

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



***ESTUDIO DEL FENOMENO DE SORCIÓN DE FENOL
POR LA TURBA DE LA LAGUNA PASO REAL
LOCALIZADA EN EL ESTADO MERIDA***

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Francia
Rivera, para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, Mayo de 2011

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a Dios por existir y por haberle dado una segunda oportunidad a mi padre para que pudiera estar presente en el cumplimiento de ésta meta.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas, por hacerme mejor persona y enseñarme que es la casa que vence las sombras.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra en especial al laboratorio de Geoquímica orgánica por brindarme el espacio físico y todo lo necesario para llevar a cabo este trabajo.

A mis padres Elizabeth y Omar, por haberme brindado su apoyo incondicional y creer en mi por sobre todas las cosas, por todo el esfuerzo que han hecho durante estos años para seguir adelante y por ser tan excelentes padres. Este título es para ustedes porque sin ustedes no lo habría logrado.

A mi tutor, el profesor Manuel Martínez por haberme dado la oportunidad de trabajar con él. Además de ser excelente profesor es un gran ser humano, gracias por todas las enseñanzas desde el inicio de mi carrera jamás las olvidare.

Al profesor José Chirinos por su ayuda y colaboración a lo largo de la carrera y en especial en este trabajo, además por demostrar su gran calidad humana.

Al profesor Carlos Barrios por estar siempre ahí brindando su apoyo cuando lo necesite, y a todos los profesores que de una u otra forma me brindaron su colaboración y apoyo para que esto se hiciera realidad.

A Pier, Yaifre, Marie, Helen, Carmela, Daniela y todas las demás por haberme acompañado en este camino, por ser tan incondicionales, la universidad no me pudo haber dado mejores amigas gracias por haber estado cuando más las necesite. Sobre todo gracias a ti Pier porque entramos juntas en este reto y llegamos a la meta, por tu apoyo, por tu excelente familia, por ser como eres, por acompañarme hasta en mis peores momentos eres parte esencial de ésta meta.

A Edwin por haberme brindado su apoyo incondicional durante este proyecto, por toda su colaboración y paciencia. Gracias a ti y a tu mama por ser tan especiales, eres una parte importante en mi vida.

A Maye por haber hecho más agradables mis días en el laboratorio, por ayudarme tanto y por la compañía. Eres una personita única.

A todos mis familiares, amigos, compañeros, conocidos que me acompañaron a lo largo de este camino. Gracias por su apoyo.

RESUMEN

Como aporte para la eliminación o depuración de agentes contaminantes en medios acuáticos, el presente estudio tiene como objetivo principal evaluar la capacidad de adsorción y desorción de fenol por la turba de la Laguna Paso Real, estado Mérida, con variación de temperatura y pH, mediante isotermas de adsorción.

Los ensayos de adsorción se realizaron a pH 4,6 y 8 con temperatura de 25°C constante; y a temperaturas 15,25 y 60°C con pH=6 constante, para esto se prepararon soluciones de diferentes concentraciones conocidas de fenol y se colocaron en agitación con la turba. Una vez culminadas las adsorciones se realizaron ensayos de desorción al sólido remanente, llevándose a cabo el mismo proceso que en los ensayos de adsorción.

La mayoría de los datos obtenidos experimentalmente, se ajustaron al modelo propuesto por Langmuir, sugiriendo la adsorción en monocapa. Para pH=4 y T=15°C los resultados se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, indicando un posible cambio en el mecanismo de adsorción, sugiriendo adsorción en multicapa. Se observó mayor capacidad de adsorción con el incremento de pH, de igual forma con el incremento de temperatura.

La fisicoquímica del proceso indica interacciones de tipo física; la energía de activación del orden de 22 KJ/mol confirma enlaces de hidrogeno y que la reacción es endotérmica

De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirma la gran capacidad de adsorción que tiene la turba, lo que implica que juega un papel importante como biofiltro en los sistemas naturales para la remoción de especies orgánicas que se consideran contaminantes.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
FUNDAMENTOS TEORÍCOS.....	6
<i>Contaminación ambiental.....</i>	6
<i>Contaminación del agua.....</i>	7
<i>Principales contaminantes del agua.....</i>	10
<i>Fenoles.....</i>	12
<i>Propiedades físicas de los fenoles.....</i>	13
<i>Acidez de los fenoles.....</i>	14
<i>El fenol como agente contaminante.....</i>	15
<i>Fenómenos de sorción.....</i>	18
<i>Isotermas de adsorción.....</i>	20
<i>Isotermas de adsorción de Langmuir.....</i>	22
<i>Isotermas de adsorción de B.E.T.</i>	23
<i>Isotermas de adsorción de Freundlich</i>	24
<i>Isotermas de adsorción de Temkin</i>	25
<i>Turba.....</i>	27
<i>Etapas bioquímica.....</i>	31
<i>Clima.....</i>	32
<i>Composición de la turba.....</i>	33
ANTECEDENTES.....	37
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
<i>Reactivos y Materiales.....</i>	41
<i>Etapas de pre-laboratorio.....</i>	41
<i>Esquema Experimental.....</i>	43
<i>Tratamiento físico.....</i>	44
<i>Determinación de humedad.....</i>	44
<i>Determinación de materia orgánica.....</i>	45
<i>Ensayos de adsorción de fenol sobre la turba.....</i>	45
<i>Ensayos de desorción de fenol sobre la turba.....</i>	46

Resultados y Discusiones.....	47
<i>Caracterización de la turba.....</i>	<i>47</i>
<i>Isoterma de adsorción.....</i>	<i>49</i>
<i>Efecto de temperatura.....</i>	<i>60</i>
<i>Mecanismo de adsorción del fenol.....</i>	<i>68</i>
<i>Desorción.....</i>	<i>70</i>
<i>Comparación de los resultados para la adsorción de fenol por</i> <i>turba de manglar.....</i>	<i>72</i>
<i>Comparación de los resultados para la adsorción de metales por</i> <i>turba de manglar.....</i>	<i>74</i>
CONCLUSIONES.....	77
RECOMENDACIONES.....	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÉNDICE.....	86
Apéndice 1. Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante para el porcentaje humedad.....	86
Apéndice 2. Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante para el porcentaje de materia orgánica	86
Apéndice 3. Curva de calibración de los patrones de fenol para concentraciones en equilibrio mediante HPLC.....	87
Apéndice 4. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=4	87
Apéndice 5. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=6 y T=25°C.....	87
Apéndice 6. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=8.	88
Apéndice 7. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para T=15°C.....	88
Apéndice 8. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para T=60°C.....	88

Apéndice 9. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=4.....	89
Apéndice 10. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=6 y T=25°C.....	89
Apéndice 11. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=8.....	89
Apéndice 12. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a T=15°C.....	90
Apéndice 13. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a T=60°C.....	90
Apéndice 14. Cromatogramas de adsorción para el fenol a 90 ppm para pH=4 y pH=8 consecutivamente.....	91
Apéndice 15. Cromatogramas de adsorción para el fenol a 27 ppm para pH=8 y T=60°C consecutivamente.....	91

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación de la Isoterma de Langmuir	23
Ecuación 2. Ecuación de la Isoterma de B.E.T	24
Ecuación 3. Ecuación de la Isoterma de Freundlich	25
Ecuación 4. Ecuación de la Isoterma de Temkin.....	26
Ecuación 5. Ecuación para la determinación de humedad.....	44
Ecuación 6. Ecuación para la determinación de materia orgánica	45
Ecuación 7. Ecuación para la determinación del porcentaje de desorción en la turba.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del Fenol.....	12
Figura 2. Descripción de adsorción en monocapa y en multicapa	22
Figura 3. Tipos de Isotermas de adsorción física	22
Figura 4. Molécula hipotética de sustancia húmicas	29
Figura 5. Transición de la turba.....	34
Figura 6. Ubicación del muestreo en la Laguna Paso Real.....	42
Figura 7. Procedimiento experimental	43
Figura 8. Isotermas de adsorción para los diferentes valores de pH de la Laguna Paso Real.....	50
Figura 9. Isoterma de adsorción del fenol a pH=4 por la turba de la Laguna Paso Real.....	54
Figura 10. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Freundlich del fenol a pH=4.....	55
Figura 11. Isoterma de adsorción del fenol a pH=6 por la turba de la Laguna Paso Real.....	56
Figura 12. Posibles formación de enlaces de hidrogeno entre las sustancias húmicas y el fenol.....	57
Figura 13. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Langmuir del fenol a pH=6.....	58
Figura 14. Isoterma de adsorción del fenol a pH=8 por la turba de la Laguna Paso Real.....	59
Figura 15. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Langmuir del fenol a pH=8.....	60
Figura 16. Formación del ion fenóxido.....	60
Figura 17. Isotermas de adsorción para los diferentes valores de Temperatura de la Laguna Paso Real.....	61
Figura 18. Isoterma de adsorción del fenol a T=15°C por la turba de la Laguna Paso Real.....	65

Figura 19. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Freundlich del fenol a $T=15^{\circ}\text{C}$	66
Figura 20. Isotermas de adsorción de fenol por la turba de manglar a diferentes valores de pH.....	73
Figura 21. Isotherma de adsorción de metales por la turba de manglar, Resultados por Rodríguez y Romero	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reparto del agua sobre la Tierra.....	8
Tabla 2. Tipos generales de contaminantes del agua.....	10
Tabla 3. Propiedades físicas de un fenol.....	13
Tabla 4. Acides de algunos fenoles.....	14
Tabla 5. Propiedades de la adsorción física y la quimisorción.....	19
Tabla 6. Resultados obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la humedad de la turba	47
Tabla 7. Determinación de materia orgánica mediante pérdida al rojo	48
Tabla 8. Constantes de adsorción de Langmuir y Freundlich para cada ensayo de pH.....	51
Tabla 9. Adsorción máxima calculada a partir del modelado de isoterma de Langmuir para cada pH.....	53
Tabla 10. Constantes de adsorción de Langmuir y Freundlich para cada ensayo de temperatura.....	62
Tabla 11. Adsorción máxima calculada para los datos que se ajustan a la monocapa para cada temperatura.....	64
Tabla 12. Datos fisicoquímicos obtenidos para la adsorción de fenol con variación de la temperatura.....	68
Tabla 13. Fracción porcentual de desorción de fenol con variación de pH para C_0 de 90ppm.....	71
Tabla 14. Fracción porcentual de desorción de fenol con variación de temperatura para C_0 de 90ppm.....	71
Tabla 15. Capacidad máxima de adsorción por parte de la turba a diferentes pH.....	73
Tabla 16. Capacidad de adsorción obtenida por Romeo	75

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental constituye uno de los problemas más críticos en el mundo y a medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el medio ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más. El comportamiento social del hombre, que posteriormente formó la cultura humana, le permitió diferenciarse de los demás seres vivos. Pero mientras ellos se adaptan al medio ambiente para sobrevivir, el hombre adapta y modifica ese mismo medio según sus necesidades.

El progreso tecnológico, por una parte y el acelerado crecimiento demográfico, por la otra, producen la alteración del medio, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio biológico de la Tierra.

El gran desarrollo de las sociedades industrializadas en los últimos años ha llevado consigo una serie de ventajas indiscutibles, el nivel y calidad de vida han aumentado considerablemente, estableciéndose una sociedad más consumista, lo que ha implicado una mayor necesidad de ofrecer por parte de las diferentes industrias, nuevos productos manufacturados; estos factores han sido la causa principal de la aparición de residuos de diferentes tipos, que deben ser tratados con el fin de eliminarlos o bien para ser reutilizables, ya que degrada el medio ambiente representando una problemática para las futuras generaciones.

Uno de los aspectos que se deben considerar es el consumo cada vez mayor de los recursos naturales tales como el agua, el aire, las materias primas, etc, con lo cual si no se toman las medidas oportunas, podría llegarse a un agotamiento de estos recursos. Es por esto muy importante que los esfuerzos de investigación y desarrollo, tanto público como privados, se planteen no solo la depuración de los residuos y efluentes sino la reutilización de los recursos naturales y la recuperación de todos los productos potencialmente contaminantes ⁽¹⁾.

Uno de los medios naturales más importantes para los seres vivos es el agua. La calidad de las aguas ha sido un factor determinante en el bienestar humano. La presencia de agentes naturales y antropogénicos, como orgánicos, inorgánicos, y metales pesados en la naturaleza, son de interés para los investigadores, ya que a altas concentraciones de los mismos se le considera contaminantes químicos potenciales ⁽²⁾.

Globalmente se producen millones de toneladas de compuestos orgánicos cada año, apareciendo cantidades significativas de varios miles de estos compuestos como contaminantes del agua. La mayoría de ellos, particularmente los menos biodegradables, son sustancias a las que los organismos vivientes no han sido expuestos hasta años recientes. El potencial de los productos orgánicos sintéticos es sumamente alto; pueden causar daños genéticos, cáncer u otros efectos dañinos. Algo positivo de los plaguicidas orgánicos es que posibilitan un nivel de productividad agrícola necesaria sin la cual millones de personas padecerían de hambre. Es decir, los productos químicos orgánicos son esenciales para el funcionamiento de la sociedad moderna. Sin embargo, debido a su peligro potencial, la adquisición de conocimientos sobre su química ambiental debe tener una alta prioridad.

El aumento de la necesidad de agua de buena calidad, así como la recuperación y reutilización de aguas residuales ha adquirido mucha importancia en los últimos años. El fenol y sus derivados se encuentran a menudo en las industrias efluentes, como las refinerías de petróleo, coquerías, plantas siderúrgicas, metalúrgicas, farmacéuticas, pinturas, barnices y las industrias textiles. La persistencia de los fenoles en el medio ambiente terrestre puede ser perjudicial para los seres humanos. Los estudios han demostrado que el fenol es un cancerígeno y causa problemas de sabor y olor en el agua potable. Estos compuestos son tóxicos incluso a bajas concentraciones y representan una amenaza para la biosfera ⁽³⁾. Y debido a que son solubles en el agua, los sitios contaminados con estos compuestos necesitan urgentes soluciones correctivas.

En los últimos años, el interés se ha centrado en la eliminación de los fenoles de las soluciones acuosas. Una variedad de técnicas se han aplicado para purificar el agua contaminada por fenoles. Ozonólisis, fotólisis, y la descomposición fotocatalítica se han utilizado con éxito limitado. Tradicionalmente, tratamientos biológicos, adsorción con carbón activado, ósmosis inversa, intercambio de iones y la extracción con disolventes, son las técnicas más utilizadas para la eliminación de fenoles y sustancias orgánicas ⁽⁴⁾.

La adsorción de fenoles en soportes sólidos, como carbón activado, permite su extracción del agua sin la adición de productos químicos. La capacidad de adsorción del carbón es buena para muchos contaminantes orgánicos, pero es costoso debido a su difícil regeneración y eliminación ⁽⁴⁾.

En Venezuela, debido a la existencia de todas estas industrias efluentes y a su crecimiento a través de los años, el fenol se encuentra presente en los ambientes acuáticos como agente contaminante causando deterioro ambiental.

El estado Mérida cuenta con dos vertientes principales: la del Caribe a través del lago de Maracaibo y la del Atlántico, por las aguas que van al Orinoco. En la primera destaca la cuenca del Chama. En ella, así como en las cuencas que drenan al sur del lago, se presentan lagunas formadas por efectos de los glaciares, debido a que en la segunda mitad del Terciario las cumbres fueron cubiertas por las glaciaciones de la era Cuaternaria y posteriormente, al retirarse los glaciares se originaron varias de estas lagunas. Destacan entre ellas la laguna de Mucubají, laguna Negra, laguna Verde, laguna Santo Cristo y la laguna Paso Real entre otras. La Laguna Paso Real (figura 6) se encuentra ubicada exactamente en la Serranía de Santo Domingo en los Andes venezolanos, esta se encuentra represada por material morrénico erosionado ⁽⁵⁾.

Parte del material represado en la laguna Paso Real conforma una turba. La turba es un producto natural formado, en gran parte, por la descomposición de materiales vegetales. Las condiciones que favorecen su formación son falta de aire a través del

tiempo, humedad, acidez, y el medio ambiente pobre en nutrientes que reducen la actividad microbiana. Estas condiciones se encuentran en los pantanos y turberas. Entre las plantas que forman la turba se encuentran hierbas de estanque, espadañas, juncos, cañas, musgos, arbustos y árboles. El origen botánico se utiliza con frecuencia para describir turbas, por ejemplo, turba de juncia, la turba leñosa, turba, etc. Su importancia característica es su composición botánica y la cantidad de los materiales de plantas en descomposición ⁽⁶⁾.

Como lo determino Martínez en el 2008 , en los sistemas naturales las turberas actúan como biofiltros o barreras contra la contaminación, es decir, actúan como potenciales “esponjas” que absorben y remueven metales como cobre, cadmio y zinc, disminuyendo la biodisponibilidad de estos cationes en el medio ambiente ⁽²⁾, Rodríguez en el 2009 ⁽⁷⁾ demostró la gran capacidad de adsorción que sienten las turbas de manglares por especies metálicas como U, Sb, Co y Ni; en ese mismo año Romero ⁽²⁾ también lo demostró para As, Cr, Hg y Pb. De esta forma se puede considerar que las turbas son capaces de absorber elementos que se consideran agentes tóxicos y contaminantes para el medio ambiente.

El interés principal de esta investigación se concentra en la capacidad que tienen las turbas en ambientes naturales para remover algunas especies químicas que son consideradas como contaminantes potenciales del ecosistema. Los resultados de este estudio son de gran importancia para el destino e impacto ecológico de contaminantes como el fenol en medios acuáticos, además de que los resultados se encuentren a disposición como información que pueda ayudar para estudios posteriores relacionados con el tema.

Considerando los estudios mencionados anteriormente en turbas provenientes de manglares, además de que el crecimiento de la población y nuevas industrias incrementa gravemente la contaminación ambiental en nuestro país, se plantea la siguiente investigación dada la importancia de los resultados esperados donde se tiene como objetivo general:

- **Evaluar la capacidad de sorción de fenol por la turba de la Laguna Paso Real, Estado Mérida.**

Para el cumplimiento de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- **Cuantificar la capacidad de adsorción de la turba de la Laguna Paso Real del Estado Mérida respecto a fenol, utilizando diferentes condiciones de temperatura y pH.**
- **Determinar la capacidad de desorción de la turba de la laguna Paso Real del estado Mérida respecto a fenol.**
- **Evaluar la capacidad de adsorción de la turba respecto a fenol en relación a su capacidad ya conocida, para la adsorción de metales.**

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En la siguiente sección se desarrollan brevemente los aspectos teóricos y definiciones necesarias que sirven como fundamento para comprender la propuesta presentada. Los temas que se presentaran a continuación de manera general son tales como la contaminación ambiental, fenoles, fenol como contaminante, fenómenos de sorción, turba y su composición.

Contaminación ambiental

Se denomina contaminación ambiental a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, para la seguridad o para el bienestar de la población, o que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o que impidan el uso habitual de las propiedades y lugares de recreación y el goce de los mismos. La contaminación ambiental es también la incorporación a los cuerpos receptores de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas o de mezclas de ellas, siempre que alteren desfavorablemente las condiciones naturales de los mismos o que puedan afectar la salud, la higiene o el bienestar del público.

El desarrollo de una sociedad industrial se acompaña por el rápido aumento de la contaminación del medio ambiente, incluyendo el medio ambiente geológico, con varias sustancias tóxicas del medio ambiente. Con esto, los procesos naturales de auto-limpieza del ambiente geológico ya no pueden hacer frente a la contaminación, lo que resulta en la degradación de los ecosistemas y que a veces lleva a crisis locales del medio ambiente.

En tales situaciones, la rehabilitación del ecosistema sólo es posible mediante una aplicación a gran escala de la tecnología de remediación para la recuperación del ambiente natural ⁽⁸⁾.

Es bien sabido que tanto el aporte natural combinado con el aporte por parte de la actividad humana, contribuye a la degradación progresiva del medio ambiente. Los factores naturales y antropogénicos que afectan la composición de las aguas se dividen en: los factores naturales controlados por el aporte atmosférico, la geología y la actividad biológica; y los factores antropogénicos gobernados por fuentes puntuales, como las aguas residuales, industriales, de minas, y por fuentes difusas, como las agrícolas y geológicas ⁽²⁾.

Tradicionalmente el medio ambiente se ha dividido, para su estudio y su interpretación, en esos tres componentes que son: aire, agua y suelo; sin embargo, esta división es meramente teórica, ya que la mayoría de los contaminantes interactúan con más de uno de los elementos del ambiente.

Contaminación del agua

Se calcula que en la Tierra existen aproximadamente 1.385.000.000 km³ de agua, de los cuales el 97,3% es salada, el 2,08% se encuentra congelada en los polos y solo una pequeña parte esta efectivamente disponible para nuestras necesidades ⁽⁹⁾.

Tabla 1. Reparto del agua sobre la Tierra. (Tomada de Jiménez en 2005).

Tipo de agua	Porcentaje de la cantidad de agua total	Porcentaje de la cantidad de agua dulce	Porcentaje de la cantidad de agua líquida
-Saladas (mares y océanos, aguas subterráneas y lagos)	97,3		
Dulces:	2,7	100	
-Hielo (glaciares).	2,08	77,20	
- Líquida	0,62	22,80	100
- Aguas subterráneas		22,40	98,25
Y humedad del suelo.		0,35	1,54
- Lagos y pantanos.		0,01	0,04
- Ríos y corrientes.		0,04	0,17
- Atmósfera.			

La renovación natural del recurso se realiza a través del ciclo hidrológico. Por precipitación cae 28% del agua en la tierra y el 72% en el mar. Del agua que cae en la tierra:

- 7% se percola a los acuíferos.
- 8% va al mar por escurrimiento y,
- 13% restante, regresa a la atmósfera por evaporación (de los cuerpos de superficiales) y evapotranspiración (de la cubierta vegetal).

De tal manera que solo el 7% del agua de lluvia se recupera en los diversos cuerpos de agua para su posible empleo como agua dulce, mientras que el 93% se pierde por medios físicos o biológicos

Aparte de la condición climática, la distribución y abundancia del agua en el mundo depende de la geología, tipo de suelo y cubierta vegetal. Estos factores, por si mismos imponen variaciones espaciales y temporales en la abundancia del recurso. En especial, para la disponibilidad del agua subterránea (principal fuente de agua para consumo humano debido a que generalmente tienen una mejor calidad) influye el tipo de suelo (permeabilidad, grado de drenaje y la relación entre erosión e

infiltración). Como resultado, la distribución mundial del agua útil es muy desigual, a tal grado que ocho países (Canadá, Noruega, Brasil, Venezuela, Suecia, Australia, La comunidad de Estados Independientes y Estados Unidos) concentran prácticamente el 90% del recurso, mientras que otros (Egipto, Sudáfrica y Suazilandia en especial) deben completar su abastecimiento con la importación de los excedentes de otras naciones ⁽⁸⁾.

La contaminación del agua es la adición a la misma de materia extraña indeseable que deteriora su calidad. La calidad del agua puede definirse como su actitud para los usos beneficiosos a que se ha venido dedicando en el pasado, esto es, para bebida del hombre y de los animales, para soporte de una vida marina sana, para riego de la tierra y para recreación.

El aumento de la población, la diversidad y la complejidad de los procesos industriales y la necesidad de producir elementos de consumo en gran escala han incrementado considerablemente la utilización del agua que, al ser reintegrada a la naturaleza, contiene frecuentemente contaminantes que pueden alterar las condiciones para su utilización ⁽⁹⁾. Los principales contaminantes que presente el agua, según su uso, son:

- a) Domésticos: detergentes, insecticidas, jabones, grasas, materia orgánica, bacterias, virus de diversos tipos.
- b) Industriales: colorantes, disolventes, ácidos, grasas, sales, pigmentos, metales y diversas sustancias químicas que suelen ser tóxicas para el hombre, la flora y la fauna. Dentro del sector industrial se genera una gran cantidad y diversidad de contaminantes que afectan la calidad del agua y son difíciles de erradicar por medio de los sistemas comerciales de tratamiento.
- c) Agrícolas: insecticidas, plaguicidas, sales orgánicas, minerales, desechos animales, fertilizantes, entre otros.

La contaminación química del agua es causada por numerosas sustancias químicas, muchas de ellas tóxicas, que son vertidas en el ambiente por los sectores industriales que demandan mayores volúmenes, como ejemplos: la industria de la celulosa y papel, textil, alimentaria, vinícola, petrolera, metalúrgica, acabado en metales, cromados, café, azúcar, farmacéutica. Las empresas mencionadas desechan el agua después de usarlas con innumerables partículas contaminantes ⁽⁹⁾.

Principales contaminantes del agua

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Estos pueden incluir orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana ⁽¹⁰⁾. Los contaminantes del agua pueden agruparse en algunas categorías generales, tal como se resume en la tabla 1.2

Tabla 2. Tipos generales de contaminantes del agua. (Tomada de Manahan, 2007).

Tipo de contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancia que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos trazas	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda Bioquímica de oxígeno	Calidad de agua, niveles de oxígeno

Patógeno Detergentes Compuestos carcinógenos químicos Sedimentos Sustancias que dan sabor, olor y color	Efectos en la salud Eutrofización, fauna, contaminación visual Incidencia de cáncer Calidad del agua, vida acuática, fauna Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual
---	--

Siegel estudio las emisiones de los metales pesados, asociándolos principalmente a fuentes antropogénicas, como procesos industriales y la combustión de fósiles y de madera. Las altas concentraciones de la mayoría de los metales potencialmente tóxicos, se pueden encontrar en materiales depositados y mantenidos bajo condiciones reductoras y con concentraciones significantes de sulfuro y materia orgánica. Sin embargo, debido a la dinámica del medio ambiente, todas las especies químicas se encuentran dispersas en los ambientes naturales, pudiendo de este modo estar en contacto con la biosfera ⁽¹¹⁾.

Definir los principales metales problemas no es fácil. La agencia para la protección ambiental de Estados Unidos (EPA) ha definido el berilio (un metal traza ligero) y el mercurio (un metal traza pesado) como peligrosos, lo cual significa que una exposición ligera puede causar daños a la salud humana. Otros nueve metales han sido definidos como peligrosos, lo cual significa que son peligros potenciales que deben tenerse bajo control son el bario, el cadmio, el cobre, el plomo, el manganeso, el níquel, el zinc, el vanadio y el estaño. Todos estos, excepto el manganeso, son metales traza, y todos, son metales pesados ⁽¹²⁾.

La estimación y la evaluación de la emisión orgánica atmosférica constituyen un problema complejo. Los efectos nocivos no los producen solamente los mismos hidrocarburos, sino los derivados que se forman a partir de ellos, por reacción con

otras sustancias en aerosol. Muchos compuestos orgánicos, como aminas terciarias, aldehídos y óxidos junto a los hidrocarburos aromáticos poli cíclicos son agentes que contribuyen a la aparición de enfermedades como enfisema y cáncer de pulmón ⁽¹²⁾.

Fenoles

Los fenoles son compuestos que tienen un grupo hidroxilo enlazado directamente al benceno o a un anillo bencenoide. El compuesto precursor de este grupo, C_6H_5OH , se llama simplemente *fenol*, y es un producto químico industrial muy importante. Muchas de las propiedades de los fenoles son análogas a los de los alcoholes, pero esta similitud tiene algo de simplificación. Como las arilaminas, los fenoles son compuestos bifuncionales; el grupo hidroxilo y el anillo aromático interaccionan fuertemente, afectando uno a otro en la reactividad. Esta interacción conduce a unas propiedades nuevas y útiles de los fenoles. Una etapa clave en la síntesis de la aspirina, por ejemplo, no tiene paralelo en las reacciones de los alcoholes o los árenos, con recordatorios periódicos de la forma en que los fenoles se parecen a los alcoholes y árenos ⁽¹³⁾.

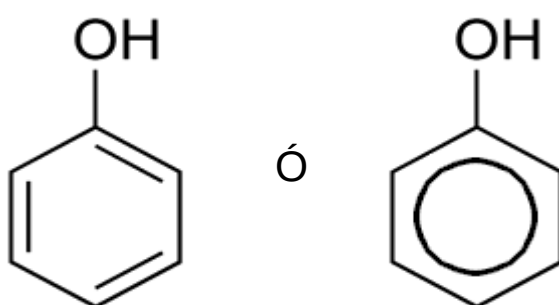


Figura 1. Estructura del fenol.

El nombre antiguo del benceno era feno, y su derivado hidroxilado se llamo fenol. El fenol es plano, con un ángulo C-O-H de 109° , casi el mismo del ángulo tetraédrico y

no muy distinto del ángulo C-O-H de 108,5° del metanol. Los enlaces de los carbonos con hibridación sp^2 son más cortos que los carbonos con hibridación sp^3 .

En términos de resonancia, la longitud más corta del enlace carbono-oxígeno en el fenol se atribuye al carácter parcial de doble enlace que resulta de la conjugación del par de electrones no compartidos del oxígeno con el anillo aromático.

Muchas de las propiedades de los fenoles reflejan la polarización implicada en la descripción de resonancia. El oxígeno del hidroxilo es menos básico, y el protón del hidroxilo más ácido, en los fenoles que en los alcoholes. Los electrofilos atacan al anillo aromático de los fenoles más rápidamente que el benceno, indicando que el anillo, especialmente las posiciones orto y para al grupo hidroxilo, son relativamente "ricas en electrones".

Propiedades físicas de los fenoles

Los fenoles están fuertemente influenciados por el grupo hidroxilo, el cual permite a los fenoles formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas. Así, poseen puntos de fusión y ebullición más altos y son más solubles en agua que los árenos y haluros de arilo de peso molecular comparable.

Tabla 3. Propiedades físicas del fenol. (Tomada de Carey, 1999).

Propiedad Física	
Peso molecular	94 g/mol
Punto de fusión	43 °C
Punto de ebullición (1 atm)	132 °C
Solubilidad en agua (25 °C)	8,2 g/ 100 ml

El fenol puro forma agujas incoloras de olor característico, es moderadamente soluble en agua y muy soluble en alcohol o éter.

Acidez de los fenoles

La propiedad característica de los fenoles es su acidez. Los fenoles son más ácidos que los alcoholes pero menos ácidos que los ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos tienen un pKa de 5, mientras que los alcoholes un pKa de 16 a 20. El pKa de la mayoría de los fenoles es alrededor de 10.

El fenol es un millón de veces más ácido que el etanol y 100.000 veces más débil que el ácido acético. Así que los fenoles pueden separarse de los alcoholes debido a que son más ácidos y de los ácidos carboxílicos porque son menos ácidos.

Tabla 4. Acidez de algunos fenoles. (Tomada de Carey, 1999).

Nombre del compuesto	Constante de ionización (Ka)	pKa
Fenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
o-cresol	$4,7 \times 10^{-11}$	10,3
m-cresol	$8,0 \times 10^{-11}$	10,1
p-cresol	$5,2 \times 10^{-11}$	10,3
o.clorofenol	$2,7 \times 10^{-9}$	8,6
m-clorofenol	$7,6 \times 10^{-9}$	9,1
p-clorofenol	$1,0 \times 10^{-10}$	9,4

El fenol fue aislado por primera vez a comienzos del siglo XIX a partir del alquitrán de hulla, y una pequeña parte de los más de 4.000 millones de libras de fenol producidos cada año por los Estados Unidos procede de esta fuente. A pesar de

que se usan cantidades significativas de fenol para preparar aspirinas y colorantes, la mayor parte de él se convierte en resinas fenólicas utilizadas en plásticos y adhesivos. Casi todo el fenol producido comercialmente es sintético, obtenido por los diferentes métodos que están en uso ⁽¹³⁾.

El fenol como agente contaminante

El fenol y sus derivados se encuentran a menudo en industrias, como las refinerías de petróleo, coquerías, plantas siderúrgicas, metalúrgicas, farmacéuticas, pinturas, barnices y las industrias textiles. La persistencia de los fenoles en el medio ambiente terrestre puede ser perjudicial para los seres humanos. Los rangos de concentración de compuestos fenólicos varían entre 6-200 mg L⁻¹, mientras que su límite permitido es de sólo 0.5 mg L⁻¹, en el agua. Estos compuestos son tóxicos incluso a concentraciones bajas y representan una amenaza para la biosfera debido a lo recalcitrante de su naturaleza. Una variedad de métodos según sus características físico-químicas se han utilizado para la eliminación de fenol y sus derivados de las aguas residuales que se centra en adsorción, ozonización, cloración, reducción, precipitación, extracción por solventes, coagulación, tratamientos químicos y biológicos, que se han empleado con éxito por varias industrias ⁽³⁾.

Los fenoles son contaminantes muy peligrosos, porque incluso en concentraciones muy bajas afectan negativamente cuerpos vivos. Algunos derivados fenólicos son conocidos como carcinógenos químicos. Dichos derivados están presentes en aguas residuales de muchas empresas y en ambientes naturales. Por lo tanto, es necesario eliminar los fenoles de las aguas residuales antes de que sean descargados en el medio ambiente ⁽¹⁴⁾.

La adsorción de compuestos contaminantes hidrófobos a los sólidos naturales es el factor dominante para controlar el transporte, la biodegradación y la toxicidad de estos compuestos; por esta razón es esencial el estudio de las interacciones entre

los compuestos y los sólidos naturales, ya que en el entorno prevalecen múltiples contaminantes ⁽¹⁵⁾.

La adsorción competitiva de contaminantes cargados o polares en determinados suelos se ha dado a conocer en los últimos tiempos. Zachara describe la competencia de adsorción de compuestos aromáticos heterocíclicos en el suelo y sugirió que los efectos de la competencia entre compuestos ionizados pueden influir considerablemente en su transporte en las aguas subterráneas⁽¹⁶⁾. Por el contrario, Chiou no observó efectos sobre la competencia en la adsorción de ciertos compuestos aromáticos en el suelo⁽¹⁷⁾. Sin embargo, otros estudios ya han demostrado la competencia de adsorción entre los compuestos no polares o compuestos débilmente polares como halogenados alifáticos, bencenos sustituidos, e hidrocarburos policíclicos aromáticos, entre los contaminantes (1,3 diclorobenceno, 2,4-diclorofenol) y ácidos aromáticos de origen natural. Recientemente se demostró que un compuesto puede aumentar la disponibilidad biológica de otro por desplazamiento debido a la competencia entre ellos. La materia orgánica del suelo (MOS) es generalmente el principal sorbente de componentes contaminantes hidrofóbicos en el suelo y los sedimentos ⁽¹⁵⁾.

Las principales fuentes de contaminación del fenol en el medio acuático son las aguas residuales procedentes de la pintura, plaguicidas, la conversión del carbón, resinas poliméricas, el petróleo, e industrias petroquímicas. La degradación de estas sustancias produce fenol y sus derivados en el medio ambiente. La cloración de las aguas naturales para la desinfección con cloro produce fenoles. Los fenoles son considerados como contaminantes prioritarios ya que son perjudiciales para los organismos a bajas concentraciones. Los fenoles contenidos en el agua potable no deben exceder de 0,002 mg L⁻¹. En los últimos años, el interés se centró en la eliminación de los fenoles de la solución acuosa. Una variedad de técnicas se han aplicado para purificar el agua contaminada por fenoles ⁽⁴⁾.

El producto químico 2,4-diclorofenol (DCP) se utiliza en la producción de varios productos agrícolas e industriales tales como desinfectantes de semillas, agentes antipolillas, esterilizantes del suelo, y conservantes de la madera. DCP también se acumula en el ambiente del suelo como un metabolito generado durante biotransformación de los plaguicidas como ácido 2,4-diclorofenoxiacético. DCP es altamente tóxico con la toxicidad crónica y aguda de concentraciones que varían desde 0,07 hasta 2 mg L en función de la especie objetivo. Este producto químico es también persistente en aguas subterráneas con una vida media de entre 33 y 1032 días dependiendo de la biogeoquímica del subsuelo.

El DCP tiene una solubilidad en el agua de 4,5 g. L (0,28 M) y su transporte en el suelo se ve afectado por su capacidad para ionizar parcialmente a pH neutro. La literatura científica ha documentado el destino y la movilidad de DCP en los suelos y el agua y se halla acorde con los experimentos de adsorción realizados a través del tiempo en escalas relativamente cortas ⁽¹⁸⁾.

Mientras que una variedad de factores pueden afectar el comportamiento de sorción y desorción de los DCP en la superficie del suelo, contenido de materia orgánica y la química han sido descritos como importantes predictores de las interacciones DCP-geosorbentes a pH neutro y baja fuerza iónica. Estas condiciones de sorción de DCP en la superficie de los suelos se produce principalmente por simple partición, aunque otras interacciones, como la vinculación del hidrógeno, fuerzas de van der Waals, transferencia de carga, enlace covalente, y el intercambio de ligandos pueden desempeñar un papel importante en el resultado de adsorción no lineal. La sorción de DCP en los suelos puede depender de la concentración acuosa, de las características del soluto y de la materia orgánica ⁽¹⁸⁾.

Los contaminantes fenólicos abarcan un amplio espectro de compuestos, incluyendo el fenol, clorofenoles, alquilfenoles, bifenilos, policlorados y compuestos aromáticos policíclicos entre otros. Estos tipos de contaminantes son introducidos al

medio ambiente a través de una variedad de actividades. Los múltiples efectos de toxicidad, solubilidad relativamente alta y movilidad ambiental de estos contaminantes son el objetivo de interés ambiental en la actualidad ⁽¹⁹⁾.

Debido al amplio uso de fenoles en muchos procesos industriales, estos se encuentran presentes principalmente en los ambientes acuáticos, por esta razón el fenol se encuentra en la lista de prioridad de contaminantes de la agencia de protección ambiental de los EEUU, el interés se debe a su toxicidad y persistencia en el medio ambiente ⁽³⁴⁾.

Fenómenos de sorción

La sorción es un término genérico que incluye la adsorción y la absorción, utilizado para describir el fenómeno general, en casos en los que no es posible distinguir experimentalmente cual de los dos procesos mencionados es el que ha ocurrido. Involucra una interacción entre un sorbente y un sorbato que pueden encontrarse en diferentes estados físicos ⁽⁷⁾.

Se llama adsorbente a la sustancia (normalmente sólida) sobre la que se fija otra (gas/líquido) que recibe el nombre de adsorbato. La adsorción es un fenómeno superficial, que ocurre en la interfase, en el cual las moléculas de adsorbato se fijan sobre la superficie de adsorbente en virtud de fuerzas atractivas que entran en juego y se deben, fundamentalmente, a la asimetría de fuerzas que existen en toda interfase ⁽²⁰⁾.

La naturaleza de la fuerza puede ser muy diversa. Convencionalmente se habla de fisisorción o quimisorción, según sea de tipo físico (fuerzas de Van der Waals) o químico (fuerzas de enlace). Es muy difícil establecer un límite claro entre la fisi o la quimisorción. Además siempre que se presente la quimisorción, se da también la fisisorción en mayor o menor medida, por la naturaleza más general de estas fuerzas. Normalmente la fisisorción se caracteriza por una mayor velocidad del

proceso de sorción que la quimisorción y por no presentar generalmente energía de activación. No obstante no siempre es cierto, ya que en algunas ocasiones la fisisorción aparece con una pequeña energía de activación como consecuencia de la competencia entre moléculas interactivas por los sitios activos del adsorbente. Un criterio para distinguir ambos tipos de procesos son los estudios experimentales de las especies adsorbidas sobre la superficie. En la fisisorción esta estructura debe ser muy parecida a la de las moléculas en fase gas. En la quimisorción se forman verdaderos enlaces químicos⁽²⁰⁾.

Tabla 5. Propiedades de la adsorción física y la quimisorción. (Tomada de Izquierdo, 2004).

	ADSORCIÓN FÍSICA	QUÍMISORCIÓN
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbato	Todos los gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	En general, temperaturas altas
Entalpía de adsorción	Baja ($\approx -\Delta \hat{H}_v$)	Elevada, del orden de una entalpía de reacción
Velocidad, energía de activación (E)	Muy rápida, E muy pequeña	Activada, E elevada No Activada, E pequeña
Recubrimiento	Puede darse en multicapa	Monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible	A menudo irreversible
Importancia	Para la determinación de área superficial, total y distribución del tamaño de poros.	Para la determinación de concentración superficial, velocidades de adsorción y desorción, estimación de centros activos y explicación de la cinética de las reacciones superficiales.

La desorción es el proceso por el cual son eliminados, o recuperados, los componentes previamente adsorbidos en una corriente de líquido, siendo por tanto el proceso inverso de adsorción⁽²¹⁾.

La desorción es un proceso de equilibrio que viene regido en último término por su isoterma y como tal dependerá de⁽²²⁾:

- La naturaleza del absorbato.
- La naturaleza del desorbente.
- Las características superficiales (tamaño de poro) y químicas (naturaleza de los centros activos) del adsorbente.

El fenómeno de adsorción ha sido a menudo definido como un factor importante para controlar el destino final y el transporte de contaminantes orgánicos hidrofóbicos en sistemas naturales y artificiales. El comportamiento de adsorción-desorción de contaminantes orgánicos en los suelos y los sedimentos es muy dominante ⁽²³⁾.

Los procesos de sorción desempeñan un papel dominante en el transporte y el destino final de los contaminantes orgánicos en el subsuelo. Precisa caracterización mecánica de estos son los procesos cruciales para las estimaciones fiables de los efectos de liberación de contaminantes orgánicos y para el diseño de adecuadas estrategias de rehabilitación. El suelo y la materia orgánica de sedimentos (SOM) es generalmente el dominio de la absorción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos ⁽²⁴⁾.

Isoterma de adsorción

El conocimiento de la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas (monocapa) en un sólido puede ser fácilmente traducido en una medida del área superficial. La isoterma de adsorción provee el número máximo de moléculas adsorbidas que pueden formar el cubrimiento correspondiente a una monocapa. Sin embargo, cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar (figura 1b) y diferentes tipos de isothermas pueden observarse (figura 2) ⁽²⁵⁾. Una revisión hecha por Brunauer sobre la adsorción de gases de Van der Waals, llevó a establecer estos 5 tipos de isothermas ⁽⁴⁷⁾.

- La **ISOTERMA I** es de la forma de Langmuir y se observa para sólidos microporosos, corresponde normalmente a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa, en los puntos activos de la superficie. Esta caracterizada por un aumento rápido de cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión.
- La **ISOTERMA II** es la más común en sólidos no porosos y se conoce como la isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller). El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para la formación de la segunda capa y subsiguientes capas. La formación de la monocapa se localiza en el punto B.
- La **ISOTERMA III** es de poco interés debido a que no es muy frecuente, las fuerzas de adsorción en la primera capa son muy pequeñas, estas fuerzas de adsorción aumentan a medida que aumenta el área ocupada.
- La **ISOTERMA IV** presenta el fenómeno de histéresis; es decir, la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurren tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite de hecho determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.
- La **ISOTERMA V** corresponden a isothermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas esta asociada a la saturación capilar. Son de poco interés.

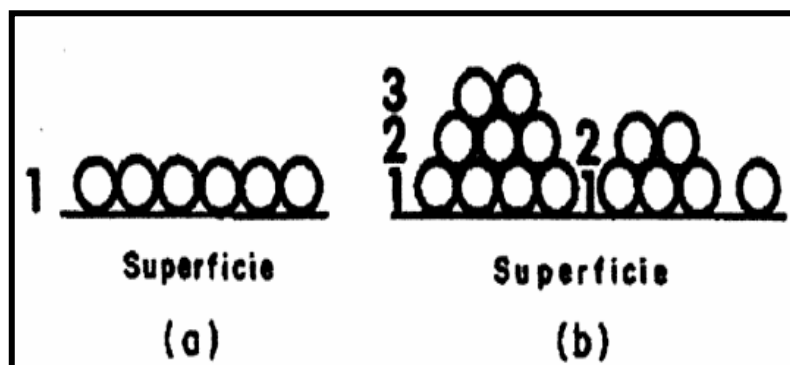


Figura 2. Descripción de, (a) Adsorción de una monocapa y (b) Adsorción en multicapas.

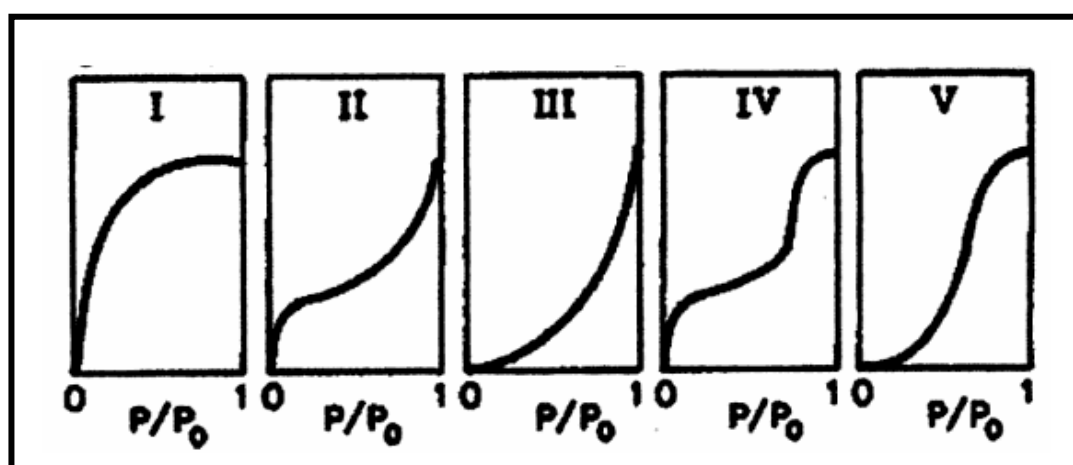


Figura 3. Tipos de isothermas de adsorción físicas (tomada de Glasstone, 1972), P =presión de vapor, P_0 = presión de vapor de saturación en función de cantidad adsorbida.

Isoterma de adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue el primer modelo importante que trató de interpretar el proceso de de adsorción y se aplica extensamente para tener una mejor comprensión de los fenómenos cinéticos. La relación entre el grado de cubrimiento y la presión fue derivada por Irving Langmuir. No todas las adsorciones obedecen la isoterma de

Langmuir. Esto se debe a muchas razones pero la más importante es que se considera para su derivación el que todos los sitios en la superficie son energéticamente equivalentes, lo cual rara vez se encuentra en la práctica. Esto se debe a algunas causas que se mencionan a continuación ⁽²⁶⁾:

- Las fuerzas de repulsión entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.
- La heterogeneidad de las superficies incluso las preparadas muy meticulosamente.
- El hecho de que pueda darse más de un tipo de enlace entre las moléculas adsorbidas y la superficie.

La ecuación que rige la isoterma de adsorción de Langmuir se puede describir de la siguiente forma ⁽²⁷⁾:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$$

Ecuación 1. Ecuación de la isoterma de Langmuir.

Donde b es constante, C_e es la concentración acuosa del sorbato, q_m indica la presencia de un suministro finito de los sitios de sorción y q_e es el valor donde la curva de la isoterma se aplan.

Isoterma de adsorción de B.E.T.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) de 1938 constituye el modelo básico de la fisisorción. El modelo se basa en las siguientes hipótesis ⁽²⁰⁾:

1. La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

2. Las moléculas del gas (o soluto) se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre si y con las moléculas del gas.
3. La velocidad de condensación sobre la primera capa es igual a la velocidad de evaporación de la segunda capa.
4. Se asume que la energía de interacción adsorbente-adsorbato de todas las moléculas de la primera capa es idéntica y que la energía de interacción en las otras capas es igual a la que se da entre las moléculas del compuesto puro en fase líquida (calor de condensación).

La ecuación de B.E.T. se obtiene igualando las velocidades de evaporación y condensación para las distintas capas moleculares adsorbidas y se basa en la simplificación hecha al suponer que el calor de adsorción (ΔH) del vapor sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de licuefacción (ΔH) del vapor es válido para las monocapas siguientes. Además parte del principio de que todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes y que la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos ⁽⁷⁾. La ecuación 2 muestra la representación lineal de la isoterma de B.E.T. aplicada a gases:

$$\frac{P}{v(P_o - P)} = \frac{1}{vmC} + \frac{(c-1)}{vmC} \frac{P}{P_o}$$

Ecuación 2. Ecuación de la isoterma de B.E.T.

Isoterma de adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue uno de los primeros modelos propuestos de isothermas, que intentó representar las pequeñas variaciones de la adsorción con la presión del gas, pero también puede ser usada en soluciones cambiando esta

propiedad por concentración. Esta isoterma se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos para disoluciones diluidas (no adsorbe disolvente) o bien a presiones moderadamente bajas ⁽²⁾.

La isoterma de Freundlich puede deducirse teóricamente aplicando a la isoterma de Langmuir una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal que la energía molar de adsorción disminuye logarítmicamente con el recubrimiento de la superficie ⁽²⁶⁾. La ecuación que representa esta isoterma suele ser de la siguiente forma:

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

Ecuación 3. Ecuación de la isoterma de Freundlich.

La relación entre la los sedimentos de materia orgánica del suelo y contaminantes orgánicos hidrofóbicos se puede caracterizar mediante fenómenos de adsorción y desorción ⁽²⁴⁾.

El uso de la turba como absorbente ha recibido una atención cada vez mayor debido a su potencial como un agente eficaz en los sistemas de agua para la recuperación de los iones del metal y también en el contexto de seguimiento retrospectivo de su migración y acumulación en la geoquímica. Además de ser naturalmente abundante y barata, la turba posee varios de las características que la hacen efectiva para la operación de adsorción o intercambio iónico ⁽²⁷⁾.

Isoterma de adsorción de Temkin

Temkin asume que a medida que la superficie del sólido está siendo recubierta por el adsorbato, el calor de adsorción tiende a disminuir. En otras palabras, el calor de adsorción no es constante para todas las moléculas que se adsorben: según Temkin, las primeras moléculas adsorbidas liberan más calor de adsorción,

que las que se adsorben posteriormente, cuando la mayor parte de los puestos de adsorción están siendo ocupados.

Si se aplican las consideraciones de Langmuir tomando en cuenta estos cambios energéticos o distribuciones de energía para el sistema, se alcanza para el valor medio la siguiente expresión:

$$\theta_A = (1/f) \ln A_0 C_A$$

Ecuación 4. Ecuación de isoterma de Temkin.

Donde A_0 y f son constantes a una temperatura dada. A_0 además es independiente del grado de recubrimiento. La isoterma de Temkin, si bien utilizó en su consideración para la expresión de la ecuación 4, a la isoterma de Langmuir, puede explicar muchos fenómenos de adsorción que no son explicados por Langmuir, sobre todo en sistemas líquidos, que muchas veces no siguen el modelo de Langmuir.

La isoterma de Temkin tiene dos parámetros ajustables (A_0 y f), por lo que puede ajustarse con éxito a un set de datos, y más fácilmente que la de Langmuir. Sin embargo, se ha podido demostrar que la isoterma de Temkin, al igual que la de Freundlich, a pesar de ajustarse mejor a muchos sistemas que la de Langmuir (debido a que consideran situaciones no ideales, y por tener dos constantes que pueden “ajustarse” para corresponderse con los resultados experimentales) siempre tienen como forma límite a Langmuir.

Por otra parte, las interpretaciones cinéticas que se derivan del uso de la isoterma de Temkin (también la de Freundlich) son muy similares o idénticas a las que se obtienen estudiando el sistema mediante una isoterma convencional. Esta observación es la que ha justificado que se prefiera en muchos casos utilizar la isoterma de Langmuir, aún sabiendo de las posibles desviaciones del sistema real respecto al modelo ⁽⁴³⁾.

Turba

La turba es un producto natural formado en gran parte por la descomposición de materiales vegetales. Las condiciones que favorecen su formación son falta de aire a través del tiempo, humedad, acidez, y el medio ambiente pobre en nutrientes que reducen la actividad microbiana. Estas condiciones se encuentran en los pantanos y turberas. Para que tenga lugar su formación es necesaria la presencia de una abundante vegetación, que constituye el agente que proporciona el material de partida para su generación. Entre las plantas que forman la turba se encuentran malas hierbas de estanque, espadañas, juncos, cañas y otras gramíneas, musgos, arbustos y árboles. El origen botánico se utiliza con frecuencia para describir turbas, por ejemplo, la turba leñosa, etc. Sus importancias características son, entonces, composición botánica y la cantidad de los materiales de plantas en descomposición. Una observación importante que se debe hacer aquí es que gran parte de los depósitos en el hemisferio norte se fueron formando desde la última Edad de hielo. Su origen se explica por qué hay muchos tipos que difieren ampliamente en la composición botánica y en su grado de descomposición ⁽⁶⁾.

Los restos de plantas, acumulados en condiciones muy particulares, inician una serie de cambios químicos importantes, promovidos por las colonias bacterianas presentes. Es así como, a causa de bacterias anaeróbicas, tienen lugar modificaciones drásticas en los componentes de la vegetación que aporta la biomasa inicial. Son numerosos los factores que influyen en la formación y preservación de la turba. Puede enumerarse el clima, la humedad relativa, el ambiente sedimentario, la velocidad de aporte de detritos a la cuenca, la productividad primaria, el tipo de materia vegetal presente, la energía del medio, la temperatura, el régimen de pluviosidad, la presencia o no de incendios forestales, la tectónica, la tasa de subsidencia de la cuenca, etc ⁽²⁸⁾.

Las transformaciones habidas en esta primera etapa, denominada etapa bioquímica, dan lugar a la formación de la turba. Con el soterramiento, la turba es sometida a

temperaturas y presiones altas, lo que origina modificaciones físicas y químicas importantes en los restos orgánicos, apareciendo así el carbón propiamente dicho⁽²⁸⁾.

La turba ha sido vista como el precursor del carbón. Sin embargo, a diferencia del carbón, ésta siempre se puede encontrar en la superficie con una profundidad de unos dos a cuatro metros.

La turba se define como el carbón joven, roca sedimentaria organogénica en la primera etapa de carbonificación y se ubica como uno de los más bajos grados de los combustibles sólidos carbonosos. El material compuesto principalmente de los tejidos vegetales en varias etapas de descomposición por lo general tiene un color marrón oscuro a negro, un olor distintivo de la vegetación en descomposición, y una consistencia esponjosa sin mostrar plasticidad. La turba es un material natural que contiene lignina, celulosa y ácidos húmicos como su principal constituyente. Estos componentes son potencialmente muy útiles desde el punto de vista de adsorción, ya que contienen grupos funcionales polares tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas, e hidróxidos fenólicos, que pueden ser involucrados en la adsorción de metales pesados. Se sabe que la turba posee excelentes propiedades de intercambio iónico. El uso de la turba como absorbente ha recibido una atención cada vez mayor debido a su potencial como un agente eficaz en los sistemas de agua para la recuperación de los iones de metal y también en el contexto de seguimiento retrospectivo de su migración y acumulación en la geoquímica del medio ambiente. Además de ser naturalmente abundante y barata, la turba posee varias de las características que la hacen efectiva para la adsorción o intercambio iónico⁽²⁷⁾.

En tanto, simultáneamente, mientras avanza el proceso de humificación de la materia orgánica, se generan las sustancias húmicas. Las sustancias húmicas representan los principales constituyentes de la materia orgánica presente en aguas, suelos y sedimentos, y no es más que el producto de la degradación química

y enzimática de residuos de plantas, de animales y de la actividad sintética de microorganismos ⁽²⁾.

Las sustancias húmicas son el producto de la heteropolicondensación y oxidación enzimática de carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina, taninos y muchos otros materiales de origen biológico. Son moléculas multifuncionales constituidas principalmente por cadenas alifáticas y anillos aromáticos sustituidos y grupos funcionales que contienen oxígeno: carbonilo (C=O), carboxilo (HO-C=O) y hidroxilo (-OH) (Figura 4) ⁽²⁹⁾.

Estas sustancias consisten en una mezcla de compuestos orgánicos, con una fórmula estructural múltiple, y cuya configuración molecular es imposible de describir, ya sea para los ácidos fulvicos como para los ácidos húmicos formadores de ésta. Esto les confiere a las turbas la gran capacidad que tienen de sorber muchas especies inorgánicas y orgánicas ⁽²⁾.

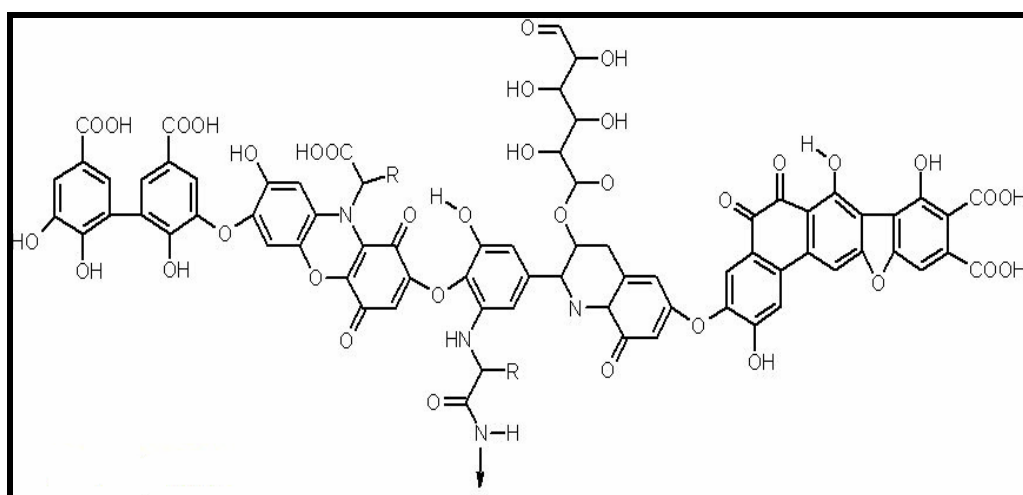


Figura 4. Molécula hipotética de sustancias húmicas (Tomada de Senesi, 1996).

Las sustancias húmicas, son una clase importante de compuestos naturales de alto peso molecular. Se incluyen tres fracciones: ácidos fúlvicos, que son solubles en

agua a todos los valores de pH, ácidos húmicos, que son solubles en agua a $\text{pH} > 2$, y huminas, que son insolubles en agua. El punto de vista moderno es que los ácidos húmicos adecuados son el grupo más representativo de las sustancias húmicas. La estructura lábil de los ácidos húmicos, incluyendo policonjugaciones lineales con grupos polares y enlaces carbono-carbono en los anillos, se estabiliza por interacciones intermoleculares. Es específicamente esta función quien es responsable de la capacidad de autorregulación y explica la idea de que las sustancias húmicas pertenecen a sistemas micro heterogéneos termodinámicos que, en determinadas condiciones, se rigen por el medio ambiente. Los ácidos húmicos naturales son estables por mucho tiempo. Sin embargo, la exposición a la luz puede alterar la estabilización natural y dar lugar a diferentes tipos de sus interacciones efectivas con el medio ambiente, incluso con xenobióticos en un medio acuoso ⁽³⁰⁾.

Las principales características moleculares que influyen con la habilidad que tienen las sustancias húmicas de formar complejos con su polifuncionalidad, carácter electrolítico, hidrofiliidad y la capacidad que tienen de formar compuestos intermoleculares. Los mejores ligando en las sustancias húmicas son aquellos que contienen grupos funcionales que contienen oxígeno. También se cree que forman complejos los grupos funcionales que contienen nitrógeno, azufre y fósforo. Se ha demostrado que los complejos más estables son aquellos que se envuelven más fuertemente con grupos carboxilos y alcoholes fenolicos ⁽²⁾.

La turba es un material producto de la humificación de la materia orgánica (etapa bioquímica), formado principalmente por restos de plantas superiores en ambientes ligeramente cubiertos con agua.

Etapas bioquímica

Esta se lleva a cabo desde el mismo momento en que los restos del material vegetal son depositados en la cuenca. Los responsables de estos primeros cambios son las bacterias (anaeróbicas) quienes degradan las moléculas biológicas (biomoléculas) para generar unas nuevas y más complejas estructuras denominadas geomoléculas. Una condición muy importante para que las bacterias puedan estar desarrollando estos cambios, es que la temperatura no debe exceder de 50 °C ⁽⁵⁾.

En esta etapa se llevan a cabo tres procesos:

- 1- *Degradación bioquímica o (bacteriana)*: ocurren reacciones de hidrólisis de proteínas y de carbohidratos hacia aminoácidos y azúcares (respectivamente), a cargo de los microorganismos quienes toman como fuente de energía la materia orgánica parcialmente descompuesta. En esta etapa, los lípidos y la lignina prácticamente no sufren cambios. La actividad bacteriana cesa cuando se ha alcanzado un nivel de soterramiento avanzado o el desarrollo de condiciones tóxicas (para las bacterias) dentro del sistema.
- 2- *Policondensación*: recibe este nombre el proceso mediante el cual el material poco alterado de la etapa anterior (lípidos y lignina), conjuntamente con los residuos del material que sí logró sufrir cambios, interactúan para formar estructuras mucho más complejas, estos productos son denominados geopolímeros o sustancias húmicas.
- 3- *Insolubilización*: los geopolímeros por el aumento de temperatura (debido al soterramiento) sufren nuevos cambios dando origen a un material que es cada vez más insoluble debido a un aumento de su peso molecular y de las interacciones moleculares, a este nuevo producto se le conoce como húmicas.

Clima

Se dice que el clima es el factor más importante, debido a que también abarca la humedad y la temperatura, que permite un mejor desarrollo de las plantas. La humedad esta vinculada a la supervivencia del material vegetal, debido a que por medio de ella obtiene los nutrientes necesarios para su vida. Además, debe existir cierta cantidad de agua que cubra este material para evitar la degradación debida a la oxidación. El caso de la temperatura no es menos importante, a altas temperaturas las plantas pierden humedad, lo que ocasiona un retardo en su crecimiento, y a baja temperaturas, los procesos vitales de las plantas ocurren a un ritmo mucho más lento, lo que retarda el crecimiento ⁽⁵⁾.

Las condiciones de temperatura y humedad reinantes en el ecosistema determinan el clima del mismo. Dichas condiciones son decisivas en la producción y preservación de la turba ya que, dependiendo de cuales sean, pueden favorecerla o desfavorecerla. En primer lugar, debe tenerse una elevada productividad primaria, lo cual implica el desarrollo de plantas superiores que constituyan una fuente permanente de materia orgánica. Al mismo tiempo, la cantidad de agua presente es fundamental tanto para el crecimiento de las plantas, ya que permite la toma de nutrientes del suelo, como para la preservación de la materia orgánica, ya que al contarse con una cantidad suficiente de agua que cubra la cuenca se evita la oxidación de dicha materia orgánica ⁽⁷⁾.

La evolución térmica de la turba, una vez que el soterramiento de este material en la cuenca elimina toda actividad bacteriana e inicia la etapa geoquímica, promueve todo un conjunto de cambios químicos, inducidos principalmente por la temperatura. La materia orgánica es muy reactiva y sensible a la temperatura, que constituye el motor para infinidad de cambios químicos ⁽²⁸⁾.

Los pantanos, humedales, ciénagas, estanques y cuerpos relativamente estancados de agua como lagos y lagunas, meandros abandonados, zonas de

inundación en medios fluviales, y ambientes transicionales como: marismas costeras, estuarios y bahías son ambientes que presentan las características climáticas, de relieve y tectónicas adecuadas para que la materia orgánica pueda preservarse y llevarse a la formación de la turba.

Composición de la turba

La turba como producto natural de origen vegetal y microbiano es principalmente orgánico (80% en peso, excepto el agua). La materia orgánica puede variar considerablemente en la composición formulada de N, C, O y H para materia descompuesta ("en bruto") a la turba de un pozo de materia descompuesta ("Humificada"). La relación C/N disminuye con el aumento de la descomposición ⁽⁶⁾.

El contenido típico de carbono en la turba oscila entre 50 y 60 % (calculado sobre base seca y libre de cenizas). Los procesos predominantes en el período inicial de acumulación de restos vegetales y formación de turba (turbificación) incluyen la maceración, gelificación, fermentación y concentración de sustancias resistentes ⁽²⁸⁾.

En la turba el carbono se encuentra distribuido en diferentes grupos funcionales y en los pocos núcleos aromáticos que existen. El hidrógeno está unido principalmente al carbono y en menor proporción al oxígeno y nitrógeno como parte de distintos grupos funcionales. El oxígeno se encuentra formando parte de grupos funcionales hidroxilos, carboxilos y ésteres, entre otros. El nitrógeno forma parte de las aminas y anillos piridil heterocíclicos ⁽⁵⁾.

La formación de turba se considera la etapa bioquímica de la formación del carbón, durante el cual los residuos vegetales son parcialmente descompuestos. La etapa geoquímica de carbonificación es un proceso continuo e irreversible que produce una roca de los sedimentos orgánicos. A largo plazo, la carbonificación produce rangos cada vez más elevados de carbón, a partir del lignito de sub-bituminoso de

alta volatilidad, bituminoso medio volátiles y bituminosos de antracita de baja volatilidad. El calor y la presión son los principales agentes de metamorfismo de carbón, en lugar de tiempo ⁽³¹⁾.

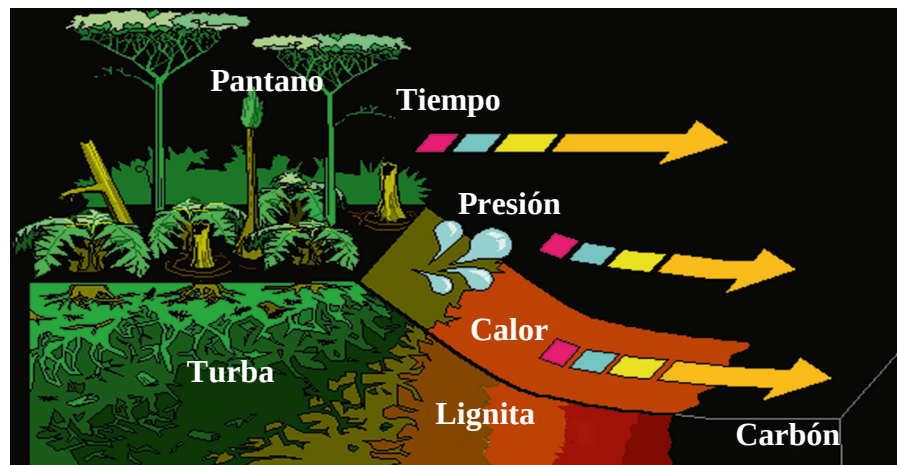


Figura 5. La transición de la turba, debido principalmente al calor, presiones elevadas y ampliado períodos de tiempo.

Aumento de la temperatura y la presión en función de la profundidad, están relacionadas con el plegamiento, fallamiento y la presencia de intrusiones ígneas. El primer paso en la bonificación es la eliminación de H_2O debido al peso de los sedimentos subyacentes. Un aumento de la concentración de carbono y una disminución en el hidrógeno y las concentraciones de oxígeno se señalan en mayor rango de carbones ⁽³¹⁾.

La formación de carbón ha sido descrita como "una ineficiencia en el ciclo del carbono" cuando el carbono de las plantas quedan en los sedimentos terrestres y no se recicla a la atmósfera. El carbón es, por definición, un fácil combustible que contienen más del 50% en peso y un 70% en volumen de material carbonoso. Otra definición describe el carbón como combustibles sólidos, generalmente estratificada,

que se originó a partir de la acumulación, el entierro, y la compactación de la vegetación parcialmente descompuesta en eras geológicas anteriores ⁽³¹⁾.

La formación de los yacimientos de carbón requiere material vegetal abundante, un clima adecuado, las zonas de acumulación de turba y medio de preservar el sedimento carbonoso.

Si se estudia la composición del carbón desde el punto de vista químico, fácilmente podremos darnos cuenta que existen dos tipos de componentes: los orgánicos, responsables del carbón como roca, y las impurezas minerales.

La matriz mineral del carbón está constituida en la mayor parte de los casos por minerales de arcilla, pirita y cuarzo. Tanto el cuarzo como las arcillas y algún otro mineral de origen detrítico aparecen en el carbón por influjo de clásticos en el ambiente sedimentario en el cual se acumula la turba; por consiguiente, su presencia es circunstancial y no asociada a los procesos por los cuales el carbón se forma: en otras palabras, su presencia es fortuita, y siempre pueden ser vistos como impurezas del carbón. Químicamente hablando, la materia mineral del carbón está constituida mayoritariamente por silicio, aluminio, titanio, sodio, magnesio, calcio, potasio y hierro ⁽³²⁾.

Una excepción a la afirmación anterior la constituye el mineral pirita, así como algunos otros minerales de origen autigénico. La pirita es un mineral inherente al carbón, pues su génesis está asociada con el conjunto de procesos de acumulación anaeróbica de la materia orgánica durante la etapa bioquímica de transformación a turba y posteriormente a carbón ⁽³²⁾.

En las últimas décadas, muchos países han revisado sus políticas energéticas, especialmente las relacionadas a la explotación de combustibles fósiles para la generación de energía, hacia un amistoso acercamiento con el medio ambiente. Por lo tanto, muchos esfuerzos están siendo realizados actualmente para predecir y

determinar los impactos ambientales de la utilización del carbón al estudiar el comportamiento de ciertos elementos traza y sus efectos potencialmente peligrosos durante la combustión del carbón.

El parámetro esencial relativo a la calidad del carbón es el medio ambiente local y las condiciones durante y después de la acumulación de turba. Los estudios geoquímicos de los depósitos de carbón diferentes son las claves en el esfuerzo por comprender el modo de ocurrencia de los elementos trazas, así como su comportamiento durante combustión. Aunque la turba no es ampliamente utilizada para la generación de energía, algunos países, como Finlandia e Irlanda, cubren una porción significativa de su demanda nacional de energía mediante la explotación de turbas ⁽³³⁾.

Las turbas compuestas principalmente por materia orgánica se han reconocido por comportarse como un medio adsorbente de contaminantes en los sistemas suelo-agua.

ANTECEDENTES

A continuación se presentan algunos estudios relacionados a las características de las turbas para actuar como biofiltros en la adsorción de contaminantes ambientales.

Khan et al. (1996), estudiaron la termodinámica de la interacción del lindano en diferentes suelos, a diferentes temperaturas e intervalos de tiempo. Los resultados indicaron que la adsorción era de tipo química y que esta aumentaba con el aumento de la temperatura, asociando este comportamiento al aumento de sitios activos en la superficie de los suelos con el aumento de la temperatura.

Chiou y Kile (1998), estudiaron las desviaciones de la linealidad de sorción en los suelos de compuestos orgánicos polares y no polares en relaciones de concentración baja mediante el modelo de isothermas de Freundlich. Determinaron que la adsorción no lineal tiende a ser mayor para los solutos polares que para los solutos no polares y que la turba presenta un efecto mayor.

Xing y Pignatello (1998), estudiaron la competencia de sorción entre 1,3-diclorobenceno o 2,4-diclorofenol y los ácidos aromáticos naturales en la materia orgánica del suelo mediante isothermas no lineales de Freundlich. Determinaron que los ácidos aromáticos y posiblemente otras moléculas orgánicas naturales pequeñas pueden ocupar y bloquear los sitios de adsorción en la materia orgánica que puede afectar el transporte y biodisponibilidad antropogénica de compuestos orgánicos en el medio ambiente.

Bhandari y Xu (2001), este estudio se realizó para evaluar la capacidad de adsorción y desorción de contaminantes fenólicos en la superficie de suelos mediante isothermas de Freundlich utilizando la enzima peroxidasa para modificar el comportamiento de los productos químicos fenólicos y sus mezclas en los suelos

mediante la alteración de su estructura química. Las mezclas fueron investigados porque son más representativos de "mundo real" sitios contaminados, que rara vez tienen los contaminantes individuales. Es argumentó que los cambios resultantes en el comportamiento de los contaminantes puede tener un impacto significativo en el destino final de la contaminantes fenólicos en los sistemas naturales.

Flores et al.(2006), estudiaron la sorción de contaminantes orgánicos en suelos con materia orgánica. Determinaron que la con la presencia de materia orgánica aumentó la cantidad de contaminantes orgánicos adsorbidos en el suelo estudiado.

De Freitas (2008), determinó la concentración de algunas especies metálicas en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare. Determinó que las mayores concentraciones de Pb se encontraban hacia la zona sur del golfete y en los primeros 5 cm de cada columna de sedimentos, asociando estas anomalías a actividades antrópicas. También, pudo observar la tendencia del Hg a localizarse hacia los bordes del golfete, en la zona de manglares, asociando su comportamiento a la estabilidad con la materia orgánica, y su presencia a fuentes antrópicas.

Endo et al., (2008), estudiaron los factores que influyen en la no linealidad de adsorción de compuestos específicos en la materia orgánica natural mediante isothermas de Freundlich. Determinaron que los compuestos de altos valores de parámetros de bipolaridad fueron más susceptibles a la adsorción no lineal en suelos de turba. Demostraron que algunos compuestos con propiedades de sorbato tienen un importante impacto en la fuerza global de adsorción con la materia orgánica, pero no una influencia significativa sobre la no linealidad de adsorción. Además determinaron que los compuestos heterocíclicos aromáticos tienen una mejor sorción, capacidad y no linealidad.

Gupta et al., (2008), determinaron las características de adsorción de Cu y Ni sobre las turbas de Irlanda. La adsorción de Cu y Ni fue estudiada en soluciones de los iones por separados y en mezclas mixtas de esos iones. También, hicieron estudios

de adsorción a distintos pH. De igual modo, hicieron ensayos de desorción sobre las turbas. Determinando así, que el rango de pH favorable para la máxima adsorción de los metales hacia la turba fue de 4,0 a 4,5. Las isothermas de adsorción fueron adaptadas al modelo de Langmuir. Los valores muestran que la eficiencia de desorción del cobre fue mayor que la de níquel, utilizando agua desionizada, solución de EDTA y HCl.

Martínez (2008), determinó el efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados. Hizo comparaciones entre la turba original y su producto de maduración, con las especies metálicas Cu, Zn y Cd, a un rango de pH de 5 a 6, y una temperatura de 25 °C. Los datos de adsorción se ajustaron a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Determinó que el orden de afinidad fue $Cu > Zn > Cd$. También, concluyó que la turba posee mayor capacidad de adsorción que su producto de maduración, explicando que esto se debía mayormente a los grupos funcionales que la turba original poseía.

Balasubramanian et al., (2009), estudiaron el potencial de la turba de Indonesia para adsorber Pb, Cd y Zn en un solo, doble y triple sistemas de soluto mediante el modelo de isothermas de Langmuir. Determinaron que la adsorción siguió el orden $Pb > Cd > Zn$ para un solo soluto y sistemas de multisoluto. Además demostraron la adsorción total de los metales el cual ocurre por intercambio de iones y complejos. Demostraron un 90% de desorción de Pb, Cd y Zn en la turba, además que sugieren que la eficacia de desorción disminuyó con un aumento en la concentración de adsorción de metales.

Li et al. (2009), estudiaron la influencia de materia orgánica en la absorción de pentaclorofenol en los suelos. Demostrando que en los suelos con materia orgánica mejora la adsorción de pentaclorofenol.

Rodríguez (2009), estudió la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni sobre las turbas del Golfete de Cuare, estado Falcón mediante el modelo de

isotermas de adsorción de Langmuir. Determinando que el orden de adsorción para los especies ensayados $UO_2 > Ni > Co > Sb$ el cual viene dado por la afinidad de cada uno con la materia orgánica, por las propiedades químicas de cada elemento y por la compatibilidad con los sitios activos encontrados en la turba.

Romero (2009), caracterizó el fenómeno de sorción de los elementos As, Cr, Hg y Pb por la turba de manglar de Morrocoy mediante el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir. Determinando que el orden de adsorción para las especies fue $Hg > Pb > As > Cr$ este comportamiento controlado por la naturaleza química de los elementos y por la afinidad de la turba hacia estas especies. Además concluyó que la turba posee una gran capacidad para sorber especies en solución y de igual modo poder retenerlas sobre estas

Subramanyan & Das (2009), estudiaron la adsorción de fenol en dos suelos diferentes basado en cinética y en la isoterma de los modelos de análisis. Los resultados mostraron que un suelo adsorbe mayor cantidad de fenol que el otro y que la capacidad máxima de adsorción se encontró a pH 6.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

REACTIVOS Y MATERIALES

- Muestra: Turba de la laguna Paso Real del estado Mérida.
- Fenol, 99% pureza.
- HClO_4 marca SIGMA ALDRICH.
- Solución de NH_4 marca SIGMA ALDRICH.
- Agua desionizada.
- Papel de filtro Advantage N° 5ª, diámetro de poro 0,22 μm

ETAPA DE PRE-LABORATORIO

Las muestras provienen de la Laguna Paso Real, ubicada en el estado Mérida exactamente en la Serranía de Santo Domingo. Donde se realizó la toma de un núcleo de sedimentos de la laguna, la cual es un complejo morrenico. Esta laguna se encuentra ubicada a 8° 49' 06" de Latitud Norte y 70° 47' 27" de Longitud Oeste. Para coleccionar las muestras, se removi6 la parte superior y a menos de 50 cm de profundidad (por lo general a 30 cm), es de donde la turba fue tomada (figura 6). La vegetaci6n de la zona, que di6 origen a la acumulaci6n org6nica, est6 constituida exclusivamente por especimenes de p6ramo: vegetaci6n herb6cea, rala, de crecimiento restringido, gram6neas en general. No se apreciaron restos le6nosos de envergadura. A6un cuando se detectaron olores propios de acumulaci6n org6nica parcialmente descompuesta, no se apreci6 olor a H_2S .

Las muestras fueron coleccionadas entre marzo y abril de 2006. Todas las muestras se recolectaron con la ayuda de una pala y fueron guardadas en bolsas pl6sticas y se almacenaron bajo refrigerio hasta llegar al laboratorio.

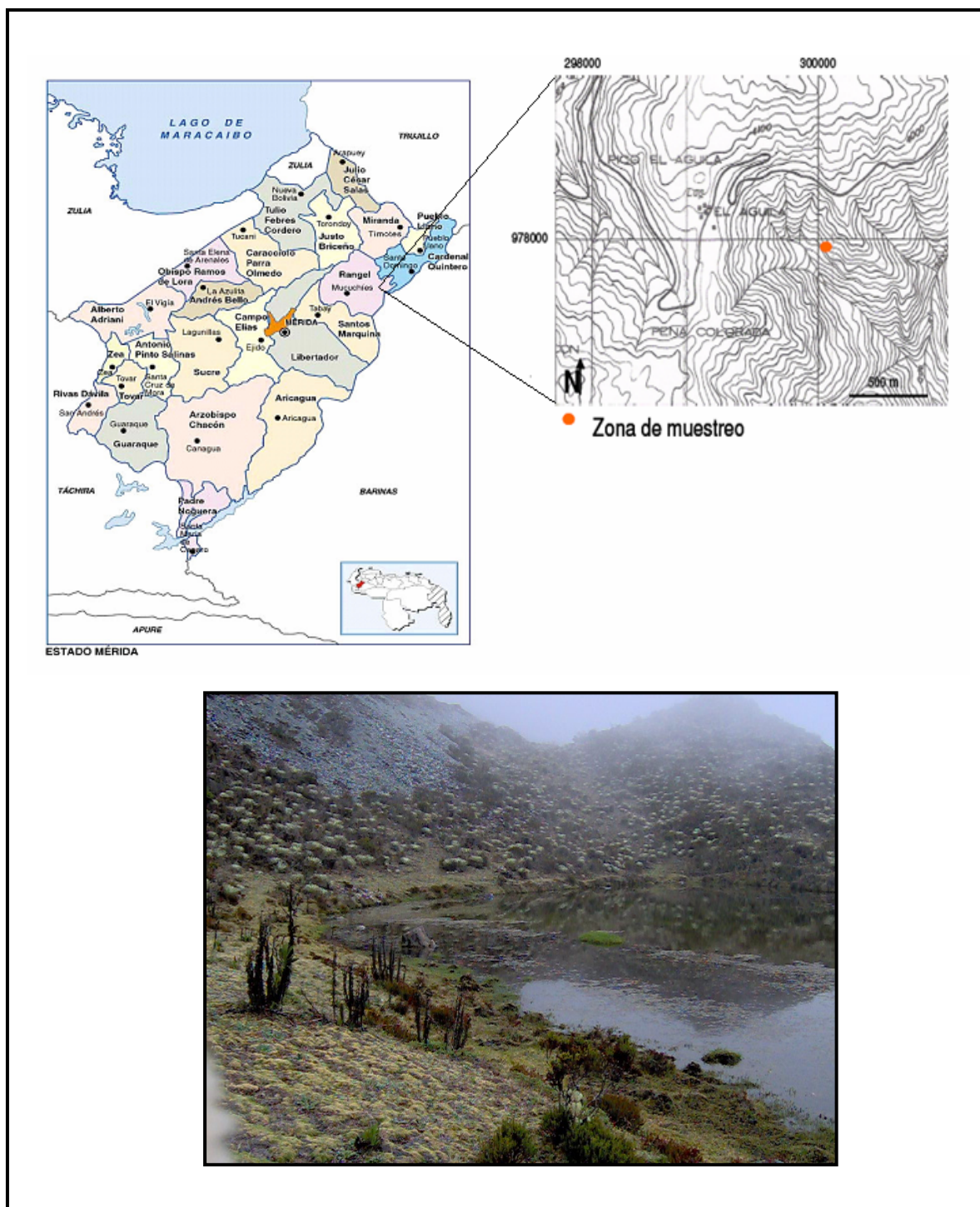


Figura 6. Ubicación del muestreo en la Laguna Paso Real, estado Mérida e imagen de la misma.

ESQUEMA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo las experiencias de adsorción y desorción de fenol en muestras de turbas de la laguna Paso Real, se llevó a cabo el procedimiento experimental mostrado en la figura 7.

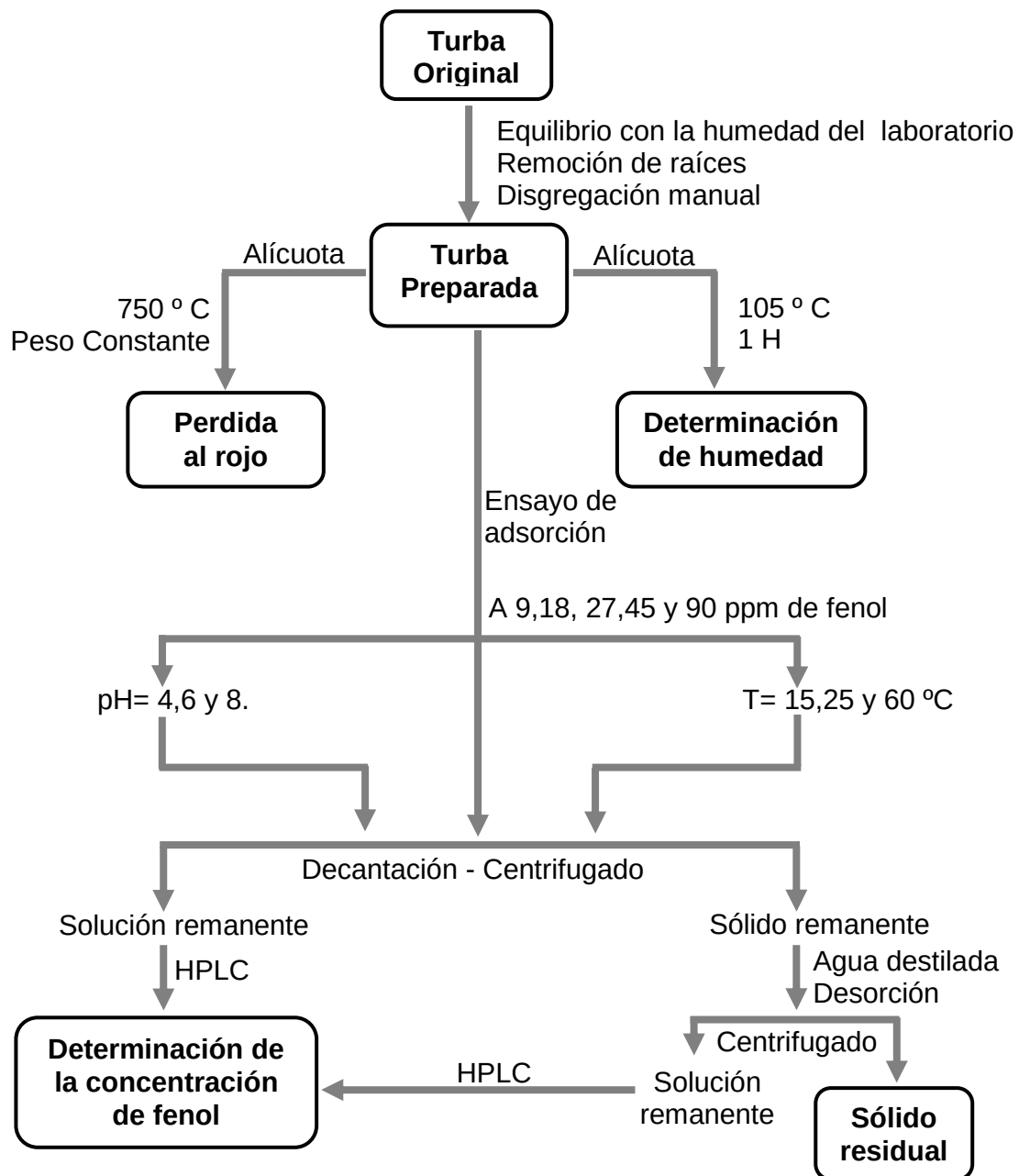


Figura 7. Procedimiento experimental.

TRATAMIENTO FÍSICO

El esquema representado en la figura 8, indica el proceso de análisis empleado para el tratamiento físico previo a la muestra. El tratamiento físico consistió en el secado de la muestra al aire durante 3-4 semanas, su disgregado a mano retirando cuidadosamente todos aquellos restos vegetales que se encontraban reconocibles a simple vista (raíces, troncos pequeños, hojas) y por último el tamizado a través de tamices con la finalidad de separar la mayor cantidad de raíces posible que permanecían en la muestra.

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

Se colocó aproximadamente 1,000 g de muestra dentro de un crisol previamente pesado; posteriormente el material fue llevado a la estufa la cual se encontraba a una temperatura de 105 °C, durante 1 hora, periodo luego del cual se enfrió dentro de un desecador, para su posterior pesada. Seguidamente el crisol fue introducido nuevamente en la estufa por 15 min. Culminado dicho tiempo, se sacó de la estufa, se enfrió en el desecador y se pesó de nuevo. Este procedimiento se realizó 4 veces hasta que se alcanzó peso constante. La determinación del contenido de humedad se realizó por cuadruplicado y se obtuvo a partir de la siguiente ecuación.

$$\%H = \frac{(P_0 - P_f)}{P_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde: %H= porcentaje de humedad,
Po= peso inicial de la muestra,
Pf= peso final de la muestra al alcanzar peso constante.

DETERMINACION DE MATERIA ORGANICA

Para la determinación de materia orgánica presente en la muestra se colocó aproximadamente 1,0000 g de muestra en un crisol previamente pesado; posteriormente el material fue llevado a la mufla la cual se encontraba a una temperatura de 750 °C, durante 2 horas, periodo luego del cual se enfrió dentro de un desecador, para su posterior pesada. Luego el crisol fue introducido nuevamente en la mufla por 30 min. Culminando dicho tiempo, se saco de la mufla, se enfrió en el desecador y se pesó de nuevo. Este procedimiento se realizó tres veces hasta que se alcanzo peso constante. La determinación de materia orgánica se realizó por cuadruplicado y se obtuvo a partir de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ MO} = \frac{(P_0 - P_f)}{P_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde: %MO= porcentaje de materia orgánica,

Po= peso inicial de la muestra,

Pf= peso final de la muestra al alcanzar peso constante.

ENSAYOS DE ADSORCIÓN SOBRE LA TURBA

Para los ensayos de adsorción se pesó aproximadamente 1,0000 g de turba en un tubo de centrífuga (este procedimiento se realizó por duplicado para cada concentración). Se tomaron dos alícuotas de 20 ml de cada solución (de 9,18,27,45 y 90 ppm) de fenol y se agregaron a los tubos de centrífuga que contenía la turba, y se rotularon. Se llevó a agitación por dos horas en el agitador mecánico, y luego se dejaron en reposo por 2 horas. Después del reposo las muestras se filtraron utilizando un papel de filtro advantage N° 5ª de diámetro de poro 0.22 µm. La solución filtrada se recolecto y se procedió a su medición mediante HPLC.

ENSAYOS DE DESORCIÓN DE FENOL SOBRE LA TURBA

Los ensayos de desorción se realizaron a partir del sólido recolectado en los ensayos de adsorción para las diferentes concentraciones. Estos se mezclaron mediante agitación con agua desionizada realizándose el mismo procedimiento de agitación y reposo que se aplicó para los ensayos de adsorción. Posteriormente se filtraron utilizando un papel filtro advantage N° 5ª de diámetro de poro 0.22 µm. La solución filtrada se recolectó para luego conocer la concentración desorbida en el equilibrio de fenol. La eficiencia de la desorción se calculó a partir de la ecuación presentada por Gupta:

$$\text{Edesorción} = \frac{(X_{\text{desorbida}} * 100)}{X_{\text{adsorbida}}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde: Edesorbida es la eficiencia de desorción,
Xdesorbida= masa del analito que se encuentra en equilibrio con la solución
Xadsorbida=masa del analito que se encontraba sorbida ante los ensayos de desorción.

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL

Se midió la concentración de fenol a la solución recolectada en la adsorción y desorción mediante HPLC en el equilibrio, y la diferencia entre la concentración añadida y la concentración medida corresponde a la concentración adsorbida y desorbida por la turba. Las soluciones se prepararon por duplicado para los tratamientos estadísticos de los datos.

El sistema HPLC empleado fue marca Agilent Technologies el cual posee una columna de acero inoxidable C18 de longitud 15 cm, detector de UV-Vis (arreglo de diodos). Las condiciones experimentales que se emplearon para el uso del sistema fueron: velocidad de flujo 2ml/min, Fase móvil: H₂O-CH₃CN (70:30) v/v, una temperatura aproximada de 18°C y la presión de 260 psi.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en la caracterización de la turba, el efecto del pH y la temperatura en los ensayos de adsorción y desorción, aspectos fisicoquímicos del proceso e importancia del mismo.

CARACTERIZACION DE LA TURBA

Humedad

Para la determinación de humedad se utilizó el procedimiento descrito anteriormente en la metodología experimental, y se hizo uso de la ecuación 5. El porcentaje de la humedad de la turba obtenido fue $14,9 \pm 0,6$ %. En la tabla 6 se observan los valores obtenidos para cada réplica.

Tabla 6. Resultados obtenidos en los ensayos realizados para la determinación de la humedad de la turba.

Muestra	(Peso inicial $\pm 0,0003$) g	(Peso final $\pm 0,0003$) g	% Humedad
M1	1,0012	0,8432	15,8
M2	1,0110	0,8607	14,9
M3	1,0106	0,8650	14,4
M4	1,0028	0,8550	14,7
Promedio			14,9
Desv. Estándar			0,6

Materia orgánica

Para la determinación de materia orgánica en las muestras, se realizó pérdida al rojo a una temperatura de 750 °C. El porcentaje de materia orgánica presente en la muestra fue de $21 \pm 3 \%$.

Se considera que todo el material perdido a esta temperatura es materia orgánica debido a que las materias volátiles que la constituyen se desprenden como productos gaseosos; principalmente dióxido de carbono, entre otros. No se obtiene pérdida de carbonato debido a que estudios posteriores demostraron que la turba de la Laguna Paso Real, no presenta carbonatos en su estructura, esto confirma que todo el material perdido se puede asumir como materia orgánica.

Debido a que también se pierde agua a esta temperatura, a los valores obtenidos para la determinación de materia orgánica se le restó el porcentaje de humedad ya determinado. En la tabla 7 se puede observar los valores de materia orgánica obtenidos de la turba para cada replica.

Tabla 7. Determinación de materia orgánica mediante pérdida al rojo.

Muestra	(Peso inicial $\pm 0,0003$) g	(Peso final $\pm 0,0003$) g	% MO
M1	1,0079	0,6695	18,5
M2	1,0195	0,6778	18,6
M3	1,0022	0,6300	22,1
M4	1,0281	0,6238	24,4
Promedio			20,9
Desv. Estándar			2,9

Este valor es muy importante ya que la materia orgánica, por ser tan reactiva y rica en grupos funcionales, es la principal responsable de las interacciones con las

diferentes especies que se encuentren en solución, en los ensayos de adsorción del presente trabajo.

El porcentaje típico de carbono (promedio) en una turba oscila entre 50 y 60 %, calculado sobre base seca y libre de cenizas ⁽²⁸⁾. Esto quiere decir que por cada 100 g de materia orgánica, 50 g corresponden a carbono. Por lo tanto, si la muestra de turba de la laguna Paso Real posee aproximadamente 21 % de materia orgánica (tabla 7), significa que al menos tiene 10 % de carbono orgánico.

La turba se encuentra químicamente compuesta por materiales orgánicos (ligninas, húmicas y sustancias húmicas), agua e impurezas inorgánicas (principalmente arcillas) ⁽²⁸⁾. De acuerdo a esta composición gruesa y luego de haber realizado las determinaciones de humedad y materia orgánica en la muestra, puede decirse que la turba de la Laguna Paso Real ubicada en el Estado Mérida presenta la siguiente composición aproximada: 15% de humedad, 21 % materia orgánica y 64 % de material inorgánico.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción se construyeron partiendo de los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción para diferentes pH y temperaturas, de acuerdo a la concentración en equilibrio y la masa adsorbida por la turba.

Efecto del pH

Los ensayos de adsorción en los que se vario el pH, se realizaron a una temperatura constante de 25°C. De manera general, la turba adsorbió mayor cantidad de fenol a medida que se incrementó la concentración del mismo en solución.

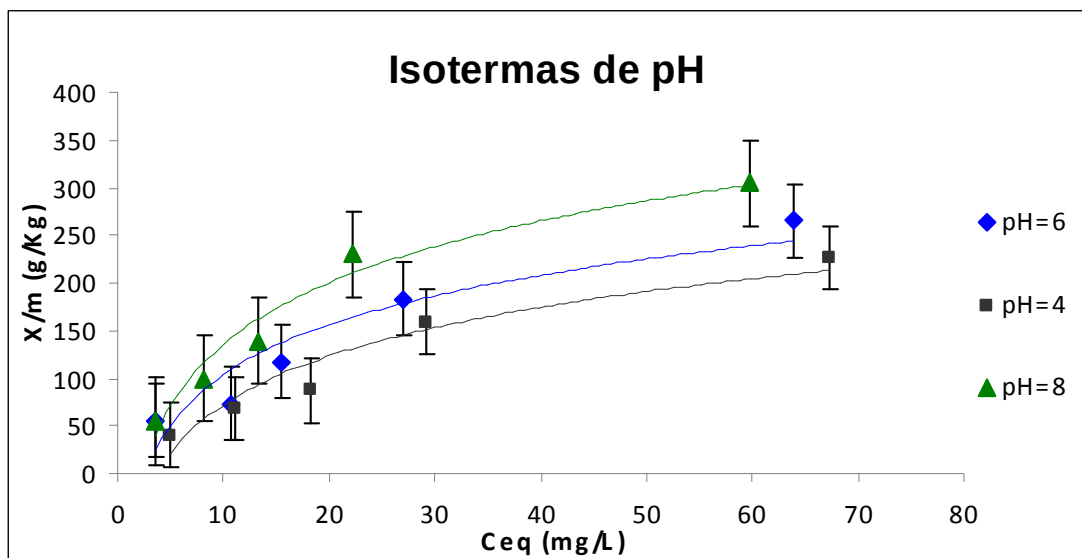


Figura 8. Isotermas de adsorción para los diferentes valores de pH de la Laguna Paso Real.

Como se observa en la figura anterior el fenol bajo diferentes parámetros adsorbe sobre la turba con un comportamiento aproximadamente acorde al modelo de Langmuir. Los resultados de adsorción obtenidos para estos ensayos fueron evaluados bajo los diferentes modelos propuestos para adsorción como lo son Langmuir, Freundlich, Temkin (figuras 4,5 y 6 en el apéndice). De acuerdo a los coeficientes de regresión para cada recta, los ensayos para pH=6 y pH=8 se comportan tipo Langmuir; por otra parte para pH=4 el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos.

Para las isotermas que se adaptaron mejor al modelo propuesto por Langmuir el sistema tiende a la formación de monocapa sobre la turba cuando alcanza la saturación ⁽³⁵⁾. También este tipo de isoterma corresponde a la isoterma tipo I establecidas por Brunauer la cual establece que es de la forma Langmuir y se observa para sólidos microporosos. Este tipo de isoterma corresponde normalmente a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa, en los puntos activos de la superficie.

La isoterma en la cual los datos se adaptaron mejor al modelo propuesto por Freundlich indica que el sistema no tiene requerimientos sobre el tamaño de la capa del soluto que cubre el sólido adsorbente. Aunque la capa de soluto no está limitada en el desarrollo de la expresión, su validez está sujeta a que ésta no crezca indefinidamente pues sería físicamente imposible. Esto no llegaría a suceder en el caso de soluciones de concentración baja, donde la ecuación no se desvía mucho. Desde el punto de vista teórico los sistemas que se comportan tipo Freundlich implican que el calor de adsorción disminuye exponencialmente a medida que el recubrimiento del adsorbente aumenta. En la tabla 8 se pueden observar los resultados del ajuste de los datos a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.

Tabla 8. Constantes de adsorción de Langmuir y Freundlich para cada ensayo.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
Fenol en solución	Xmax (mg/Kg)	R ²	Kf	n	R ²
pH=4	200 ± 4	0,83	24,09	1,74	0,94
pH=6	256 ± 6	0,97	13,25	1,46	0,97
pH=8	416 ±12	0,99	26,87	1,60	0,96

Xmax= cantidad máxima adsorbida de fenol por la turba, R²= coeficiente de regresión de la recta, Kf y n constantes del modelo de Freundlich.

Tomando en cuenta lo presentado en la tabla anterior, el orden de afinidad de adsorción de la turba por el fenol para los diferentes pH, asumiendo que en todas las condiciones el sistema se comporta tipo Langmuir; en orden decreciente es la siguiente pH=8>pH=6> pH=4.

El fenol a pH=8 presentó la mayor capacidad de adsorción. Esto puede ser debido a que en medio básico aumenta la concentración del el ion fenóxido, el cual es mas reactivo que el fenol. El fenol a pH=4 fue la condición ensayada que presento menor capacidad de adsorción. El efecto del pH del medio acuoso es un factor importante

que puede influir en la adsorción. El pH de la solución afecta el grado de ionización y especiación de las distintas especies que posteriormente conduce a un cambio en la cinética de la reacción y las características de equilibrio del proceso de adsorción. Para este estudio los resultados obtenidos indican que a medida que aumenta el pH la capacidad de adsorción también aumenta. A mayor pH, la atracción entre el fenol y la materia orgánica es mayor resultando en un incremento en la capacidad de adsorción.

La mayor capacidad de adsorción de una condición respecto a otra podría estar relacionada, por una parte, con la interacción de los iones con los distintos sitios activos de la turba (por ejemplo, grupos carboxílicos y OH fenólicos presentes en las sustancias húmicas); por otra, podría ser consecuencia de las características químicas propias del fenol para cada ensayo (tabla 8), de su naturaleza química, así como también del grado de afinidad que éste presente por la materia orgánica.

A manera de poder comparar todas las condiciones de pH bajo un mismo modelo de adsorción, se presentarán los datos experimentales que corresponden a la monocapa en los tres casos para evaluarlo bajo el modelo propuesto por Langmuir. Como se observa en la tabla 9, el fenol a diferentes pH en concentraciones menores a 27 ppm se adsorbe sobre la turba siguiendo el comportamiento del modelo de Langmuir, por esta razón se puede decir que para bajas concentraciones de fenol este modelo describe adecuadamente el proceso de adsorción ya que se observan coeficientes de regresión de la recta de linealidad muy cercanos a la unidad (figuras 9,10 y 11 en el apéndice), obteniéndose una adsorción en monocapa sobre la superficie de la turba.

Para pH=4 el mecanismo de adsorción cambia para concentraciones mas elevadas por lo que podemos asumir que la adsorción se da en cualquier ubicación de la superficie de la turba, esto implica que el calor de adsorción disminuye exponencialmente a medida que el recubrimiento del adsorbente aumenta, considerándose la adsorción en multicapas.

Tabla 9. Adsorción máxima calculada a partir del modelo de isoterma de Langmuir para cada pH.

Fenol en solución	Xmax (mg/Kg)	R ²
pH=4	121,95	0,81
pH=6	151,51	1
pH=8	333,33	0,99

Tomando en cuenta lo presentado en la tabla 9, el orden de afinidad de adsorción de la turba por el fenol con variación de pH, asumiendo que en todas las condiciones el sistema se comporta tipo Langmuir; en orden decreciente es la siguiente $\text{pH}=8 > \text{pH}=6 > \text{pH}=4$. En la cual se puede observar que el orden de afinidad sigue la misma tendencia que se explicó anteriormente para las cantidades máximas adsorbidas según Langmuir tomando en cuenta todos los datos experimentales para los diferentes ensayos de adsorción, donde igualmente la cantidad máxima de adsorción es para el fenol a $\text{pH}=8$, seguido de la condición del ensayo a $\text{pH}=6$; y a la menor cantidad adsorbida para este caso se dio igualmente para $\text{pH}=4$.

Adsorción para el caso de $\text{pH}=4$

En las figuras 9 y 10 se observa la isoterma de adsorción detallada y la gráfica de linealidad para el modelo de Freundlich, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, la forma de la isoterma corresponde al modelo propuesto por Freundlich y la curva de linealidad presenta un coeficiente de regresión de la recta muy próxima a uno. Esto significa que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a este modelo de isoterma, indicando que se generan capas múltiples de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, asumiendo que la energía de la superficie es heterogénea.

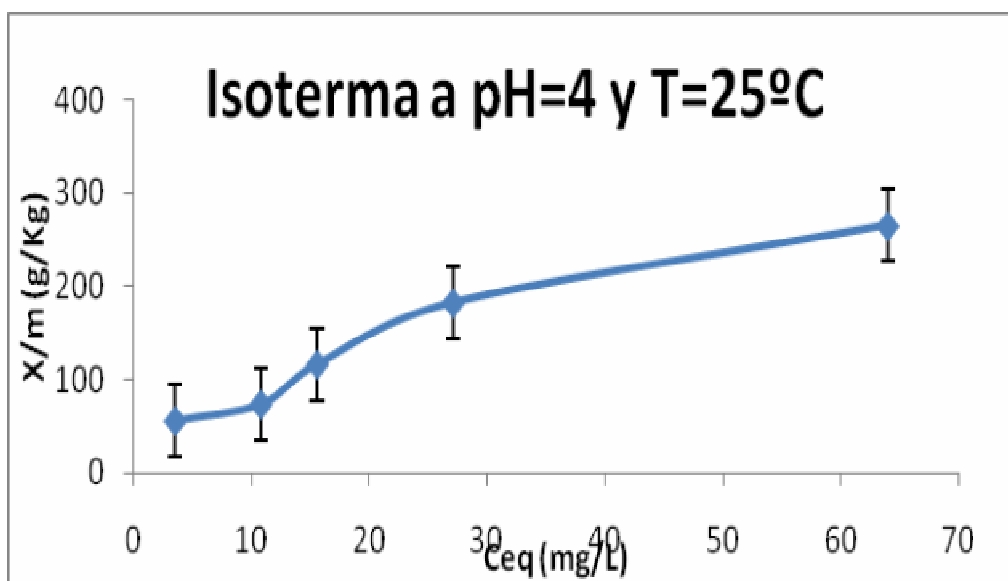


Figura 9. Isoterma de adsorción del fenol a pH=4 por la turba de la Laguna Paso Real.

El efecto del pH del medio acuoso es un factor importante que puede influir en la adsorción. Para este ensayo la capacidad de adsorción de la turba por el fenol a pH=4 (tablas 8 y 9) disminuye en comparación con el resto de los ensayos, esto se puede deber a que a valores de pH bajo pueda existir competencia entre los protones y las moléculas de fenol por la ubicación de sitios activos en la superficie, además de que gran parte de las moléculas de fenol se encuentran protonadas al igual que algunos grupos pertenecientes a las sustancias húmicas, impidiendo algunas interacciones como del tipo ácido-base entre ellas. Sin embargo, siguen actuando fuerzas atractivas de otro tipo.

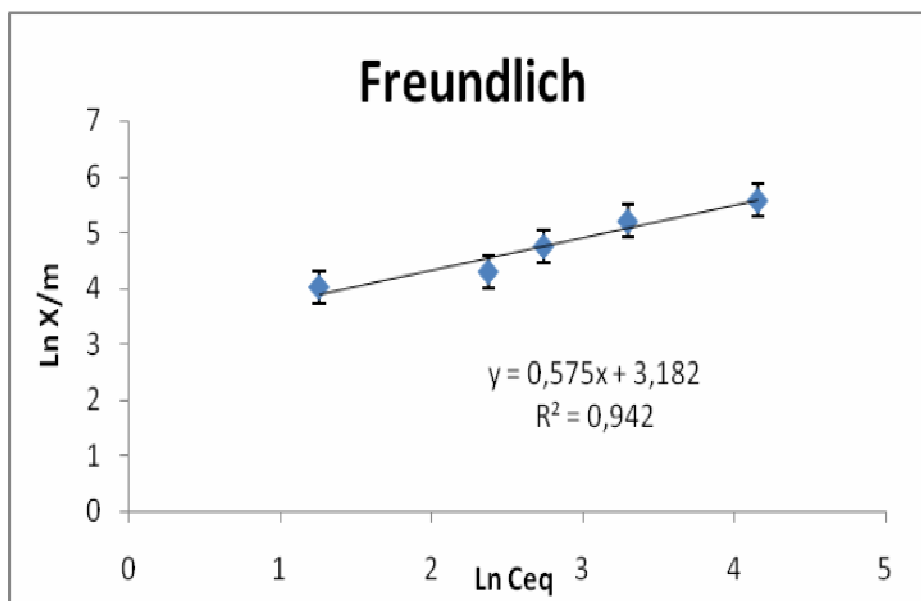


Figura 10. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Freundlich del fenol a pH=4.

Adsorción del fenol a pH=6

En la figura 11 se muestra la isoterma de adsorción para el fenol a pH=6. Donde se puede observar la tendencia de la curva, la cual parece indicar que esta alcanzando la saturación y que el fenol a esta condición ha formado la monocapa sobre la superficie de la turba. Esto se puede corroborar con el coeficiente de regresión que presenta la curva de Langmuir para este ensayo, el cual está muy cercano a la unidad, indicando que se adapta perfectamente al modelo propuesto por este como se observa en la figura 13.

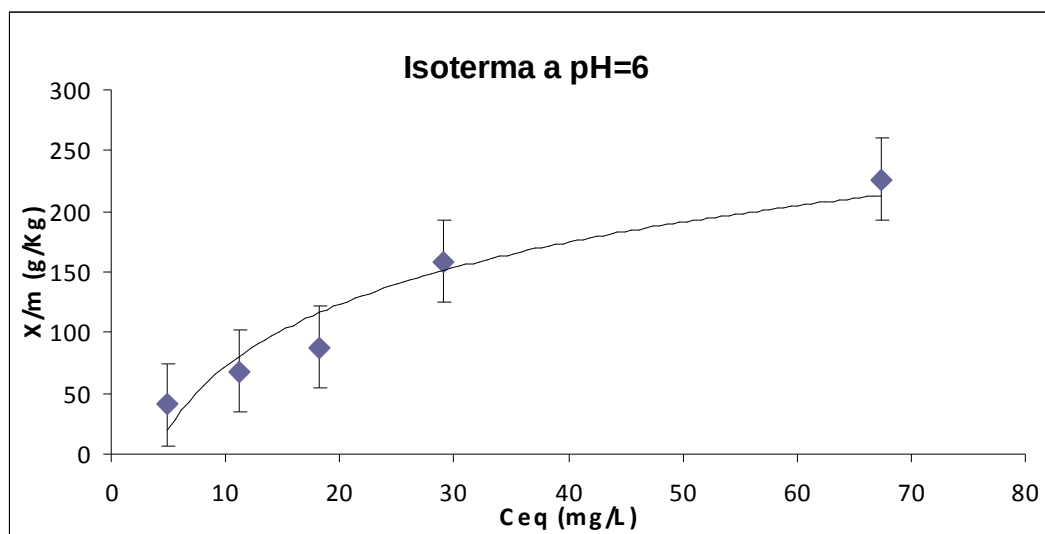


Figura 11. Isoterma de adsorción del fenol a pH=6 por la turba de la Laguna Paso Real.

El fenol a pH=6 se encuentra en su forma neutra (C_6H_5OH). Las propiedades físicas del fenol están fuertemente influenciadas por el grupo hidroxilo, el cual le permite formar enlaces de hidrogeno con otras moléculas ⁽¹³⁾. La reactividad del fenol viene dada en gran parte por su acidez igualmente por su anillo aromático ⁽³⁸⁾. Muchas de las propiedades de los fenoles reflejan la polarización implicada en la descripción de resonancia. El oxígeno del hidroxilo es menos básico, y el protón del hidroxilo mas ácido, en los fenoles que en los alcoholes ⁽¹³⁾. El grupo hidroxilo es bastante polar y lo mas importantes que tiene una característica estructural muy especial: contiene un hidrogeno enlazado a un elemento altamente electronegativo, el oxígeno.

Mediante el grupo hidroxilo el fenol puede formar puentes de hidrógeno. Por esta razón la posible interacción mayoritaria entre la turba y el fenol es de este tipo entre las diferentes interacciones que se pueden llevar a cabo debido a la reactividad del fenol, ya que se ve favorecido a estas condiciones de pH y temperatura según la cantidad máxima adsorbida de fenol por la turba en este ensayo, la cual entre las diferentes condiciones fue uno de los que obtuvo una mayor cantidad de adsorción.

El hecho de que se formen enlaces de hidrógenos entre las diferentes moléculas incluye que los átomos comprometidos tienen pares de electrones libres. Este tipo de enlace se da entre un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo pequeño como lo es el N, O ó F. Estos tres elementos deben su efectividad especial a la carga negativa concentrada sobre sus átomos pequeños. El puente de hidrógeno es un tipo de atracción bipolar particularmente fuerte, en el cual un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente, y otro, con fuerzas puramente electrostática ⁽³⁸⁾.

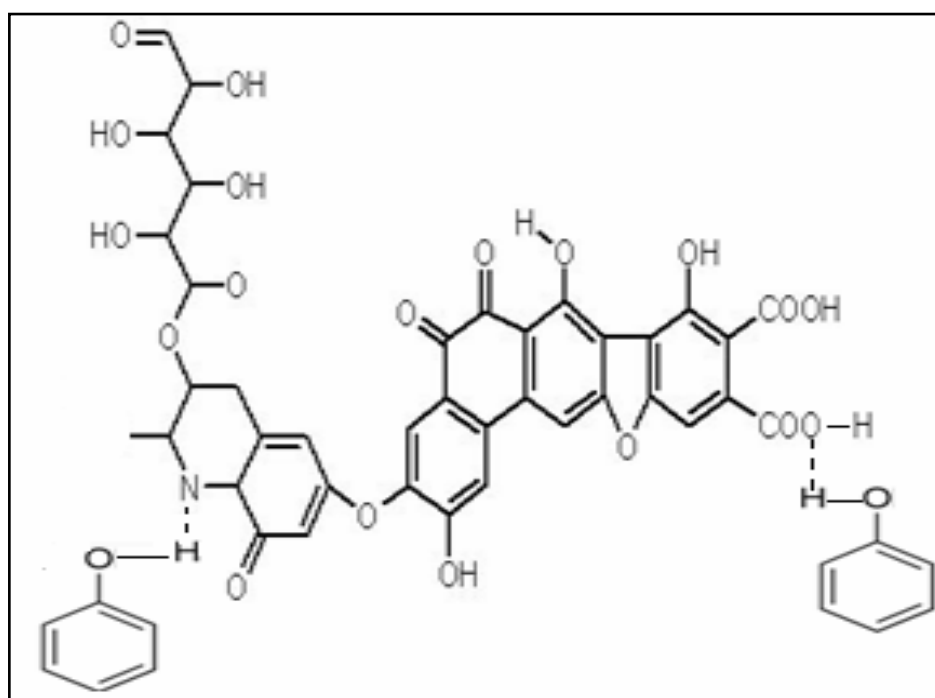


Figura 12. Posibles formación de enlaces de hidrogeno entre las sustancias húmicas y el fenol.

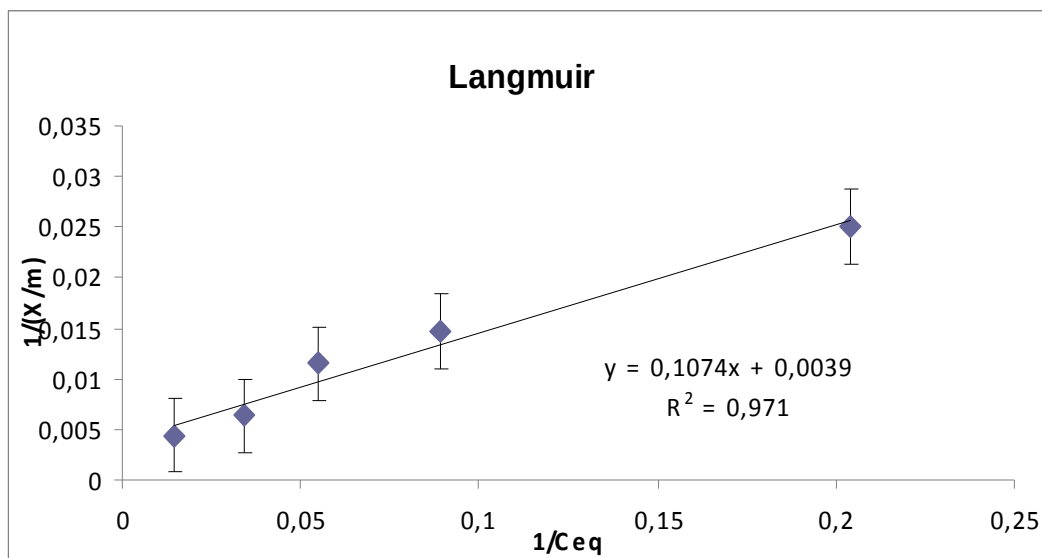


Figura 13. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Langmuir del fenol a pH=6.

Adsorción del fenol a pH=8

En el caso de la adsorción del fenol a pH=8 se observó igualmente que la forma de la isoterma corresponde a un comportamiento similar a las del tipo I, lo que indica que existen características de quimisorción, como se puede apreciar en la figura 14, además la gráfica de linealidad de los datos según Langmuir presenta un coeficiente de correlación satisfactorio (figura 15). Los datos experimentales se ajustan muy bien a este modelo y sugiere una adsorción en monocapa del fenol sobre la superficie de la turba a estas condiciones, asumiendo que en el equilibrio la velocidad de adsorción de las moléculas en la superficie son iguales, localizándose en posiciones específicas ⁽⁴⁰⁾.

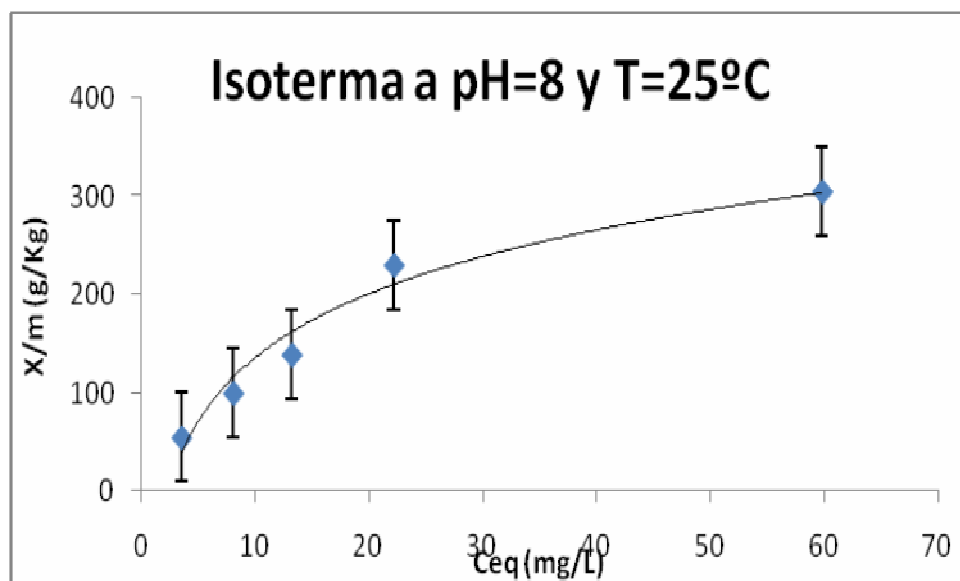


Figura 14. Isotherma de adsorción del fenol a pH=8 por la turba de la Laguna Paso Real.

El fenol en medio básico lo encontramos como fenóxido. La carga negativa en el ion fenóxido está estabilizada por solvatación y por deslocalización electrónica en el anillo. Esta deslocalización está representada por la resonancia. Tanto el oxígeno del hidroxilo como el anillo aromático pueden ser sitios de reactividad nucleófila en un fenol. El anillo aromático de este, al igual que el de una arilamina, se contempla como una unidad funcional rica en electrones capaz de sufrir varias reacciones. Sin embargo, en algunos casos es el oxígeno del hidroxilo el que reacciona ⁽¹³⁾.

Se ha estimado que el ion fenóxido es entre 10^5 y 10^7 veces más reactivo que el fenol frente a un electrofilo ⁽¹³⁾. La reactividad del ion fenóxido y la gran capacidad de las sustancias húmicas en la turba para formar complejos, son los factores principales que le confieren al fenol a pH=8 la gran capacidad de adsorción encontrada en los resultados experimentales del presente estudio.

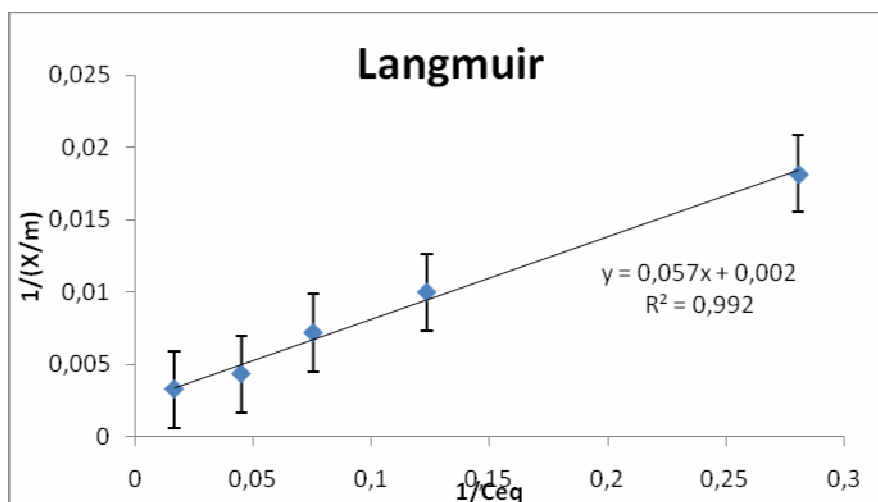


Figura 15. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Langmuir del fenol a pH=8.

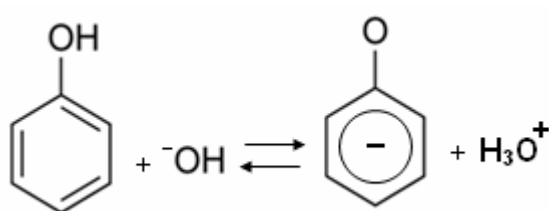


Figura 16. Formación del ion fenóxido.

Efecto de la temperatura

Los ensayos de adsorción en los que se varió la temperatura, se realizaron a una condición constante de pH=6. Al igual que para las condiciones de pH, la turba adsorbió mayor cantidad de fenol a medida que se incrementó la concentración del mismo en solución. Aunque las isotermas presentadas para cada condición de temperatura tuvieron un comportamiento diferente, esto puede deberse a la afinidad que tienen los diferentes grupos que conforman la turba hacia el fenol y al número de sitios activos de la superficie en diferentes condiciones.

En la figura 17 se puede observar como el fenol en diferentes condiciones adsorbe sobre la turba con un comportamiento aproximadamente acorde al modelo de

Langmuir. Los resultados de adsorción obtenidos para estos ensayos fueron evaluados bajo los diferentes modelos propuestos para adsorción como lo son Langmuir, Freundlich, Temkin (figuras 5,7 y 8 en el apéndice). De acuerdo a los coeficientes de regresión para cada recta en los diferentes modelos para $T=25^{\circ}\text{C}$ y $T=60^{\circ}\text{C}$ el que mas se acerca a la unidad es Langmuir, pero para la $T=15^{\circ}\text{C}$ el que mas se acerca a la unidad es Freundlich. Por esta razón se puede decir que para esta temperatura el sistema no tiene requerimientos sobre el tamaño de la capa del soluto que cubre el sólido adsorbente por tanto el mecanismo de adsorción cambia tendiendo a la formación de multicapas. Por otra parte en las isothermas que se adaptaron mejor al modelo propuesto por Langmuir, el sistema tiende a la formación de monocapa sobre la turba cuando alcanza la saturación.

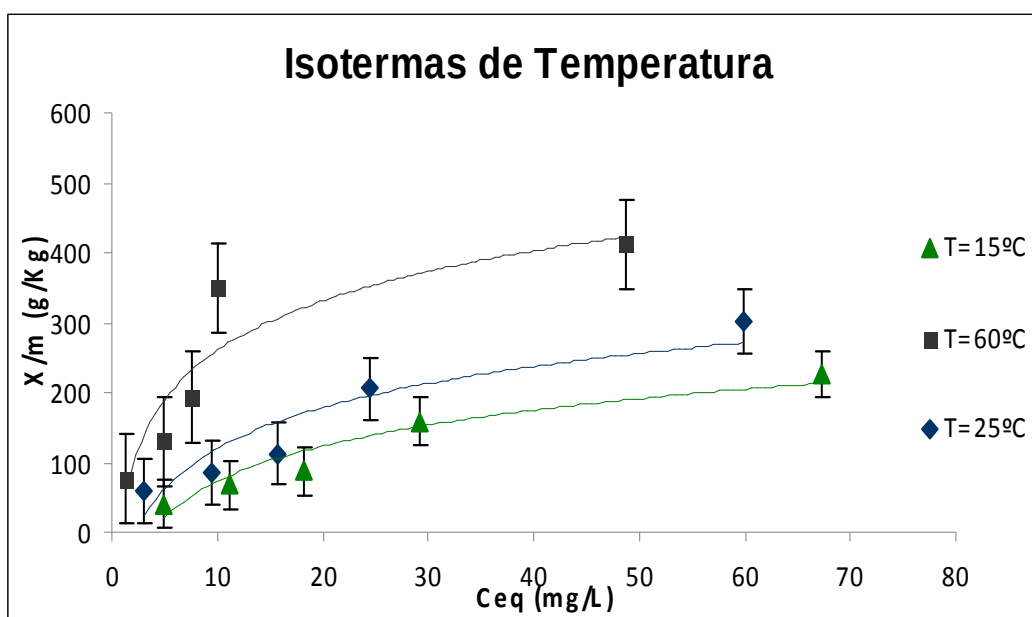


Figura 17. Isotermas de adsorción para los diferentes valores de Temperatura de la Laguna Paso Real.

Las isothermas para $T=60^{\circ}\text{C}$ y $T=25^{\circ}\text{C}$ corresponden a la isoterma tipo I establecidas por Brunauer, la cual establece que es de la forma Langmuir y se observa para sólidos microporosos. Este tipo de isoterma corresponde normalmente a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa, en los puntos activos de la

superficie. Esta se encuentra caracterizada por un aumento rápido de cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión.

En la tabla 10 se pueden observar los resultados del ajuste de los datos a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Por tanto se puede decir, que el orden de afinidad de adsorción de la turba por el fenol para las diferentes temperaturas, asumiendo que en todas las condiciones el sistema se comporta tipo Langmuir; en orden decreciente es la siguiente $T=60^{\circ}\text{C} > T=25^{\circ}\text{C} > T=15^{\circ}\text{C}$.

Tabla 10. Constantes de adsorción de Langmuir y Freundlich para cada ensayo de temperatura.

<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
Fenol en solución	Xmax (mg/Kg)	R ²	Kf	n	R ²
T=15 °C	212 ± 5	0,86	27,77	1,74	0,94
T=25 °C	256 ± 6	0,97	13,25	1,46	0,97
T=60 °C	370 ± 13	0,92	69,82	1,98	0,86

Xmax= cantidad máxima adsorbida de fenol por la turba, R²= coeficiente de regresión de la recta, Kf y n constantes del modelo de Freundlich.

La mayor capacidad de adsorción, la presentó la condición de $T=60^{\circ}\text{C}$. La adsorción se verifica siempre con el desarrollo de calor, por lo que según el principio del equilibrio de Le Chatelier la cantidad de sustancia adsorbida debe disminuir al aumentar la temperatura, por lo que los resultados obtenidos serían según esto contradictorio. Sin embargo los resultados reportados en la literatura muestran que el efecto de la temperatura en la adsorción es muy variable. Según Valverde-García la elevación de la temperatura favoreció la adsorción de plaguicidas orgánicos en suelos y lo atribuyó al aumento con la temperatura del número de sitios activos en la superficie de los suelos estudiados⁽³⁶⁾. Una interpretación similar fue hecha por

Khan y colaboradores para la adsorción de plaguicidas como el lindano, en suelos ⁽³⁷⁾. Este puede ser el motivo al cual se puede atribuir que al aumentar la temperatura la capacidad de adsorción de la turba por el fenol aumente

La menor capacidad de adsorción se observó para el caso a condiciones de $T=15^{\circ}\text{C}$. Este resultado se debe posiblemente a que en el tiempo en que se realizó el ensayo el sistema no alcanzó completamente el equilibrio. Se puede considerar que si el tiempo de ensayo para esta condición hubiera sido mayor que la del resto de los ensayos, posiblemente en la capacidad máxima de adsorción se apreciaría un aumento.

Debido a que los datos para los ensayos de temperatura no se ajustan todas a un solo modelo de adsorción, se presentarán los datos experimentales que corresponden a la monocapa en los tres casos, para evaluarlo bajo el modelo propuesto por Langmuir, y de esta forma poder comparar todas las condiciones de temperatura bajo un mismo modelo de adsorción.

Como se observa en la tabla 11 el fenol para todos los ensayos con variación de Temperatura, a concentraciones menores a 27 ppm se adsorben sobre la turba siguiendo el comportamiento del modelo propuesto por Langmuir, ya que se observan coeficientes de regresión de la recta de linealidad muy cercanos a la unidad (figuras 10, 12 y 13 en el apéndice). Por esta razón se puede decir que para bajas concentraciones de fenol este modelo describe adecuadamente el proceso de adsorción, obteniéndose una adsorción en monocapa sobre la superficie de la turba. Para $T=15^{\circ}\text{C}$ el mecanismo de adsorción cambia para concentraciones más elevadas por lo que se puede asumir que la adsorción se presenta en cualquier ubicación de la superficie de la turba, esto implica que el calor de adsorción disminuye exponencialmente a medida que el recubrimiento del adsorbente aumenta, considerándose la adsorción en multicapas.

Tabla 11. Adsorción máxima calculada para los datos que se ajustan a la monocapa para cada temperatura.

Fenol en solución	X _{max} (mg/Kg)	R ²
T=15 °C	117,64	0,99
T=25 °C	151,51	1
T=60 °C	232,56	0,96

Tomando en cuenta lo presentado en la tabla 11, el orden de afinidad de adsorción de la turba por el fenol para las diferentes condiciones, asumiendo que en todas las condiciones el sistema se comporta tipo Langmuir; en orden decreciente es la siguiente $T=60^{\circ}\text{C} > T=25^{\circ}\text{C} > T=15^{\circ}\text{C}$. En la cual se puede observar que el orden de afinidad sigue la misma tendencia que se explicó anteriormente para las cantidades máximas adsorbidas según Langmuir tomando en cuenta todos los datos experimentales para los diferentes ensayos de adsorción, donde igualmente la mayor capacidad de adsorción es para la condición a $T=60^{\circ}\text{C}$, seguido de la $T=25^{\circ}\text{C}$ y la de menor capacidad a $T=15^{\circ}\text{C}$.

Adsorción para el caso de $T=15^{\circ}\text{C}$

La isoterma de adsorción presentada en la figura 18 para el ensayo de adsorción a $T=15^{\circ}\text{C}$ presenta una forma diferente con respecto a la de la mayoría de los ensayos. Esta se ajusta al modelo de Freundlich lo cual se pudo comprobar por la gráfica de linealidad (figura 19) del mismo en la que el coeficiente de regresión se encuentra muy cercano a la unidad. Esto indica que el mecanismo de adsorción a esta temperatura es diferente, la capa de soluto no se encuentra limitada considerándose la posibilidad de adsorción en multicapas. Desde el punto de vista teórico, los sistemas que se comportan tipo Freundlich implican que el calor de adsorción disminuye exponencialmente a medida que el recubrimiento del adsorbente aumenta. K y n son los parámetros de las isotermas de Freundlich, cuando este modelo es válido normalmente n es mayor a 1⁽⁴⁰⁾. Por esta razón se

puede comprobar que los datos para esta condición se ajustan a este modelo ya que como se observo en la tabla 10, el valor encontrado para n mediante la gráfica de linealidad es de 1,74.

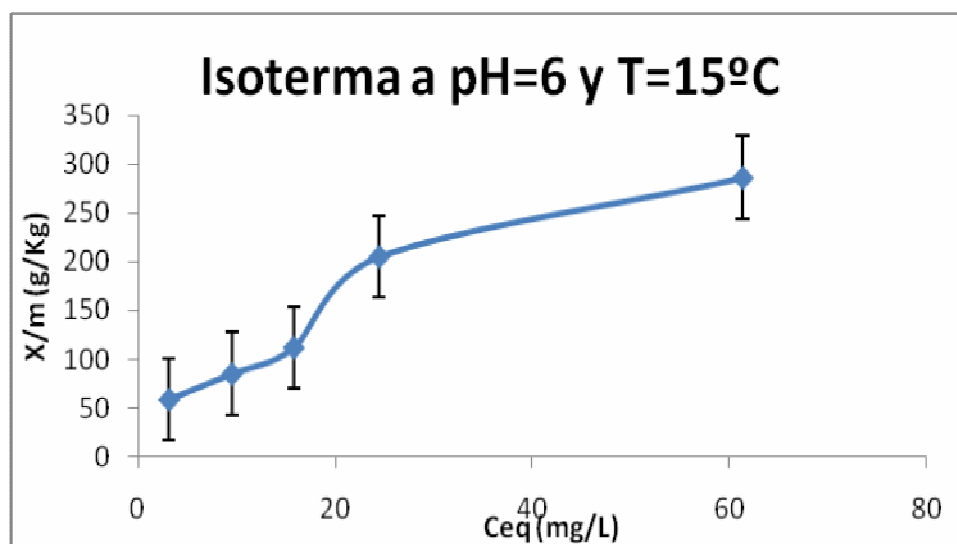


Figura 18. Isotherma de adsorción del fenol a $T=15^{\circ}\text{C}$ por la turba de la Laguna Paso Real.

La capacidad de adsorción del fenol a $T=15^{\circ}\text{C}$ en la superficie de la turba es una de las menores, esto puede implicar que posiblemente en el tiempo en el que se realizó el ensayo este no alcanzo el equilibrio, esto significa que al no alcanzar el equilibrio no alcanza su máximo de adsorción. La cantidad adsorbida dependerá de la presión, la temperatura, la superficie específica y porosidad del adsorbente, y de la naturaleza del sistema sorbato-sorbente. Desde un punto de vista termodinámico, la adsorción es un proceso espontáneo por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema (ΔG). La adsorción supone necesariamente la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas en el paso de la fase líquida o gas a la superficie, con lo que la entropía (ΔS) disminuirá. Por ello, la variación de entalpía (ΔH) debe ser negativa y el proceso de adsorción será exotérmico ⁽⁴⁰⁾. Por esta razón una disminución de la temperatura desplazaría el equilibrio hacia la derecha. Esto indica que según los resultados obtenidos para este ensayo posiblemente no se alcanzo el equilibrio.

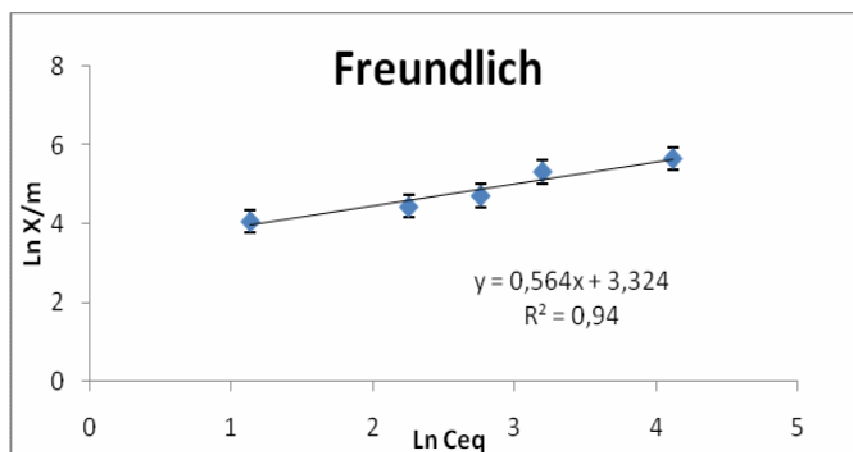


Figura 19. Gráfica de linealidad para confirmar la isoterma de Freundlich del fenol a $T=15^{\circ}\text{C}$.

Algunas consideraciones fisicoquímicas del proceso

La temperatura es una propiedad esencial en la termodinámica, y por eso se define a veces la termodinámica como el estudio de la relación entre la temperatura y las propiedades macroscópicas de la materia ⁽⁴³⁾. Los parámetros fisicoquímicos para la adsorción de fenol en la superficie fueron estudiados partiendo de la ecuación de Arrhenius (ecuación 8), ya que esta ecuación constituye una buena aproximación para la dependencia de la temperatura. Las constantes (k) que se utilizaron, fueron las constantes de Freundlich para todos los casos.

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación 8. Ecuación de Arrhenius

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ecuación 9. Ecuación de linealidad de Arrhenius.

De la linealidad de la ecuación de Arrhenius, la cual se obtiene al aplicar el logaritmo a la ecuación original (ecuación 9), se obtuvo la energía de activación para la adsorción determinada mediante la pendiente de la gráfica de linealidad de $\ln(k)$ con respecto a $1/T$, con todo el margen de error que se pueda obtener para este

calculo, la energía de activación aproximada corresponde a 22 KJ/mol. Según Banerjee et al., la energía de activación baja (5-40) KJ/mol se caracteriza para fisisorción, mientras que energías mayores (40-800) KJ/mol se sugiere quimisorción⁽⁴²⁾. Por esta razón se podría decir que el proceso que predomina es de tipo físico para la adsorción del fenol sobre la turba. Sin embargo se podrá observar en los resultados experimentales de los ensayos de desorción que se presentaran mas adelante, que el proceso parece ser de tipo químico. Una de las razones por la cuales esto podría ocurrir es porque el proceso de desorción puede ser mucho mas lento que el de adsorción, lo que puede indicar que tal vez los requerimientos de tiempo eran mayores a los que se utilizaron en estos ensayos y por este motivo en muchas de las adsorciones a diferentes concentraciones no se observa desorción.

La energía requerida para los enlaces de hidrógeno varía de 20-30 KJ / mol y puede llegar incluso a 40 a 70 KJ / mol^(44,45). El valor de la energía de activación obtenida para los ensayos se encuentra en el rango de 20 a 30 KJ/mol lo que sugiere que la interacción principal entre la turba y el fenol se debe a enlaces de hidrógeno.

Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) fueron evaluados mediante la ecuación 10, y los cambios de entropía y entalpía fueron determinados a partir de la ecuación de Van't Hoff (ecuación 11). Estos valores de los parámetros termodinámicos se pueden observar en la tabla 12. Los cambios de entalpía positivos indican que la reacción de adsorción es un proceso endotérmico y el valor de la entropía positiva también sugiere un estado más desordenado en la interfase sólido-solución durante la adsorción.

$$\Delta G = - R T \ln(k)$$

Ecuación 10. Ecuación de energía de Gibbs.

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

Ecuación 11. Ecuación de Van't Hoff

Tabla 12. Datos fisicoquímicos obtenidos para la adsorción de fenol con variación de la temperatura.

T(°K)	ΔG° (J/mol)
288	- 7960
298	- 6402
333	- 11756
ΔH° (J/mol)	21650
ΔS° (J/mol*K)	99

A través de las funciones termodinámicas se puede explicar el incremento en la adsorción con el aumento de la temperatura sobre la base de una mayor espontaneidad (ΔG) de la reacción cuando el componente asociado a la entropía se hace mayor que el calor endotérmico de adsorción.

Mecanismos de adsorción del fenol

Además de su acidez, la propiedad química más notable de un fenol es la reactividad extremadamente elevada de su anillo en la sustitución electrofílica. La acidez desempeña un papel importante, ya que la ionización de un fenol genera el grupo O^- , aún más liberador de electrones que el —OH , debido a su carga negativa. El fenol puede formar puentes de hidrogeno intermoleculares incluso con otras moléculas fenólicas ⁽³⁸⁾. Por esta razón y por los resultados obtenidos para los parámetros fisicoquímicos del proceso, se considera la formación de puentes de hidrogeno entre el fenol y las sustancias húmicas como la interacción mayoritaria de la turba con respecto a el fenol entre otras interacciones como intercambio iónico.

Las sustancias húmicas le confieren a las turbas la gran capacidad que tienen de sorber muchas especies inorgánicas y orgánicas. Las principales características moleculares que influyen con la habilidad que tienen las sustancias húmicas de formar complejos son su polifuncionalidad, carácter electrolítico, hidrofiliidad y la

capacidad que tienen para formar compuestos intermoleculares. Los mejores ligandos en estas sustancias son aquellas que contienen grupos funcionales que contienen oxígeno. Además se ha demostrado que los complejos mas estables son aquellos que se envuelven fuertemente con grupos carboxilos y alcoholes fenólicos ⁽⁴⁶⁾. Esto confirma que parte de la posible interacción es de tipo química, debido a la formación de complejos estables entre las sustancias húmicas de la turba y el grupo funcional OH, perteneciente al fenol.

Posible participación de los minerales de arcilla en el proceso de adsorción

Los minerales de arcilla juegan un rol fundamental en la remoción de iones de una solución acuosa, por lo que se dice que controlan la movilidad de gran cantidad de especies químicas, así como también sus ciclos geoquímicos en el ambiente ⁽⁷⁾. Recordando entonces que la turba caracterizada en este estudio posee una cantidad importante de fracción mineral, es preciso tomar en consideración la participación de los minerales de arcilla que puedan encontrarse en dicha fracción.

La gran área superficial específica, su estabilidad química y mecánica, su estructura en forma de capas, la alta capacidad de intercambio iónico y sus propiedades de acidez de Bronsted y Lewis, hacen de los minerales de arcilla excelentes materiales para la adsorción ⁽⁴¹⁾. Bajo condiciones más básicas, la superficie de las arcillas se carga negativamente favoreciendo la captura de iones.

Cuando el pH incrementa, iones H⁺ son liberados de la superficie dejando los sitios disponibles para las especies metálicas ⁽⁴¹⁾. Aunque las arcillas tienen excelentes propiedades para adsorber especies, no cabe duda que la principal responsable de la remoción de estos en cantidades relevantes es la materia orgánica. Por esta razón se puede decir que la capacidad de adsorción total podría verse como la sumatoria de todos los procesos o mecanismos que la hacen posible. En este sentido, una turba que tenga alto contenido de materia orgánica y a su vez alto

porcentaje de minerales de arcilla, tendrá una alta capacidad de interacciones y, por consiguiente, una elevada capacidad de adsorción. Por esta razón se puede decir que aunque en la turba de la Laguna Paso Real, la mayor capacidad de adsorción viene dada por la materia orgánica, las arcillas presentes en la misma también influyen de cierta forma en la adsorción de diferentes especies.

Desorción

Para los ensayos de desorción, se tomó en cuenta el proceso planteado por Gupta, el cual consistía en una agitación constante para acelerar la cinética de la desorción. Para esto, el sólido remanente de los ensayos de adsorción que contenía sorbido el fenol en las diferentes condiciones, se le agregó agua desionizada y posteriormente fue agitado por un tiempo de dos horas igual que en los ensayos de adsorción, para luego dejarlo en reposo por dos horas mas. Para calcular la eficiencia de desorción, se utilizó la ecuación 8.

Para la mayoría de todos ensayos realizados no se obtuvo desorción, solo para el caso en el que la concentración inicial era de 90 ppm en las diferentes condiciones, en la tabla 13 y 14 se pueden observar estos resultados. El hecho de que la turba difícilmente desorbe indica que el proceso no es sencillamente físico sino que estamos en presencia de quimisorción, esto indica que la naturaleza de las diferentes interacciones entre el fenol y la turba son lo suficientemente fuertes y se puede decir que en gran parte el proceso es irreversible. También los resultados obtenidos en la tabla 13 y 14 indican que a concentraciones mayores a 45 ppm las interacciones entre la turba y el fenol no son tan fuertes o por lo menos no todas son de tipo químico como para bajas concentraciones. Sin embargo la termodinámica del proceso indica que la adsorción de fenol sobre la superficie de la turba es de tipo física, lo que puede decir que la turba si desorbe, solo que el proceso puede llegar a ser muy lento aunque al inicio de los ensayos se realizaron desorciones en las diferentes condiciones con un tiempos de agitación y reposo mayores a los

utilizados en los ensayos, no observaron cambios significativos en la desorción, tal vez esto indica que este proceso requiere de mucho mas tiempo.

Tabla 13. Fracción porcentual de desorción de fenol con variación de pH para C_0 de 90 ppm.

Fenol en solución	Porcentaje de desorción (%)
pH=4	46
pH=6	53
pH=8	32

El orden aproximado de desorción observado para los ensayos con variación del pH fue $pH=6 > pH=4 > pH=8$ (orden decreciente), de esta forma se puede comprobar que aun para concentraciones relativamente elevadas la adsorción a $pH=8$ es mayor debido a que la turba desorbe menos cantidad de fenol comparándose con los diferentes pH ensayados. También estos resultados confirman que las interacciones entre la turba y el fenol a elevadas concentraciones son en gran parte físicas (tipo Van der Waals).

Tabla 14. Fracción porcentual de desorción de fenol con variación de temperatura para C_0 de 90 ppm.

Fenol en solución	Porcentaje de desorción (%)
T=15 °C	45
T=25 °C	53
T=60 °C	19

En la tabla 14 se puede observar que el orden de desorción para los ensayos con variación de temperatura fue $T=25^{\circ}C > T=15^{\circ}C > T=60^{\circ}C$, esto indica que aun para concentraciones relativamente elevadas la interacción para la adsorción a $T=60^{\circ}C$

es mayor que las del resto de las temperaturas ensayadas. Por esta razón se puede decir que si según la termodinámica del proceso este no es del tipo químico (quimisorción), entonces el proceso de desorción es lo bastante lento como para considerar que el proceso es casi irreversible a bajas concentraciones. Igualmente estos resultados confirman que a mayor concentración de fenol las interacciones entre la turba y este, son de tipo físico.

En un sistema interactúan simultáneamente otros procesos que pueden promover la remoción de algunas especies químicas. Entre estos procesos se encuentra la precipitación de especies químicas, con aniones como OH^- o CO_3^{2-} ; la remoción por volatilización de especies químicas que poseen bajo punto de ebullición, y en un sistema cerrado como el que se utilizó en los ensayos realizados en el laboratorio, la adsorción de las especies químicas sobre el material que los contiene ⁽²⁾. Para los efectos de este trabajo, se puede omitir estos procesos y decir que el sistema tuvo un comportamiento aproximadamente ideal, ya que la intervención de los diferentes procesos tiene muy poco dominio al compararse con la capacidad que tiene la turba de sorber fenol.

Comparación de los resultados del presente trabajo con respecto a los obtenidos para la adsorción de fenol por turba de manglar

Los resultados obtenidos para los ensayos de adsorción que se realizaron para el fenol a diferentes pH por la turba de manglar proveniente de Cuare, estado Falcón se ajustaron al modelo de adsorción según Langmuir, las isothermas se pueden observar en la figura 27.

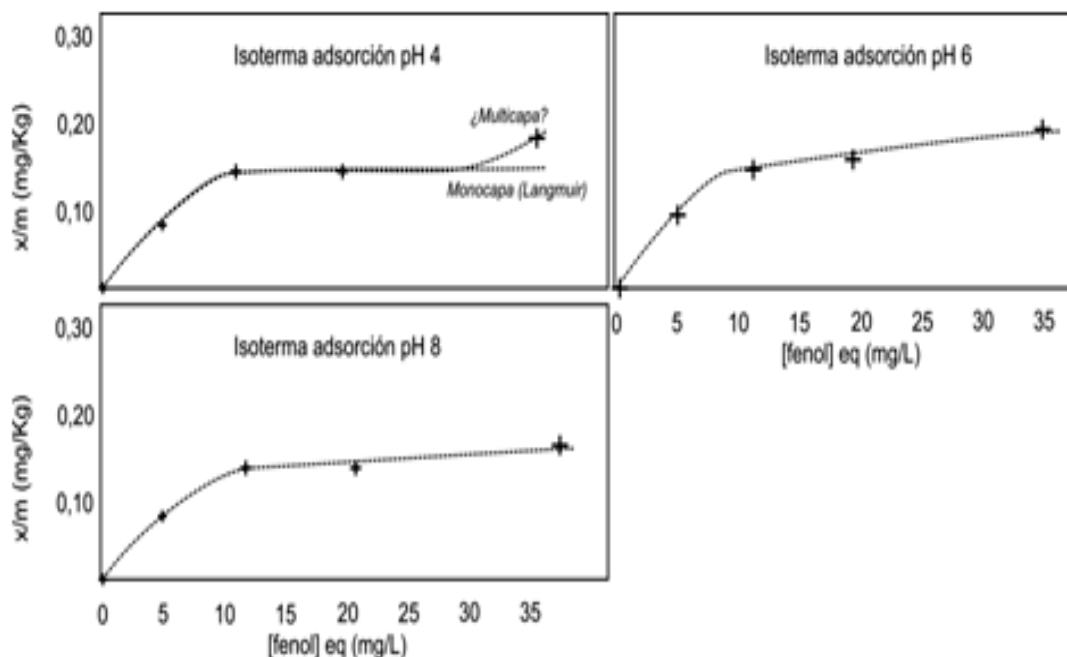


Figura 20. Isotermas de adsorción de fenol por la turba de manglar a diferentes valores de pH.

Los datos se ajustan de manera positiva al modelo; los coeficientes de regresión para cada uno de los casos se acercan a la unidad lo que confirma que el sistema tiende a la formación de la monocapa cuando se alcanza la saturación. A partir de la forma lineal de la ecuación de Langmuir fue calculada la cantidad máxima de fenol adsorbida por la turba en la monocapa (tabla 11). La capacidad máxima de la turba en la adsorción no es influenciada notablemente por los cambios en el pH. La forma, extensión y escala general de las 3 isotermas es muy similar, aunque a pH=4 a elevadas concentraciones pareciera existir la posibilidad de multicapa debido a que en el sistema no se observa saturación ⁽⁵⁾.

Tabla 15. Capacidad máxima de adsorción por parte de la turba a diferentes pH.

	<i>C_{máx} Langmuir (mg/Kg)</i>
pH 4	0,24 ± 0,01
pH 6	0,23 ± 0,02
pH 8	0,20 ± 0,03

Al comparar los resultados obtenidos por la turba de manglar con los resultados del presente estudio en turba de páramo se puede afirmar que la adsorción en los sistemas naturales no se ajustan a un solo mecanismo por lo contrario variando sus condiciones en este caso el pH, la adsorción de fenol en la superficie puede presentarse tanto en monocapa como en multicapa, esto quiere decir que no se rigen bajo un solo modelo de adsorción.

Por otra parte también se puede observar que las capacidades máximas de adsorción para ambas turbas es diferente, aunque los cambios de adsorción en la turba de manglar al variar el pH no fueron muy significativos se puede observar que la adsorción para esta disminuye al aumentar el pH. Por el contrario la turba de páramo al aumentar el pH aumenta la capacidad de adsorción por el fenol; estas diferencias pueden deberse a la caracterización de ambas turbas como los porcentaje de materia orgánica; para el caso de la turba de manglar es de 44% y para la turba de páramo es de 21%, esto explica las diferencias entre las posibles interacciones que pueden darse entre las sustancias húmicas que corresponden a cada turba y el fenol, además de que la superficie de cada turba puede poseer sitios activos diferentes dadas las condiciones.

Comparación de los resultados del presente trabajo con respecto a los obtenidos para la adsorción de metales por turba de manglar

Los resultados de adsorción obtenidos por Romero en el 2009 y Rodríguez en este mismo año, demostraron la gran afinidad que existe entre la turba de manglar de Cuare y los metales, obteniendo elevados valores de capacidades de adsorción (tabla 12). Las isotermas para los diferentes metales (figura 26) se ajustan al modelo de adsorción propuesto por Langmuir, lo cual implica que las especies tienden a la formación de monocapa sobre la superficie de la turba.

Tabla 16. Capacidades de adsorción obtenidas por Romero,2009.

Ensayo	Xmax de adsorción (mg/Kg)	R ²
As	9655±2845	0,99
Cr	6130±1665	0,99
Pb	27382±9047	0,99
Hg	53134±7178	0,95

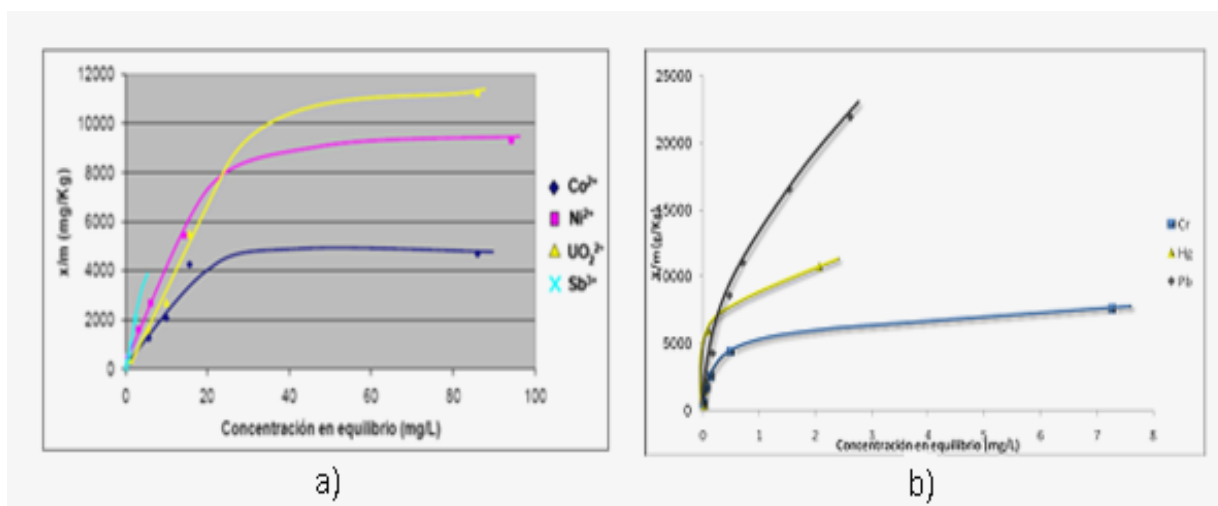


Figura 21. Isotermas de adsorción de metales por la turba de manglar a) resultados obtenidos por Rodríguez, 2009. b) resultados obtenidos por Romero, 2009.

Se puede apreciar claramente al comparar los resultados mencionados anteriormente con los resultados del presente estudio, que las turbas poseen mayor afinidad por especies metálicas que por compuestos orgánicos como el fenol, esto se puede afirmar en modo general debido a la gran capacidad de adsorción de la turba por estas especies, lo cual implica que este comportamiento esta controlado por la naturaleza química de los elementos y por la afinidad de la turba hacia estas especies.

De acuerdo a los resultados del presente trabajo y los reportados por Rodríguez y Romero, se puede confirmar que las turbas poseen una gran capacidad para sorber especies en solución que se consideran contaminantes, están pueden ser tanto especies inorgánicas como orgánicas.

Importancia de los resultados obtenidos

En el presente estudio se pudo demostrar que efectivamente la turba actúa como un biofiltro o esponja, en diferentes sistemas, ya que posee una elevada capacidad para adsorber especies químicas que se consideran contaminantes y además, las inmoviliza prácticamente en forma irreversible evitando que vuelvan a solución, para diferentes condiciones de pH y temperatura. En la actualidad, con el rápido crecimiento de la industria y el incremento de compuestos químicos que se producen cada año, las turbas se convierten en barreras eficientes para la eliminación de estos productos tanto en aguas residuales como en ambientes acuáticos naturales.

La gran capacidad de adsorción que posee la turba de la Laguna Paso Real, del estado Mérida, frente a compuestos orgánicos como el fenol en diferentes condiciones, demuestran que este material orgánico natural, juega un papel importante en la conservación y calidad de sistemas acuáticos naturales, impidiendo la contaminación de éstos con agentes químicos en gran proporción, evitándose así la alteración del ecosistema, ya que la mayoría de estos compuestos no son química o biológicamente degradados. Por esta razón los resultados reportados pueden ser de gran importancia para la remediación de sistemas naturales.

CONCLUSIONES

- La turba proveniente de la Laguna Paso real presenta una composición aproximada de 15% H₂O, 21% materia orgánica y 64% material inorgánico como arcillas. La materia orgánica es importante por su gran reactividad y diversidad de formas de interacción con el fenol.
- El orden de adsorción observado para el fenol en las diferentes condiciones de pH (presentado en forma decreciente) fue: pH=8 >pH=6 >pH=4. Dicho orden viene determinado por la reactividad del fenol a las diferentes condiciones para interaccionar con la materia orgánica de la turba.
- El orden de adsorción observado para el fenol en las diferentes condiciones de temperatura fue el siguiente: T=60°C>T=25°C >T=15°C. Este orden viene determinado por la compatibilidad entre el fenol y los sitios activos de las sustancias humicas que constituyen la turba.
- Los resultados obtenidos en los ensayos de desorción, indican que a concentraciones mayores de 45 ppm las interacciones entre la turba y el fenol pueden ser débiles debido a que se observa una mayor desorción, indicando que el proceso puede ser de tipo químico, aunque según la termodinámica del proceso este es del tipo físico (fisisorción), lo que puede confirmar que el proceso de desorción es lo bastante lento como para considerar que el proceso es casi irreversible a bajas concentraciones.
- Los resultados sugieren que la interacción entre el fenol y la turba es de tipo enlaces de hidrogeno, además de que el proceso es endotérmico, lo que puede estar indicando que no existe presencia de quimisorción al observarse poca desorción, sino que el proceso de desorción sea lo bastante lento como para requerir un tiempo de agitación y reposo mayor al que se utilizó en los ensayos.

- Se puede decir que la mejor condición para la adsorción de fenol sobre la turba estudiada es a pH=8, dada que su capacidad máxima de adsorción a esta condición fue la mayor. Esto se debe posiblemente a la alta reactividad del fenol y las sustancias húmicas de la turba en su forma iónica en las que se pueden dar diferentes interacciones.
- Se comprobó que el efecto de la temperatura en la adsorción puede ser muy variable, ya que se obtuvo una mayor adsorción para $T=60^{\circ}\text{C}$ que para temperatura ambiente, lo cual se puede atribuir al aumento del número de sitios activos en la superficie de la turba con el aumento de la temperatura.
- Al comparar los resultados obtenidos en el presente estudio, con los obtenidos para la adsorción en turba de manglar, se puede afirmar que la adsorción en los sistemas naturales no se ajustan a un solo mecanismo, debido a que la adsorción en la superficie puede presentarse tanto en monocapa como en multicapa. También, se puede decir que la capacidad de adsorción de la turba de páramo con respecto al fenol es mayor que la de manglar, sin embargo la capacidad de adsorción de turbas por los metales es mayor que por compuestos orgánicos como el fenol.
- Con los resultados obtenidos finalmente se puede decir que las turbas tienen una gran capacidad para adsorber compuestos orgánicos como el fenol en diferentes condiciones de pH y temperatura, y que a concentraciones moderadas de este, el proceso es casi irreversible. Siendo esto un gran aporte para la eliminación o depuración de agentes contaminantes, de manera rápida y eficiente en medios acuáticos.

RECOMENDACIONES

- Realizar análisis de grupos funcionales (RMN-¹H) para aproximarnos un poco más a la estructura real de las sustancias húmicas y así enriquecer la discusión en cuanto a los posibles mecanismos de adsorción.
- Realizar estudios de área superficial de la turba para así conocer mejor y confirmar la naturaleza de la interacción entre el fenol y la turba.
- Separar las fracciones orgánica e inorgánica de la turba para realizar ensayos de adsorción y desorción, a cada una de ellas bajo las mismas condiciones, con la finalidad de establecer como influye la capacidad de adsorción del material inorgánico de la turba con respecto al fenol.
- De la fracción orgánica, medir experimentalmente la cantidad de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y húmicas presentes, para así completar aún más el estudio realizado.
- Realizar ensayos de adsorción y desorción variando el tiempo de contacto del sólido con respecto a la temperatura para evaluar mejor la cinética de las reacciones y los diferentes valores termodinámicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Fonfria, R. & Ribas J. (1989). *Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos*. editorial Marcombo S,A. Barcelona. 141p.
- (2) Romero, E. (2009). *Caracterización del fenómeno de sorción de los elementos As, Cr, Hg y Pb por la turba del manglar del refugio de fauna silvestre de Cuare, localidad Boca del Zorro, estado Falcón*. T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 71p.
- (3) Gurusamy, A. & Lee, J. (2007). *Aplication of artificial neural network model for the development of optimizad complex médium for phenol degradation using pseudomonas pictorum (NICM 2074)*. Biodegradation. Vol 18,pp 383-392.
- (4) Kumar, N.; Suguna, M.; Reddy, A; Kumar, P. & Krishnaiah, A. (2000). *Adsorption of phenolic Compounds from aqueous soluitions onto chitosan-coated perlite beats as biosorbent*. Department of safety enviromental system Engineering, Korea. pp 714-780.
- (5) Caccamo, J. (2007). *Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de la fracción de hidrocarburos saturados*. T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 70 p.
- (6) Morita, H. (1980). *Peat and its organic chamistry*. Chemistry & Biology. Canada. Vol 57, pp 695-696.
- (7) Rodríguez, J. (2009). *Estudio de la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni sobre las turbas del Golfete de Cuare, estado Falcón*. T.E.G

Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 91p.

- ⁽⁸⁾ Korolev, V., (2008). *Electrochemical soil remediation from environmental toxicants: results and prospects*. Moscow University Geology Bulletin. Vol 13, pp 11-18.
- ⁽⁹⁾ Jiménez, B. (2005). *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. Editorial Limusa. 877p.
- ⁽¹⁰⁾ Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Editorial Reverte primera edición. España. 576p.
- ⁽¹¹⁾ Siegel, F., (2002). *Environmental Geochemistry of potentially toxic metals*. Editorial Springer. Berlin, 218p.
- ⁽¹²⁾ Espinosa, A. (2001). *Especiación química y física de los metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 408p.
- ⁽¹³⁾ Carey, F: (1999). *Química orgánica*. España: Mcgraw-Hill tercera edición. 1113p.
- ⁽¹⁴⁾ Datskevich, E. (2008). *Removal of phenols from water with cross-linked starch composites*. Russian Journal of Applied Chemistry. Vol 82, N 12, pp 2201-2209.
- ⁽¹⁵⁾ White, J. & Pignatello, J. (1999). *Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil*. Environ.Sci.Technol. Vol 33, pp 4292-4298.

- (16) Zachara, J. M.; Ainsworth, C. C.; Cowan, C. E.; Thomas, B. L., (1987). Environ.Sci.Technol. Vol 21, p. 397-402.
- (17) Chiou, T, (1991). In organic substances and sediments in water, ed. Lewis Publisher. Vol 1, chapter 1.
- (18) Palomo, M. & Bhandari, A. (2005). *Time-dependent sorption-desorption behavior of 2,4-diclorophenol and its polimerization products in surface soil*. Environ.Sci.Technol. Vol 39, pp 2143-2151.
- (19) Huang,Q. & Weber,(2004). *Interaction of soil-derived dissolved organic matter with phenol in peroxidasa-catalized oxidative coupling reactions*. Environ.Sci.Technol. Vol 38, pp 338-344.
- (20) Martínez, N.; Grau, A.; Boix, A. & Maupeey, P. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas de alimento entorno*. Universidad Politécnica de Valencia. 375p.
- (21) Acedos,J.,(2003). Control avanzado de procesos. Madrid: ediciones Díaz Santos S.A. 579p.
- (22) Pérez, P., Gonzáles, E & Miñana, A., (1993). Muestreo de contaminantes en aires por captación pasiva. Universidad de Murcia. 87p.
- (23) Bhandari, A & Xu, F., (2001). *Impact of peroxide addition on the sorption-desorption behavior of phenolic contaminants in surface soils*. Environ.Sci.Technol. Vol 35, pp 3163-3168.
- (24) Johnson, M.; Huang, W.; Dang, Z. & Weber, W. (1999). *A distribute resctivity model for sorption by soil and sediments. 12 effects of subcritical water*

extraction and alterations of soil organic matter on sorption equilibria.
Environ.Sci.Technol. Vol 33, pp 1657-1663.

- (25) Carballo, L., (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Departamento de ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia. 432p.
- (26) Izquierdo, F.; Fidel, C.; Tejero, J.; Iborra, M. & Fite, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Editado por Universidad de Barcelona. 303p.
- (27) Balasubramanian, R et al., (2009). Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesia peat. Vol 48,p 2093-2099.
- (28) Martínez, M. (1999). *Geología y Geoquímica del carbón mineral*. Departamento de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de ciencias, Universidad Central de Venezuela. 132 p.
- (29) Lo Monaco, (2007). *Guía de biosfera. Principios de Geoquímica*. I.C.T. Escuela de químicas, pp 6-8.
- (30) Chaikovskaya, O.; Sokolova, I.; Sokolova, T.; Yudina, N; mal'tseva & Ivanoc; A. (2008). *Effect of humic acids on phototransformation of methylphenols in water*. Journal of applied spectroscopy. Vol 75, N 4. pp 597-602.
- (31) Stracher, G et al.,(2010). *Coal and peat fires: A global perspective*. Editorial Elsevier. B.V. Chapter 1. pp 3-24.
- (32) González, G. (2009). *Análisis geoquímico de sismoturbiditas holocenas, en sedimentos lacustres del paledago los Zerpas, estado Mérida*. T.E.G Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

- (33) Kalaitzidis, S.; Chistanis, K.; Georgakopoulos, A.; Fernadez, J. & Papazisimou, S. (2002). *Influence of geological conditions during peat accumulation on trace element affinities and their behavior during peat combustion*. Energy & Fuels. Vol 16, pp 1476-1482.
- (34) Mohammad, S. & Medí, M. (2010). *Determination of 11 priority pollutant phenols in wastewater using dispersive liquid-liquid microextracción followed by high- performance liquid chromatography-diode-array detección*. Anal Bioanal chem. 396, pp 2685-2693.
- (35) Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.,(2008). *Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss*. Journal of Environmental Management. pp 1-7.
- (36) Valverde,A.;Gonzalez,E.;Villafranca M.; Del Rey, F.; García, R., (1988). *Adsorción of thiram and dimethoate on almaria soils*. Soils Sci. Am. Vol 52.p 1571-1574.
- (37) Khan, Z. A.; Misra, B. M.; Raghu, K, (1996). *Thermodynamics of interaction of lindane on silty loam and silty clay loam Indian soils*. Journal Environ, Sci Health. Vol 31,1015-1027.
- (38) Morrison,R & Boyd,R.,(1985). *Química Orgánica, segunda edición* .Editorial Fondo Educativo Internacional. México. 1286p..
- (39) Becker W, (1977). *Química general*. Editorial Reverte S.A España-Barcelona. 422-424.
- (40) Martínez, M. Guía de adsorción de Postgrado en Geoquímica. Departamento de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de ciencias, Universidad Central de Venezuela. pp 1-7.

- (41) Bhattacharyya & Gupta, (2008). *Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium*. *Applied Clay science*. Vol 41, pp 1-9.
- (42) Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N.; Cheng, S., (1997). *Adsorption kinetics of o-xylene by fly ash*. *Water Res.* Vol 31, pp 249-261.
- (43) Levine, I.,(2004). *Fisicoquímica volumen 1*. Editorial McGraw-Hill. España. 496p.
- (44) Larsen, J., Green, T., Kovac, J., (1985). *The nature of the macromolecular network structure of bituminous coals*. *Org. Chem.* Vol 50, p 4729.
- (45) Otake, Y., Suuberg, E., (1997). *Temperature Dependence of Solvent Swelling and Difusión Processes in Coals*. *Energy & Fuels*. Vol 11, pp 1155-1164.
- (46) Domy, A. (1992). *Metal-humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple Spectroscopic approach. Biogeochemistry of trace metals*. Lewis publishers.
- (47) Glasstone, S., 1972. *Tratado de química física*. Editorial Aguilar, 7ma. Edición. Madrid, 1180 p

APÉNDICE

Apéndice 1. Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante para el porcentaje humedad.

Muestra	PC ($\pm 0,0003$ g)	PCM1 ($\pm 0,0003$ g)	PCM2 ($\pm 0,0003$ g)	PCM3 ($\pm 0,0003$ g)	PCM4 ($\pm 0,0003$ g)	PCM5 ($\pm 0,0003$ g)	PCM6 ($\pm 0,0003$ g)
1	31,5577	32,5589	32,4048	32,4031	32,4016	32,4008	32,4009
2	28,2952	29,3062	29,1586	29,1557	29,1559	29,1559	29,1559
3	28,7657	29,7763	29,6367	29,6336	29,6321	29,6302	29,6307
4	29,6624	30,6652	30,5185	30,5178	30,5174	30,5174	30,5174

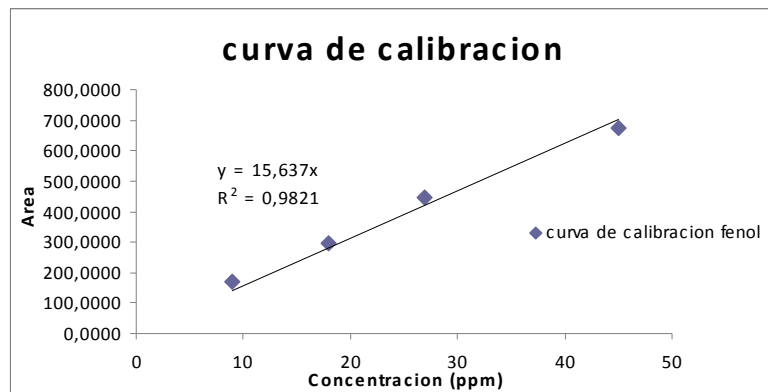
PC= peso crisol con tapa; PCM= peso crisol con tapa + muestra; PCM1= peso luego de 60 min
PCM2= peso luego de 80 min; PCM3= peso luego de 100 min; PCM4= peso luego de 120 min; PCM5= peso
luego de 140 min; PCM6= peso luego de 160 min

Apéndice 2. Pesos de la turba hasta alcanzar peso constante para el porcentaje de materia orgánica.

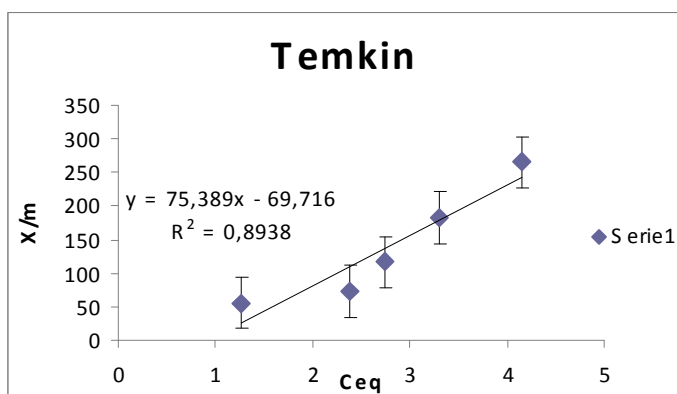
Muestra	PC ($\pm 0,0003$ g)	PCM1 ($\pm 0,0003$ g)	PCM2 ($\pm 0,0003$ g)	PCM3 ($\pm 0,0003$ g)	PCM4 ($\pm 0,0003$ g)
1	29,6649	30,6728	30,0091	30,0033	30,0033
2	28,2932	29,3127	28,6461	28,6348	28,6349
3	28,7723	29,7745	29,1453	29,1445	29,1445
4	31,5587	32,5868	31,9644	31,9630	31,9630

PC= peso crisol con tapa; PCM= peso crisol con tapa + muestra; PCM1= peso luego de 120 min
PCM2= peso luego de 140 min; PCM3= peso luego de 160 min; PCM4= peso luego de 180 min

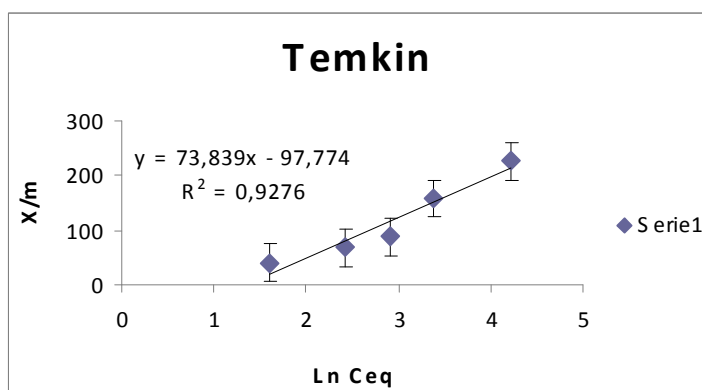
Apéndice 3. Curva de calibración de los patrones de fenol, para concentraciones en equilibrio mediante HPLC.



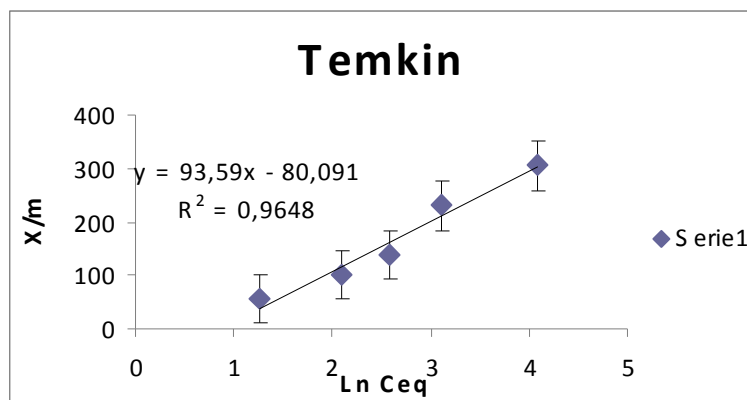
Apéndice 4. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=4.



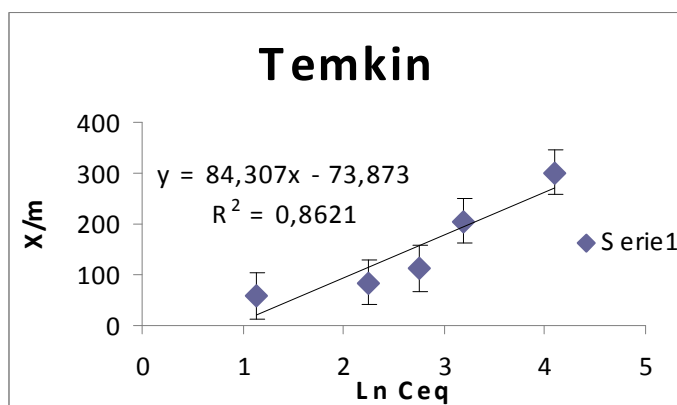
Apéndice 5. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=6 y T=25°C.



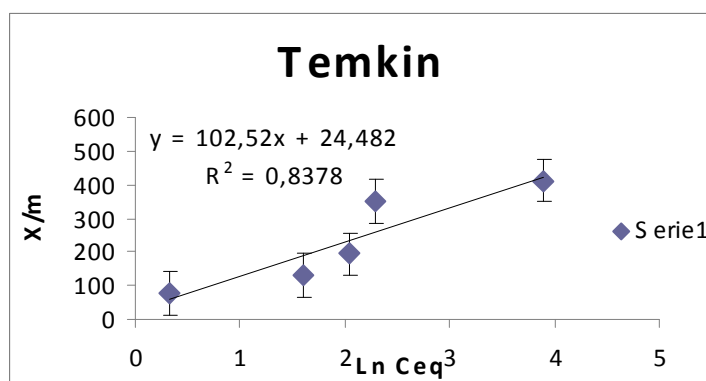
Apéndice 6. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para pH=8.



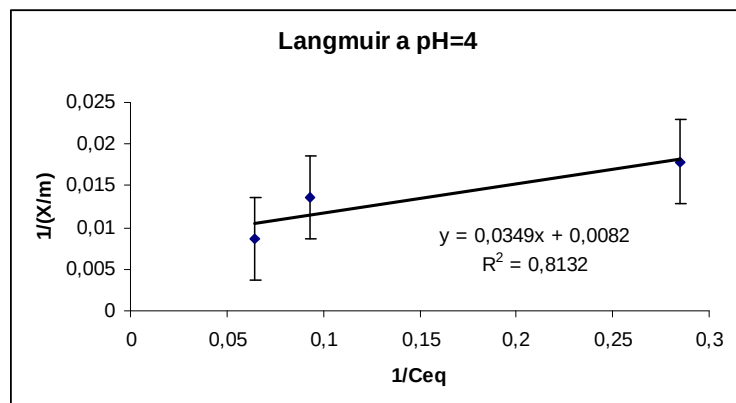
Apéndice 7. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para T=15°C.



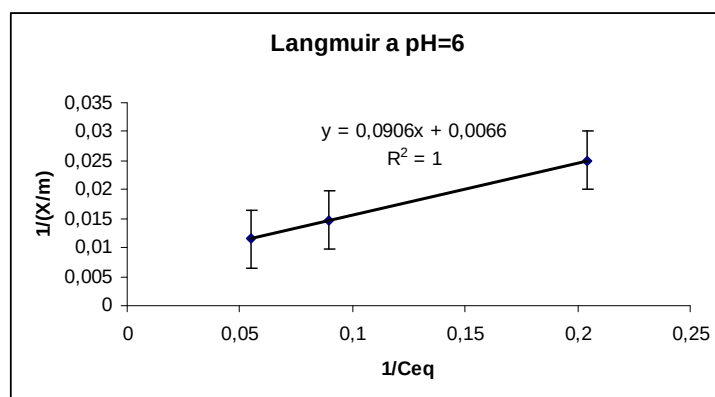
Apéndice 8. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Temkin para T=60°C.



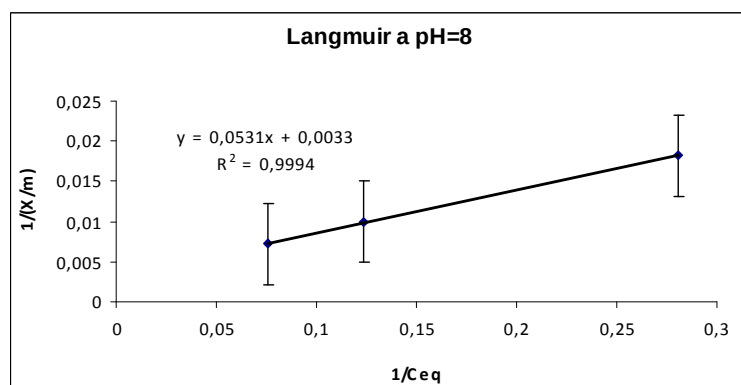
Apéndice 9. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=4.



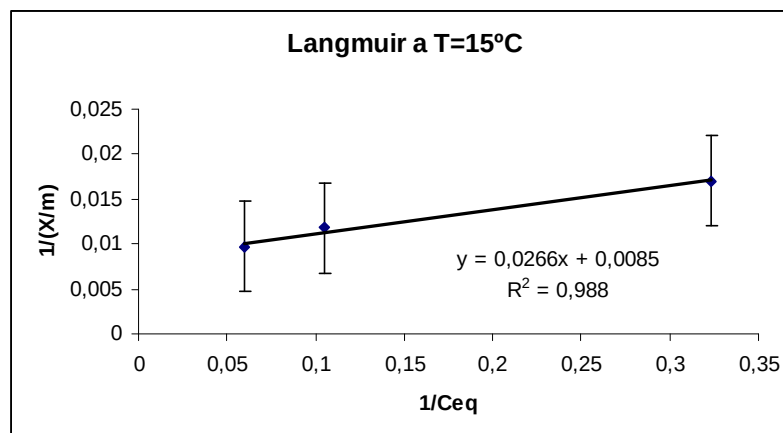
Apéndice 10. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=6 y T=25°C.



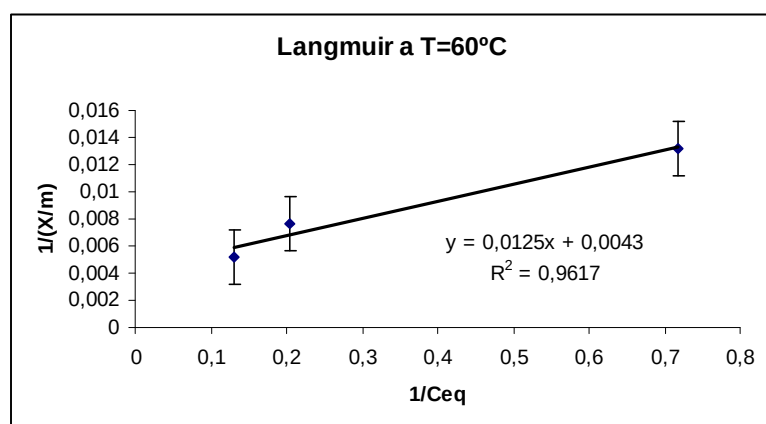
Apéndice 11. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a pH=8.



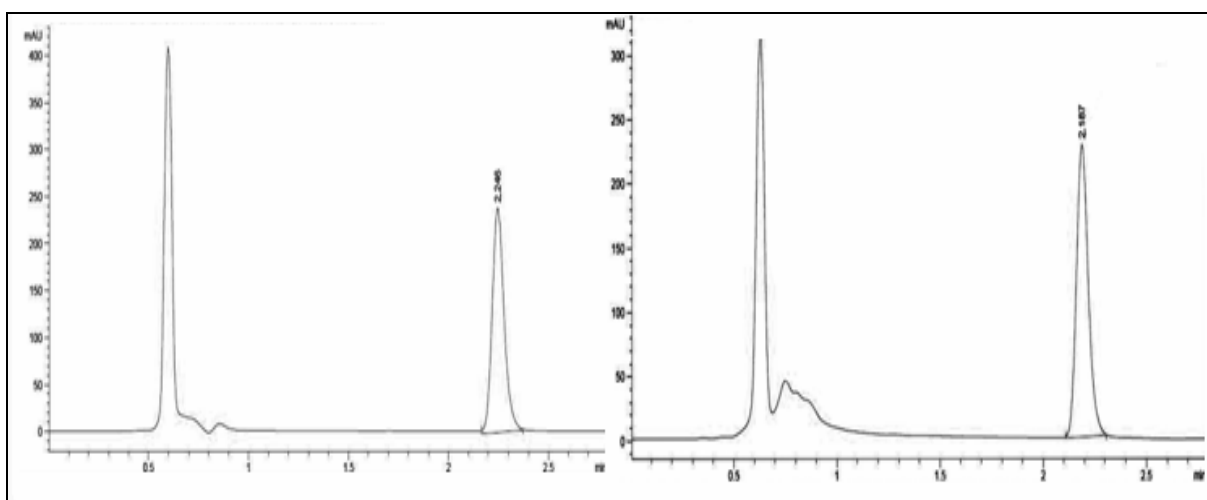
Apéndice 12. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a T=15°C.



Apéndice 13. Gráfica de linealidad para confirmar el modelo de Langmuir para los primeros tres datos de adsorción a T=60°C.



Apéndice 14. Cromatogramas de adsorción para el fenol a 90 ppm para pH=4 y pH=8 consecutivamente.



Apéndice 15. Cromatogramas de adsorción para el fenol a 27 ppm para pH=8 y T=60°C consecutivamente.

