo.
- Secado y embalado.

### **3.2.1. Preparación de la madera**

La materia prima constituida esencialmente por rollizos de maderas, astillas de aserradero y lampazos (residuos de rollizos aserrables), se recibe en la llamada área o patio de madera, en donde se almacena la cantidad suficiente para asegurar el funcionamiento continuo de la fábrica. El proceso se inicia cuando los rollizos de madera son cargados en los descortezadores, que son tambores de grandes dimensiones que rotan a una velocidad de 6 a 10 revoluciones por minuto. Después los rollizos son chipeados y enviados a una pila de acopio de astillas para su homogeneización.

Las cortezas de los rollizos de madera, recuperadas en los descortezadores, son quemadas en calderas de poder para producir vapor y energía eléctrica, usados para los diversos procesos productivos de la planta.

### **3.2.2. Reducción de la madera**

La reducción de la madera se realiza primeramente separando la fibra de celulosa, proceso el cual se puede dividir en dos tipos, en uno utilizando procesos mecánicos y en el otro mediante procesos químicos. Las diferencias más destacables entre ambos procesos son la calidad del producto y los compuestos contaminantes producidos. Mientras que en el proceso mecánico se producen menos compuestos contaminantes que en el proceso químico, el producto será de menor calidad, apto para papel periódico y cartulinas.

#### **3.2.2.1. Proceso mecánico**

La madera se calienta, luego se tritura, la pasta resultante se blanquea con aire u oxígeno y el producto filtrado y secado es el papel. Esto se denomina TMP o papel termo-mecánico. En el pulpaje mecánico las fibras se desgarran de la madera, por lo que varían en longitud y composición, además de conservar prácticamente inalterada su composición química (excepto por la eliminación de los compuestos solubles en agua); en consecuencia, las fibras no existen como entidades individuales, sino como grupos (la lignina aún las mantienen unidas entre sí) y fragmentos. Por lo tanto, la pulpa mecánica es una mezcla de haces fibrosos, fibras individuales y fibras cortas. Al conservarse en la pulpa casi toda la lignina presente en la madera, el rendimiento se eleva a entre 90 y 95%, en contraste con el casi 50% de la pulpa química. Generalmente las pulpas mecánicas se producen a partir de maderas suaves, porque las fibras de maderas duras que son más pequeñas y delgadas sufren daños severos durante el proceso de pulpaje mecánico y dan como resultado un material muy fino que produce hojas demasiado débiles.

Este proceso presenta una ventaja y dos inconvenientes: la ventaja es que se puede utilizar toda la madera excepto la corteza. Las desventajas son: que la calidad del reciclado y las propiedades mecánicas son pobres, debido a que se forman muchas fibras cortas. Aproximadamente la cuarta parte de la madera es lignina, sustancia que proporciona la resistencia mecánica a casi todas las plantas y que permanece en el papel TMP.

Aunque la misma sea blanqueada, se vuelve rápidamente amarilla con la luz directa del sol. Eso es lo que podemos observar cuando exponemos al sol un periódico fabricado con TMP.

### 3.2.2.2. Proceso químico

Cualquier proceso químico de pulpaje consiste esencialmente en mezclar la materia prima (madera) fibrosa (reactante) con una solución acuosa de sustancias inorgánicas (reactivo) denominado *licor blanco*, cuya composición varía de acuerdo con el proceso que se utilice y también con el uso que se le vaya a dar a la pulpa: por ejemplo, fabricación de papel blanco de escritura o derivados de la celulosa, como rayón. La mezcla resultante se alimenta entonces a un reactor o digestor (por lotes o en continuo), se le aplica calor con lo cual se vuelve soluble en el medio (el cual puede ser alcalino o ácido) y se liberan las fibras. El proceso se realiza bajo condiciones controladas de presión, temperatura y tiempo.

**Proceso Kraft:** En dicho proceso, las astillas procedentes de la pila de acopio son conducidas hacia la tolva de astillas, donde se impregnan con vapor de agua para eliminar su contenido de aire. Posteriormente entran en un vaso impregnador de alta presión. Es en esta etapa donde comienza a agregarse el licor blanco (NaOH y sulfito) a las astillas. Esta mezcla finalmente entra en el digestor continuo, donde se liberan las fibras de celulosa contenidas en las astillas, mediante la disolución de la lignina que mantiene las fibras unidas. El rango de temperatura de cocción varía entre 130°C y 170°C, siendo más alta en la parte superior del digestor (etapa inicial). Continuamente, a través de las diversas secciones del digestor continuo, se agregan y se retiran líquidos de cocción, y a medida que la mezcla de astillas va descendiendo dentro del cilindro, se transforma lentamente en una pasta compuesta por fibras de celulosa, lignina y licor de cocción; una parte importante de la lignina se retira disuelta en los líquidos de cocción, en forma de licor negro, que es la mezcla de licor blanco y lignina disuelta.

La parte orgánica del licor negro (lignina y otros compuestos de la madera) produce la energía en el proceso de combustión, generando el vapor que se utiliza en la producción de energía eléctrica y posteriormente, en diferentes procesos dentro de la planta industrial.

La parte inorgánica, las sales minerales (cenizas), se recuperan después del proceso de combustión y son usadas en la etapa de caustificación para regenerar el licor blanco usado en cocción. La Figura 3 muestra un diagrama del proceso de producción de celulosa Kraft.

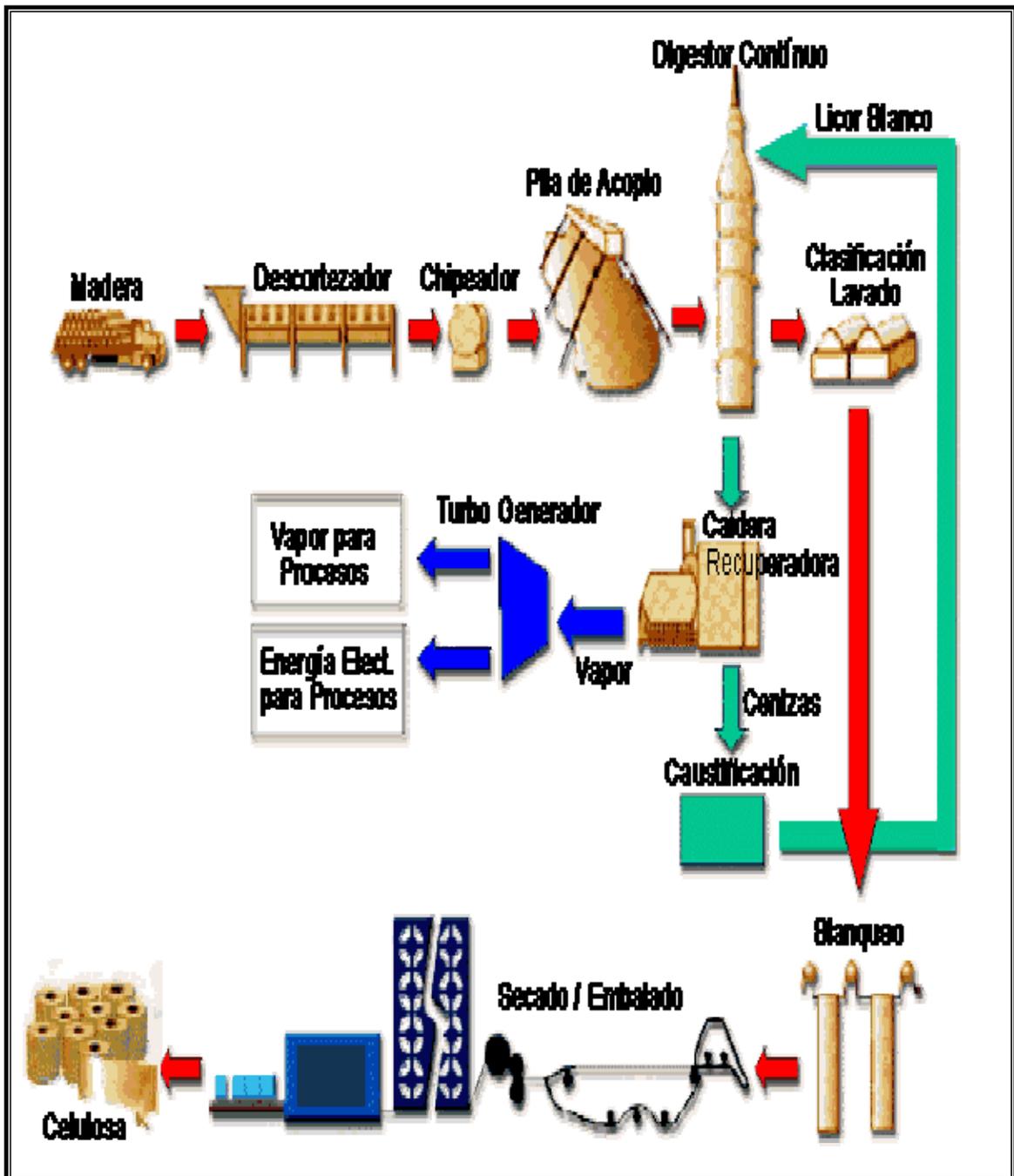


Figura 3. Diagrama de producción de celulosa Kraft blanqueada.

### 3.2.2.3. Aspectos químicos del proceso kraft

Las reacciones que tienen lugar durante la cocción involucran la hidrólisis de la lignina y hemicelulosas; simultáneamente, muchas de las sustancias extraíbles como grasa y resina se saponifican y disuelven en el licor blanco, extrayéndose después en la recuperación de subproductos como *Tall Oil* o más conocido como Licor negro. El término, proceso al sulfato, denominado como *Proceso kraft*, pudiera interpretarse como que el sulfato de sodio es el agente de cocción activo, cuando en realidad lo son la soda (NaOH) y el sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S).

Los iones hidrosulfuros presentes en el licor blanco, reaccionan con la lignina, pero la mayoría de los fragmentos azufrados se descomponen en etapas posteriores liberando azufre, que se combina con los iones hidrosulfuros y forma polisulfuros. Sin embargo, la lignina kraft aún contiene de 2 a 3% de azufre que corresponde al 20 o 30% de la carga. Por otra parte, los iones OH<sup>-</sup> atacan tanto a la lignina como a los carbohidratos.

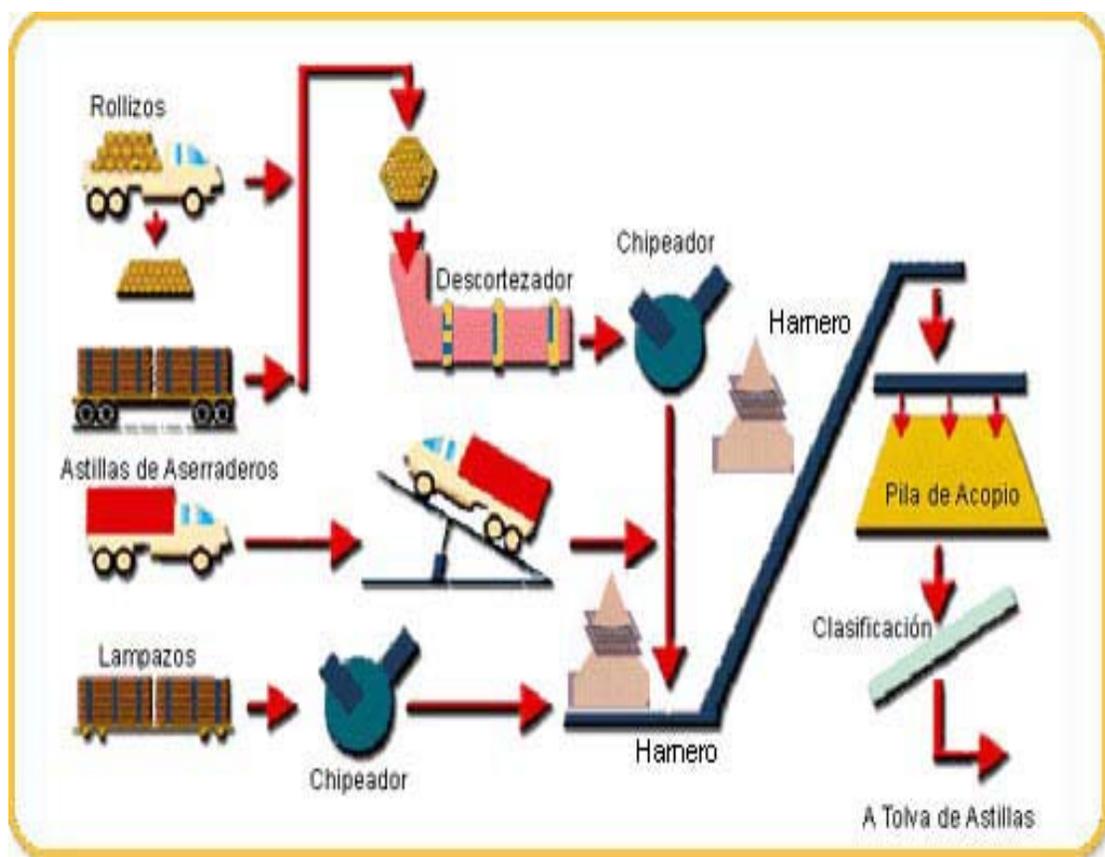
En el proceso kraft se ataca a los carbohidratos a una temperatura relativamente baja (menor a 100 °C), lo que ocasiona que los grupos acetilo se eliminen completamente antes de que se alcance la temperatura máxima de cocción. La reactividad de los polisacáridos varía dependiendo de su accesibilidad y de su estructura, por ejemplo, debido a que la celulosa es de naturaleza cristalina y tiene un alto grado de polimerización, sufre menos pérdidas que las hemicelulosas.

La disolución de la lignina puede dividirse en tres fases: la fase inicial comienza a una temperatura inferior a la del proceso (menor de 130 °C) y esta controlada por la difusión; cerca de las temperatura de cocción la velocidad de deslignificación esta controlada por reacciones químicas y se acelera al incrementar la temperatura. La velocidad de disolución de lignina permanece alta durante esta fase de deslignificación masiva, que dura hasta que se ha disuelto cerca del 90% de la lignina. La fase final, lenta, se denomina deslignificación residual. El control y la optimización de un proceso químico industrial requieren de modelos matemáticos, y con frecuencia estos se basan en un estudio cinético.

### 3.2.3. Separación y lavado de pasta

Posteriormente, la pasta continúa hacia una etapa de lavado a altas temperaturas dentro del digestor. Luego, la pasta pasa por un estanque de soplado, con el objeto de liberar las fibras que aún permanecen compactas. El proceso de soplado se realiza a menores temperaturas; para ello se inyecta agua fría a la pasta, con el fin de bajar su temperatura al rango 75-80°C.

En la fase siguiente, la pasta sigue varias etapas de lavado que eliminan el resto de licor negro, pasando después al clasificador de nudos (astillas que no alcanzaron una cocción completa). Los nudos son devueltos al digestor continuo y las fibras clasificadas entran sucesivamente en etapas de clasificación y lavado, obteniéndose finalmente la celulosa kraft sin blanquear (pasta café), que posee todavía altos niveles de lignina.



**Figura 4.** Proceso kraft, separación y lavado de pasta.

### 3.2.4. Proceso de blanqueo

El principal objetivo del blanqueo de pulpa es el de incrementar su blancura, lo cual se consigue retirando al máximo la lignina o bien su oxidación y abrigantando las fibras. Este último método es el más utilizado. Sin embargo, también pueden eliminarse otros componentes, tales como extraíbles, cenizas y poliosas, así como partículas insuficientemente deslignificadas, como las de la corteza.

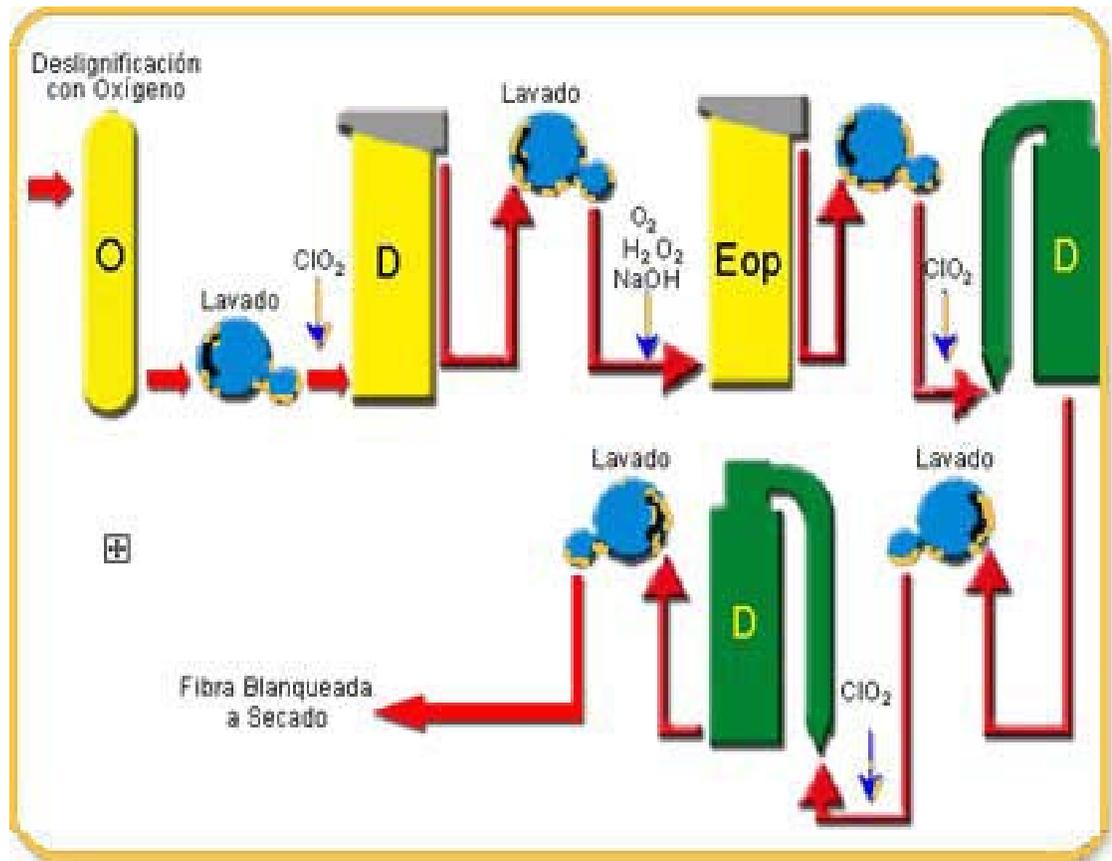
Este proceso conlleva una reducción del rendimiento, ya que una parte de las fibras de celulosa se degradan debido a los agentes químicos que intervienen en el proceso. Normalmente, en todo el proceso de blanqueo se pierde entre un 5 y 9% de la pasta café, para alcanzar blancura de 87-90% norma ISO (International Standardization Organization).

En el proceso de blanqueo de pulpa es tratada con distintos componentes químicos en diferentes etapas. Empieza con una etapa de cloración, en que el  $\text{Cl}_2$  reacciona con la lignina y forma compuestos hidrosolubles o solubles en medio alcalino. Posteriormente se realiza una extracción de los compuestos con soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ), aunque el proceso suele acompañarse con químicos como el oxígeno y/o peróxido de oxígeno.

El dióxido de cloro es un químico también usado en la fase de blanqueo, ya sea como sustituto parcial del cloro ó como una etapa adicional del proceso. Su acción es similar al  $\text{Cl}_2$ , pero su efecto sobre las fibras es menos dañino, y desde el punto de vista ambiental genera menos residuos, por cuanto 1Kg de  $\text{ClO}_2$  equivale en poder oxidante a 2,63Kg de  $\text{Cl}_2$ .

La siguiente etapa consiste en añadir hipoclorito de sodio ( $\text{NaOCl}$ ) e Hipoclorito de calcio  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ . El hipoclorito destruye los grupos de lignina, así como también provoca una degradación de la celulosa. La aplicación de hipoclorito es solo usada como una etapa intermedia de la secuencia o para producir pulpa semi-blanqueada.

En el proceso también se utilizan otros compuestos como el  $O_2$  en la etapa de deslignificación como para reforzar la etapa de extracción; o el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), que se usa como etapa adicional de blanqueo o para reforzar la etapa de extracción. En la figura 5 se muestran las etapas del proceso de blanqueo.



**Figura 5.** Proceso de blanqueo de la pasta.

### 3.2.5. Secado y embalado

La pasta procedente de la planta de blanqueo es preparada para su secado. El porcentaje de fibras contenida en la pasta a la entrada de la máquina secadora (consistencia inicial), es de aproximadamente 1 a 2%. Desde la caja de entrada, la pasta es distribuida uniformemente sobre el fourdrinier o mesa formadora de lámina, máquina que es accionada por varios rodillos que sacan el agua de pulpa, dándole forma a la lámina. La lámina, que a estas alturas posee una consistencia de aproximadamente un 46%, entra a los pre-secadores, grandes cilindros en cuyo interior circula vapor a altas temperaturas.

Luego pasa a los secadores principales, que por dentro están equipados de diversos rodillos calientes que conducen la lámina a través de calentadores por convección y radiadores infrarrojos. A la salida de esta área, la lámina posee una consistencia de 87-92% seco.

Finalmente, la lámina pasa por la cortadora, que la deja en forma de pliegos, los que se apilan, se prensan, se emban en forma de units y se pesan antes de almacenarlos en las bodegas. También existe la posibilidad de embobinar la lámina de celulosa, en cuyo caso se prescinde de su paso por la cortadora.

### **3.3. Generación de clorofenoles en la industria de pulpa de celulosa**

Las diversas etapas involucradas en la producción de pulpa kraft blanqueada generan un efluente de variada composición. En particular, el efluente proveniente de la etapa de blanqueo contiene compuestos orgánicos tóxicos (COT), los cuales se encuentran en cantidades variables según el agente utilizado para el blanqueo, presentándose altas concentraciones en los efluentes generados de procesos tradicionales de blanqueo con cloro gaseoso. En este caso, los compuestos orgánicos clorados se generan a partir de reacciones de lignina con cloro, produciendo reacciones de sustitución aromática, de desplazamiento electrofílico y oxidación. La reacción de sustitución puede alcanzar 4 átomos por unidad fenólica de la lignina: 3 por sustitución aromática y uno por desplazamiento de la cadena lateral, formándose guayacoles policlorados (Springer, 1993).

Los COT presentes en los efluentes de la industria de pulpa y papel se pueden ordenar de acuerdo a las siguientes categorías: Alcanos/alquenos clorados, ácidos clorados, clorofenoles, clorobencenos, dioxinas y furanos, cloroligninas, terpenos, esteroides y compuestos orgánicos no clorados (Kookana y Rogers, 1995). Sobre 200 compuestos clorados han sido identificados en los efluentes de la industria de pulpa, que van desde compuestos simples (fenoles clorados, ácidos carboxílicos e hidrocarburos alifáticos) hasta compuestos definidos como cloroligninas de elevado peso molecular (Fiedler *et al*, 1994). Algunas investigaciones indican que fenoles clorados de bajo peso molecular (<1000 Da) constituyen aproximadamente el 10% del total de los clorofenoles presentes en los efluentes de la industria de pulpa de celulosa (Higashi *et al*, 1992).

La cantidad de compuestos orgánicos clorados provenientes de la industria de celulosa Kraft blanqueada se encuentra en el rango de 1-10 kg/ton. Los cursos de agua en Chile reciben una importante cantidad de compuestos orgánicos clorados provenientes de diversas fuentes. Estudios realizados por demuestran que el río Bio-Bio recibe anualmente entre 1000-4000 ton de estos compuestos provenientes de plantas de celulosa Kraft locales que vierten sus efluentes en dicho río (Badinella, 1993).

### **3.4. Tratamiento de efluentes**

Anteriormente se han descrito algunos de los procesos industriales más significativos en la producción de pasta de celulosa y papel, incidiendo especialmente sobre el impacto ambiental que ocasionan sus emisiones. Esta parte se centrará en la caracterización de las aguas residuales de estos procesos, y en la evaluación de las diferentes tecnologías de tratamiento de tales efluentes. Dentro de este contexto, existen tres tipos de tratamientos para los efluentes antes de ser vertidos al medio ambiente, estos son:

- Tratamiento primario
- Tratamiento secundario
- Tratamiento terciario

#### **3.4.1. Tratamiento primario**

Se entiende por tratamiento primario a aquel proceso o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de las partículas en suspensión no retenidas en el pretratamiento. El proceso principal del tratamiento primario es la decantación, fenómeno provocado por la fuerza de gravedad que hace que las partículas suspendidas más pesadas que el agua se separen sedimentándose.

Normalmente, en decantadores denominados dinámicos, los fangos son arrastrados periódicamente hasta unas purgas mediante unos puentes móviles con unas rasquetas que recorren el fondo. En los denominados decantadores circulares, el agua entra por el centro y sale por la periferia, mientras que los fangos son arrastrados hacia un pozo de bombeo de donde son eliminados por purgas periódicas.

Otros procesos de tratamiento primario incluyen el mecanismo de flotación con aire, en donde se eliminan sólidos en suspensión con una densidad próxima a la del agua, así como aceites y grasas, produciendo unas burbujas de aire muy finas que arrastran las partículas a la superficie para su posterior eliminación.

El tratamiento primario permite eliminar en un agua residual urbana aproximadamente el 90% de las materias decantables y el 65% de las materias en suspensión. Se consigue también una disminución de la DBO de alrededor del 35%.

### **3.4.2. Tratamiento secundario**

Su finalidad es la reducción de la materia orgánica presente en las aguas residuales una vez superadas las fases de pretratamiento y tratamiento primario. El tratamiento secundario más comúnmente empleado para las aguas residuales urbanas consiste en un proceso biológico aerobio y anaerobio seguido por una decantación, denominada secundaria.

El proceso biológico puede llevarse a cabo por distintos procedimientos. Los más usuales son el proceso denominado fangos activos y el denominado de lechos bacterianos o percoladores. Existen otros procesos de depuración aerobia de aguas residuales empleados principalmente en pequeñas poblaciones: sistema de lagunaje, filtros verdes, lechos de turba o contractores biológicos rotativos estas últimas denominadas tecnologías blandas.

### 3.4.3. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario, al que se le conoce también como tratamiento avanzado es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario.

El tratamiento terciario se lleva a cabo cuando el agua quiere reutilizarse, este sirve para desinfectar el agua. Este es el procedimiento más completo para tratar el contenido de las aguas residuales, pero no ha sido ampliamente adoptado por ser muy caro. Este tratamiento consiste en un proceso físico-químico que utiliza la precipitación, la filtración y/o la cloración para reducir drásticamente los niveles de nutrientes inorgánicos, especialmente los fosfatos y nitratos del efluente final. El agua residual que recibe un tratamiento terciario adecuado no permite un desarrollo microbiano considerable. Algunos de estos tratamientos son los siguientes:

- *Adsorción*: Propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas orgánicas extraídas de la fase líquida en la que se encuentran.
- *Cambio iónico*: consiste en la sustitución de uno o varios iones presentes en el agua a tratar por otros que forman parte de una fase sólida finamente dividida (cambiador), sin alterar su estructura física. Suelen utilizarse resinas y existen cambiadores de cationes y de aniones. Debido a su alto precio, el proceso de intercambio iónico se utiliza únicamente en aquellos casos en los que la eliminación del contaminante venga impuesta por su toxicidad o que recupere un producto de alto valor (eliminación de isótopos radiactivos, descontaminación de aguas con mercurio, eliminación de cromatos y cianuros, recuperación de oro, etc.).
- *Procesos de separación por membranas*: Tanto mediante membranas semipermeables (procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa) como mediante membranas de electrodiálisis.

De todas formas, en la mayoría de los casos el tratamiento terciario de aguas residuales urbanas queda limitado a una desinfección para eliminar patógenos, normalmente mediante la adición de cloro-gas, en las grandes instalaciones, e hipoclorito, en las de menor tamaño. La cloración sólo se utiliza si hay peligro de infección. Cada vez más se está utilizando la desinfección con *ozono* que evita la formación de organoclorados que pueden ser cancerígenos. En los últimos años, no obstante, ha crecido notablemente el interés por la eliminación del N (también pero menos el S y P). Estos compuestos pueden provocar un crecimiento anormal de algas, plantas acuáticas y microorganismos de diferentes clases. Esto ejerce una fuerte demanda de oxígeno, la cual afecta negativamente la vida de los peces y tiene un negativo impacto en el uso de esa agua. A este fenómeno se le llama *Eutroficación* de agua.

Como se ha indicado anteriormente, estas fuentes de nitrógenos presentes en el agua residual deben ser eliminadas antes de verter los efluentes a los cauces finales. En las estaciones regeneradoras de aguas residuales se pueden utilizar unos procesos antagónicos para evitar la eutroficación: nitrificación y desnitrificación bacteriana.

### **3.5. Impacto ecológico de la industria de celulosa**

Hasta hace una década no se daba la debida importancia a los problemas de contaminación. Por este motivo, las industrias contaminaban en gran escala, y solo hasta que las consecuencias fueron considerables se empezó a tomar conciencia. Lamentablemente la magnitud del problema es enorme, por lo que deben tomarse medidas radicales si se quiere acabar con el.

En el pasado las normas de calidad se concentraron principalmente en la función central del producto; pero actualmente, tanto en Europa como en América, los factores ambientales son ya una parte integral del proceso de valoración. El hecho, en apariencia sorprendente, no lo es tanto si se toma en cuenta que las normas de calidad han cambiado mucho en los últimos años. Hoy en día la calidad es todo lo concerniente a la satisfacción del cliente, y cada vez es mayor el número de consumidores que tienen interés en el perfil ambiental de un producto. Entre los productos mas susceptibles a este interés están los generados por la industria de pulpa y papel, ya que los procesos de cocción y blanqueo, por su propia naturaleza, son altamente contaminantes; además, la principal materia prima de esta industria es la madera, que en

muchos lugares se ha explotado de manera irracional, poniendo en peligro los bosques y dando a las fabricas de papel una mala fama de “depredadoras”.

Los procesos convencionales de fabricación de pulpa y papel están ya en el banquillo de los acusados. Por esta razón es más común encontrar etiquetas que resaltan el impacto ecológico, como por ejemplo “hecho con papel reciclado”.

### **3.6. Proceso de adsorción y sus aplicaciones**

La adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Este fenómeno de acumulación de partículas se da mediante un adsorbente o sustrato y la sustancia que se adsorbe llamada adsorbato o soluto (Atkins, 1991). Este proceso resulta de la interacción de fuerzas que emanan de la superficie del adsorbente y las moléculas o iones del adsorbato. La adsorción es un proceso espontáneo y por tanto tiene lugar con una disminución en la energía libre de adsorción. La adsorción se puede clasificar en tres tipos diferentes: física, química y por intercambio.

*La adsorción física o fisiadsorción* 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 se puede condensar y formar varias capas superpuestas en la superficie del adsorbente. Este tipo de adsorción es generalmente muy reversible; con una disminución de la concentración la desorción del material ocurre en la misma medida en que fue adsorbido (Sawyer *et al.*, 2001).

*La adsorción química o quimiadsorción* 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 (Sawyer *et al.*, 2001).

*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. En general, los iones con carga mayor, como los trivalentes, son atraídos más fuertemente hacia el sitio de carga opuesta que las moléculas de menos carga, como los iones monovalentes. Además, a menor tamaño del ion (radio hidratado) mayor la atracción. Aunque hay diferencias significativas entre los tres tipos de adsorción, hay ocasiones en que es difícil asignar una adsorción dada a un tipo único (Sawyer *et al.*, 2001).

El proceso de adsorción ha sido ampliamente utilizado en tratamiento de aguas. En el proceso de potabilización del agua desde fuentes muy deterioradas y el tratamiento avanzado de aguas residuales industriales y domésticas, el carbón activado ha sido establecido como el adsorbente más efectivo en la remoción de color, contaminantes orgánicos y compuestos tóxicos o mutagénicos, algunos ejemplos incluyen la eliminación de materia orgánica que produce sabor y olor, y otros tipos de contaminantes inorgánicos tales como los trihalometanos, pesticidas y compuestos clorados orgánicos 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. (Sawyer, 2001). Sin embargo, el desarrollo de nuevos adsorbentes ha sido considerado para abaratar costos y modernizar los sistemas de tratamiento ya existentes. Los adsorbentes pueden presentar un amplio rango de formas químicas y diferentes estructuras geométricas superficiales, pudiendo ser aplicados selectivamente en la remoción de variados contaminantes. Carbón activado, resinas de intercambio iónico, minerales de arcilla y minerales de arcilla modificados han sido utilizados en el tratamiento de aguas. Más aún, suelo natural, el cual se vislumbra como un nuevo y prometedor material para aplicaciones medioambientales.

### **3.7. 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. 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 de las propiedades 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 de la sustancia en el agua, 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.

La adsorción también se ve afectada por el pH, este parámetro afecta la carga sobre la superficie alterando su capacidad de adsorber materiales, exceptuando la adsorción por intercambio, los iones tienden a ser menos rápidamente adsorbidos que las especies neutras. Por lo general, la adsorción se incrementa en rango de pH donde las especies tienen carga neutra. 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.

En el caso de los suelos como adsorbentes, se ha establecido que las fracciones coloidales arcillas y humus son las responsables de la capacidad que tiene el suelo de retener contaminantes orgánicos. Es importante destacar que la adsorción no es sólo dependiente de la carga superficial de los coloides del suelo, sino que la cantidad de soluto adsorbido se encuentra en directa relación al área superficial del material adsorbente, resultando mayor a medida que ésta aumenta (Tan, 1998).

### 3.8. Suelos alofánicos

En Chile, desde hace algunas décadas, se viene haciendo esfuerzos importantes en los estudios de suelos y su productividad, especialmente en aquellos derivados de materiales volcánicos, que cubren casi el 60 % de la superficie cultivable de nuestro país. Siendo el suelo el principal recurso en la producción en Chile, una parte importante de los esfuerzos se encuentran orientados a políticas de investigación que generen el crecimiento científico sobre la génesis, características y comportamiento de los distintos tipos de suelos, con el fin de darles el mejor manejo posible (Mora, 1992).

Los suelos alofánicos son un tipo de sustrato derivado de materiales volcánicos, están ubicados en el centro y sur de Chile, predominando los corrientemente denominados “Trumaos”. Estos pertenecen al nuevo orden andisol y su principal componente lo constituye un alumino-silicato no cristalino, denominado alofán, al que se le atribuye un rol preponderante en el comportamiento que exhiben estos suelos, en realidad el alofán constituye una serie alofánica, que incluye los llamados para-alofanes, que aunque guardan mucha semejanza con el alofán, se diferencian de este en varias de sus propiedades.

El segundo componente en importancia de la fracción arcilla de estos suelos lo constituye otro alumino-silicato paracristalino que es la imogolita (Besoain, 1985). El alofán presenta una alta área específica, 310-672 m<sup>2</sup>/g, parámetro que le confiere una elevada capacidad para remover compuestos fenólicos y color, comparable a la eficiencia del carbón activado (Diez *et al*, 1999). Además de poseer una gran área superficial, tiene la capacidad para desarrollar carga variable dependiente del pH (Wada, 1980). La carga variable de estos suelos proviene de la disociación de los grupos hidroxilos de los óxidos de Fe y Al, alofán, imogolita, así como de los grupos -COOH y -OH de la materia orgánica. Como una consecuencia de la elevada superficie específica y carga variable dependiente del pH, el alofán cumple un rol importantísimo en la disponibilidad de nutrientes en el suelo, en este sentido, se ha reportado que el alofán presenta una alta capacidad de adsorción de fosfato (Galindo *et al*, 1971; Mora *et al*, 1994).

El esquema simple de una partícula reactiva de estos suelos (menor 2 $\mu$ m), considera un núcleo inorgánico, principalmente constituido por un alofán y óxido de Fe y Al. Sobre esta matriz se encuentra la fracción orgánica, constituida principalmente de ácidos fúlvicos y húmicos de composición variable (Mora, 1992). Además, son suelos ácidos, con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), que acumulan una gran cantidad de materia orgánica (MO) y tiene un gran poder de fijación de fosfatos y retención de agua.



**Figura 6:** Suelo alofánico perfil 20-40cm.

## **CAPITULO 4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo General**

- Evaluar y cuantificar la capacidad de adsorción del suelo alofánico sobre compuesto fenólicos clorados (2,4- Diclorofenol (DCF); 2,4,6-Triclorofenol (TCF) y Pentaclorofenol (PCF) para su posible utilización como material detoxificador de aguas residuales.

### **4.2. Objetivos Específicos**

- Realizar caracterización química del suelo alofánico para la determinación de algunas de sus propiedades.
- Determinar el tiempo de equilibrio en la capacidad de adsorción mediante el desarrollo de cinéticas de adsorción en el tiempo del suelo alofánico sobre los diferentes clorofenoles.
- Evaluar el efecto del pH y determinar el rol que juega este en la adsorción de clorofenoles sobre suelo alofánico.
- Determinar las isotermas de adsorción de diferentes sustratos (suelo alofánico, suelo calcinado, carbón activado y cuarzo) de modo de relacionar la capacidad de retención de estos adsorbentes en comparación al suelo alofánico.

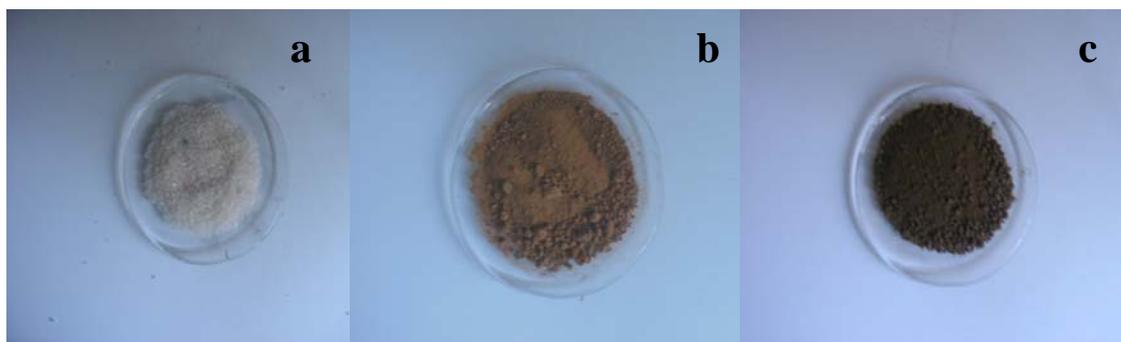
## CAPITULO 5. MATERIALES Y METODOS

### 5.1. Suelo Natural

El suelo empleado en este estudio es de perfil 20-40 cm, proveniente de la Estación Experimental Las Encinas, recinto perteneciente a la Universidad de La Frontera, Temuco, IX Región, Chile. Para la utilización del suelo natural en los estudios de adsorción, este fue previamente secado hasta peso constante a  $100 \pm 1^\circ\text{C}$  en una estufa marca Universal Memmert modelo ULM 400, posteriormente el suelo se sometió a un proceso físico-mecánico de tamizado, para ello se utilizó un tamizador automático, utilizando para los ensayos la fracción menor a 2,36mm.

### 5.2. Adsorbentes

Para los estudios de isotermas de adsorción de clorofenoles, se utilizó como adsorbentes secundarios cuarzo (a), suelo calcinado (b) y carbón activado (c) con la finalidad de comparar la capacidad de adsorción de estos sustratos y su comportamiento al ser expuestos a los diferentes compuestos fenólicos clorados.



**Figura 7:** Adsorbentes utilizados en las isotermas de adsorción, cuarzo (a), suelo calcinado (b) y carbón activado (c).

### 5.3. Compuestos Orgánicos

Para los ensayos propuestos se utilizó como compuestos modelo: 2,4 – Diclorofenol (DCF) de la marca Aldrich y 2,4,6 Triclorofenol (TCF) y Pentaclorofenol (PCF) marca Merck. Todos los reactivos utilizados para este estudio son de grado analítico con un grado de pureza  $> 95\%$ .

### 5.3. Cinéticas De Adsorción

Se determinaron los tiempos de equilibrio del proceso de adsorción de DCF, TCF y PCF en suelo perfil 20-40 cm. Para cada compuesto se preparó un conjunto de 8 muestras en duplicado, para una concentración fija de cada clorofenol de 5 mg/L. Con este propósito se empleó aproximadamente 5 g de suelo natural, los que se colocaron directamente en matraces erlenmeyer de 250 mL. El estudio se realizó a dos sistemas de pH, uno ácido de 4,5 y a un pH básico de 8, se ajustó la fuerza iónica de cada sistema a 0,1 M con KCl, completando a un volumen final de 100 mL y realizando los ensayos a una temperatura controlada de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Los matraces se colocaron en un agitador orbital a una velocidad de agitación de 150 rpm. Los tiempos empleados fueron: 15, 30, 45 minutos y 1, 2, 4, 24 y 48 horas. La cuantificación de la concentración de clorofenoles en solución se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).



**Figura 8:** Sistema de agitación continuo, batch.

**Tabla 1:** Grupos de ensayos batch a realizar de acuerdo a las combinaciones del diseño factorial elaborado considerando las variables determinantes para la obtención de la cinética de adsorción a 25 °C y una relación S/S = 5 g/100 mL.

<b>Grupo</b>	<b>pH</b>	<b>Adsorbente</b>	<b>Clorofenol (5 mg/L)</b>
1	4,5	.- Suelo Alofánico	2,4 - Diclorofenol
2		.- Suelo Alofánico	2,4,6 - Triclorofenol
3		.- Suelo Alofánico	Pentaclorofenol
4	8	.- Suelo Alofánico	2,4 - Diclorofenol
5		.- Suelo Alofánico	2,4,6 - Triclorofenol
6		.- Suelo Alofánico	Pentaclorofenol

#### 5.4 Isotermas de adsorción de clorofenoles

Se determinó el efecto del pH sobre la adsorción de los distintos clorofenoles en condiciones de equilibrio sobre suelo alofánico, suelo calcinado, carbón activado y cuarzo en un rango de pH variable desde 4,5 a 8. Para el desarrollo de estos ensayos se emplearon aproximadamente 5 g del sustrato, los que se colocaron directamente en matraces erlenmeyer de 250 mL. El estudio se realizó a pH de 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 y 8, fuerza iónica ajustada a 0,1 M con KCl, con un volumen final de 100 mL y a una temperatura controlada de  $25 \pm 1$  °C. Posteriormente los matraces se colocaron en un agitador orbital a una velocidad de agitación de 150 rpm, para finalmente determinar la concentración de clorofenoles en solución mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

## 5.5. Métodos Analíticos

### 5.5.1 Análisis químico

El análisis químico del suelo alofánico fue realizado mediante la metodología descrita por Sadsawka *et al.*, (1990) aplicable a todos los suelos minerales (carbono orgánico < 20%).

**pH en agua:** Se pesaron 20 g de suelo al cual se le añadieron 50 mL de agua destilada a pH 5,6 aproximadamente, a este sistema se le aplicó agitación continua durante 5 minutos a 200 rpm. Posteriormente se dejó en reposo durante 2 horas para finalmente proceder a la lectura del pH, los resultados se informan como pH- H<sub>2</sub>O.

**% de Humedad:** Se pesaron 10 g de suelo en una cápsula prepesada el cual se mantuvo a 105°C durante 24 horas, luego se pesó la muestra para realizar posteriormente los cálculos correspondientes.

**% Carbono orgánico:** Este método consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica, para lo cual se pesaron 200 mg de suelo, análisis realizado en triplicado y además de un blanco, a los cuales se les añadieron 12 mL de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) de concentración 100g/L y 13 mL de ácido sulfúrico concentrado, se dejó reaccionar el sistema sobre una plancha aislante bajo campana durante un periodo de 30 minutos para luego adicionar 75 mL de agua destilada, el cual se dejó en reposo por toda una noche, finalmente se procedió a hacer lectura de la absorbancia del sobrenadante claro mediante espectrofotometría a 600 nm. La concentración de carbono en la muestra se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Carbono orgánico (\%)} = \frac{a - b}{10 * s} * 1,16$$

Donde:

a = mg de C en la muestra

b = mg promedio de C en los Blancos

s = masa en g de la muestra

1,16 = factor de corrección para suelos de pH ≤ 6,5

**% Materia orgánica:** La concentración de materia orgánica en la muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{Materia orgánica (\%)} = \text{Carbono Orgánico (\%)} * 1,724$$

Donde:

1,724 = factor estimativo de conversión

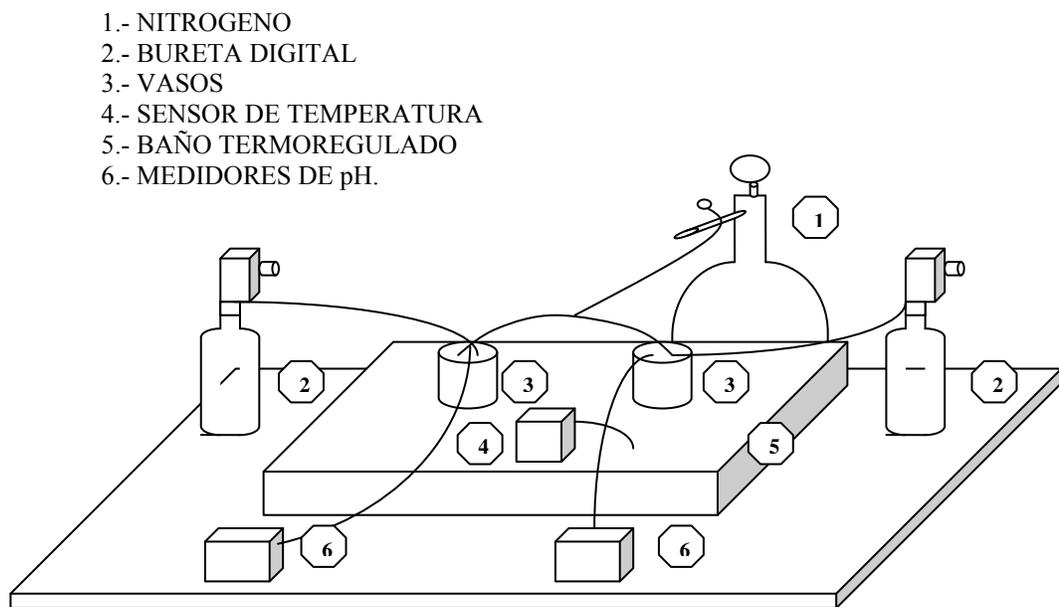
**Determinación del área superficial:** Se determinó el área por el método gravimétrico basado en la retención de etilen glicol monoetil éter, EGME (Heilman *et al.*, 1965), para lo cual se pesaron aproximadamente 1g de muestra, el cual se lleva a un vaso de precipitado y se añade 1mL de EGME y se anota como peso (1), la muestra se seca a 105 °C hasta peso constante en estufa. Una vez obteniendo peso constante, se lleva la muestra a un desecador el cual contiene como agente desecante CaCl<sub>2</sub> y gotas de solución de EGME y se aplica vacío hasta obtener peso constante y anotar peso de muestra (2); finalmente se calcula el área superficial mediante la siguiente expresión:

$$\text{Área Superficial} = \frac{(\text{Peso de muestra + EGME (2)}) - (\text{Peso suelo Inicial (1)})}{0,000286 * (\text{Peso suelo Inicial})} = \text{m}^2/\text{g}$$

### 5.5.2 Titulación potenciométrica

Para el desarrollo adecuado de esta experiencia se realizó el montaje de un equipo similar al descrito por Sposito y Holtzclaw (1979) -figura 9-, el cual está compuesto por vasos de 250 mL, los cuales se depositan en un baño termoregulado a 25°C, el cual consta además de buretas digitales para la posterior valoración con una solución estándar de KOH o HCl y pH-metros para el registro del pH. A este sistema se le aplicó agitación con nitrógeno gaseoso con la finalidad de realizar la valoración en un medio exento de anhídrido carbónico y a la vez lograr una agitación homogénea de las soluciones.

Para cada titulación se tomó 3 g de muestra, los cuales fueron suspendidos en un vaso con 50 mL de solución KCl 0,1; 0,01 y 0,001 M y se llevaron a un volumen final de 100 mL, con agua bidestilada. Se dejaron en reposo los sistemas para su equilibrio por un lapso de una hora. Finalmente se realizó la valoración de cada sistema con adiciones de 0,20 mL de KOH o HCl cada 2 minutos, midiendo paralelamente el pH antes de una nueva adición. Los resultados se graficarán en meq /100 g Vs pH.



**Figura 9.** Representación esquemática del equipo utilizado en la titulación potenciométrica.

### 5.5.3 Determinación de concentración mediante cromatografía líquida de alta precisión (HPLC)

La cuantificación de concentración de los fenoles clorados fue monitoreada a través de HPLC, para lo que se utilizó cromatógrafo marca Merck-Hitachi, el cual esta compuesto por una bomba marca Merck-Hitachi modelo L-7100 LaChrom acoplada a un inyector Rheodyne modelo 7725i provisto de Loop de inyección de 20 uL, la columna analítica utilizada fue de fase reversa marca Lichosphere 60RP Select B (5uM) de 250mm de largo por 4mm de diámetro. En lo que respecta a las condiciones del sistema se utilizó un flujo constante de 1mL/min con una presión de 138 atm, temperatura 25°C y longitud de onda ( $\lambda$ ) de 205nm para DCF y TCF y 215 nm para PCF.

Para la detección se realizó con un detector de arreglo de diodo marca Merck-Hitachi modelo L-7455. La fase móvil consistió en una mezcla de Acetonitrilo/ácido fosfórico (1%) en mezcla 1:1.

- Limite de deteccion : minimo de 0,05 ppb
- Interfase marca merck-hitachi modelo D-7000



**Figura 10.** Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) utilizado para la determinación de la concentración de clorofenoles.

## CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1. Caracterización Química del suelo

En la Tabla 2 se presenta la caracterización química del suelo perfil 20-40, proveniente de la Estación Experimental Las Encinas, recinto perteneciente a la Universidad de La Frontera, Temuco, IX Región, Chile.

**Tabla 2.** Caracterización Química del suelo alofánico perfil 20-40 cm.

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Suelo Natural</b>
<b>pH en agua</b>	pH – H <sub>2</sub> O	<b>6.12</b>
<b>% Humedad</b>	<b>%</b>	<b>15.40</b>
<b>% Carbono orgánico</b>	<b>%</b>	<b>3.98</b>
<b>% Materia orgánica</b>	<b>%</b>	<b>6.86</b>
<b>Área superficial</b>	m <sup>2</sup> / g	<b>149.3</b>

La tabla 2 muestra los resultados derivados del análisis químico realizado al suelo alofánico. Los análisis químicos indican que este sustrato presenta un pH en agua de 6,12; característica particular de suelos derivados de las zona sur de Chile.

La característica ácida que presentan estos suelos se atribuye principalmente al clima preponderante de la zona, habitualmente húmedo, lo cual en condiciones normales de presión y temperatura, se produce una pérdida de grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) mediante lixiviación y en lo que la abundante vegetación presente en esta zona ejerce una marcada influencia sobre la velocidad de pérdidas de estas bases.

El % de humedad contenido en la muestra se encuentra en el orden de un 15%, lo cual correspondería a un tipo de suelo del grupo franco-arcilloso limoso, grupo que oscila entre un 9 a un 16 % de humedad, característica que se le atribuye a muchos factores en los que destacan textura, estructura y materia orgánica del suelo, además de presentar un excelente drenaje y una textura generalmente fina, lo cual hace que posea una mayor superficie y en consecuencia, un mayor volumen de capilares, este último responsable de la retención del mayor % de agua en los suelos.

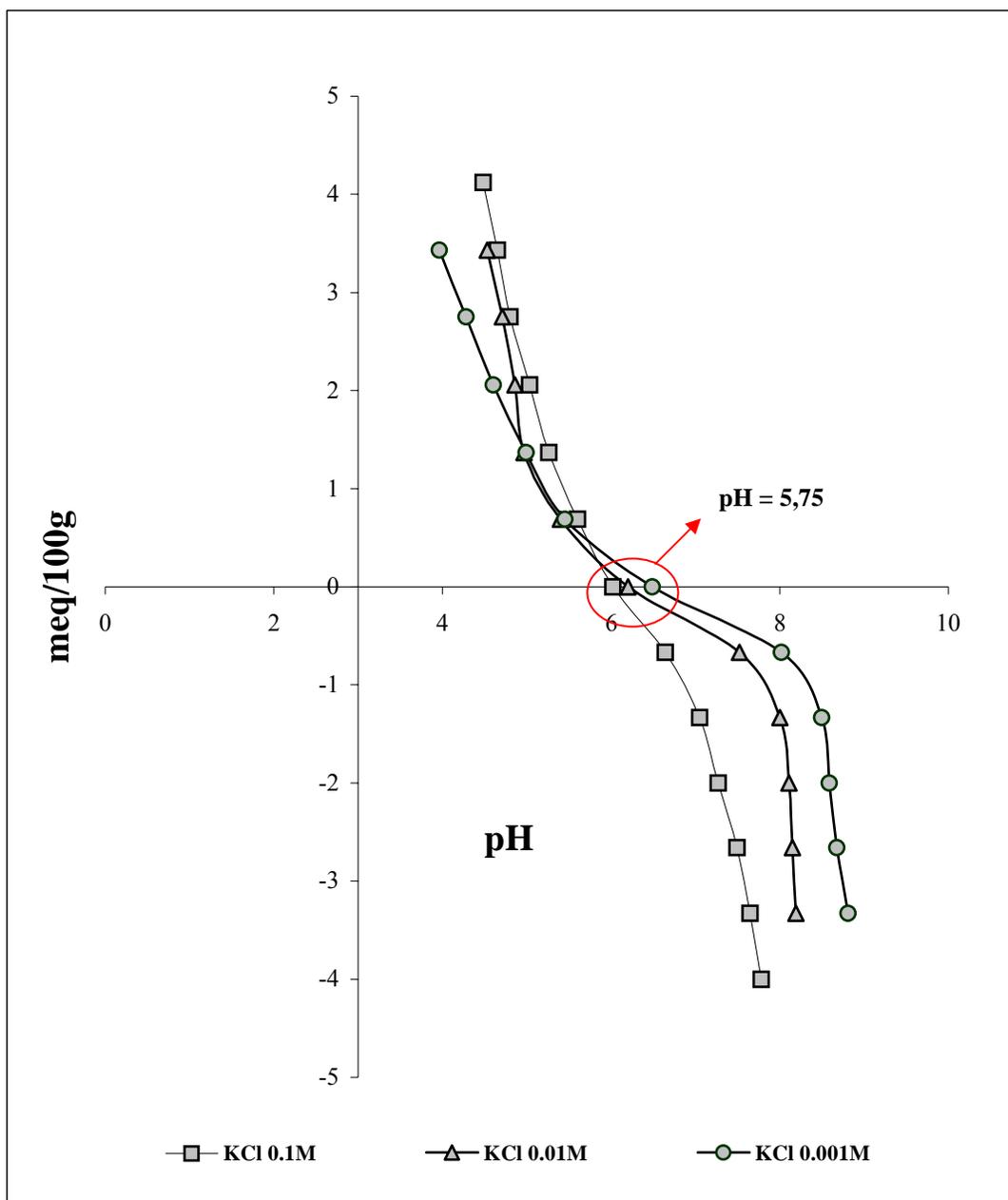
En lo que respecta al % de carbono orgánico y contenido de materia orgánica presente en este suelo, los resultados fueron de un 3,98 % y un 6,86 % respectivamente. Estos resultados concuerdan con los reportados por Navia *et al*, 2003 en estudios similares realizados. De acuerdo a la literatura, la materia orgánica, juega un rol fundamental en la adsorción de compuestos altamente hidrofóbicos como el PCF.

El área superficial medida por el método EGME para el suelo alofánico (tabla 2), concuerda con los resultados reportados por M.C. Diez *et al* 2005, en el cual se reporta para el suelo alofánico un área superficial de  $148 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Los datos experimentales indican que los suelos alofánicos pertenecen a la orden de los Andisoles, los cuales se caracterizan por ser suelos ácidos, con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), que además acumulan gran cantidad de materia orgánica (MO) y los que tienen a su vez una gran capacidad de fijación de compuestos y retención de agua.

## 6.2. Titulación potenciométrica

La Figura 11 muestra las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para el suelo alofánico perfil 20- 40 cm a tres distintas fuerzas iónicas (0,1; 0,01 y 0,001 M) utilizando KCl como electrolito soporte.



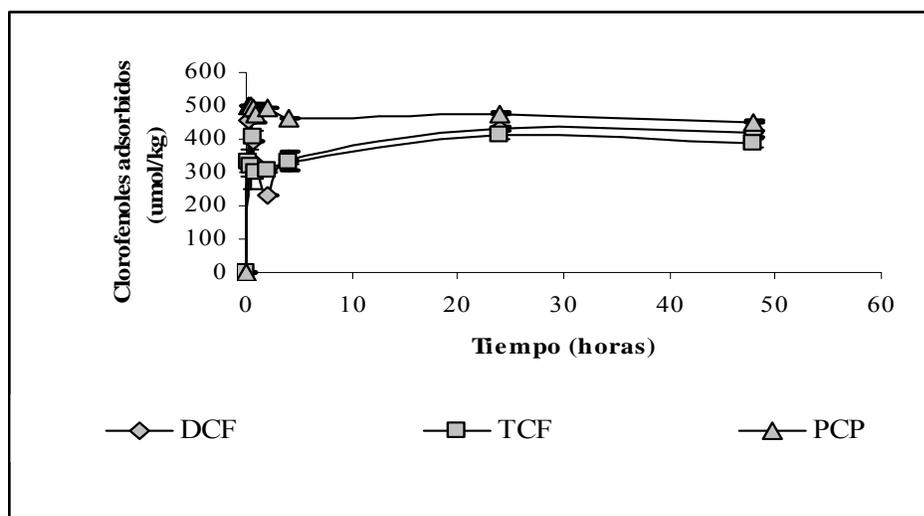
**Figura 11.** Curvas de titulación potenciométrica del suelo alofánico perfil 20- 40 cm a distintas concentraciones de KCl y temperatura de 25°C.

En la figura 11 se muestra el punto de intersección dado por las tres curvas de titulación potenciométricas realizadas en el cual se puede deducir que las superficies de carga variable, como lo es el suelo de este estudio, presentan un pH característico, al cual la fuerza iónica del medio no tiene incidencia sobre la adsorción, este es el punto se le denomina como punto de efecto salino cero (PESC). De la figura se desprende que el punto de efecto salino cero (PESC) de el suelo corresponde a un valor de pH igual a 5,75.

### 6.3. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción fueron realizadas con la finalidad de determinar el tiempo de contacto necesario que debe tener el adsorbente en contacto con el adsorbato para lograr alcanzar un equilibrio en la adsorción.

Los resultados obtenidos en las cinéticas de adsorción de los diferentes clorofenoles reflejan la significativa importancia que posee el rol del pH dentro de la capacidad de retención de compuestos organoclorados (figura 12).



**Figura 12.** Cinética de adsorción de clorofenoles (DCF, TCF y PCF) sobre suelo alofánico a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y pH de 4,5.

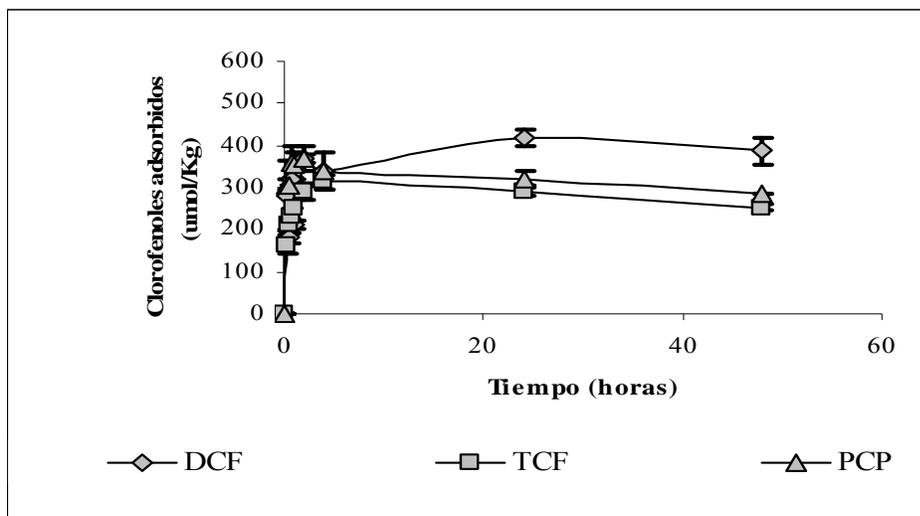
La figura 12 muestra los resultados derivados de los ensayos cinéticos de adsorción de los diferentes clorofenoles a pH ácido (4,5), con un tiempo de reacción del sistema de 48 horas sobre suelo alofánico, aquí es posible observar marcadamente que en la adsorción del 2,4-DCF y 2,4,6-TCF se presenta una inestabilidad del sistema dentro de las primeras 4 horas, en que coexiste el fenómeno adsorción/desorción, para lograr finalmente un equilibrio entre las 24 y 48 horas de operación.

Como se puede observar, en este proceso se distinguen dos etapas. La primera es una reacción muy rápida que va desde minutos hasta algunas horas, en el que se postula que esta reacción obedece a un mecanismo de intercambio de ligandos entre grupos superficiales ( $\text{OH}^-$ ) e iones cloruros. La segunda etapa es la reacción mas lenta, en el cual algunos autores postulan que se debe a un proceso de difusión de iones a través de los poros de la superficie del adsorbente (Parfitt, 1989), etapa que algunos han denominado como etapa controlada por difusión en estado sólido (Mora, 1992).

En lo que concierne al análisis crítico, se puede evaluar comparativamente el comportamiento exhibido por los diferentes clorofenoles en los respectivos sistemas. Con respecto a la adsorción de 2,4 – DCF en un medio ácido, se puede observar que al cabo de las primeras 4 horas de reacción, el 52% del contaminante ha sido retenido por la superficie del suelo, presentando un equilibrio aparente a las 48 horas de contacto con un 82 % del compuesto retenido en la superficie.

Situación similar ocurrió con la adsorción de TCF en base al tiempo, presentando un 78 % de la concentración inicial retenida durante las 48 horas. Cabe destacar que este compuesto presentó un pequeño grado de desorción, debido probablemente a la descomposición de materia orgánica del suelo, lo que provocó la liberación en la solución de moléculas del respectivo contaminante. En teoría, el efecto del pH en la retención de los clorofenoles, se encuentra directamente relacionado con el punto de carga cero (PCC) del adsorbente y la dependencia del pH que presenta el equilibrio fenol-fenolato de los clorofenoles. A altos valores de pH la especie predominante es el anión fenolato, mientras que en un medio neutro o ligeramente ácido predomina la especie neutra. Así dependiendo del PCC del adsorbente y del pH del medio la retención de estos compuestos puede ser afectada en gran medida.

En lo que concierne a las cinéticas de adsorción reportadas por el sistema a pH básico (8), figura 13, reflejó una considerable diferencia en el comportamiento de los compuestos sobre la superficie del suelo a los dos sistemas de pH utilizados.



**Figura 13.** Cinética de adsorción de clorofenoles (DCF, TCF y PCF) sobre suelo alofánico a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y pH 8,0.

Las cinéticas a pH básico demostraron evidentemente una menor adsorción de los compuestos fenólicos estudiados, es así que para el caso de DCF y TCF este solo llegó a retener un 75 % y 72 % respectivamente de la concentración total del compuesto, indudablemente menos que lo observado a pH 4,5 el cual fue de un 82 % para DCF y un 78 % para TCF.

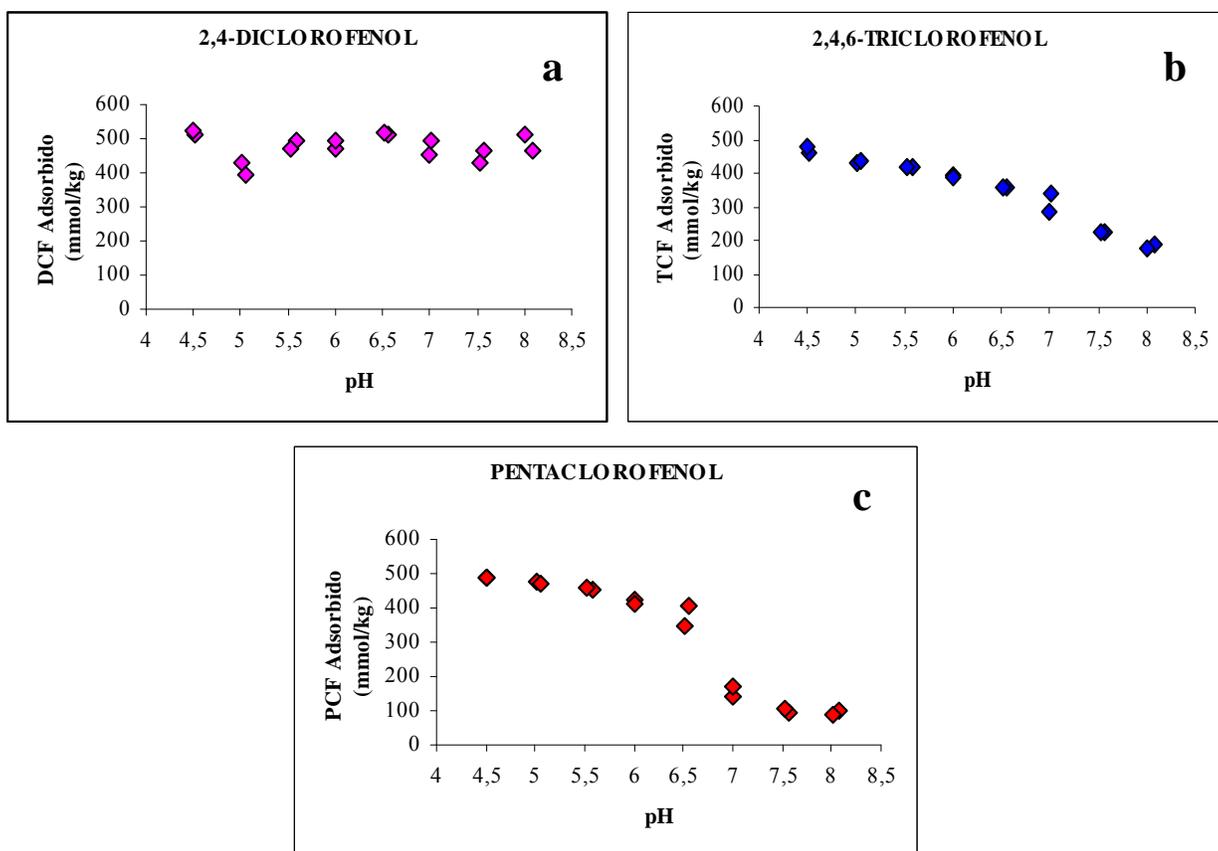
Los resultados obtenidos para la adsorción de PCF dentro de los dos diferentes sistemas, reflejan respuestas visiblemente heterogéneas, presentando una disminución en la adsorción desde un 93% a pH 4,5 a un 72% a pH 8, la cual de acuerdo a la literatura, el efecto del pH frente a compuestos como el PCF (altamente hidrofóbico) juega un rol fundamental en la adsorción (You y Liu, 1996), cabe destacar que a pH ácido, este compuesto presento una mayor afinidad con la superficie del suelo y en consecuencia, una mayor velocidad de retención y estabilidad de los sistemas. De acuerdo a los resultados derivados de las cinéticas de adsorción de los diferentes clorofenoles, se seleccionó un período de reacción suelo/solución de 48 horas para realizar los estudios de adsorción de clorofenoles en función del pH.

## 6.4. Isotermas de adsorción de clorofenoles

A continuación se mostraran los resultados obtenidos en las isotermas desarrolladas para los diferentes adsorbentes utilizados y se analizará su comportamiento exhibido en cada clorofenol.

### 6.4.1 Isotermas suelo alofánico

En la figura 14 se muestran los resultados derivados del estudio del efecto del pH sobre el proceso de adsorción para cada clorofenol, esto unido a que se tomó como estado de equilibrio de los sistemas las 48 horas de reacción, parámetro determinado por el estudio cinético realizado con anterioridad.



**Figura 14.** Adsorción de 2,4-DCF (a) 2,4,6-TCF (b) y PCF (c) sobre suelo alofánico en función del pH , rango de pH 4,5 a 8, con fuerza iónica ajustada a 0,1 con KCl.

Los resultados obtenidos indican que el pH es un factor importante en la capacidad de adsorción que posee el suelo de retener los diferentes clorofenoles, lo cual coincide con investigaciones anteriores realizadas para la adsorción de clorofenoles sobre suelo Kookana y Rogers (1995). Como se puede observar de los tres compuestos estudiados, 2,4-DCF (figura 14-a) fue quien presentó una menor influencia al momento de evaluar su retención sobre la superficie activa del suelo en función del rango de pH utilizado, el cual presentó como un promedio de adsorción de un 84%. Este fenómeno se puede atribuir al valor del pKa del DCF ( $pK_a=7,85$ ), puesto que en los valores de pH utilizados en el estudio, este compuesto se presenta mayormente en su forma neutra. Químicamente, el pKa no es otra cosa que el pH en el cual un compuesto se encuentra en un equilibrio en su forma molecular, es decir, se encuentra en un 50% como ion y en el otro 50% como no ion.

No obstante, al evaluar el comportamiento mostrado por 2,4,6 -TCF (figura 14-b) y PCF (figura 14-c), se puede apreciar una notable diferencia en comparación a los resultados obtenidos con 2,4-DCF. En estos compuestos el rol del pH demostró tener una influencia significativa en la capacidad de adsorción disminuyendo rápidamente con el incremento de pH. En un ambiente acidificado (pH 4,5 a 5); 2,4,6-TCF mostró una adsorción promedio de un 88%, si comparamos esto último al promedio de adsorción resultantes de los sistemas alcalinos (41%), podemos concluir que la diferencia en adsorción entre los valores de pH extremos alcanzó un 47%.

No obstante, de los tres clorofenoles evaluados, PCF fue el más afectado por los cambios de pH en el sistema, considerando una concentración inicial en solución de 5 mg/L del compuesto fenólico clorado. A valores de pH ácidos, PCF muestra una gran afinidad con la superficie del suelo, reteniéndose hasta un 98% de la concentración inicial. Sin embargo en los sistemas a pH básicos (pH 7,5 y 8), la adsorción solo llegó a un 8,4% y a un 7% respectivamente.

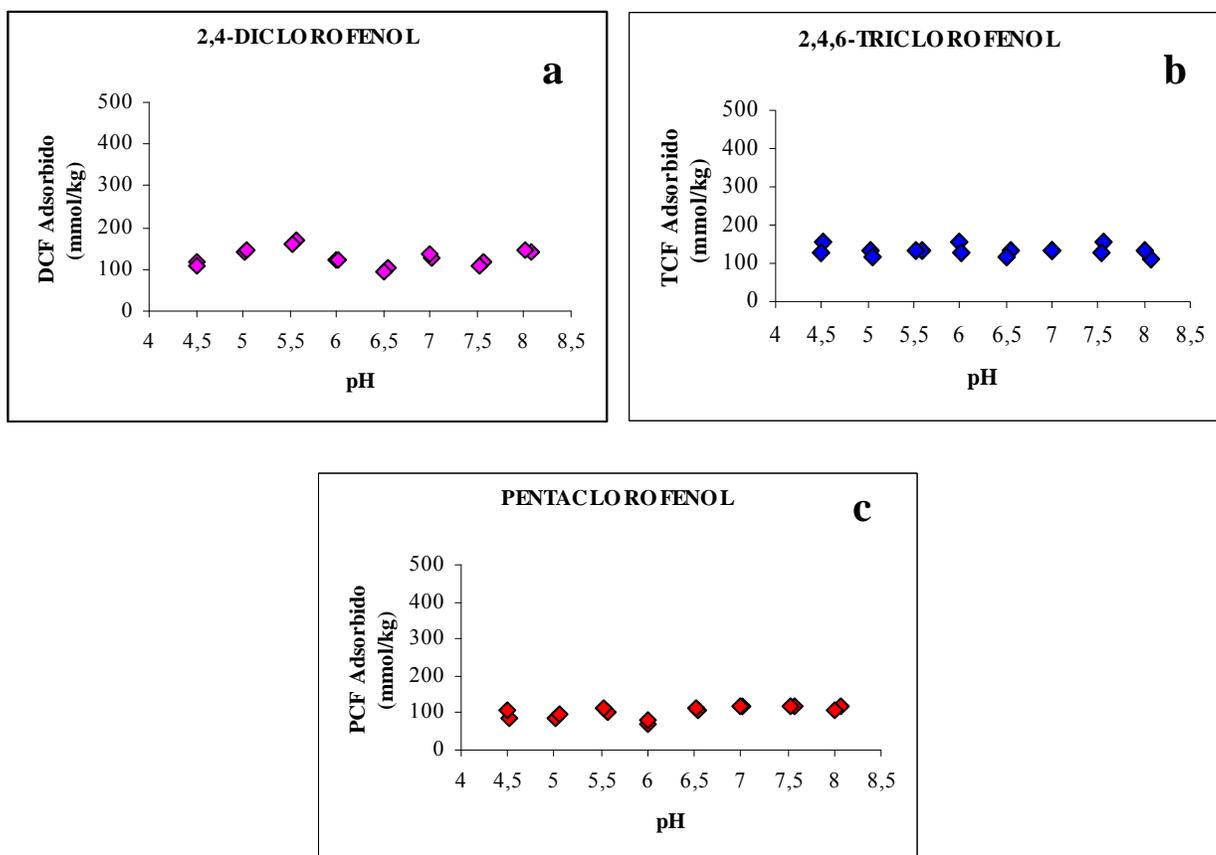
Al comparar estos resultados se observa el significativo rol que posee el pH dentro de los procesos de adsorción de clorofenoles, esto se verifica con lo descrito por Kookana y Rogers (1995) y por M.C. Diez (2005), los cuales indican que el pH es un factor significativo que influencia la adsorción de los clorofenoles en suelo especialmente en la retención del PCF.

Como se mencionó anteriormente, la adsorción de PCF ( $pK_a$  4,75) fue la más afectada por la variación de pH, lo que se debe a que principalmente este compuesto se presenta en su forma iónica a través de todo el rango evaluado.

Como comentario final en relación a la adsorción de clorofenoles, existen algunos estudios en donde se han evaluado parámetros termodinámicos como una aproximación a la interpretación de los mecanismos que rigen las interacciones con la superficie de algunos adsorbentes. Di Vincenzo y Sparks (2001) estudiaron la adsorción de PCF en suelo, ellos encontraron que existen diferencias entre los mecanismos de adsorción de las especies cargadas y neutras del PCF, mediante cálculos termodinámicos observaron la existencia de una reacción exotérmica en la adsorción de la especie cargada, estos resultados sugieren una reacción específica de superficie y los posibles tipos de enlace según la magnitud de la entalpía serían mediante puente de hidrógeno o bien transferencia de carga, con respecto a la especie neutra, los parámetros termodinámicos sugieren procesos de enlazamiento hidrofóbico.

### 6.4.2. Isotermas cuarzo

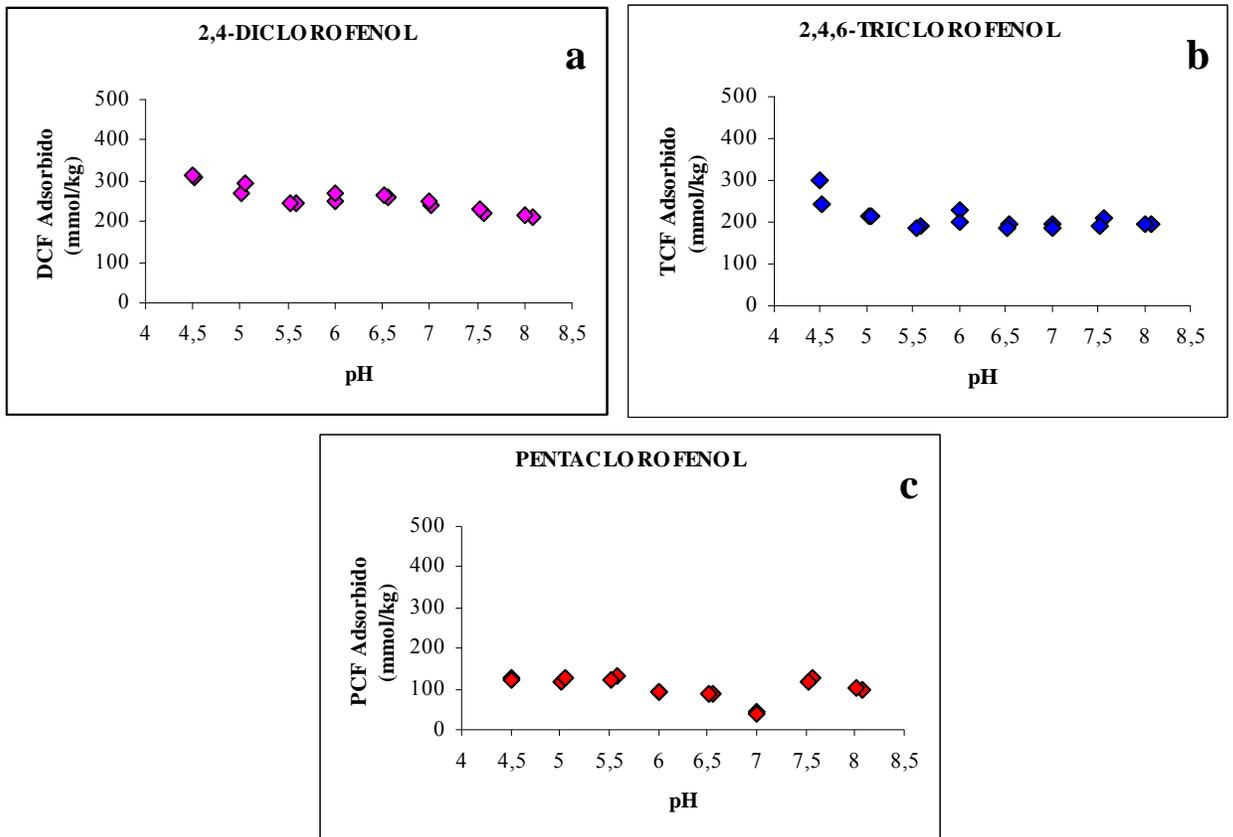
En la figura 15 se muestran los resultados derivados de las isotermas del cuarzo, se puede apreciar que el cuarzo no es un buen adsorbente debido a que no demostró una buena capacidad de retener los compuestos fenólicos clorados en estudio, demostrando una eficacia promedio para DCF y TCF de un 37,6 % y de un 7,4 % para PCF, equivalente a una adsorción de 188 mmol/kg y 37 mmol/kg respectivamente. El cuarzo pertenece a la familia de las zeolitas, minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que tienen un tamaño de poro excesivamente pequeño (3 a 10 ángstrom) y que sólo puede adsorber algunas moléculas pequeñas tales como el agua y gases como el amoniaco o  $H_2$ , debido a que las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y son excluidas de ser adsorbidas.



**Figura 15.** Adsorción de 2,4-DCF (a) 2,4,6-TCF (b) y PCF (c) sobre cuarzo en función del pH , rango de pH 4,5 a 8, con fuerza iónica ajustada a 0,1 con KCl.

### 6.4.3. Isotermas suelo calcinado

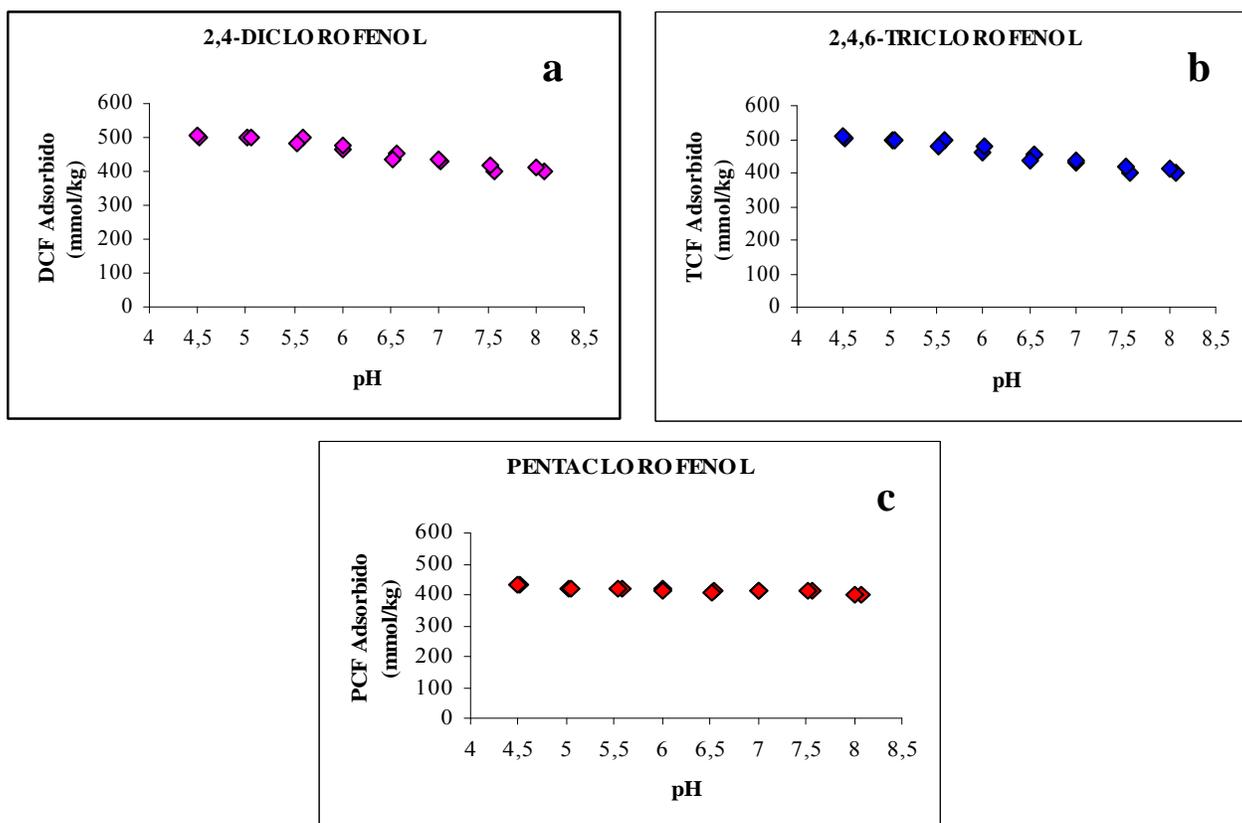
En la figura 16 se presentan los resultados derivados de las isotermas del suelo calcinado. Aquí se puede apreciar que la capacidad de retención que posee este adsorbente es prácticamente semejante a la obtenida con cuarzo, logrando un 43,2% con DCF, 44,5% con TCF y un 28,3% con PCF. La explicación más importante a este comportamiento se atribuye directamente al contenido de materia orgánica, debido que el suelo calcinado es un sustrato que se encuentra básicamente exento de materia orgánica. De acuerdo a Malekani, *et al.*, (1997) los componentes orgánicos del suelo son superficies activas que juegan un importante rol en la superficie de adsorción de contaminantes orgánicos. Además, la materia orgánica del suelo es el principal componente asociado a la adsorción de pesticidas y otros compuestos orgánicos (Benoit *et al.*, 1996).



**Figura 16.** Adsorción de 2,4-DCF (a) 2,4,6-TCF (b) y PCF (c) sobre suelo calcinado en función del pH , rango de pH 4,5 a 8, con fuerza iónica ajustada a 0,1 con KCl.

#### 6.4.4. Isotermas carbón activado

En la figura 17 se muestran los resultados derivados de las isotermas del carbón activado, aquí se puede observar que el carbón activado obtuvo una eficiencia promedio del 99% en el proceso de adsorción de los distintos compuestos, tanto como en medios ácidos (rendimiento de un 100%) como en ambientes alcalinos (rendimiento de un 98%), demostrando una menor selectividad del compuesto y por ende, menores fluctuaciones a las variaciones de pH, esto se puede atribuir ya que este sustrato se encuentra activado, esto quiere decir que en su preparación se obtiene un adsorbente con una estructura muy porosa y con una elevada área superficial (1000 a 1500 m<sup>2</sup>/g). el carbón activado es el adsorbente más utilizado en los procesos de adsorción, sin embargo, el costo de sus tratamiento son altos y requiere de un procedimiento tedioso para su activación y regeneración, es por esto, que se han considerado adsorbente de origen natural con la finalidad de abaratar costos a los tratamientos actualmente existentes.



**Figura 17.** Adsorción de 2,4-DCF (a) 2,4,6-TCF (b) y PCF (c) sobre carbón activado en función del pH , rango de pH 4,5 a 8, con fuerza iónica ajustada a 0,1 con KCl.

## CAPITULO 7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir:

- De las cinéticas de adsorción de los diferentes clorofenoles, se determinó que el tiempo de contacto suelo/solución necesario para el equilibrio del sistema es de 48 horas.
- La adsorción de clorofenoles se ve fuertemente influenciada por el pH, disminuyendo a medida que este aumenta, lo que está en estrecha relación con los valores de pKa de los respectivos compuestos estudiados.
- Pentaclorofenol (PCF) fue el compuesto más afectado a las variaciones de pH, lo que se debe principalmente a que a través del rango de pH estudiado, este compuesto se presenta en su forma iónica.
- La adsorción de compuestos fenólicos clorados es dependiente del grado de sustitución por cloro y su consecuente hidrofobicidad, es decir, el grado de adsorción se vio favorecido con el aumento de la hidrofobicidad del compuesto.
- De los diferentes adsorbentes utilizados en las isotermas de adsorción de clorofenoles, el carbón activado demostró una alta eficiencia en la retención de los compuestos estudiados, manifestando una menor selectividad y fluctuaciones a los cambios de pH, por otra parte, el suelo calcinado se vio afectado en su capacidad de fijar los compuestos, atribuido a la ausencia de materia orgánica, factor importante en los procesos de adsorción.
- La utilización de suelo alofánico en los procesos de retención de compuestos fenólicos clorados, podría significar una buena alternativa para su utilización en aplicaciones industriales, principalmente como una posible opción para el tratamiento de Riles, pero es indispensable evaluar una posible activación de este adsorbente el cual permita pensar en un posible reemplazo del carbón activado, actualmente utilizado en tratamientos terciarios dentro de la industria de celulosa kraft.

## CAPITULO 8. BIBLIOGRAFIA

**Arraigada, R. Cid, R. y García, R.** (2004). Retención de organoclorados en carbón activado. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

**Atkins P.W.** (1991). Fisicoquímica. Tercera edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.E.U.A.

**Badinella, M.T.** (1993). Estimación de riesgo de contaminación derivado de las descargas de compuestos organoclorados de origen industrial en el río Bio-Bio. Tesis de Doctorado. Universidad de Concepción, Chile.

**Besoain, E.** (1985). Suelos volcánicos de Chile. En: Tosso, J. (Ed.). Suelos volcánicos de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Ministerio de Agricultura. Santiago – Chile. pp. 25-95.

**Bowden, J.W., Nagarajah, S., Barrow, N.J., Posner, A.M. y Quirk, J.P.** (1980). Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. Aust. J. Soil Res. 18:49-60.

**Davis, J.A. y Leckie, J.O.** (1978). Surface ionization and complexation at the oxide /water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. J. Colloid Interface Sci. 67:90-107.

**Diez, M.C., Mora, M.L. y Videla, S.** (1999). Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. Wat. Res. 33(1): 125-130.

**DiVincenzo, J. y Sparks, D.L.** (2001). Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40:445-450.

**Dzombak, D.A. y Morel, F.M.M.** (1990). Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. Wiley, New York.

**Fiedler, H., Gruber, A., Hoff, H., Mertens, Ch., Tolls, J. y Hutzinger, O.** (1994). Organohalogen compounds 15: Environmental fate of organochlorines in aquatic environment. ECOINFORMA-Press. Germany.

**Field, J.A, G. Lettinga, R. Sierra-Alvarez, J. Rintala** (1992). Environmental biotechnology for the treatment of forest industry pollutants. Profiles on Biotechnology. T.G. Villa and J. Abalde, Eds.:357-365.

**Galindo, G., Olgúin, C and Schalscha, E.** (1971). Phosphate-sorption capacity of clay fractions of soils derived from volcanic ash. *Geoderma*. 7: 225-232.

**Goldberg, S.** (1992). Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.* 47:233-329.

**Heilman, M.D., D.L. Carter, y C.L. González.** (1965). The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.* 100:409-413.

**Herbelin, A.L. y J.C. Westall.** (1996). FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Rep. 96-01, Version 3.2, Dep. of Chemistry, Oregon State Univ., Corvallis.

**Higashi, R.M., Cherr, G.N., Shenker, J.M., Macdonald, J.M. y Crosby, D.G.** (1992). A polar high molecular mass constituent of bleached Kraft mill effluent is toxic to marine organisms. *Environ. Sci. Tech.* 26: 2413-2420.

**Holtzclaw, K.M. y G. Sposito.** 1979. Analytical properties of the soluble, metal-complexing fractions in sludge-soil mixtures: IV. Determination of carboxyl groups in fulvic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 318-323.

**James, R.O., J.A. Davis, y J.O. Leckie.** (1978). Computer simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes. *J. Colloid. Interface Sci.* 65:331-343.

**Kookana, R.S. and Rogers, S.L.** (1995). Effect of pulp mill effluent disposal on soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Vol 142: 13-64. Springer-Verlag, New York, Inc.

**Landner, L.; Lindstrom, K.; Karlson, M.; Nordin, J.; Sorensen, L.** (1977). Bioaccumulation in fish of chlorinated phenols from Kraft pulp mill bleachery effluent. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18:663-673.

**Martinez, M., Baeza, J., Freer, J., Rodriguez, J.** (2000). Chlorophenol tolerant and degradative bacteria isolated from a river receiving pulp mill discharges. *Toxicological and Environmental Chemistry.* Vol.77:159-170.

**M.Cea, J.C. Reaman, A. Jara, M.L. Mora, M.C. Diez** (2005). Describing chlorophenol sorption on variable –charge soil using the triple-layer model.

**Mora, M.L.** (1992). Síntesis, caracterización y reactividad de un suelo alofánico modelo. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Chile, Chile.

**Mora, M.L., Castro, V. And Canales, J.** (1994). Role of humic-clay interactions on surface reactivity in Chilean Andisols. 15<sup>th</sup> World Congress of Soil Science. 10-16 July. Acapulco, México.

**Navia, R.** (2004). Environmental use of volcanic soils as natural adsorption material. Tesis de Doctorado. University of Leoben, Austria.

**Navia, R. K.E. Lorber, F. Gallardo, M.L Mora and M.C. Diez.** 2003. The capacity of volcanic soil to adsorb and biorremediate some specific chlorophenols present in contaminated water.

**Parfitt, R.L.,** (1989). Phosphate reactions with natural allophone ferrihydrite and goethite. J. soils Sci. 40: 359-369.

**Renberg, L.; Svanberg, O.; Bengtsson, B.; Sundstrom, G.** (1980). Chlorinated Guaiacols and catechols. Bioaccumulation potential in bleacks (*Alburnus alburnus*, Pisces) and reproductive and toxic effect on the harpacticoid *Nitocra spinipes* (Crustacea). Chemosphere 9:143-150.

**Rodrigo Navia y Bárbara Fuentes** (2003). Adsorción de clorofenoles\_ DCP y PCP en suelo alofánico, Universidad de la Frontera, Temuco.

**Rubén Sanjuán Dueñas** (1997). Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. Universidad de Guadalajara, Jalisco, México.

**Rutgers M., van Bommel S., Breure A. M., van Andel J. G. and Duetz W. A.** (1998). Effect of pH on the toxicity and biodegradation of pentachlorophenol by *Sphingomonas* sp. strain P5 in nutrient culture. Environ. Tox. and Chem. 17(5):792-797.

**Sadzawka, A.** (1990). Métodos de análisis de suelos. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Serie La Platina N° 16. Estación Experimental La Platina, Santiago, Chile.

**Salkinoja-Salonen, M.S.; Saxelin, M.L.; Pere, J.; Jaakkola, T.; Saarikoski, J.; Hakulinen, R.; Koistinen, O.** (1981). Analysis of toxicity and biodegradability of organochloride compounds released into the environment in bleaching effluent of Kraft pulping. In: Keith, L.D. Eds. Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water. Vol 2:1131-1164. Ann Arbor Science Publishers/The Butterworth Group, Ann Arbor.

**Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. and Parkin, G.F.** (2001). Química para Ingeniería Ambiental. Editorial Mc Graw-Hill. 4ª edición, Bogotá.

**Springer.** (1993). Industrial Environmental Control. Pulp and paper industry. 2ª Ed. Department of paper Science and Engineering, Miami University, Oxford, Ohio.

**Stumm, W.R., R. Kummert, y L. Sigg.** 1980. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. Croat. Chem. Acta. 53: 291-312.

**Vidal, G., Navia, R., Levet, L., Mora, M.L and Diez, M.C.** (2001). Kraft mill anaerobic effluent color enhancement by a fixed-bed adsorption. Biotech. Letters. 23: 861-865.

**Voss, R.H.; Wearing, J.T.; Wong, A.** (1981). A novel gas chromatographic method for the analysis of chlorinated phenolics in pulp mill effluents. In: Advance in the identification and analysis of organic pollutants in water. Vol. 2, L H.Keith (ed.) Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, USA, 1059-1095.

**Wada, K.** (1980). Mineralogical Characteristics of Andisols. In B.K.G. Theng (ed). Soil with variable charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand. 87-107.

**You, C.N. y Liu, J.C.** (1996). Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. Wat. Sci. Tech. 33(6): 263-270.