



Universidad de Concepción



FACULTAD DE CIENCIAS
AMBIENTALES

UTILIZACIÓN DE UN ADSORBENTE DE BAJO COSTO PARA LA ADSORCIÓN DE COBRE

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

SERGIO ANDRÉS ITURRIA CAMPANO

CONCEPCIÓN (Chile), 2018



Universidad de Concepción



UTILIZACIÓN DE UN ADSORBENTE DE BAJO COSTO PARA LA ADSORCIÓN DE COBRE

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

Alumno: Sergio Andrés Iturria Campano

Profesor guía: Dra. Ana Carolina Baeza Freer

Profesor co - guía: Dr. Alfred Rossner

CONCEPCIÓN (Chile), 2018

ÍNDICE GENERAL

Índice de tablas	IV
Índice de figuras.....	VI
Índice de ecuaciones.....	VII
DEDICATORIA.....	VIII
AGRADECIMIENTOS.....	IX
RESUMEN	X
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS.....	4
3. OBJETIVOS	4
3.1. Objetivo general	4
3.2. Objetivos específicos.....	4
4. ANTECEDENTES.....	5
4.1. La industria forestal en Chile	5
4.2. El cobre	8
4.2.1. Propiedades del cobre	8
4.2.2. Cobre en la naturaleza.....	9
4.2.3. Usos del cobre	10
4.2.4. Cobre y salud humana	11
4.2.5. Transporte y destino del cobre en el Medio Ambiente	12
4.2.5.1. Cobre en suelos de Chile.....	15
4.2.5.2. Cobre en lodos de Chile.....	16
4.2.5.3. Estudio de comparación de cobre total entre ecosistemas de referencia y perturbado	17
4.3. Legislación vigente	19
4.3.1. Decreto Supremo n° 90 del 2001	20
4.3.2. Decreto Supremo n° 46 del 2003.....	21
4.3.3. Decreto 735. Reglamento de los servicios de agua destinados al consumo humano	22

4.3.4. NCh 1333 of. 78. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos	23
4.3.5. Decreto 4 del 2010. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas.....	24
4.4. Remoción de metales pesados	25
4.4.1. Técnicas de eliminación de metales pesados.....	25
4.4.2. Adsorción.....	26
4.4.3. Características de un adsorbente	28
4.4.4. Isotermas de adsorción.....	29
4.4.5. Carbón activado.....	31
4.4.6. Adsorbentes de bajo costo	35
4.4.7. Utilización de aserrín como adsorbente de bajo costo.....	36
4.5. Modificación del material adsorbente	39
4.5.1. Modificación del adsorbente	39
4.5.2. POAs y reacción Fenton	40
5. METODOLOGÍA.....	45
5.1. Materiales.....	45
5.2. Equipos	46
5.3. Tratamiento del pin chip	47
5.3.1. Lavado del pin chip.....	47
5.3.2. Preparación del aserrín.....	47
5.4. Modificación del adsorbente con reacción fenton.....	48
5.4.1. Etapa I: Impregnación con hierro (II).....	48
5.4.2. Etapa II: Impregnación con peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	50
5.5. Experimentos de adsorción	50
5.5.1. Experiencias de isotermas de adsorción	52
5.6. Métodos analíticos.....	53
5.6.1. Caracterización del adsorbente	53

5.6.2. Determinación de concentración de cobre a través de ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente).....	53
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
6.1. Caracterización del adsorbente	54
6.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	54
6.1.2. Determinación de hierro mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	62
6.1.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	63
6.2. Isotermas de adsorción	67
6.2.1. Isoterma del adsorbente sin modificar	67
6.2.2. Isoterma del adsorbente con modificación.....	71
6.2.3. Comparación de porcentajes de adsorción entre adsorbente sin modificar y adsorbente modificado	72
7. CONCLUSIONES	74
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
9. ANEXOS.....	88
9.1. ANEXO 1: Métodos analíticos utilizados en este trabajo.....	88
9.2. ANEXO 2: Datos para confección de isotermas	92

ÍNDICE DE TABLAS

	Título	página
Tabla 1.	Clasificación y cantidad de plantaciones en la Región del Biobío.....	6
Tabla 2.	Destino y volúmenes obtenidos de los residuos según tipo a nivel nacional (m ³ scc/año).....	7
Tabla 3.	Propiedades fundamentales del cobre.....	8
Tabla 4.	Formas de encontrar el cobre en la naturaleza.....	9
Tabla 5.	Contenido total de cobre en suelos (primeros 15 a 20 cm) de diferentes países del mundo	15
Tabla 6.	Contenido de cobre en suelos cultivados de Chile, Regiones III a XI	16
Tabla 7.	Contenido total de cobre en lodos de PTAS de Chile	17
Tabla 8.	Concentraciones de cobre en los componentes del ecosistema de referencia y perturbado	18
Tabla 9.	Límites máximos permitidos de cobre para descargas de residuos líquidos a aguas continentales superficiales y marinas	20
Tabla 10.	Límites máximos de cobre permitidos para descargas de residuos líquidos a aguas subterráneas	21
Tabla 11.	Límites máximos permitidos para concentraciones de diferentes metales en aguas destinadas al consumo humano	22
Tabla 12.	Límites máximos permitidos para concentraciones de cobre en diferentes usos de agua.....	23

	Título	página
Tabla 13.	Concentración máxima de cobre en suelo receptor	24
Tabla 14.	Características de las técnicas de tratamientos de metales pesados en agua	25
Tabla 15.	Modelos de adsorción	30
Tabla 16.	Principales aplicaciones del carbón activado en tratamiento de agua de acuerdo con su origen.....	32
Tabla 17.	Principales materias primas y tecnologías con las que se fabrican carbones activados y valores típicos de las principales propiedades obtenidas	34
Tabla 18.	Compuestos y condiciones de la utilización de aserrín como adsorbente	38
Tabla 19.	Ejemplos de POAs	41
Tabla 20.	Diferentes condiciones de preparación para los experimentos realizados	49
Tabla 21.	Dosis de aserrín utilizadas en isotermas de adsorción	52
Tabla 22.	Concentraciones de hierro en muestras de adsorbente luego de modificación con reacción Fenton.....	62
Tabla 23.	Valores de las constantes de Freundlich, r^2 y capacidad máxima de adsorción en diferentes adsorbentes para Cu^{2+}	70
Tabla 24.	Porcentajes de adsorción para adsorbente sin modificar a pH 4 y para adsorbente modificado con 1 g/L de Fe a pH 4 con y sin lavado	73

	Título	página
Tabla 25.	Datos para la confección de isoterma con adsorbente sin modificar a pH 3	92
Tabla 26.	Datos para la confección de isoterma con adsorbente sin modificar a pH 4	92

ÍNDICE DE FIGURAS

	Título	página
Figura 1.	Clasificación y cantidad de plantaciones en la Región del Biobío.....	5
Figura 2.	Diagrama de posibles fuentes y rutas sobre el origen de compuestos de cobre en el Medio Ambiente	14
Figura 3.	Una de las posibles rutas para la oxidación de celulosa por radical hidroxilo.....	43
Figura 4.	Micrografía SEM del PIN CHIP sin tratamiento (blanco)	55
Figura 5.	Micrografía SEM del ASERRIN sin tratamiento (blanco).....	55
Figura 6.	Micrografía SEM de PIN CHIP con 1 g/L de Fe <u>con lavado</u> . (a) 7 días de impregnación. (b) 2 días de impregnación	57
Figura 7.	Micrografía SEM de PIN CHIP con 2 g/L de Fe <u>con lavado</u> . (a) 7 días de impregnación. (b) 2 días de impregnación	58

	Título	página
Figura 8.	Micrografía SEM de PIN CHIP con 1 g/L de Fe <u>sin lavar</u> . (a) 7 días de impregnación. (b) 2 días de impregnación	59
Figura 9.	Micrografía SEM de ASERRIN con 2 g/L de Fe <u>sin lavar</u> . (a) 7 días de impregnación. (b) 2 días de impregnación	60
Figura 10.	Micrografía SEM de ASERRIN con 2 g/L de Fe <u>con lavado</u> . (a) 7 días de impregnación. (b) 2 días de impregnación	61
Figura 11.	Espectros FT-IR del adsorbente modificado. Muestras impregnadas con Fe durante 7 días	64
Figura 12.	Espectros FT-IR del adsorbente modificado. Muestras impregnadas con Fe durante 48 horas	65
Figura 13.	Isoterma de adsorción para cobre en aserrín sin modificar a pH 3 y 4	68

ÍNDICE DE ECUACIONES

	Título	página
Ec. 1	Equilibrio de adsorción.....	26
Ec. 2	Modelo de Freundlich	29
Ec. 3	Modelo de Freundlich linealizado.....	29
Ec. 4	Reacción Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	41



Dedicado a Hector y Maritza

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Carolina Baeza y al Dr. Alfred Rossner su dedicación, guía, apoyo y confianza depositada en mi durante todo este tiempo. Sin ustedes este trabajo no hubiera sido posible, gracias por esperarme en mis momentos más delicados.

Al profesor Gerardo Azócar por su consejo, ayuda y eterna espera en la finalización de esta larga etapa.

A Nataly Moreno por toda la ayuda brindada y al resto del grupo del Laboratorio de Recursos Renovables por toda su colaboración y buena disposición durante todo este período.

A mis ex colegas en el Laboratorio de Oceanografía Química en la Universidad de Concepción y a los de IDAC en la planta Siderúrgica Huachipato, por todas las facilidades brindadas durante los años trabajados mientras estudiaba esta bella carrera.

A mis compañeros de Ingeniería Ambiental, a los ya titulados y los que aún faltan, con los que recorrimos este extenso camino lleno de nuevas experiencias, por su apoyo y ánimo en cada etapa que pasó a lo largo de estos años de estudio.

Por supuesto, a mis padres, hermanos y núcleo familiar cercano que son las personas responsables de todo lo que soy y que siempre están ahí, en los buenos y malos momentos.

Finalmente a mis grandes amigos, especialmente a Fernanda, Catalina, Cristóbal, Camila, Reinaldo, Fabián, Carolina, Rodolfo, Rafael y Cristian que me han soportado y motivado cuando más lo necesitaba.

A cada uno de ustedes, Gracias.

RESUMEN

La importancia de los metales pesados radica en su trascendencia en la contaminación de aguas, sedimentos y suelos. A pesar de existir ya de forma natural en el medio ambiente, principalmente en forma de minerales, también ingresan de forma antrópica mayoritariamente por dos vías: la industrial y la agrícola. El cobre tiene una importancia gravitante en la realidad nacional, por algo se le llama “el sueldo de Chile”. Aunque es esencial para la salud de los seres humanos (1 mg de ingesta diaria en la dieta), exposiciones a altas concentraciones de cobre o exposiciones crónicas al metal pueden producir muchos problemas de salud. Existe una variedad de métodos que remueven cobre del medio ambiente basados en diferentes principios, sin embargo, la adsorción tiene ventajas a las cuales sacarle provecho como su simplicidad y bajo costo. El aserrín ha demostrado ser uno de los mejores adsorbentes de bajo costo y al estar situados en una zona forestal se obtiene con facilidad. En este trabajo se utilizó aserrín de *pinus radiata*.

Se empleó la reacción Fenton impregnando el aserrín con hierro (II) bajo condiciones de pH, temperatura, tiempo y velocidad de agitación reguladas. Luego el adsorbente ya seco se impregna con peróxido de hidrógeno bajo las mismas condiciones de impregnación del hierro. Con esta modificación se espera crear más sitios activos así aumentando la capacidad de adsorción de cobre del adsorbente. Las isotermas se obtuvieron mediante el modelo Freundlich, ya que los resultados conseguidos se adaptaron de mejor manera a este modelo. Se trabajó a pH 3 y 4 obteniéndose una capacidad máxima de adsorción para el adsorbente modificado de 0,15 y 0,63 mg/g respectivamente, mucho menores que 0,52 mg/g para pH 3 y 1,11 mg/g para pH 4 para el adsorbente sin modificar. Para el adsorbente sin modificación se obtuvo un porcentaje de adsorción máximo de un 96%, luego de la modificación se obtuvieron porcentajes de alrededor del 40%. El estudio demuestra que para la adsorción de cobre la reacción Fenton disminuye las propiedades del aserrín como adsorbente, contrariamente a lo esperado.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son de suma importancia en el medio ambiente por su trascendencia en la contaminación de aguas, sedimentos y suelos. Éstos pueden ser de naturaleza geogénica (origen natural) o antropogénica. Se habla de origen natural cuando los contenidos de metales se atribuyen a la composición de los distintos minerales presentes en el suelo. Los metales pesados son de origen antrópico cuando sus concentraciones son mayores a las correspondientes a su composición geoquímica y son el resultado de las actividades del hombre principalmente provenientes de labores tales como la industrial, minera o agrícola. De los metales pesados esta investigación se centrará en el cobre, por su importancia en la realidad de la producción nacional. Su ingreso al medio ambiente de forma antrópica se genera principalmente por dos actividades importantes en nuestro país. La actividad industrial genera emisiones gaseosas con cobre, como ocurre en fundiciones y transporte, que con el tiempo se depositan en suelos, sedimentos y aguas superficiales. También puede contaminar a través de aguas residuales como ocurre con la minería del cobre. La segunda actividad es la agrícola, que a través de la utilización de fertilizantes, plaguicidas, estiércol, purines, compost y lodos aportan cobre al medio ambiente (Acevedo *et al.*, 2005). Es un metal traza que es esencial para la salud de los seres humanos y aunque nuestro cuerpo permite concentraciones de cobre proporcionalmente altas, cobre en exceso puede causar muchos problemas de salud. La tasa de cobre en promedio en un ser humano es alrededor de los 75 mg. Exposiciones agudas con cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos, causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas, por otro lado, exposición crónica de cobre puede causar daño hepático severo, falla renal, coma e incluso la muerte en personas con enfermedades genéticas como Wilson o Menkes (Arnal N. 2010).

Existe una amplia gama de métodos que remueven el cobre presente en el medio ambiente y se basan en diferentes principios, como físico, químico, eléctrico, térmico y de propiedades biológicas (Ali *et al.*, 2012). Algunos de los métodos más estudiados son intercambio iónico, tecnologías de membrana, precipitación, adsorción, entre otros (Ali *et al.*, 2012; Erto *et al.*, 2013; Witek-Krowiak A. 2013). Sin embargo, algunos de ellos presentan dificultades como la generación de subproductos no deseados en condiciones de difícil tratamiento y también los elevados costos por metro cúbico de agua tratada. Uno de los métodos más empleados es la adsorción por sus características, ya que posee fácil operación y comparado con otras tecnologías resulta ser la más económica (Ali *et al.*, 2012). El adsorbente más utilizado es sin duda el carbón activado, por su comprobada efectividad en la adsorción, pero el carbón de alta calidad se sigue considerando costoso, ésta situación ha convocado al desarrollo de investigaciones en búsqueda de adsorbentes de bajo costo (Ali *et al.*, 2012; Nawar & Doma, 1989; Babel & Kurniawan, 2003; Zhao *et al.*, 2012; Nagarani *et al.*, 2012).

En Chile la industria forestal presente permite la utilización de subproductos como biomasa para la generación de electricidad, pero existe la iniciativa de otras formas de revalorización. La gran actividad forestal en el mundo ha permitido que varios investigadores se inclinen por el aserrín como alternativa de adsorbente, el cual puede ser considerado como de bajo costo, puesto que éste subproducto puede ser revalorizado y presenta varias de las características que debe poseer un adsorbente de los de este tipo (Witek-Krowiak A. 2013; Saha *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2012; Nagarani *et al.*, 2012).

Aunque el aserrín ya ha sido utilizado para la remoción de diferentes metales, también se ha usado para la remoción de compuestos orgánicos. En la literatura científica se han realizado esfuerzos para aumentar la capacidad de adsorción de estos materiales lignocelulósicos, a través de modificaciones por diversas reacciones químicas, intentando mejorar sus propiedades como adsorbente para posicionarlo como una alternativa viable frente al carbón activado

en este tipo de tratamientos. Siendo la Región del Biobío una Región forestal por excelencia, es importante revalorizar lo más posible este tipo de residuos, ya que su principal uso es en calderas de poder a un rendimiento más bien limitado. Si a esto le sumamos poder minimizar el impacto de los metales pesados residuales en el medio ambiente, sería un buen aporte en este tipo de investigaciones. En este trabajo se evaluó la reacción Fenton y su comportamiento en el pin chip y aserrín de *pinus radiata* para adsorción de cobre.



2. HIPÓTESIS

El pretratamiento de la madera de *pinus radiata* con la reacción Fenton aumenta la capacidad de adsorción en este adsorbente para la captación de cobre.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general.

Determinar la capacidad de adsorción de un adsorbente de bajo costo, aserrín de pino sin modificar y modificado con reacción Fenton, para la adsorción de cobre.

3.2. Objetivos específicos.

- Caracterización del aserrín modificado, para la determinación de sus propiedades como adsorbente.
- Determinar la capacidad de adsorción para cobre del adsorbente propuesto con ambos aserrines (sin modificar y el modificado).
- Analizar si existen ventajas en la modificación del aserrín mejorando sus propiedades como adsorbente.

4. ANTECEDENTES

4.1. La industria forestal en Chile.

Chile posee una industria forestal ampliamente desarrollada. En la Figura 1 se observa la proporción de plantaciones respecto a bosque nativo, se estima que posee una superficie plantada de 2.414.208 hectáreas hacia fines del 2016 (correspondiente a un 3,2% de la superficie nacional), constituidas principalmente por plantaciones de Pino Radiata y Eucaliptus. Estas plantaciones abastecen la industria nacional de celulosa y madera aserrada, logrando que el sector forestal, aporte el 2,1% del PIB nacional. La región del Biobío es reconocida por ser una de las principales en este rubro. Siendo una zona de área igual a 3.706.001 hectáreas, las plantaciones forestales corresponden a 928.356 ha, esto alrededor de un 25% del total de la región. Todo aquello sin contar el bosque nativo. El detalle se muestra en la Tabla 1 (Sitio web INFOR. Sector forestal).

Región del Biobío

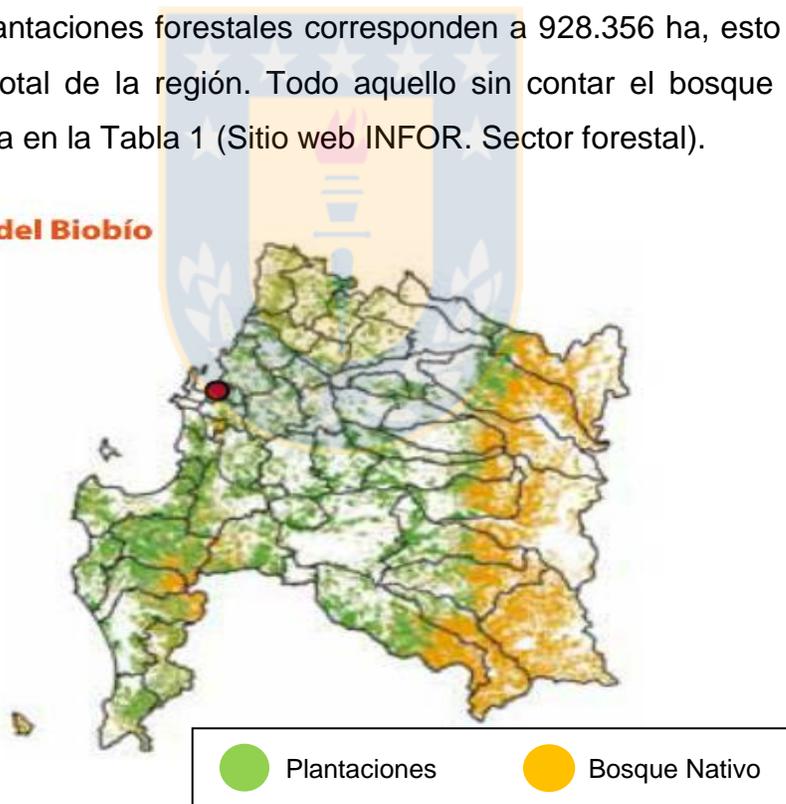


Figura 1. Clasificación y cantidad de plantaciones en la Región del Biobío.

(Sitio web INFOR. Sector forestal).

Tabla 1. Clasificación y cantidad de plantaciones en la Región del Biobío.

Fuente: Sitio web INFOR. Sector forestal

Recurso Forestal	
Bosque Nativo (ha)	845.552
Plantaciones Forestales (ha)	928.356
Pino radiata	60,7%
Eucalipto	38,0%
Otras	1,3%

Parte importante de los recursos leñosos con que dispone el país se pierden en la forma de residuos (cortezas, despuntes, aserrín, entre otros) en toda la cadena de producción, desde las faenas de cosecha de los bosques hasta la industria transformadora. Sin embargo, dadas las tecnologías de cosecha utilizadas actualmente, las mayores proporciones de residuos se generan en los establecimientos de transformación industrial de la madera, originando residuos madereros que alcanzan cerca del 30% del volumen de producción de madera aserrada. La acumulación de los residuos en los aserraderos puede llegar a obstaculizar el desarrollo del proceso productivo, por lo que es necesario que sean evacuados con prontitud. Algunos productores los venden o regalan a empresas que les dan diferentes usos, pero en muchas ocasiones se envían a los vertederos o se consumen directamente en calderas. Antes de que esto suceda, los residuos permanecen en grandes pilas en las cercanías de las industrias, en la mayoría de los casos a la intemperie, lo cual disminuye su calidad para una posterior utilización, ya que el principal problema del uso de aserrín en combustiones es su alto contenido de humedad, con lo cual puede disminuir su eficiencia de combustión hasta un 67% si contiene cerca de un 50% de humedad. (Fredes N. 2014).

El aserrín acumulado en el bosque o en los aserraderos constituye un depósito y un foco para la propagación de plagas y enfermedades como los hongos, que provocan la putrefacción de árboles moribundos con un contenido de humedad relativamente alto. Por otro lado, el aserrín, al descomponerse, genera dióxido de carbono el cual es dispersado en la atmósfera, promoviendo el efecto invernadero, al igual que cuando se combustiona bajo una pirolisis de baja temperatura a causa del efecto del sol y las altas temperaturas en grandes acumulaciones. Los principales residuos generados en aserraderos con potenciales usos innovadores y/o energéticos, sus volúmenes y destinos se muestran en la Tabla 2 a continuación (Fredes N. 2014).

Tabla 2. Destino y volúmenes obtenidos de los residuos según tipo a nivel nacional (m³ scc/año).

Fuente: Centro de información forestal, 2009

Tipo de residuo	Destino				Total	%
	Comercializa	Regala	Autoconsumo	Acumula		
Lampazo	458.959	46.087	101.742	17.750	624.538	14,2
Aserrín de aserradero	1.238.825	42.678	797.558	93.584	2.172.645	49,6
Despunte	33.435	4.977	101.125	165	139.702	3,2
Viruta	63.106	5.231	134.564	3.911	206.811	4,7
Aserrín de elaboración	65.608	3.150	42.849	2.665	114.272	2,6
Corteza	785.009	13.028	313.608	14.071	1.126.616	25,7
Total	2.644.941	116.051	1.491.446	132.146	4.384.584	100
%	60,3	2,6	34,0	3,0	100,0	---

4.2. El cobre.

4.2.1. Propiedades del cobre.

Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29; uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. El cobre fue uno de los primeros metales usados por los humanos. Un metal comparativamente pesado, el cobre sólido puro, tiene una densidad de 8.96 g/cm^3 a 20°C . El cobre no es magnético; o más exactamente, es un poco paramagnético. Sus conductividades térmica y eléctrica son muy altas. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo, resistente al desgaste y muy dúctil (Lenntech, 2017). En la Tabla 3 se muestran las principales propiedades del cobre.

Tabla 3. Propiedades fundamentales del cobre.

Fuente: Lenntech, 2017

Propiedad	Valor
Masa atómica	63,5 g/mol
Densidad	89,6 Kg/m ³
Punto de fusión	1358 K
Punto de ebullición	3200 K
Conductividad eléctrica	$58,1 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Aspecto	Metálico, rojizo
Estructura cristalina	Cúbica

4.2.2. Cobre en la naturaleza.

El cobre se encuentra principalmente en forma de compuestos minerales en los que el isótopo ^{63}Cu constituye el 69,1% y el ^{65}Cu el 30,9% del elemento. El cobre está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Aunque se han descubierto algunos depósitos naturales de cobre metálico, generalmente se extrae en forma de sulfuros, como es el caso de la covelita (CuS), la calcocita (Cu_2S), la calcopirita (CuFeS_2) y la bornita (Cu_3FeS_3); o de óxidos, como la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); la crisocola ($\text{CuSiO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$) y la calcantita ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$). En la tabla 4 se muestra las principales formas en las que se encuentra al cobre en la naturaleza (Nordberg G. 1998).

Tabla 4. Formas de encontrar el cobre en la naturaleza.

Fuente: Nordberg G. 1998

Forma Natural		Forma Antropocéntrica
Corteza terrestre	60 mg/Kg presencia media	Actividades mineras
Mar	$2,5 \times 10^{-4}$ mg/L	Residuos industriales
Actividades volcánicas		Combustión de carbón
		Desde productos hechos de cobre

4.2.3. Usos del cobre.

El sulfato de cobre (II) es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial, se utiliza como algicida en la depuración del agua, como conservante de la madera (fungicida natural), como agente espumante para la separación por flotación del mineral de sulfuro de zinc, como agente para el curtido del cuero y la conservación de pieles y como abono y pesticida en agricultura. Debido a sus propiedades de conducción eléctrica, más del 75% del cobre que se produce se usa en la industria eléctrica. La utilización puede ser empleando el metal puro o en aleaciones. El metal puro se destina principalmente en la fabricación de cableado eléctrico. Algunos de los principales usos de las aleaciones metálicas del cobre son: acuñación de monedas, bisutería, ampolletas y tubos fluorescentes, electroimanes, interruptores eléctricos y enchufes, fontanería, motores eléctricos, entre muchos otros. El cobre metálico también se utiliza como pigmento y como precipitante del selenio (Martín M. 2008; Nordberg G. 1998).

El óxido cúprico se utiliza como componente del fundente en la metalurgia del cobre, en los compuestos pirotécnicos, en los fundentes para la soldadura del bronce y en productos agrícolas, como insecticidas y fungicidas. El hidróxido cúprico se utiliza en la fabricación de los electrodos de baterías y para el tratamiento y la coloración del papel. También se utiliza como pigmento, mordente para teñir textiles y como componente de fungicidas e insecticidas (Nordberg G. 1998).

Como se ha visto los usos comerciales del cobre, sus aleaciones y sus sales son muy variados, forma parte de componentes eléctricos, materiales de construcción, productos químicos y en diversos productos de uso cotidiano. Asimismo puede utilizarse como aditivo alimentario y en fertilizantes. Como consecuencia de su gran variedad de aplicaciones, el cobre está presente en las corrientes residuales de numerosas empresas de diversos sectores productivos (Izquierdo M. 2010).

4.2.4. Cobre y salud humana.

Los eventos de toxicidad aguda no suelen ser comunes, en diversos artículos se indica que las sales de cobre son tóxicas, en la práctica esto sólo es cierto cuando las disoluciones se utilizan de forma descontrolada, con fines suicidas o como tratamiento tópico de áreas con quemaduras graves. Cuando se ingiere sulfato de cobre en cantidades del orden de gramos, se producen náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal; en raras ocasiones, se observan también convulsiones, coma y la muerte (Nordberg G. 1998). Por otra parte Bustamante E. (2011) indica que las sales de cobre producen irritaciones en la piel e incluso dermatitis, en los ojos provocan conjuntivitis y ulceraciones de la córnea, pero también agregando que raros son los casos en que la vida está en riesgo. Asimismo, aunque es un metal esencial para la vida, en dosis elevadas puede provocar anemia, irritación de estómago e intestino, daños renales y/o hepáticos.

La exposición crónica a este metal es peligrosa para personas que posean la rara enfermedad llamada enfermedad de Wilson (síntomas de la enfermedad: anemia, recuento bajo de glóbulos blancos y anillos de Kayser-Fleischer, que son anillos marrones alrededor de la córnea). Ésta enfermedad impide la eliminación de cobre en el hígado desbordándose a riñones, cerebro y ojos, pudiendo producir hepatitis, alteraciones renales, daños neurológicos e incluso la muerte, si no es diagnosticada y tratada adecuadamente (Martín M. 2008). La cantidad de cobre distribuida en los seres humanos va desde los 50-80 mg en promedio por persona, pero en individuos que conviven durante largos períodos en un ambiente cargado con un 1 o 2% de polvo de minerales de cobre, pueden llegar a observarse concentraciones hasta 10 veces superiores a lo normal. La inhalación de polvos, humos o nieblas de sales de cobre puede causar congestión nasal y de las mucosas y ulceración con perforación del tabique nasal. Los humos desprendidos durante el calentamiento del cobre metálico pueden producir fiebre, náuseas, dolor de estómago y diarrea (Bustamante E. 2011).

4.2.5. Transporte y destino del cobre en el Medio Ambiente.

En general, la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes inferiores en muy pequeñas cantidades. Por eso la presencia de altas concentraciones en el horizonte superior decrece drásticamente en profundidad cuando la contaminación es antrópica. Esto sucede precisamente porque la disponibilidad de un elemento depende también de las características del suelo en donde se encuentra. Existen parámetros esenciales para valorar la sensibilidad de los suelos a la agresión de los contaminantes; en concreto: el **pH**, salvo excepciones entre ellos el cobre, tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son adsorciones más débiles. La **textura**, suelos arcillosos adsorben más metales en comparación a suelos arenosos. La **materia orgánica** puede formar quelatos o uniones tan fuertes que el metal quede estabilizado (como es el caso del Cu). Otras condiciones serían, la presencia de carbonatos, presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio, tipo de arcillas, presencia de cationes y/o aniones, entre otras (Mota A. 2012).

En la Figura 2 se observa un diagrama con las posibles fuentes y rutas sobre el origen de compuestos de cobre en el Medio Ambiente. El cobre entra en el aire mayoritariamente a través de la liberación durante la combustión, ya sea de combustibles fósiles o en procesos industriales. Éste permanecerá en el aire un tiempo hasta que con las lluvias se deposite en suelos, aguas superficiales y lodos (Mota A. 2012).

El cobre proveniente desde diferentes orígenes llega a la superficie del suelo y su destino posterior dependerá de las propiedades físicas y químicas de éste. La persistencia de los contaminantes en el suelo es mucho más larga que en otros compartimientos de la biosfera y la contaminación en éstos por metales pesados parece ser virtualmente permanente. El cobre acumulado en el suelo se une fuertemente a la materia orgánica y a los minerales. Éste desaparece lentamente

por absorción de plantas, erosión y/o lixiviación (vida media del cobre según estudios de lixiviación 310 a 1500 años). El tiempo de residencia en clima templado es de 1000 a 3000 años según estudios, en tanto, en suelos de bosques lluviosos tropicales es mucho menor por una mayor rapidez de lixiviación (Acevedo *et al.*, 2005).

En el agua superficial el cobre llega desde diluciones de plantas de tratamiento, descargas de riles y/o deposición desde el aire y aquí sí puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos como en iones libres. En general el cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando éste es encontrado en suelos. En suelos ricos en cobre se pierde mucha diversidad de plantas y puede seriamente influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica, a pesar de esto, lodos que contienen cobre son todavía usados. Este metal puede interrumpir la actividad en el suelo por su influencia negativa en la labor de microorganismos y lombrices de tierra. La descomposición de la materia orgánica puede disminuir debido a esto. Cuando los suelos de las granjas están contaminados con cobre, los animales pueden absorberlo dañando su salud (Acevedo *et al.*, 2005).

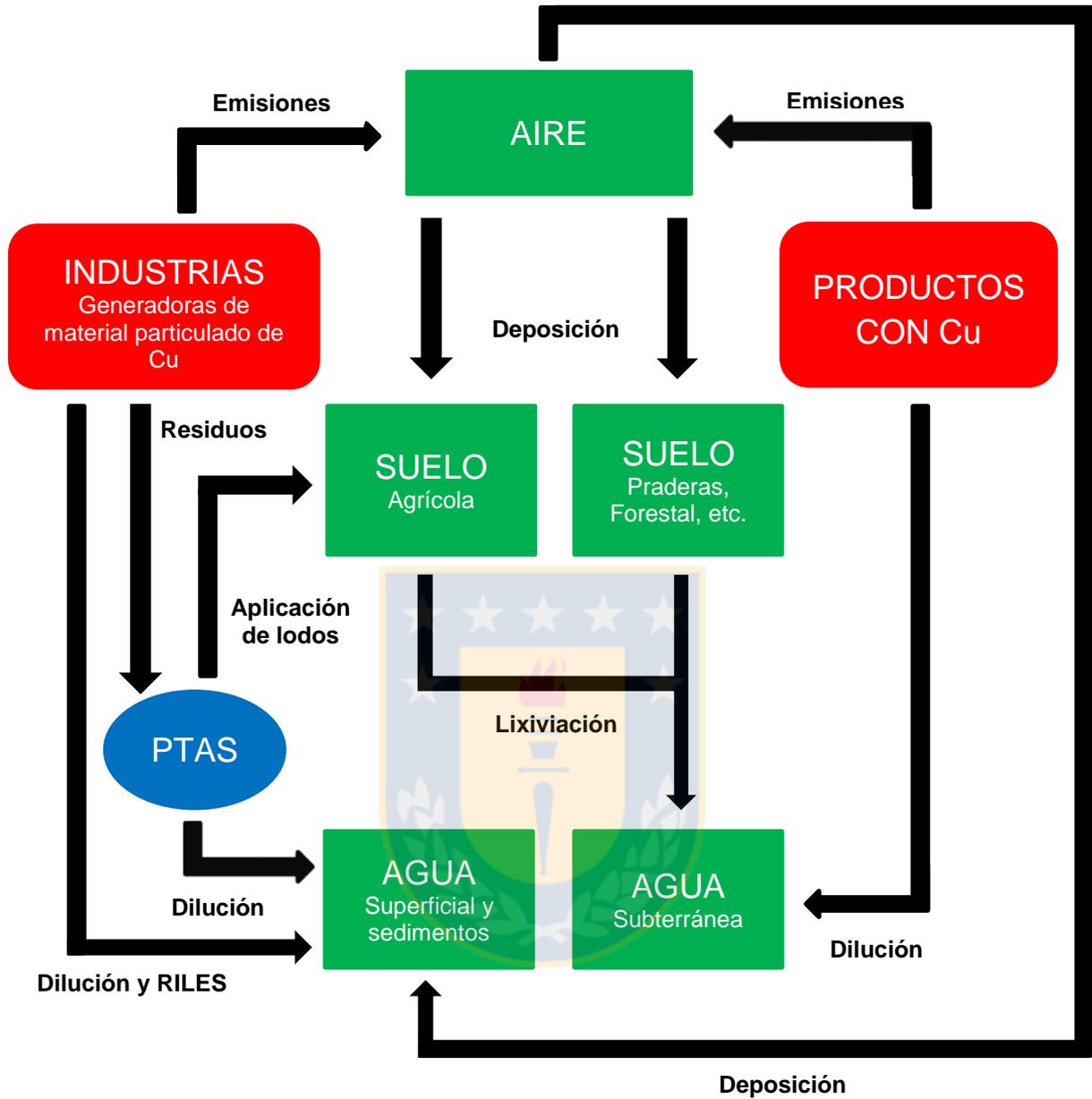


Figura 2. Diagrama de posibles fuentes y rutas sobre el origen de compuestos de cobre en el Medio Ambiente.

Fuente: elaboración propia.

4.2.5.1. Cobre en suelos de Chile.

Al considerar los metales pesados en el suelo se debe tener presente la composición de los minerales primarios, que condiciona la composición química de los suelos y la presencia de formas solubles y activas de metales pesados. La Tabla 5 muestra contenidos totales de cobre en el horizonte Ap (primeros 15 a 20 cm) de suelos de distintas partes del mundo. El contenido total de metales de un suelo no permite determinar su origen, suelos con contenidos altos se identifican generalmente con zonas altas en minerales metálicos y yacimientos o cercanos a actividades mineras y/o industriales (Acevedo *et al.*, 2005).

En la Tabla 6 se muestran concentraciones de cobre en suelos cultivados de Chile en las regiones III a XI, los contenidos totales promedio de cobre fueron altos en las regiones IV (valles de Elqui y Limarí), V (valles de Ligua, Aconcagua y Puchuncaví), Metropolitana (valles del Mapocho y Maipo) y VI (valles del Cachapoal y Tinguiririca). Al comparar los valores mínimos y máximos se observa que estos valles han experimentado un aumento considerable de la concentración de cobre, ya que los contenidos totales mínimos fluctúan entre 6,3 y 52 mg/Kg mientras que los contenidos totales máximos fluctúan entre 243 y 3833 mg/Kg (Acevedo *et al.*, 2005).

Tabla 5. Contenido total de cobre en suelos (primeros 15 a 20 cm) de diferentes países del mundo.

Fuente: Acevedo *et al.*, 2005

País	Concentración (mg/Kg)
Chile	200
Italia	51
Japón	32
China	21-32
Canadá	22

Tabla 6. Contenido de cobre en suelos cultivados de Chile, Regiones III a XI.Fuente: Acevedo *et al.*, 2005

Valle	Región	-----mg/Kg en suelo seco-----			N° de observaciones
		Promedio	Mínimo	Máximo	
Huasco	III	31	13	53	29
Elqui	IV	87	14	160	21
Limarí	IV	65	36	100	18
Ligua	V	72	16	274	34
Aconcagua	V	128	33	1733	67
Puchuncaví	V	543	52	3833	40
Mapocho	RM	197	42	856	40
Maipo	RM	72	7,5	243	19
Cachapoal	VI	427	39	1180	52
Tinguiririca	VI	54	14	245	18
Mataquito	VII	38	16	61	10
Maule	VII	28	15	65	40
Bío-Bío	VIII	31	6,3	63	42
	IX	50	8,4	90	68
	X	35	13	57	58
	XI	13	6,3	31	24

4.2.5.2. Cobre en lodos de Chile.

La Tabla 7 muestra concentraciones de cobre en la materia seca de lodos provenientes de diferentes plantas de tratamiento de aguas servidas del país. Se observa que los lodos de las plantas de tratamiento de La Ligua, VI y VII Región son los más altos, sin embargo, están bajo los límites definidos para cobre como contaminantes para su aplicación en el suelo sin requerimientos restrictivos y/o prácticas de manejo según el decreto supremo n°4 “reglamento para el manejo de

lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas” (Acevedo *et al.*, 2005). Según el DS n°4 suelo degradado será aquel suelo que por exceso de acidez, niveles de erosión, deterioro de la cubierta vegetal o que por presentar otras limitaciones físicas, químicas o estructurales, no pueden ser utilizados de modo sustentable en la producción agropecuaria (Decreto Supremo 4, 2010).

Tabla 7. Contenido total de cobre en lodos de PTAS de Chile.

Fuente: Acevedo *et al.*, 2005

Planta	Concentración (mg/Kg)	Concentración máxima de cobre en lodos en base seca (mg/Kg)	
		Suelos que cumplen los requisitos del DS n°4	Suelos degradados que cumplen los requisitos del DS n°4
La Ligua	749	1000	1200
San Felipe	265		
Quillota	379		
El Trebal	377		
VI Región	50-785		
VII Región	195-1006		

4.2.5.3. Estudio de comparación de cobre total entre ecosistemas de referencia y perturbado.

En el 2002 Delgado L. & Serey I. hicieron un estudio de comparación para la concentración de cobre total (en promedio) para un ecosistema de referencia y uno perturbado, los datos se presentan en la Tabla 8. Para ello se seleccionó dos áreas geográficas diferenciadas sobre la base de la presencia (ecosistema perturbado) y ausencia (ecosistema de referencia) de enriquecimiento antropogénico de cobre. El ecosistema perturbado se ubica en la zona de

influencia de la refinera de cobre en Ventanas. Esta área se encuentra afectada por deposición atmosférica de partículas provenientes de la chimenea de esta refinera por más de treinta años. El ecosistema de referencia se seleccionó luego de muestreos preliminares, el área seleccionada fue Quintay 60 km al sur de la refinera de Ventanas. Esta no recibe aportes atmosféricos de cobre debido a que la dirección del viento dominante en la zona es NE debido a la influencia del anticiclón del Pacífico Sur Oriental. Las mayores concentraciones, en ambos ecosistemas, se encontraron en los componentes abióticos. El menor valor promedio (2,6 mg/Kg) se encontró en la madera del ecosistema de referencia, en tanto que el mayor valor (1273,9 mg/Kg) se encontró en el material parcialmente descompuesto del ecosistema perturbado.

Tabla 8. Concentraciones de cobre en los componentes del ecosistema de referencia y perturbado.

Fuente: Delgado L. & Serey I., 2002

Componente	Ecosistema de referencia (mg/Kg)	Ecosistema perturbado (mg/Kg)
Madera	2,62	8,20
Ramillas	10,61	74,06
Hojas	3,67	26,75
Hojarasca	12,53	230,124
Mantillo de ramas	29,82	408,00
Material parcialmente descompuesto	86,14	1273,88
Suelo superficial	51,78	196,33
Suelo a 10 cm.	44,35	69,95

4.3. Legislación vigente.

En Chile la Constitución actual tiene por garantía asegurar a todas las personas el derecho a vivir en un medio ambiente libre de contaminación. Para ello existe el derecho ambiental que es un conjunto de normas jurídicas que regulan un tipo específico de conducta humana, que influyan relevantemente en la interacción de los organismos y su medio con una finalidad indudablemente protectora. Sus objetivos son proteger ciertos bienes, como la vida y la salud de las personas, la biodiversidad, los recursos escasos, etc., asegurar una mejor calidad de vida a las personas, dar sustentabilidad al proceso de desarrollo de las sociedades, colaborar en la seguridad del comercio y la economía, obtener la adecuada reparación de los daños ambientales que se produzcan, resolver los conflictos de intereses de tipo ambiental, económico-ambiental o social-ambiental que surgen en el seno de las sociedades (Constitución política de la República de Chile, 1980).

Según lo expresado en la legislación vigente existen normas primarias de calidad ambiental y son aquéllas que establecen los valores de las concentraciones y períodos, máximos o mínimos permisibles de elementos, compuestos, sustancias, derivados químicos o biológicos, energías, radiaciones, vibraciones, ruidos o combinación de ellos, cuya presencia o carencia en el ambiente pueda constituir un riesgo para la vida o la salud de la población. Las normas secundarias de calidad ambiental establecen lo mismo que las normas primarias, pero enfocadas en que la presencia o carencia en el ambiente pueda constituir un riesgo para la protección o la conservación del medio ambiente o la preservación de la naturaleza. Finalmente las normas de emisión son las que establecen la cantidad máxima permitida para un contaminante medido en el efluente de la fuente emisora (Ley n° 19300, 2016). A continuación se detallan algunas de las normas establecidas para límites de concentración de cobre en diferentes circunstancias.

4.3.1. Decreto Supremo n° 90 del 2001.

La presente norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Con lo anterior, se logra mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas, de manera que éstas mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República. La presente norma de emisión establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras, a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile. La presente norma se aplica en todo el territorio nacional. Los valores de los límites máximos permitidos (LMP) correspondientes a cobre total están detallados en la Tabla 9 a continuación (Decreto Supremo 90, 2001).

Tabla 9. Límites máximos permitidos de cobre para descargas de residuos líquidos a aguas continentales superficiales y marinas.

Fuente: Decreto Supremo 90, 2001

Tipo de emisión	LMP	Unidad
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales	1	mg/L
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales considerando la capacidad de dilución del receptor	3	mg/L
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua lacustres	0,1	mg/L
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral	1	mg/L
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral	3	mg/L

4.3.2. Decreto Supremo n° 46 del 2003.

La presente norma de emisión tiene como objeto de protección prevenir la contaminación de las aguas subterráneas, mediante el control de la disposición de los residuos líquidos que se infiltran a través del subsuelo al acuífero. Con lo anterior, se contribuye a mantener la calidad ambiental de las aguas subterráneas. La presente norma no será aplicable a las labores de riego, a los depósitos de relaves y a la inyección de las aguas de formación a los pozos de producción en los yacimientos de hidrocarburos. Se aplica en todo el territorio nacional (Decreto Supremo 46, 2003). Antes de pasar a la Tabla 10 que muestra los valores de los límites máximos permitidos (LMP) correspondientes a cobre total existen 2 conceptos que se deben tener claros y se explicarán a continuación:

- **Acuífero:** se refiere a una formación geológica permeable susceptible de almacenar agua en su interior y ceder parte de ella.
- **Vulnerabilidad intrínseca de un acuífero:** dice relación de la velocidad con la que un contaminante puede migrar hasta la zona saturada del acuífero. A mayor rapidez mayor vulnerabilidad (alta, media o baja). La dirección general de aguas será la encargada de determinar la vulnerabilidad del acuífero.

Tabla 10. Límites máximos de cobre permitidos para descargas de residuos líquidos a aguas subterráneas.

Fuente: Decreto Supremo 46, 2003

Tipo de emisión	LMP	Unidad
Descarga de residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad media	1	mg/L
Descarga de residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad baja	3	mg/L

4.3.3. Decreto 735. Reglamento de los servicios de agua destinados al consumo humano.

El presente decreto al igual como lo hace la NCh 409 de agua potable, habla de los servicios de agua potable y de sus funciones proporcionando agua de buena calidad en cantidad suficiente para abastecer satisfactoriamente a la población. Asimismo corresponde a la Secretaría Regional Ministerial de Salud comprobar, vigilar y hacer cumplir las disposiciones del presente reglamento. Todo servicio de agua potable deberá someter el agua que obtenga de su fuente de abastecimiento a alguno de los procesos de tratamiento general ya sea cloración simple, filtración con cloración ulterior o tratamiento auxiliar además de cloración y filtración, según sea el caso. En la Tabla 11 se detallan los límites máximos permitidos (LMP) para algunos metales pesados correspondientes para especies totales (Decreto Supremo 735, 2010).

Tabla 11. Límites máximos permitidos para concentraciones de diferentes metales en aguas destinadas al consumo humano.

Fuente: Decreto Supremo 735, 2010

Metal	LMP	Unidad
Arsénico	0,01	mg/L
Cadmio	0,01	mg/L
Cobre	2	mg/L
Hierro	0,3	mg/L
Mercurio	0,001	mg/L
Plomo	0,05	mg/L
Zinc	3,0	mg/L

4.3.4. NCh 1333 of. 78. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos.

Esta norma fija un criterio de calidad del agua de acuerdo a requerimientos científicos referidos a aspectos físicos, químicos y biológicos, según el uso determinado. Estos criterios tienen por objeto proteger y preservar la calidad de las aguas que se destinen a usos específicos, de la degradación producida por contaminación con residuos de cualquier tipo u origen. En la Tabla 12 se detallan los límites máximos permitidos (LMP) por esta norma en valores correspondientes a cobre total (Norma Chilena Oficial 1333, 1987).

Tabla 12. Límites máximos permitidos para concentraciones de cobre en diferentes usos de agua.

Fuente: Norma Chilena Oficial 1333, 1987

Uso de agua	LMP	Unidad
Consumo humano	2	mg/L
Bebida de animales	2	mg/L
Agua para riego	0,20	mg/L
Agua para estética	No especificado	---
Agua recreacional	No especificado	---

4.3.5. Decreto 4 del 2010. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas.

El presente reglamento tiene por objeto regular el manejo de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas servidas. Para dicho efecto, establece la clasificación sanitaria de los lodos y las exigencias sanitarias mínimas para su manejo, además de las restricciones, requisitos y condiciones técnicas para la aplicación de lodos en determinados suelos. El uso, disposición final, tratamiento, aplicación al suelo o vertimiento de los lodos debe efectuarse en forma y condiciones que cumplan con lo establecido en éste reglamento.

En la Tabla 13 se presentan las concentraciones máximas de cobre total que puede poseer el suelo receptor para poder aplicarle el lodo. Las zonas geográficas se dividen por macrozonas, siendo macrozona norte desde la Región de Arica y Parinacota hasta la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins y macrozona sur desde la Región del Maule hasta la Región de Magallanes y la Antártica Chilena. La concentración máxima de cobre en el lodo para poder aplicarlo al suelo es entre 1000 y 1200 mg/Kg dependiendo al suelo que se verterá y la tasa máxima de aplicación de lodos que cumplan con la normativa es de 90 ton/ha (Decreto Supremo 4, 2010).

Tabla 13. Concentración máxima de cobre en suelo receptor.

Fuente: Decreto Supremo 4, 2010

Concentración máxima de cobre en el suelo receptor de lodos en base materia seca (mg/Kg)		
Macrozona norte		Macrozona sur
pH > 6,5	pH ≤ 6,5	pH > 5
150	100	75

4.4. Remoción de metales pesados.

4.4.1. Técnicas de eliminación de metales pesados.

Las técnicas nombradas en la Tabla 14 son las principales para la eliminación de iones metálicos en aguas. La selección del tratamiento de aguas contaminadas en general y con metales en particular, debe realizarse teniendo en cuenta la composición de la corriente a tratar, el rendimiento global de la operación, los límites de vertido, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento y su impacto ambiental. Asimismo, deben contemplarse los parámetros económicos como la inversión inicial y los costes de operación (Izquierdo M. 2010).

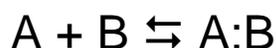
Tabla 14. Características de las técnicas de tratamientos de metales pesados en agua.

Fuente: Izquierdo M. 2010

Técnica	Cambio de pH	Selectividad	Influencia de sólidos suspendidos	Tolerancia a moléculas orgánicas	Concentración de metal de trabajo (mg/L)
Precipitación química como hidróxido	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	>10
Oxido-reducción	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	-
Intercambio iónico	Tolerancia limitada	Selectiva	Importante	Moderada	<100
Tratamientos electroquímicos	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	>10
Procesos de membrana	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	>10
Extracción con solventes	Algunos sistemas son tolerantes	Selectiva	Importante	Escasa	>100
Adsorción con carbón activado	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<10
Bioadsorción	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	-

4.4.2. Adsorción.

Según lo visto en la Tabla 14 no es exagerado considerar el método de adsorción como el mejor método de tratamiento de aguas residuales, debido a su naturaleza universal, fácil operación y en comparación con otras tecnologías, económica. La capacidad de remoción de este método puede llegar a ser del 99,9%. Esta técnica consiste en la retención selectiva de uno o más componentes (adsorbatos) de un gas o un líquido en la superficie de un sólido poroso (adsorbente). Es un proceso dinámico, de forma que las moléculas de adsorbato están continuamente chocando con la superficie del sólido adsorbente, adsorbiéndose parte de ellas. Se comporta como cualquier reacción (ecuación 1) por lo que al mismo tiempo que existe una adsorción ocurre la desorción de las moléculas adsorbidas, por lo que en algún momento se llega al equilibrio dinámico (la velocidad en que una misma cantidad de moléculas es adsorbida se iguala con la velocidad a la que son desorbidas). En este equilibrio puede ocurrir que la concentración de adsorbato en la fase sólida sea mayor que en la fase líquida o gaseosa, o viceversa. Esta propiedad es la que se aprovecha para el uso de adsorción como técnica de separación y purificación (Donoso M. 2015).



Ec. 1 Equilibrio de adsorción.

Dónde:

A: adsorbato

B: adsorbente

A:B: combinación de ambos

Existen diferentes fuerzas de atracción adsorbente/adsorbato, debido a esto pueden distinguirse la adsorción física (**fisisorción**) y la química (**quimisorción**). La adsorción física es un fenómeno que tiene lugar siempre que se pone en contacto un sólido con un gas. Las fuerzas intermoleculares que intervienen son

las que provocan la separación de los gases reales del comportamiento ideal y la condensación de los vapores (fuerzas de Van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo). La adsorción química es un fenómeno más selectivo y las fuerzas intermoleculares que intervienen son enlaces químicos (Gamarra J. 1994).

En el caso del tratamiento de agua, el proceso ocurre entre la interface del sólido adsorbente y el agua contaminada (Ali *et al.*, 2012) y puede ser considerada como una de las tecnologías más interesantes, puesto que diferentes materiales pueden ser usados como adsorbentes (Erto *et al.*, 2013).

La adsorción ha sido probada como una técnica efectiva por sus muchas ventajas, como su aplicabilidad sobre un amplio rango de concentración del material que se desea adsorber, remoción efectiva, eficiencia, bajo costo de instrumentos y la presencia de parámetros de tasas controlables. Además de que se puede utilizar para tratar aguas potables y residuales (Donoso M. 2015; Zhao *et al.*, 2012).

Un punto importante a desarrollar en la técnica de adsorción es el cambio de fase del contaminante, ya que éste no desaparece, sólo pasa del líquido a un sólido y luego la pregunta es ¿qué hago con este sólido? Acá existen dos alternativas o se emplean formas de regenerar este material adsorbente o se realiza todo el protocolo para su correcta disposición en lugares aptos para esta acción, ambas opciones conllevan un costo extra a considerar. Otro punto importante a tratar en la técnica de adsorción es que a pesar de que es una tecnología considerada económica en comparación con las otras existentes, los adsorbentes usados tradicionalmente por su comprobada eficiencia en la remoción de contaminantes como son los casos del carbón activado o las zeolitas, aún tienen un costo considerable como para ser utilizadas a escala industrial, superando ambos los 15 dólares el Kg (Witek-Krowiak 2013; Babel & Kurniawan, 2003).

4.4.3. Características de un adsorbente.

Para que un material pueda ser utilizado a escala industrial como adsorbente debe poseer las siguientes características (Donoso M. 2015):

- **Elevada capacidad de adsorción**, para que esta se realice con una menor cantidad de adsorbente, debido al costo económico. Esta característica está relacionada con la superficie y volumen de los poros que presenta el sólido.
- **Selectividad**, propiedad dependiente de la estructura y naturaleza química del sólido.
- **Propiedades mecánicas**, el adsorbente debe presentar gran resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, para que no cambie su forma y tamaño durante los sucesivos ciclos de adsorción.
- **Mayor vida útil**, esta dependerá de la naturaleza del adsorbente, del sistema con el que se trabaja y el tipo de regeneración escogido.
- **Costo**, que deberá ser lo menor posible, ya sea que se considere utilizar uno sintético o uno de origen natural.

4.4.4. Isotermas de adsorción.

Conociendo las principales características de los adsorbentes mencionadas en 4.4.3, se deduce que lo más importante de cualquier adsorbente es la cantidad que este pueda adsorber. La relación de la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (q) y la concentración (C) presente en la fase acuosa a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Para describir esta relación existen variados modelos, pero el usado mayoritariamente es el modelo de Freundlich; éste es un modelo empírico y es utilizado debido a que describe efectivamente una isoterma de adsorción para variados compuestos. (Donoso M. 2015). Este modelo se presenta en la ecuación 2 y tiene la siguiente forma:

$$q = KC^{1/n}$$

Ec. 2 Modelo de Freundlich.

Esta se puede linealizar y se detalla en la ecuación 3 quedando de la siguiente forma:

$$\log q = \log K + 1/n \log C$$

Ec. 3 Modelo de Freundlich linealizado.

Siendo: q (masa de adsorbato/masa de adsorbente o moles de adsorbato/masa de adsorbente) y C (masa/volumen o moles/volumen). Estas representan el equilibrio en la superficie y la concentración en el líquido respectivamente. Los términos $1/n$ y K son constantes entregadas por el sistema; $1/n$ no posee unidades y está relacionado con la heterogeneidad del adsorbente, si éste es homogéneo (con tamaño de poros uniformes) es más frecuente que se encuentren valores cercanos a 1. Por otro lado K está determinada por las unidades de C y q y está relacionado principalmente con la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente para un adsorbato. (Donoso M. 2015).

Los valores de K pueden ser variados, esto depende del compuesto que se quiera adsorber, del adsorbente utilizado y de los parámetros de trabajo, por ejemplo para una experiencia con Cr⁶⁺ a 25°C, utilizando fibra de carbón activado como adsorbente (FCA) será (Leyva *et al.*, 2008):

A pH 4; K = 39,7 ((mg/g) (L/mg)^{1/n})

A pH 6; K = 2,34 ((mg/g) (L/mg)^{1/n})

A pH 10; K = 0,40 ((mg/g) (L/mg)^{1/n})

Existen muchos modelos de determinación de isothermas siendo las más utilizadas por su sencillez Freundlich y Langmuir. En la Tabla 15 se detallan algunos, con excepciones a los modelos de Freundlich y Langmuir anteriormente mencionados, todos los modelos presentados provienen de la teoría de la termodinámica.

Tabla 15. Modelos de adsorción.

Fuente: Witek-Krowiak. 2013

Modelo	Ecuación	Unidades de constantes
Langmuir	$q = q_{m\acute{a}x} \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}$	q _{max} (mg/g) b (dm ³ /mg)
Freundlich	$q = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$	K ((mg/g)(L/mg) ^{1/n}) 1/n (adimensional)
Temkin	$a = \frac{R}{b} \ln(KC)$	b (J/mol) k (dm ³ /mg)
Redlich – Peterson	$q = \frac{k \cdot C}{1 + a \cdot C^b}$	k (dm ³ /g) a (dm ³ /mg)
Langmuir – Freundlich (SIP)	$q = q_{m\acute{a}x} \frac{b \cdot C^n}{1 + b \cdot C^n}$	q _{max} (mg/g) b (dm ³ /mg) n (adimensional)

4.4.5. Carbón activado.

El carbón activado ha sido ineludiblemente el adsorbente más popular y ampliamente usado para el tratamiento de aguas en el mundo (Babel & Kurniawan, 2003). Los carbones activados incluyen un amplio rango de materiales carbonosos, los cuales exhiben un alto grado de porosidad y una extensa área superficial inter partícula. Esta área superficial puede ser entre 600-2000 m²/g con estructura de microporos bien definida, sin embargo, su principal desventaja es que cuando es utilizado se producen residuos que necesitan una disposición final adecuada. Existen dos opciones cuando el carbón activado se encuentra saturado, la primera es desecharlo y la segunda es su recuperación y reactivación, sin embargo, se debe considerar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen. Por otra parte el carbón activado residual puede valorizarse al ser utilizado en la industria del cemento, siendo una alternativa a considerar cuando la reactivación del carbón no es posible (Manual del carbón activo, 2014).

Para la elaboración de carbón activado se parte de materiales tales como: las cortezas de almendros, nogales o palmeras, otras maderas y carbón mineral. El carbón amorfo susceptible de activación puede ser vegetal o mineral (Manual del carbón activo, 2014), algunos ejemplos a continuación:

- **Carbones minerales:** Antracitas, Hulla bituminosa, Lignito, Turba.
- **Carbones vegetales:** Madera (pino, acacia), Residuos de madera, Cáscara de coco, Bagazo, Cuescos de frutas.

Basándose en tamaño y forma, los carbones activados se pueden separar en cuatro tipos: polvo (PAC), granular (GAC), fibras (ACF) y clothe (ACC), siendo PAC y GAC los más comunes (Babel & Kurniawan, 2003). En la Tabla 16 se muestran algunos carbones activados generados desde diferentes materias primas con sus principales aplicaciones en tratamientos de aguas.

Tabla 16. Principales aplicaciones del carbón activado en tratamiento de agua de acuerdo con su origen.

Fuente: Donoso M. 2015

Tipo de carbón activado de acuerdo con su origen	Principal aplicación en tratamiento de agua	Observaciones
Vegetal (madera de pino)	<p>Agua residual con colores intensos y/o cantidades sustanciales de grasas, aceites y otros compuestos de alto peso molecular.</p> <p>Potabilización de agua superficial con alto contenido de materia orgánica natural.</p>	<p>Se requiere un carbón activado macro poroso, ya que los contaminantes mencionados tienen un tamaño molecular relativamente grande.</p> <p>Usado en la industria textil, de alimentos y de petróleo. Como este carbón activado es poco duro, normalmente se aplica como polvo.</p>
Mineral lignítico	<p>Agua residual cuyos contaminantes sean muy diversos, como las de procedencia municipal.</p>	<p>Este carbón activado tiene poros de diversos tamaños, por lo que es el adecuado cuando los contaminantes sean de una gran gama de tamaños moleculares.</p>
Mineral bituminoso	<p>Agua residual en la que predominen contaminantes de peso molecular intermedio.</p> <p>Potabilización de agua superficial o con un ligero color producido con algas.</p>	<p>La mayoría de los poros de este carbón activado están en el rango de la mesoporosidad.</p> <p>Es menos duro que el de cáscara de coco, pero más adecuado cuando hay una alta proporción de contaminantes no volátiles.</p>
Cáscara de coco	<p>Potabilización de agua de pozo.</p> <p>Eliminación de olor, sabor y compuestos volátiles en agua superficial.</p> <p>Agua residual contaminada con solventes volátiles o con otras moléculas de bajo peso molecular.</p> <p>Declaración.</p>	<p>Es el carbón con más proporción de micro poros, por lo tanto es el más adecuado para retener moléculas pequeñas.</p> <p>Es el carbón utilizado cuando solamente se requiere declorar, ya que es el más duro y resistente a la abrasión.</p>

La capacidad de remoción dependerá de cada tipo de carbón activado y de las concentraciones o dosis en que se utilice, así como también del compuesto que se quiera adsorber y de las condiciones de temperatura y pH en la que se realice el proceso. Por otro lado, a diferencia de otros procesos una de las grandes ventajas que presenta la adsorción es que no añade subproductos indeseables al medio, cumpliendo un papel preponderante en el tratamiento de aguas, eliminando concentraciones residuales de agentes oxidantes como cloro y ozono. El carbón activado actúa adsorbiendo estos agentes y sus subproductos, o catalizando su transformación a formas inofensivas (Donoso M. 2015).

Aunque el carbón activado puede fabricarse a partir de un sin número de materiales carbonosos, solamente se utilizan unos cuantos a nivel comercial. En la Tabla 17 se muestran las principales materias primas y tecnologías de activación utilizadas en la producción de carbones activados a gran nivel, así como la dureza, el radio medio de poro y el radio de poro dominante de los productos obtenidos. La deshidratación química de la madera de pino generalmente es con ácido fosfórico y en ocasiones con cloruro de zinc. También existen empresas que lo activan térmicamente, en tanto, el carbón mineral lignítico, el carbón mineral bituminoso y el hecho con cáscara de coco se activan térmicamente en atmósfera saturada de vapor de agua o con gases de combustión. Una de las clasificaciones del tamaño de poros corresponde a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemist), que se basan en el diámetro de los mismos, siendo microporos <2 nm., mesoporos entre 2 y 50 nm. y macroporos >50 nm. (Manual del carbón activo, 2014).

Tabla 17. Principales materias primas y tecnologías con las que se fabrican carbones activados y valores típicos de las principales propiedades obtenidas.

Fuente: Donoso M. 2015

Materia Prima	Método de Activación	Dureza	Radio medio de poro (nm)	Radio de poro dominante (nm)
Madera de pino	Deshidratación química	Muy baja	200 – 2000	50 – 10000
Carbón mineral lignítico	Térmica	Baja	3,3	1 – 1000
Carbón mineral bituminoso	Térmica	Media	1,4	1 – 100
Concha de coco	Térmica	Resistente	0,8	<10

Ya mencionadas las principales materias primas para la preparación de carbón activado, se resumirá el proceso de obtención. El carbón activado es preparado en dos etapas que involucran la carbonización de las materias primas a 800°C en ausencia de oxígeno para mantener la combustión; seguido de la activación a elevadas temperaturas usando un oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono o aire) y en algunas ocasiones se utilizan catalizadores (Ali *et al.*, 2012). Tanto la tasa de temperatura como el tiempo de carbonización y activación son importantes parámetros que afectan a la estructura del poro, superficie y química del carbón activado finalmente preparado (Ali *et al.*, 2012; Rodríguez-Reinoso F. 1986).

A pesar de su comprobada efectividad, el carbón activado de alta calidad se sigue considerando costoso, aunque sigue siendo el adsorbente más utilizado en tratamientos de adsorción. Esta situación ha convocado a los científicos al desarrollo de adsorbentes de bajo costo, como alternativa al carbón activado (Ali *et al.*, 2012; Nawar & Doma, 1989; Babel & Kurniawan, 2003; Zhao *et al.*, 2012; Nagarani *et al.*, 2012).

4.4.6. Adsorbentes de bajo costo.

Es de suma importancia explorar otras formas o métodos más económicos para la remoción de contaminantes, por esto se ha buscado dentro de la metodología más económica como es la adsorción, otros tipos de adsorbentes que permitan una implementación real. Para esto es importante establecer ciertas características que debe presentar un adsorbente de bajo costo (Babel & Kurniawan, 2003; Ali *et al.*, 2012):

- Ser altamente disponibles.
- Que no cause daño al medio ambiente.
- Que tenga disponibilidad local en caso de que tenga origen natural.
- Que se obtenga a un bajo costo.

Para mejores resultados de adsorción, es muy necesario que el adsorbente posea grandes contenidos de carbono u oxígeno. Otras características son gran resistencia a la abrasión (dureza), gran estabilidad térmica y que los diámetros de los poros sean pequeños, los cuales deben estar en mayor medida expuestos en la superficie, logrando un gran espacio para la capacidad de adsorción (Ali *et al.*, 2012).

Se han propuesto una amplia gama de adsorbentes de bajo costo y pueden venir de diversas fuentes como:

- Residuos forestales como cortezas de árbol natural y modificada, aserrines y otros tipos de materiales madereros, celulósicos y lignocelulósicos como también otros materiales ricos en taninos (Donoso M. 2015; Saha *et al.*, 2013; Witek-Krowiak 2013; Zhao *et al.*, 2012).

- Desechos agrícolas como la cáscara de nuez, fibra de cáscara de coco, cascarilla de arroz natural y modificada, granos de café, entre otros (Ajmal *et al.*, 2003; Bustamante E. 2011; Kim J. *et al.*, 2001; Tokimoto *et al.*, 2004).
- Desechos industriales como las cenizas volantes y residuos de altos hornos (escoria) (Carrillo *et al.*, 2011).
- Materiales marinos como quitinas y desechos de procesos de mariscos, turba, algas, entre otros (Díaz *et al.*, 2007; Rivera *et al.*, 2004).
- Arcillas, limo rojo, sedimentos, suelos y zeolitas (Andrade *et al.*, 2005; Sánchez L. Y. 2014).
- Óxidos e hidróxidos de metales como el óxido de hierro (Carrillo *et al.*, 2014).

4.4.7. Utilización de aserrín como adsorbente de bajo costo.

Entre los productos agrícolas lignocelulósicos, el aserrín, ha sido escogido por varios autores (Witek-Krowiak 2013; Saha *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2012; Nagarani *et al.*, 2012) como adsorbente de bajo costo, puesto que posee todas las propiedades que un material de estas características debe tener, pero sobre todo por la buena accesibilidad que presenta este subproducto de la industria forestal. Debido a la gran actividad de éste sector en Chile, entonces, es que se ha escogido el aserrín de pino radiata como candidato a adsorbente de bajo costo en este estudio.

En la Tabla 18 se presentan experiencias de múltiples autores en las que se ha utilizado aserrín proveniente de distintas fuentes en la adsorción de algún metal pesado. Para cada experimento se destacan los parámetros de trabajo y la adsorción final obtenida. En aspectos generales se observan capacidades de adsorción por sobre el 80%, con trabajos que tienden a los pH medianamente

ácidos (4-6) y temperaturas que van desde los 20 hasta los 30°C. Con estos resultados se observa la flexibilidad del aserrín como adsorbente, ya que independientemente de su naturaleza y ajustando los parámetros adecuadamente, en general se comporta bastante bien en la captura de los metales pesados. También se puede observar que independiente del metal que se adsorba, todas las experiencias utilizan dosis de aserrín de 10 g/L o superiores, éstas dosis son mayores que las utilizadas con adsorbentes comerciales como puede ser el carbón activado. Ramírez *et al.* el 2013 trabajó con dosis de 2 g/L o menos de carbón activado en adsorción de cobre obteniendo adsorciones de más del 90%. Rosales *et al.* el 2012 trabajó con carbón activado en polvo en adsorción de microcistinas llegando a utilizar dosis de 0,1 g/L del carbón para adsorciones de un 95%. A pesar de que se utilicen menores cantidades de carbón activado el menor costo del aserrín lo puede convertir en un buen competidor para el que es hoy el adsorbente por excelencia.



Tabla 18. Compuestos y condiciones de la utilización de aserrín como adsorbente.

Tipo de Aserrín	Metal	Dosis aserrín	Adsorción	Parámetros de trabajo óptimos	Referencia
Aserrín de Maple	Cr ⁶⁺	10-50 g/L	80-90%	C ₀ metal 1-10 mg/L; pH 4; 23°C	Donoso M. 2015
Magnifera indica (árbol de mango)	Cu ²⁺	500 mg en 50mL	81%	C ₀ metal 17,05 mg/L; pH 6; 25°C	
Aserrín de meranti (<i>Acuminata shorea</i>)	Ni ²⁺	10 g/L	97%	pH 6; 30°C; 100 rpm	Quiñones <i>et al.</i> , 2013
Aserrín de meranti (<i>Acuminata shorea</i>)	Pb ²⁺	10 g/L	96%	pH 6; 30°C; 100 rpm	
Aserrín de madera de nogal (<i>juglans regia</i>)	Pb ²⁺	---	*3,78 mg/g	C ₀ metal 200 mg/L; 25°C; 150 rpm	
Aserrín de meranti (<i>Acuminata shorea</i>)	Cu ²⁺	10 g/L	89%	pH 6; 30°C; 100 rpm	Rafatullah <i>et al.</i> , 2009
Aserrín de meranti (<i>Acuminata shorea</i>)	Cr ³⁺	10 g/L	94%	pH 6; 30°C; 100 rpm	
Aserrín (no especificado)	Cr ⁶⁺	24 g/L	99,8%	C ₀ metal 50 mg/L; pH 1; 30°C	Gupta & Babu, 2009

*máxima adsorción obtenida.

4.5. Modificación del material adsorbente.

4.5.1. Modificación del adsorbente.

Se han encontrado nuevos tratamientos que modifican las propiedades del aserrín para aumentar su poder de adsorción. Ibrahim *et al.* (2009) utilizó NaOH y un tensoactivo catiónico, el monohidrato de hexadecilpiridino cloruro (CPC) para mejorar las propiedades químicas, de textura y de superficie del aserrín, aumentando su potencial adsorbente obteniendo resultados bastante óptimos. Estas pruebas se llevaron a cabo en el sistema de adsorción por lotes, para la eliminación de aceite mineral estándar y aceite de canola en agua. La máxima capacidad de adsorción a 25°C fue determinada mediante la isoterma de Langmuir, dando como resultado 613,3 mg/g para el aceite de canola y 584,2 mg/g para el aceite mineral estándar.

En la ciudad de Ohio, Estados Unidos, el año 2005 Raymond Tan investigó la hipótesis de magnetizar el aserrín, para maximizar el potencial de recuperación de éste en aguas abiertas, cuando se utiliza como adsorbente en derrames de petróleo y derivados ocurridos en el océano. En este experimento, el aserrín se hizo magnético bajo el efecto de la impregnación de sales de sulfato de hierro, seguido por un tratamiento con hidróxido de sodio y calor. Se encontró que la capacidad de adsorción del aserrín tratado magnéticamente, se mantuvo casi al mismo nivel que la del aserrín no tratado. Luego, el petróleo puede ser recogido fácilmente con un dispositivo magnético en un barco de limpieza (Jiménes M. 2012).

Dandan *et al.* (2008) estudió la modificación de residuo agrícola utilizando soluciones de ácido cítrico para adsorber Pb^{2+} . Dicha modificación, incorporó grupos carboxílicos a la superficie del adsorbente, obteniendo una capacidad de adsorción de 320 mg/g a pH 5,8. Un procedimiento similar fue utilizado por Zhu & Fang (2008) para la modificación de la paja de soya, se obtuvo una capacidad de adsorción de cobre de 48,81 mg/g a pH 5.

Como en todos los ejemplos anteriores, en este trabajo se busca mejorar el aserrín incrementando sus propiedades mejorando así su adsorción. Es aquí que entran los procesos de oxidación avanzada, en particular la reacción Fenton, generando radicales hidroxilos muy oxidantes y modificando cadenas laterales de menor importancia, dejando al aserrín con una menor resistencia y mayor cantidad de sitios activos mejorando así la penetrabilidad de los reactivos (Benítez M. 2011).

4.5.2. POAs y reacción Fenton.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) tradicionalmente se utilizan para el tratamiento de aguas. Se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el cual actúa como agente no selectivo altamente oxidante (después del flúor es el oxidante más energético). Los POA tienen como principal característica que en su proceso fragmentan moléculas, generando estructuras más pequeñas, lo que ayuda a los tratamientos convencionales de agua. Esta característica puede ser utilizada como pre tratamiento para otros procesos diferentes al tratamiento de agua (Benítez M. 2011).

Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 19 se indican algunos de los más utilizados actualmente (Donoso M. 2015).

Tabla 19. Ejemplos de POAs.

Fuente: Donoso M. 2015

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	UV/ Peróxido de hidrógeno
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en el ultravioleta vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Foto-Fenton
Oxidación electroquímica	UV/Ozono

La reacción de Fenton es una reacción redox donde el H₂O₂ es reducido a •OH por la forma reducida de un ion metálico de transición. La reacción de Fenton más conocida ocurre con Fe²⁺ como se muestra en la ecuación 4 (Contreras D. 2005). En este sistema el Fe²⁺ reacciona con el peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo (en la madera, el hierro está presente ya como componente de la pared celular o en forma de óxido). Estos radicales son oxidantes fuertes y durante la biodegradación de la madera pueden causar la degradación de la celulosa, hemicelulosa y, en cierta medida, también de la lignina (Arantes & Ferreira, 2006).

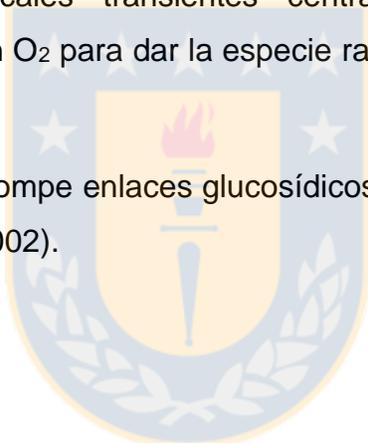


Ec. 4 Reacción Fenton
Fe²⁺/H₂O₂.

Halliwell G. (1965), estudió la solubilización de fibras de algodón en peróxido de hidrógeno mediante la reacción Fenton encontrando que el pH óptimo para esta reacción corresponde a un pH ácido de 4,2; Contreras D. (2005) asegura que el pH debe estar aproximadamente en el rango 3.5-5.0 debido a la baja solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 38,8$), el cual sustrae Fe^{3+} de la solución desplazando el equilibrio del par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Una vez formados los radicales $\bullet\text{OH}$, produce oxidación del sustrato debido a su alto potencial de oxidación ($E^\circ 2,8 \text{ V}$, 25°C) reaccionando con la mayoría de las moléculas orgánicas, ya sea mediante la abstracción de hidrógeno por adición electrofílica al anillo aromático o partiendo de estructuras alifáticas. Estas reacciones producen radicales transientes centrados en el carbono que reaccionan rápidamente con O_2 para dar la especie radical peroxirradicales ($\text{ROO}\bullet$) (Astete A. 2012).

La ruta de la figura 3 rompe enlaces glucosídicos y genera residuos de ácido glucónico (Hammel *et al.*, 2002).



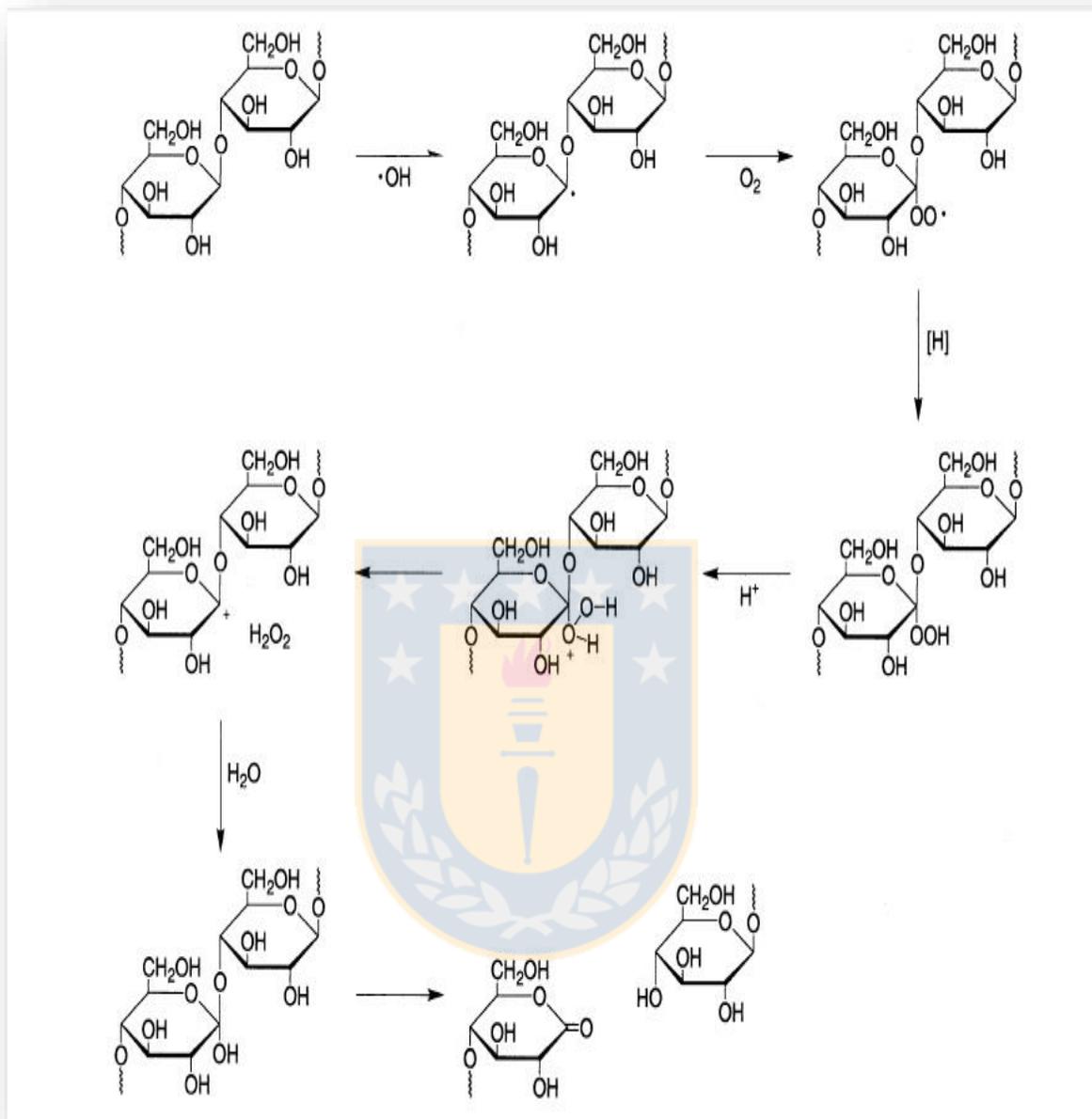


Figura 3. Una de las posibles rutas para la oxidación de celulosa por radical hidroxilo.

Fuente: Hammel *et al.*, 2002

En el caso que el sustrato utilizado sea madera, se puede producir una disminución rápida de los niveles de hemicelulosa, depolimerización de celulosa e inducir modificaciones en la lignina que estarán limitadas a la oxidación de las cadenas laterales de menor importancia, esto es depolimerización y demetilación de lignina, dejando al sustrato con una importante pérdida de resistencia y mejorando la penetrabilidad de reactivos, lo que permitiría optimizar el proceso (Benítez M. 2011).

Debido a que se espera que el aserrín deba ser utilizado en grandes cantidades se quiere realizar un pretratamiento llevando a cabo una modificación con la reacción Fenton, puesto a que se puede aumentar el área superficial del aserrín, debido a que las modificaciones de la lignina aumentan el tamaño de poros y reduce la hidrofobicidad, esperando también una mayor interacción entre los nuevos grupos presentes en la superficie de la madera y el cobre, reduciendo la cantidad de adsorbente a utilizar. La reacción de Fenton ha sido probada en madera como pretratamiento, pero la finalidad era la obtención de bioetanol, buscando una pérdida de resistencia y mejorar la penetrabilidad de reactivos, así disminuyendo la severidad del proceso (Benítez M. 2011).

5. METODOLOGÍA

5.1. Materiales.

A continuación se detallan los materiales utilizados en la modificación del adsorbente mediante reacción Fenton y en los ensayos de adsorción de cobre.

❖ Reactivos Principales

- a) **Adsorbente.** El adsorbente utilizado durante todo este trabajo fue pin chip de *pinus radiata*, éste fue recolectado en forestales de la zona y proporcionado por el Centro de Biotecnología de la Universidad de Concepción.
- b) **Agua nanopura.** El agua utilizada en la preparación de los todos los reactivos, soluciones o para las múltiples diluciones fue agua de calidad nanopura obtenida desde Sistema Nanopure, marca Millipore modelo D 4752 (USA).
- c) **Cobre.** En todos los experimentos de adsorción la sal utilizada para la preparación de las soluciones de cobre fue sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) de pureza para análisis, marca Sigma-Aldrich (USA).

❖ Reactivos para la reacción Fenton

- d) **Hierro.** El reactivo utilizado para la impregnación con hierro en la reacción Fenton fue sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) de pureza para análisis, marca Winkler (Chile).
- e) **Peróxido de hidrógeno.** El otro reactivo utilizado en la segunda etapa en la reacción Fenton fue peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 15% de 50 volúmenes, marca Winkler (Chile).

❖ Reactivos para la regulación de pH

Durante gran parte de la etapa experimental hubo que ajustar el pH de las soluciones, utilizando un ácido o base en particular que no interfirieran con las reacciones.

- f) **Ácido sulfúrico.** El ácido utilizado para la disminución del pH fue ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 Molar, preparado a partir de ácido sulfúrico al 72%, marca Merck (Alemania).
- g) **Hidróxido de sodio.** La base utilizada para el aumento de pH fue hidróxido de sodio (NaOH) 1 Molar, preparada a partir de hidróxido de sodio para análisis, marca Merck (Alemania).

5.2. Equipos.

A continuación se detallan los equipos e implementos importantes para el trabajo, omitiendo el material de vidrio de laboratorio más secundario.

- 1) **Molino.** Marca Fagor, modelo Master Chef ML-2006 X, España. Utilizado para moler el pin chips en las oportunidades que se necesitó aserrín.
- 2) **Tamizador.** Marca Janke & Kunkel, modelo IKA Labortechnik KS 500, Alemania. El aserrín obtenido desde el molino marca Fagor pasaba por un posterior proceso de tamizado utilizando la fracción entre 75 y 710 μm .
- 3) **Estufa.** Marca Memmert, modelo Um 400, Alemania. A lo largo del trabajo hubo que secar material a temperatura controlada.
- 4) **Agitador horizontal.** Marca New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 2300, USA.
- 5) **pHmetro.** Marca Thermo Scientific, modelo Orion 3 star pH benchtop, USA.
- 6) **Microscopio electrónico de barrido.** Marca JEOL, modelo JSM-6380 LV, Japón. Ubicado en CESMI (centro de espectroscopía y microscopía) UDEC.

- 7) **Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente.** Marca Perkin Elmer, modelo Optima 5300DV, USA. Ubicado en el centro de Biotecnología, UDEC.
- 8) **Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier.** Marca Nicolet, modelo Nexus, USA. Ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas, UDEC.

5.3. Tratamiento del pin chip.

5.3.1. Lavado del pin chip.

En este estudio se utilizó un adsorbente obtenido a partir de pin chip de *pinus radiata*. Con el fin de remover sus impurezas fue lavado con agua nanopura durante cuatro días cambiando el agua cada 24 horas de forma manual. Todos estos días estuvo bajo agitación constante a 90 rpm y siempre tapado. Una vez terminado el proceso de lavado fue secado a 20°C en estufa por un período de dos a tres días hasta verificar que el adsorbente esté completamente seco.

5.3.2. Preparación de aserrín.

Con una cantidad suficiente de pin chip lavado se comenzó la preparación de aserrín. Para ello se molió el pin chip obtenido en 5.3.1 en molino y se tamizó con los tamices No. 25 (710 μm) y 200 (75 μm) mesh. La fracción entre 25 y 200 mesh es la que se utilizó.

Con los pasos descritos en 5.3.1 y 5.3.2 se consiguió una cantidad suficiente de pin chip y de aserrín lavados y del tamaño de partícula deseado. Estos adsorbentes se almacenaron en bolsas plásticas transparentes correctamente etiquetadas y se guardaron libre de luz y humedad.

5.4. Modificación del adsorbente con reacción Fenton.

Como se explica en 5.3 se prepararon unos cuatro kilogramos de adsorbente lavado para todos los experimentos en este estudio. La reacción Fenton se realizó en ambos adsorbentes para observar si existían diferencias importantes luego de la modificación, ya que el aserrín pasó por un tratamiento mecánico previo a la reacción.

Para la modificación del adsorbente se utilizó la metodología propuesta por Benítez el año 2011, ésta se realizó en dos etapas:

- I) Impregnación con hierro (II).
- II) Impregnación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

5.4.1. Etapa I: Impregnación con hierro (II).

En ésta etapa se comenzó la modificación de pin chip y de aserrín mediante reacción Fenton, en la primera parte se impregna el adsorbente utilizado con solución de hierro (II).

En la Tabla 20 se detallan los diferentes experimentos realizados en este trabajo. Se modificaron cuatro condiciones:

- El adsorbente utilizado
- La concentración de solución de hierro (II) utilizada en la impregnación
- Aplicación o no del proceso de lavado del hierro al adsorbente impregnado
- Tiempo de contacto de la solución de hierro con el adsorbente.

Tabla 20. Diferentes condiciones de preparación para los experimentos realizados.

Fuente: elaboración propia

Adsorbente	Concentración de la solución de Fe (g/L)	Lavado del adsorbente impregnado con Fe	Tiempo de impregnación del Fe
Pin chip	1	SI	7 días
Pin chip	2	SI	7 días
Pin chip	1	NO	7 días
Aserrín	2	NO	7 días
Aserrín	2	SI	7 días
Pin chip	1	SI	2 días
Pin chip	2	SI	2 días
Pin chip	1	NO	2 días
Aserrín	2	NO	2 días
Aserrín	2	SI	2 días

Ya definidos los experimentos a realizar se concretó cada uno de ellos siguiendo la metodología de Benítez (2011). El procedimiento es el mismo para pin chips y aserrín, para ello se impregnaron 90 gramos del adsorbente seco con solución de hierro (II), se mantuvo una relación líquido:sólido de 6:1 y se ajustó a pH ácido entre 2,8 y 3,0. Para preparar la solución de hierro se utilizó $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ en agua nanopura y el pH fue ajustado con ácido sulfúrico 1 Molar.

Mientras el líquido y el sólido están en contacto la mezcla se mantiene bajo agitación constante a 100 rpm en agitador horizontal. El tiempo de impregnación fue de dos o siete días dependiendo del experimento realizado (Tabla 20). Transcurrido este tiempo se separó el adsorbente de la solución de hierro por medio de filtración al vacío mediante un embudo büchner adaptado con filtro de fibra de vidrio. Una vez que se tiene el adsorbente separado y húmedo, si era una experiencia con lavado, se hizo pasar por el mismo sistema de filtración al vacío agua nanopura de pH entre 2,8 y 3,0 lavando así el adsorbente impregnado con

hierro. La cantidad de agua utilizada fue equivalente al volumen de solución de hierro filtrada con anterioridad al lavado.

Terminada la filtración y la etapa de lavado si la hubo, se secó el adsorbente en estufa durante ocho a doce horas a 40°C hasta que esté completamente seco.

5.4.2. Etapa II: Impregnación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

El peróxido de hidrógeno utilizado fue agua oxigenada al 15%. A las muestras impregnadas con hierro y completamente secas, se les adicionó una solución preparada de peróxido de hidrógeno de concentración 20 g/L manteniendo la relación líquido:sólido 6:1 utilizada en la impregnación de hierro. Se mantuvo el adsorbente en contacto con la solución de peróxido bajo agitación constante a 100 rpm en agitador horizontal por un tiempo igual al utilizado en la impregnación con hierro (dos o siete días). Para la obtención del adsorbente modificado se procedió a filtrar al vacío mediante un embudo büchner adaptado con filtro de fibra de vidrio, retirando de este modo la solución de peróxido. Luego fue secado en estufa a 40°C por ocho a doce horas hasta verificar que esté completamente seco. El adsorbente limpio y seco fue guardado en bolsas plásticas transparentes correctamente etiquetadas libre de luz y humedad.

Una vez finalizadas las dos etapas de la reacción Fenton se obtuvieron las muestras modificadas de pin chip y aserrín (véase Tabla 20). Cada muestra fue molida y tamizada igual que en 5.3.2, éstos adsorbentes producidos (con y sin modificación) fueron caracterizados a través de los análisis SEM, FT-IR e ICP-MS.

5.5. Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción de cobre se realizaron sólo con aserrín, ya que como se explica en el párrafo anterior todas las muestras fueron molidas y tamizadas después de la modificación Fenton. Todos los experimentos de

adsorción se realizaron utilizando la técnica de punto por botella descrita por Rossner *et al.* (2009). Para estos experimentos se preparó una solución de cobre utilizando $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ en agua nanopura, para ello se pesó una masa de la sal correspondiente a una concentración de 3 mg/L de cobre. El pH se ajustó a 3 y 4 mediante ajuste ácido-base dependiendo del experimento a realizar y se hizo con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio de concentraciones 1 Molar. Esta solución de cobre sólo se utiliza durante el día de su preparación y el resto se desecha volviéndose a preparar de ser necesario en un futuro.

La metodología de punto de botella considera pesar una cantidad de adsorbente correspondiente a la dosis establecida y descrita en la Tabla 21. El adsorbente se introdujo en botellas de vidrio de 250 mL, las cuales fueron llenadas con un volumen conocido de la solución de cobre preparada y descrita en el párrafo anterior. Todas las botellas de trabajo pasan por un exhaustivo proceso de limpieza, éste se efectuó con detergente, agua potable y se enjuagaron con agua nanopura. Luego se secaron en estufa a 40°C por alrededor de seis horas. Una vez secas se calientan en mufla por 30 minutos a 250°C y luego a 400°C por 60 minutos, finalmente se dejan enfriar a temperatura ambiente. Esta limpieza siempre se hizo con anterioridad cuidando de tener stock suficiente de botellas para los experimentos a realizar.

Una vez que se tenían las botellas con la mezcla, adsorbente y solución de cobre, se les midió el pH inicial a cada una, se taparon y se agitaron durante 48 horas a 100 rpm y temperatura controlada de 20°C \pm 1 en ausencia de luz. Una vez alcanzado el equilibrio se midió el pH final de cada muestra y luego se separó el adsorbente de la fase acuosa filtrándolas con membranas de 0,22 μm PVDF (marca Millipore, USA). Las muestras (fase líquida) fueron posteriormente leídas por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, ICP-MS para la determinación de cobre. Cabe destacar que los pH iniciales y finales se mantuvieron entre 4,0 \pm 0,3 y 3,0 \pm 0,3 dependiendo del pH en el que se realizó la isoterma.

5.5.1. Experiencias de isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se realizaron a pH ajustado mediante ácido-base a pH 3 y 4. Las dosis de adsorbente y las masas adicionadas a las botellas se detallan en la tabla 21. La concentración de cobre en cada botella fue de 3 mg/L. El adsorbente utilizado fue aserrín sin modificar o aserrín modificado mediante reacción Fenton y el volumen de solución de cobre en cada botella fue de 250 mL.

Tabla 21. Dosis de aserrín utilizadas en isotermas de adsorción.

Fuente: elaboración propia

N° de botella	Dosis de adsorbente (g/L)	Masa de adsorbente (g)
1	Blanco 1	---
2	Blanco 2	---
3	Blanco 3	---
4	2	0,50
5	2	0,50
6	5	1,25
7	8	2,00
8	8	2,00
9	11	2,75
10	15	3,75
11	20	5,00
12	20	5,00
13	30	7,50
14	50	12,50

5.6. Métodos analíticos.

5.6.1. Caracterización del adsorbente.

Una vez modificado el aserrín de *pinus radiata* mediante reacción Fenton, fue caracterizado junto al aserrín sin modificar comparándolos así mediante tres análisis. Microscopia electrónica de barrido (SEM) con la cual se ve los cambios superficiales del adsorbente luego de modificarlo. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para observar el incremento o disminución de ciertos grupos químicos en el adsorbente, cambios que deberían ocurrir luego de una modificación química. Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), de manera cualitativa para corroborar la existencia de hierro en las muestras. Finalizados estos análisis se tendrá la información de lo ocurrido con el adsorbente luego de la reacción Fenton.

5.6.2. Determinación de concentración de cobre a través de ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente).

Una vez finalizadas las isothermas cada muestra se filtra y la fase líquida es medida por ICP-MS para obtener la concentración de cobre final. Con estos datos se elaboran los gráficos para las isothermas. Para más detalles sobre los análisis ver Anexos.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Caracterización del adsorbente.

Para caracterizar el adsorbente se realizaron tres análisis: microscopía electrónica de barrido, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (este análisis de forma cualitativa sólo para asegurar la presencia de hierro luego de la modificación mediante reacción Fenton) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Con estos tres análisis se pudo comparar el adsorbente modificado con el sin modificar permitiendo evaluar la modificación del adsorbente (*pinus radiata*) mediante la reacción Fenton.

La modificación se le realizó a muestras de pin chip y de aserrín, pero luego para los ensayos de adsorción y para los análisis de caracterización el pin chip se molió y tamizó. De este modo todas las muestras son comparables al poseer partículas entre 25 y 200 mesh.

Para facilitar la comprensión al observar e interpretar los análisis las muestras se seguirán nombrando como pin chip y aserrín según hayan sido impregnadas con hierro en la modificación Fenton.

6.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Con el análisis SEM o Scanning Electron Microscopy se logra observar la morfología del adsorbente, una especie de topografía superficial y su desgaste mecánico mediante fotografías de alta resolución a muestras de pin chip y aserrín. En la Figura 4 se presenta la micrografía del PIN CHIP sin modificación y en la Figura 5 el ASERRIN sin modificación, las cuales sirven de patrón en la posterior comparación con los adsorbentes modificados con reacción Fenton.

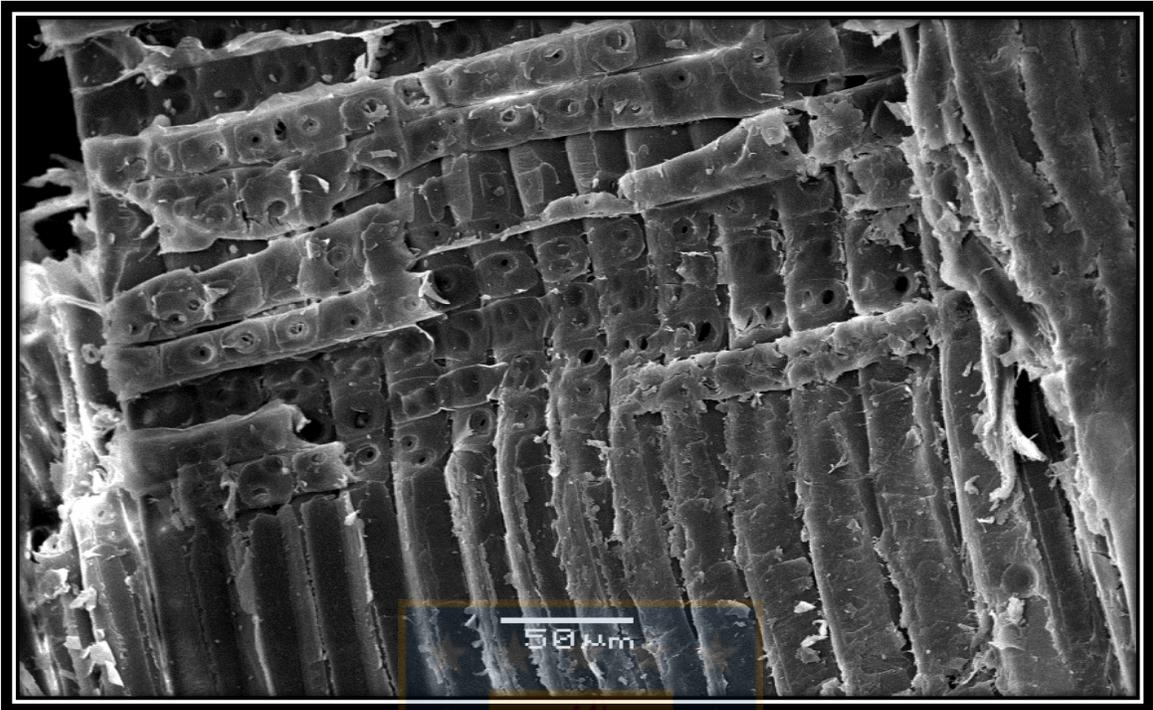


Figura 4. Micrografía SEM del PIN CHIP sin tratamiento (blanco).

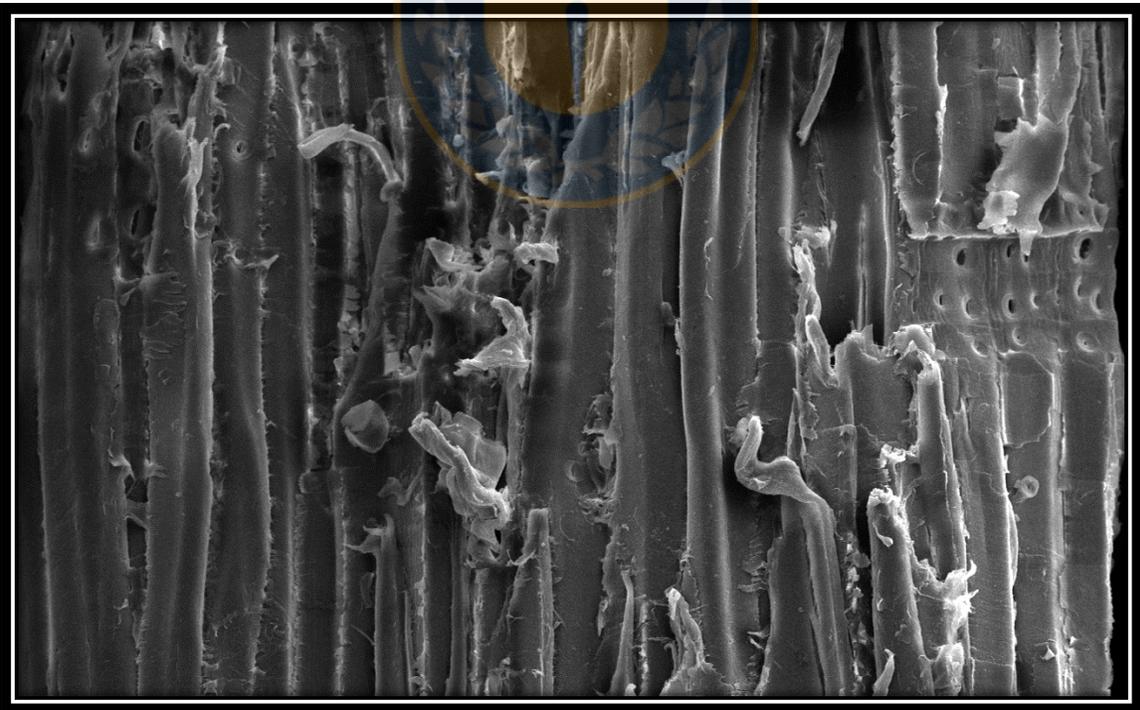


Figura 5. Micrografía SEM del ASERRIN sin tratamiento (blanco).

En las Figuras 6, 7 y 8 se muestran las micrografías SEM de las experiencias realizadas con pin chip y en las Figuras 9 y 10 se muestran las micrografías SEM de las muestras de aserrín con los diferentes procedimientos descritos con anterioridad en la Tabla 20.

Con las limitaciones de la herramienta utilizada se sugiere que la modificación del adsorbente mediante reacción Fenton altera el ordenamiento de su estructura, en las Figuras 4 y 5 se aprecia como los adsorbentes sin modificación presentan fibras en su mayoría paralelamente ordenadas siguiendo una especie de forma acanalada. Esto se pierde al modificarlo, ya sean pin chip o aserrín que presentan mayor desorden estructural y múltiples desgarros en sus estructuras. En una primera impresión las modificaciones a las condiciones experimentales como: la concentración de hierro utilizada para la impregnación, el proceso de lavado, el tiempo de impregnación de hierro o el tipo de adsorbente; no arrojan diferencias importantes entre las muestras modificadas ni con respecto a las muestras sin modificar, por lo tanto, la obtención de conclusiones observables en éste análisis es escasa.

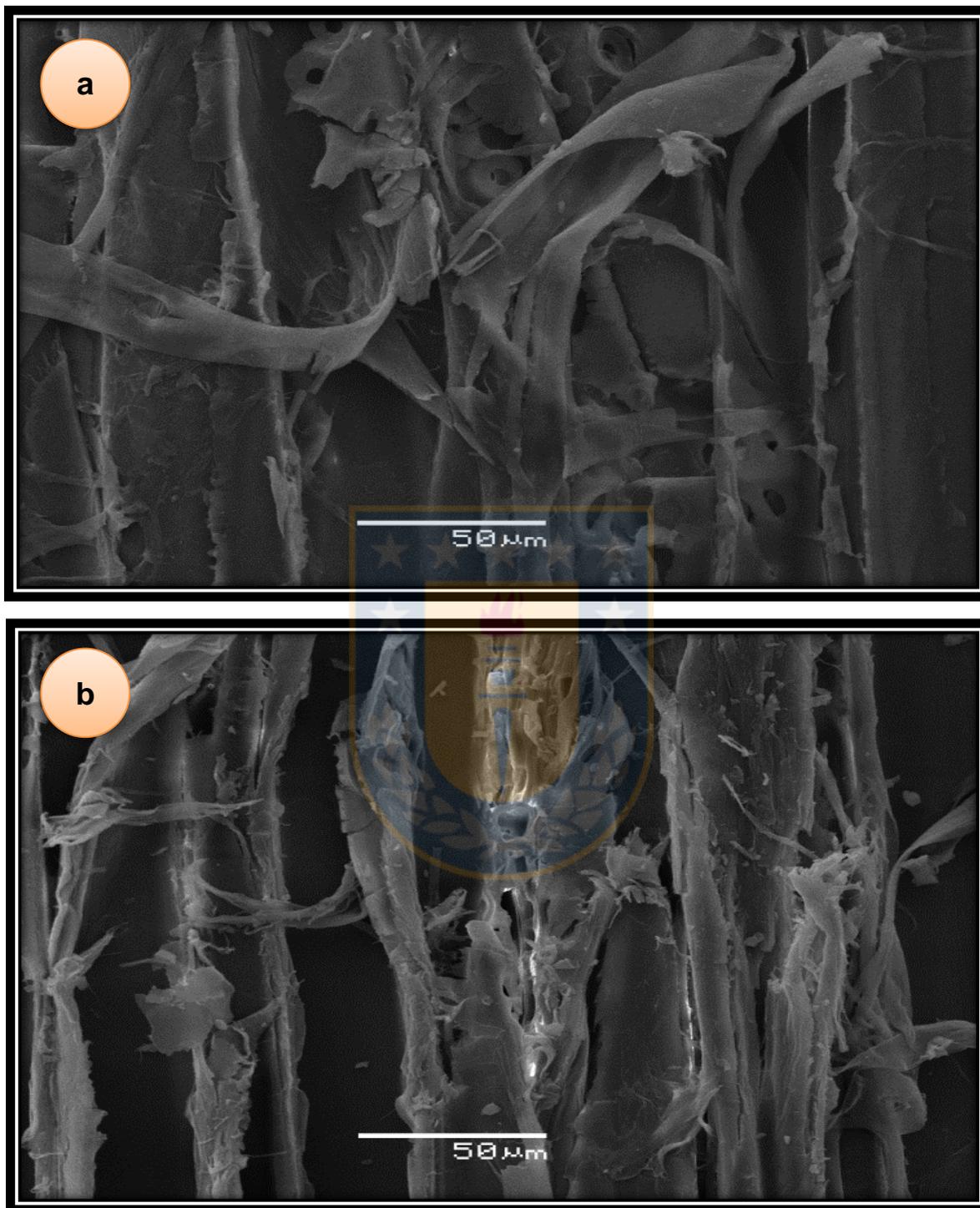


Figura 6. Micrografía SEM de PIN CHIP con 1 g/L de Fe con lavado.
(a) 7 días de impregnación **(b)** 2 días de impregnación.

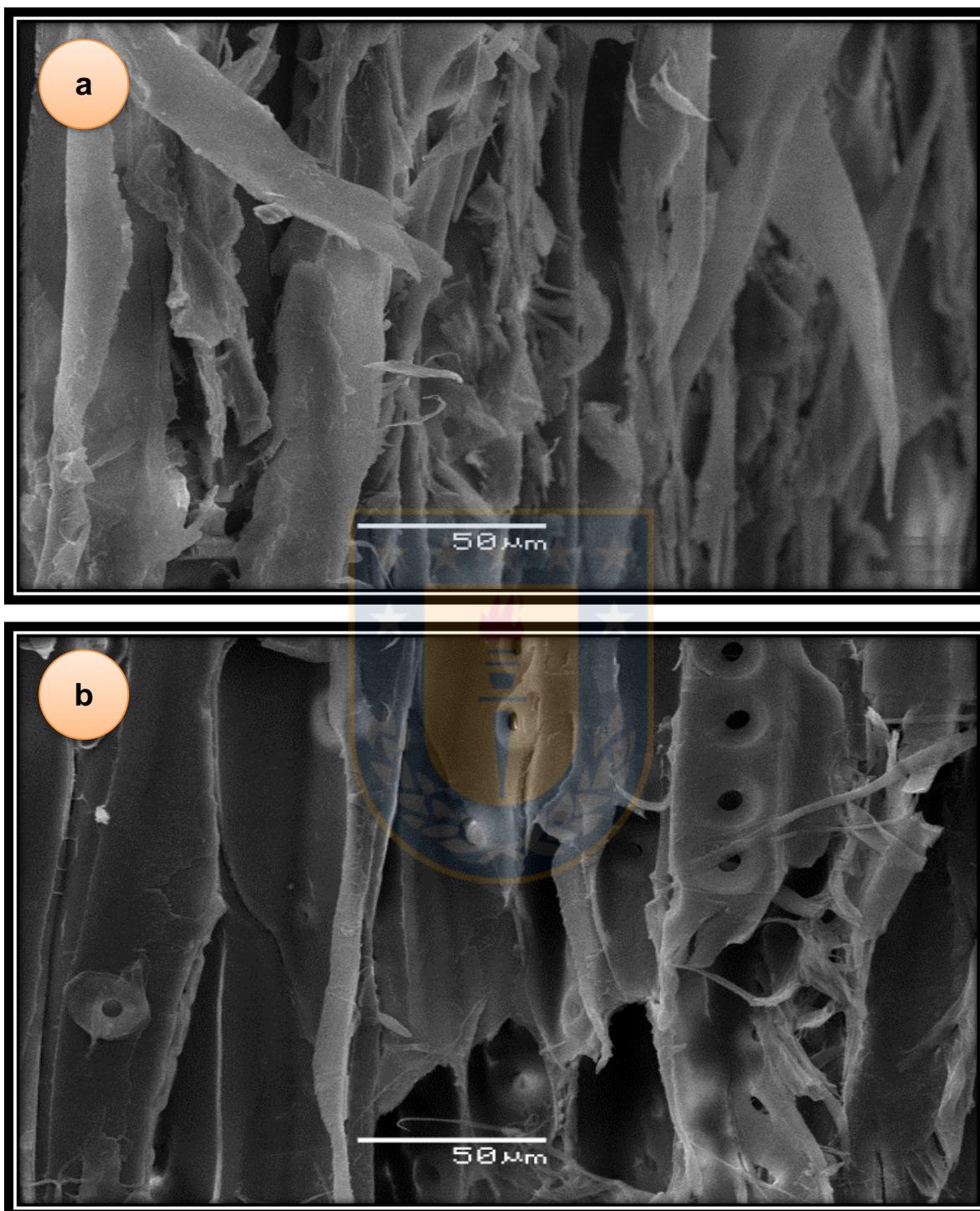


Figura 7. Micrografía SEM de PIN CHIP con 2 g/L de Fe con lavado.

(a) 7 días de impregnación **(b)** 2 días de impregnación.

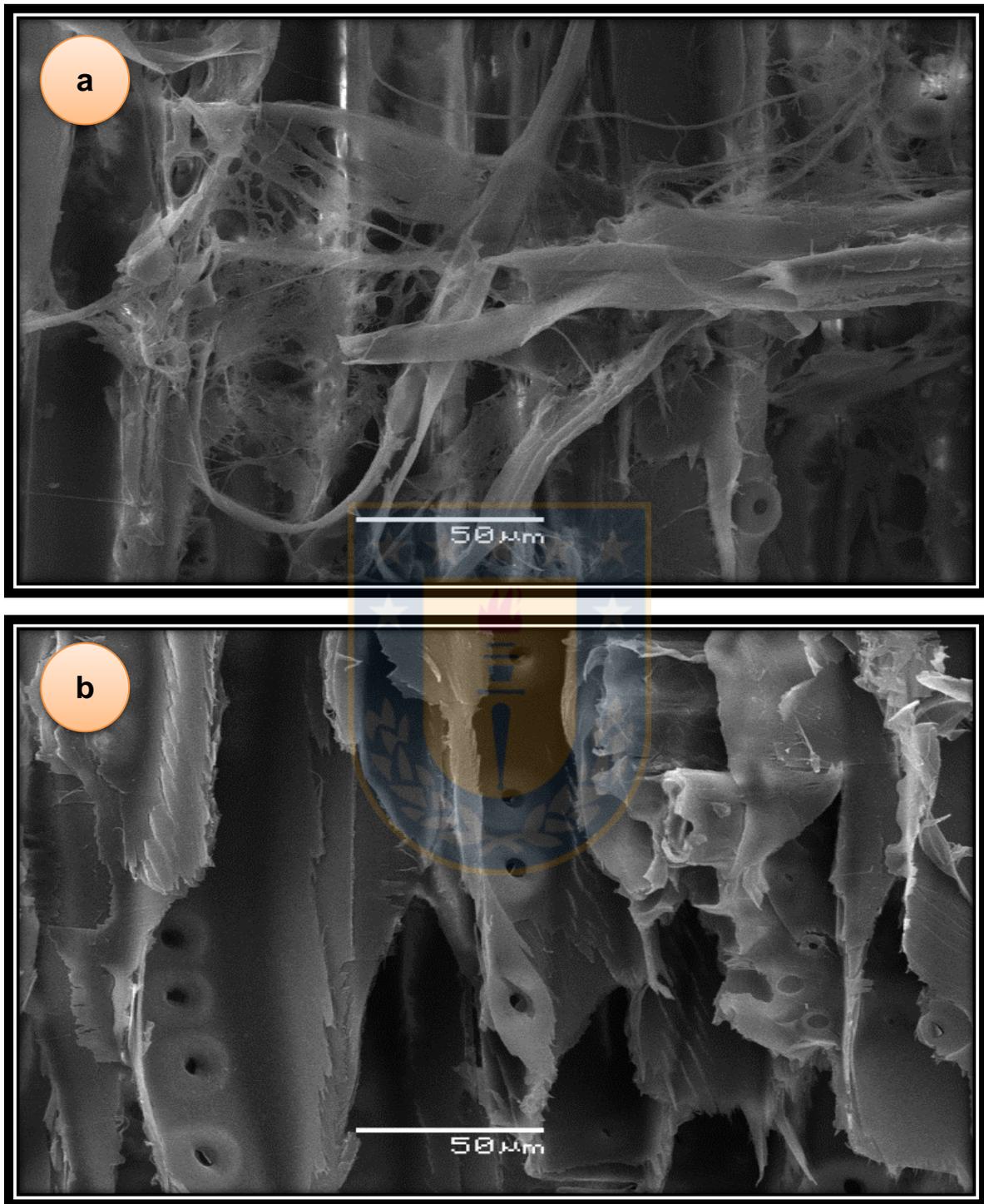


Figura 8. Micrografía SEM de PIN CHIP con 1 g/L de Fe sin lavar.
(a) 7 días de impregnación **(b)** 2 días de impregnación.

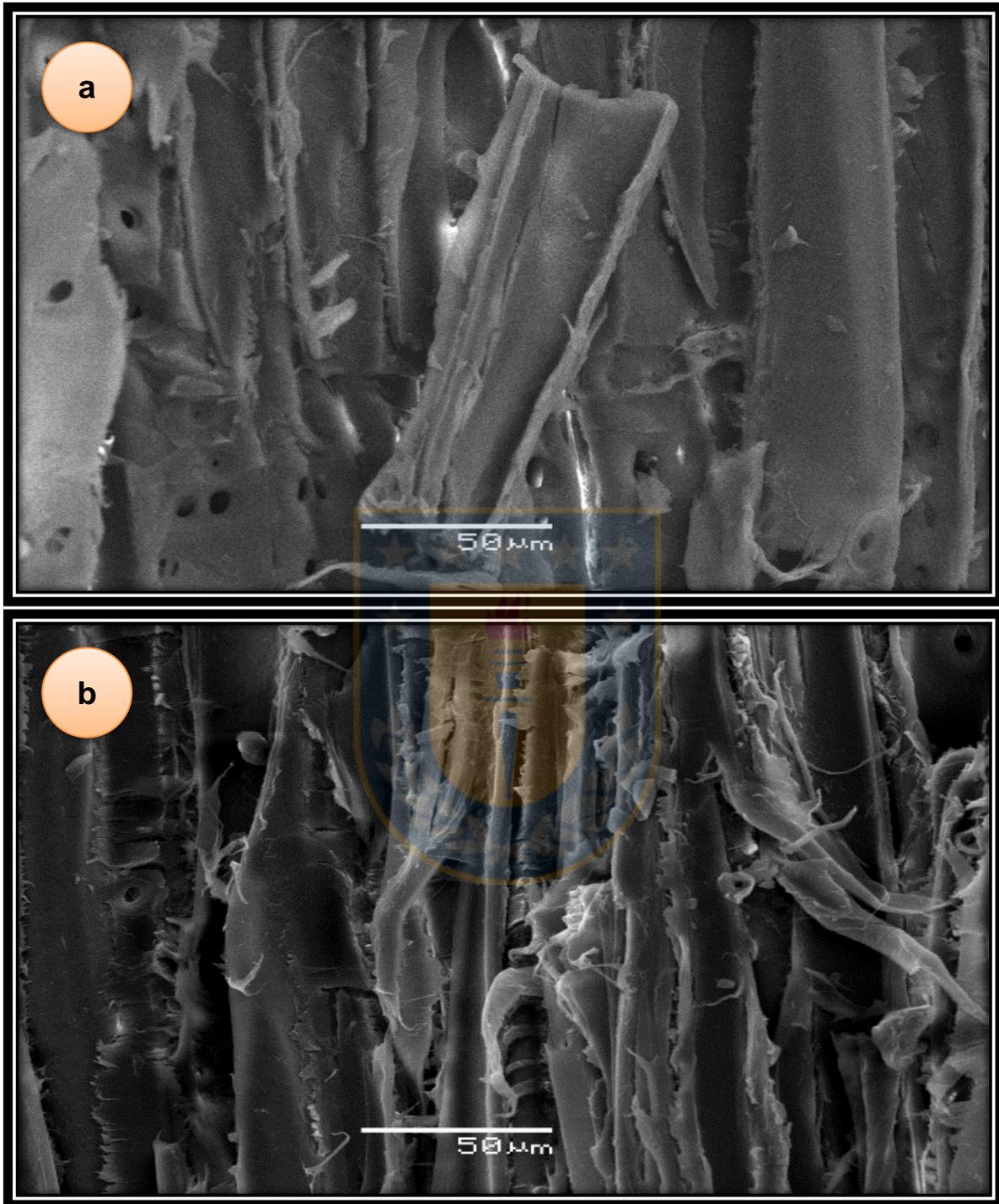


Figura 9. Micrografía SEM de ASERRÍN con 2 g/L de Fe sin lavar.
(a) 7 días de impregnación **(b)** 2 días de impregnación.

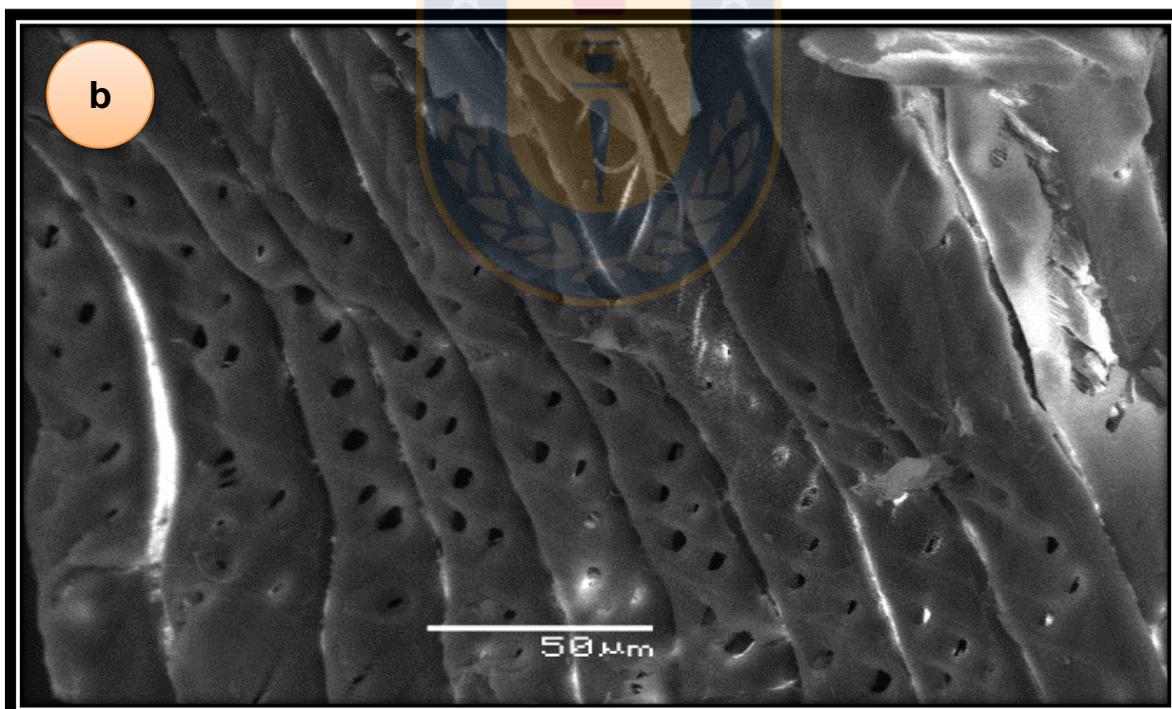
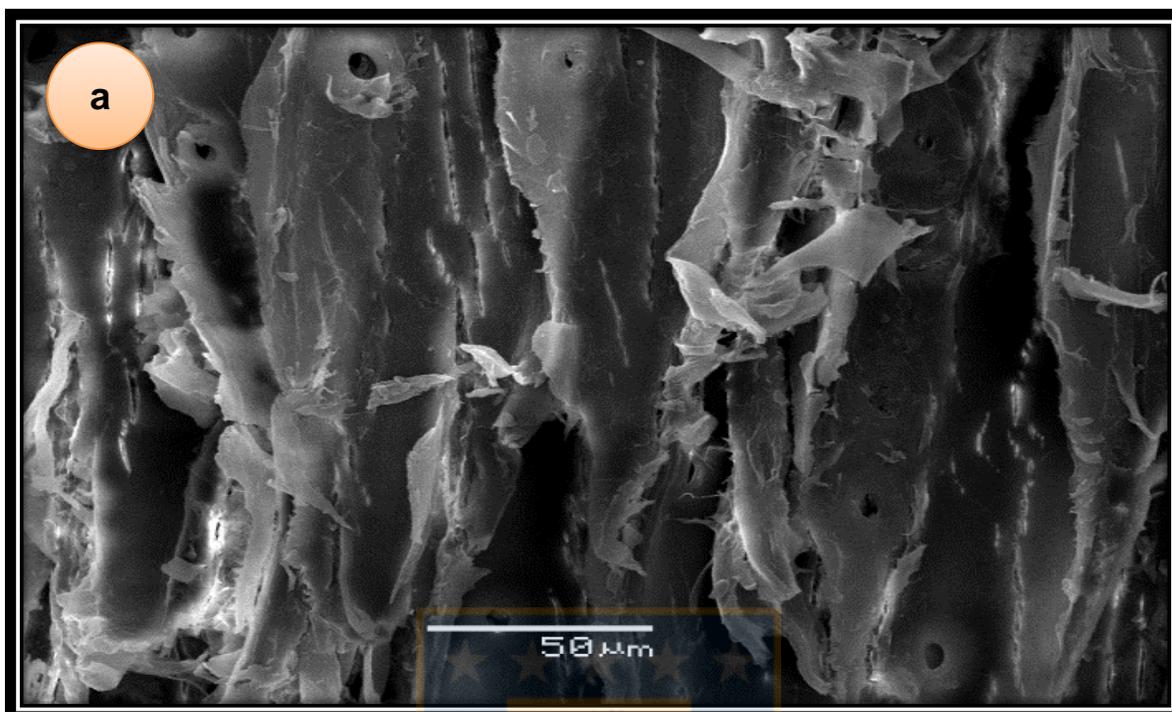


Figura 10. Micrografía SEM de ASERRÍN con 2 g/L de Fe con lavado.
(a) 7 días de impregnación **(b)** 2 días de impregnación.

6.1.2. Determinación de hierro mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Se analizó cada muestra de adsorbente mediante ICP luego de la modificación con reacción Fenton para obtener sólo de forma cualitativa la presencia de hierro.

Luego del análisis ICP-MS se comprobó la presencia de hierro en las muestras, por lo tanto, la impregnación fue exitosa obteniéndose concentraciones entre 1 y 33 mg/L los cuales se enlistan en la Tabla 22. Las muestras con siete días de impregnación contienen concentraciones de hierro similares a las muestras de dos días de impregnación, con esto se sugiere que no necesariamente a mayor tiempo de impregnación se obtendrán mayores concentraciones de Fe^{3+} , esto se podría deber a una especie de saturación dejando ya de impregnarse la muestra con más hierro, o a que el Fe^{3+} difunde rápidamente en los poros del adsorbente.

Tabla 22. Concentraciones de hierro en muestras de adsorbente luego de modificación con reacción Fenton.

.Adsorbente	Concentración de Hierro en Fenton (g/L)	Lavado del adsorbente en Fenton	Tiempo de impregnación del Fe	Concentración de Hierro (mg/L)
Pin chip	1	SI	7 días	9,60
Pin chip	2	SI	7 días	13,7
Pin chip	1	NO	7 días	1,90
Aserrín	2	NO	7 días	2,70
Aserrín	2	SI	7 días	22,9
Pin chip	1	SI	2 días	8,20
Pin chip	2	SI	2 días	9,70
Pin chip	1	NO	2 días	0,60
Aserrín	2	NO	2 días	6,40
Aserrín	2	SI	2 días	33,4

6.1.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Para verificar modificaciones químicas en los adsorbentes luego de la reacción Fenton se llevó a cabo un análisis de FT-IR en la región media, específicamente entre los 1800 y los 1200 cm^{-1} . Estos espectros se comparan con una muestra de adsorbente sin tratamiento, todos los espectros están normalizados para una correcta comparación. En las figuras 11 y 12 se presentan los espectros infrarrojos de los adsorbentes tratados mediante reacción Fenton, en la Figura 11 las muestras impregnadas con hierro por 7 días y en la Figura 12 las muestras impregnadas por 48 horas.

La oxidación del adsorbente se determinó mediante el aumento de los grupos carbonilo (C=O) medidos por FT-IR. La banda de absorción observada a 1736 cm^{-1} se relaciona al aumento de éstos grupos de oxixelulosas en materiales degradados (Garside & Wyeth, 2006). El peak característico de materiales orgánicos como celulosa, hemicelulosa y lignina es apreciable alrededor de los 1420 a 1430 cm^{-1} y corresponde al enlace -C-O-C- aquí en los 1428 y 1430 cm^{-1} , respectivamente. El resto de los peaks corresponderían a tensiones C=C y/o C=O alrededor de los 1500 cm^{-1} o a flexiones de los enlaces C-H, C-O y/o C-C en la región entre los 1500 a 1200 cm^{-1} (Hernández *et al.*, 2007).

En los espectros infrarrojos de los adsorbentes tratados mediante reacción Fenton independiente del tiempo de impregnación de hierro, se observa que la banda del grupo carbonilo alrededor de los 1736 cm^{-1} se encuentra con un porcentaje de transmitancia menor, por lo que su absorción al ser inversamente proporcional es mayor. Con estos resultados se sugiere que la reacción Fenton modifica ciertos grupos presentes en la madera, oxidándolos tal como lo manifestaba Benítez M. el 2011 y posteriormente Piña S. el 2016.

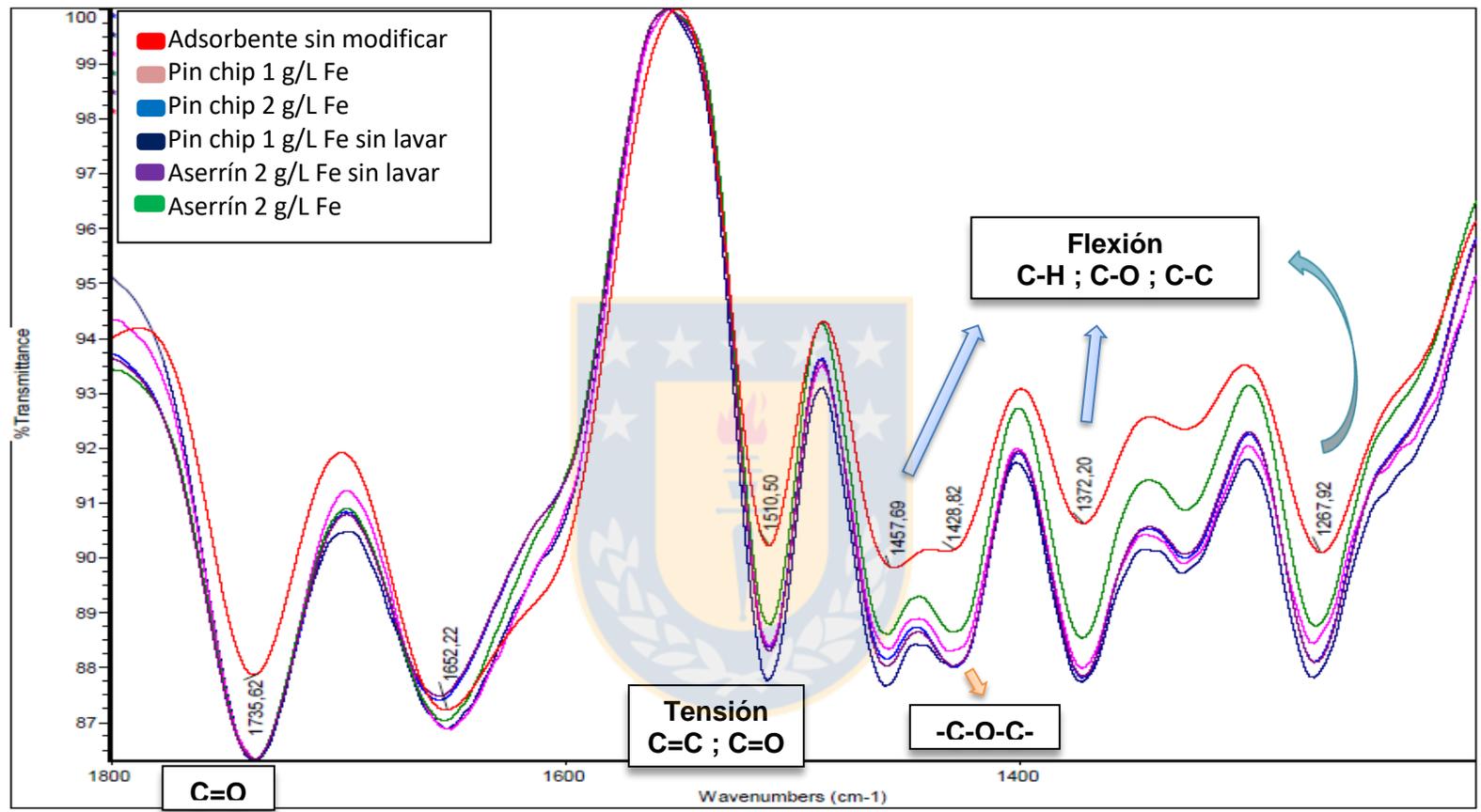


Figura 11. Espectros FT-IR del adsorbente modificado. Muestras impregnadas con Fe durante 7 días.

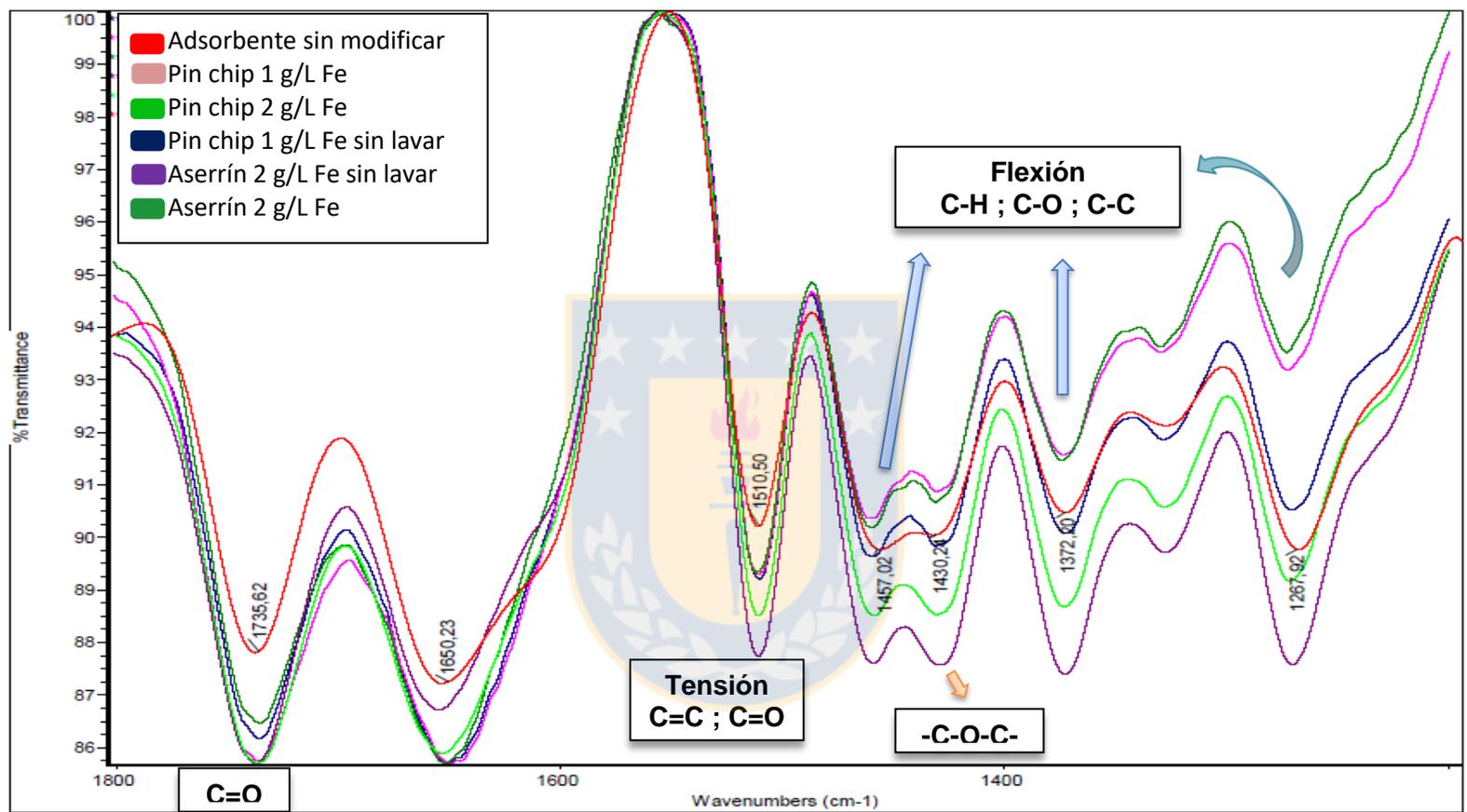


Figura 12. Espectros FT-IR del adsorbente modificado. Muestras impregnadas con Fe durante 48 horas.

Al comparar las bandas y los espectros FT-IR se puede sugerir lo siguiente:

La banda que se encuentra en $1735,62\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los grupos carbonilos, tiene un incremento de absorbancia en ambos espectros. Es por esto que se infiere que todas las muestras, independiente de su tratamiento y del tipo de adsorbente, fueron modificadas por la reacción Fenton.

La modificación del tiempo de impregnación con hierro muestra diferencias de no más de 2% de transmitancia, estas variaciones tan mínimas permiten tratar a todas las muestras por igual desestimando este cambio en el tratamiento. Luego de haber testado las diferentes condiciones para la confección del material se trabajó sólo con impregnación con hierro durante 48 horas, ya que se obtienen los mismos resultados que con impregnaciones más largas, optimizando así, recursos y tiempo.

No se encuentran diferencias observables entre las muestras de 1 g/L de hierro con respecto a las muestras de 2 g/L como también entre muestras de aserrín y muestras de pin chip, por consiguiente el resto de los experimentos (isotermas de adsorción de cobre mediante punto de botella) se realizaron con muestras de pin chip con 1 g/L de hierro impregnado durante 48 horas.

6.2. Isotermas de adsorción.

6.2.1. Isotherma del adsorbente sin modificar.

Para observar el comportamiento de adsorción de un compuesto se deben relacionar los parámetros q y C mediante una isoterma de adsorción. El modelo empleado en este trabajo corresponde al modelo empírico de Freundlich, muy utilizado en sistemas sólido-líquido. Los datos obtenidos se ajustaron de mejor manera a éste modelo (Freundlich), consiguiendo así los parámetros luego de linealizar la ecuación.

El porcentaje de cobre retirado aumenta con el pH aumentando a pH 4 con respecto al obtenido a pH 3, estos resultados podrían indicar lo que afirmaba Calero *et al.* (2011). En ese trabajo se comprobó que la retención de los iones de cobre por el aserrín es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones Cu^{2+} y los grupos funcionales del adsorbente, en este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones Cu^{2+} , mientras que a valores de pH mayores la retención puede disminuir debido que a valores de pH superiores a 6 se produce la precipitación del Cu^{2+} en forma de óxido (CuO). Por lo que el óptimo para la adsorción de Cu^{2+} debiera estar entre pH 4 y 6.

En la figura 13 se observa que a mayor concentración la capacidad de adsorción es mayor, en ambas isotermas de adsorción para el adsorbente sin modificar. Comparando ambas curvas se observa que a una misma concentración final la capacidad máxima de adsorción de cobre es al menos 10 veces mayor en la curva a pH 4.

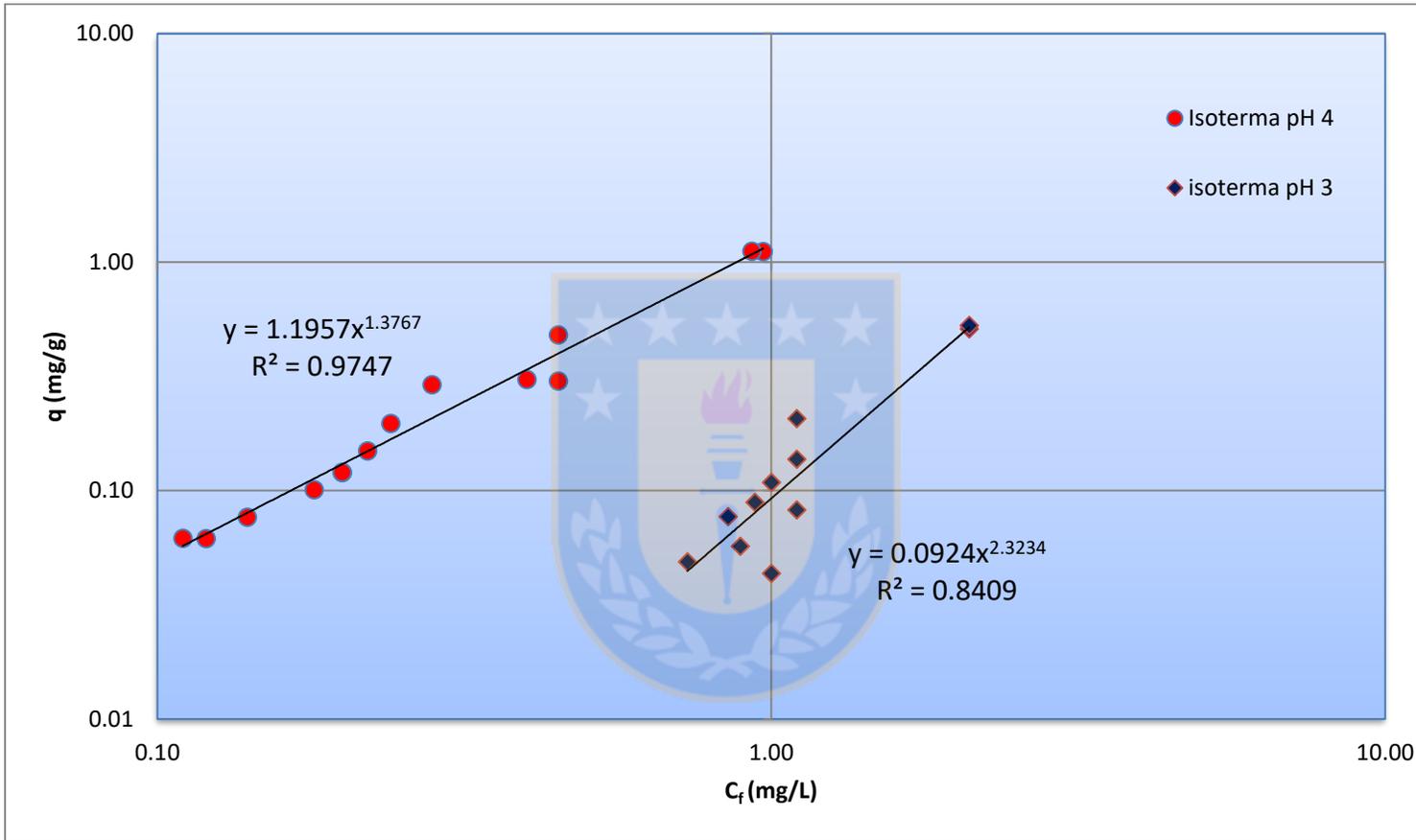


Figura 13. Isoterma de adsorción para cobre en aserrín sin modificar a pH 3 y 4.

Como ya se ha mencionado, se utilizó el modelo Freundlich cuya fórmula $q=K \cdot C^{1/n}$ fue explicada en 4.4.4 ecuaciones 2 y 3. Cabe recordar que K es la constante de capacidad y $1/n$ es la constante de intensidad; ambos dependen de la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y de las condiciones del proceso.

En la Tabla 23 se encuentran los valores de las constantes de Freundlich, de linealidad y capacidad máxima de adsorción para Cu^{2+} obtenidos en éste trabajo con el adsorbente sin modificar y se comparan con datos de distintos autores. Se observa que el adsorbente sin modificar mejora drásticamente todos sus parámetros a pH 4 comparado con pH 3. El valor de $1/n$ es una medida de la heterogeneidad de la superficie, un valor cercano a 0 indica una superficie heterogénea, cuando el valor de $1/n$ es menor que 1 se dice que el proceso de adsorción es favorable, en este punto ambas muestras comparadas con las de los demás autores se encuentran en valores entre 0 y 1 siendo ligeramente más altos. Al comparar el resto de los parámetros la linealidad fue muy cercana a 1 y el K del adsorbente a pH 4 se encuentra dentro de los más altos observados en la Tabla 23, pero aún por debajo de adsorbentes comercializados como carbón (turba) con K de 37 $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$ a 25°C y pH entre 5 y 6 (Iguez V. 2008).

Tabla 23. Valores de las constantes de Freundlich, r^2 y capacidad máxima de adsorción en diferentes adsorbentes para Cu^{2+} .

Adsorbente	pH	$K ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	1/n	r^2	$q_{\text{max}} (\text{mg/g})$	Referencia
Aserrín de <i>pinus radiata</i> sin modificar	3	1,24	0,43	0,84	0,52	-----
	4	15,7	0,72	0,97	1,11	
<i>Lessonia trabeculata</i> (alga marina pretratada con CaCl_2 0.2M)	4	22,3	0,27	---	90,58	Rivera <i>et al.</i> , 2004
LIX-860 N-IC (microcápsula de 5-nonilsalicilaldoxima)	3,2	12,6	0,11	0,83	---	Yañez S. 2012
Residuo de café sin modificar	4	3,85	0,16	0,93	---	Bustamante E. 2011
Residuo de café modificado con ácido cítrico 0,1M	4	8,11	0,25	0,91	---	
Residuo de café modificado con ácido cítrico 0,6M	4	14,4	0,32	0,91	---	
Turba	4,5	---	---	---	17,6	Izquierdo M. 2010
Residuo de uva	5,2	---	---	---	42,9	
Residuo de aceituna	5,5	---	---	---	2,0	

6.2.2 Isotherma del adsorbente con modificación.

La capacidad máxima de adsorción para Cu^{2+} obtenida con el adsorbente (aserrín de *pinus radiata*) a pH 4 que se observa en la Tabla 23 es baja en comparación a las demás muestras presentadas, por lo que este estudio postuló que al aumentar los sitios activos mediante la modificación química con reacción Fenton, mejora las propiedades del aserrín para la adsorción de Cu^{2+} para así intentar posicionarlo como una alternativa viable en la adsorción de este metal.

Los datos obtenidos para la confección de la isoterma con el adsorbente modificado no se ajustaron a ningún modelo mencionado en éste trabajo. Los resultados obtenidos fueron muy inferiores a los registrados con el adsorbente sin modificación. El máximo porcentaje de adsorción obtenido en estas experiencias fue de un 40% y q_{max} que van de 0,4 a 0,6 mg/g. Estos resultados son a pH de trabajo 4 siendo los mejores valores obtenidos de los múltiples experimentos realizados y no fueron graficados al no obtenerse una correlación entre los datos y por el contrario resultar una masa de puntos con linealidades por debajo de 0,7.

Finalmente se comprueba que si existió modificación química en el adsorbente, pero contrario a lo que se esperaba disminuye las propiedades del adsorbente para adsorción de Cu^{2+} , por lo tanto para estos experimentos en estas condiciones específicas se sugiere que el adsorbente no está aumentando sus sitios activos ni el área superficial, la reacción se deberá probar con otro tipo de compuestos (otros metales o compuestos aniónicos) y a diferentes condiciones de trabajo.

6.2.3. Comparación de porcentajes de adsorción entre adsorbente sin modificar y adsorbente modificado.

Con la finalidad de comparar los adsorbentes en la Tabla 24 se muestran los porcentajes de adsorción obtenidos en las experiencias con el adsorbente sin modificar y con el adsorbente modificado con 1 g/L de Fe con y sin lavado, todas a pH 4 para diferentes masas de adsorbente. Con los datos obtenidos de los diferentes experimentos se puede observar que las adsorciones no son las esperadas. El adsorbente sin modificación si se trabaja en un pH correcto llega a presentar una adsorción superior al 90% de Cu^{2+} para concentraciones por sobre los 10 g/L de adsorbente, por otra parte, la adsorción del adsorbente modificado en todas sus variedades fue muy baja disminuyendo en más de un 50% en comparación con el adsorbente sin modificar.

Ramírez *et al.* (2013) que trabajaron con adsorción de metales en carbón activado de pino pátula (a pH 5 y 20°C), obtuvieron resultados de un 72,2% de adsorción de Cu^{2+} con 1,05 g/L de carbón, con 2,08 g/L de carbón bordeaba el 96% y con concentraciones superiores a los 5,50 g/L los porcentajes de adsorción llegaban al 99%, todas las experiencias partiendo desde una concentración inicial de 1,08 mg/L de Cu^{2+} . Estos porcentajes son superiores a los obtenidos con el aserrín de *pinus radiata* modificado y sin modificar, ya que para concentraciones de 10 g/L se obtuvo una adsorción de 91,2% en el adsorbente sin modificar y una vez modificado cae hasta un 18,1% y 7,60% de adsorción de Cu^{2+} . Este panorama no cambia con concentraciones mayores, ya que para 50 g/L el adsorbente sin modificar adsorbió un 96,2% y una vez modificado disminuyó el porcentaje de adsorción a un 42% y un 36,7% en los adsorbentes modificados con y sin lavado respectivamente.

Tabla 24. Porcentajes de adsorción para adsorbente sin modificar a pH 4 y para adsorbente modificado con 1 g/L de Fe a pH 4 con y sin lavado.

Adsorbente sin modificar			1 g/L de Fe con lavado			1 g/L de Fe sin lavado		
Adsorbente (g/L)	C _f (mg/L)	% adsorbido	Adsorbente (g/L)	C _f (mg/L)	% adsorbido	Adsorbente (g/L)	C _f (mg/L)	% adsorbido
2,02	0,95	70,3	2,02	2,50	14,7	2,03	1,83	3,80
5,04	0,45	84,3	5,00	2,51	14,3	5,09	2,41	4,80
8,05	0,43	85,0	8,04	2,46	16,0	8,01	2,54	5,20
10,1	0,28	91,2	11,1	2,40	18,1	11,1	2,66	7,60
15,1	0,24	92,5	15,0	2,40	18,1	15,2	2,67	8,00
20,0	0,22	93,1	20,0	2,29	21,8	20,0	2,74	12,1
25,1	0,20	93,8	---	---	---	---	---	---
30,0	0,18	94,4	30,1	1,88	35,8	30,0	2,75	16,6
40,0	0,14	95,6	---	---	---	---	---	---
50,0	0,12	96,2	50,1	1,70	42,0	50,1	2,78	36,7

7. CONCLUSIONES

Se modificaron las propiedades del aserrín de *pinus radiata* para mejorar sus capacidades como adsorbente de bajo costo. Para ello se utilizó la reacción Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) modificando parámetros como el tiempo de impregnación; concentración de hierro agregado, aplicando o no el proceso de lavado del hierro y trabajando con pin chip y aserrín. Todos los adsorbentes obtenidos fueron caracterizados mediante SEM, ICP-MS (cualitativo) y FT-IR para posteriormente compararlos con el adsorbente sin modificación. Al observar los resultados se comprueba que luego de emplear la reacción el adsorbente posee mayor concentración de Fe e incrementa la cantidad de grupos C=O, por lo que se sugiere que la reacción si ocurre.

Las diferentes condiciones utilizadas en la reacción Fenton como concentración de Fe, tiempo de impregnación y lavado posterior a la impregnación con Fe no muestran diferencias significativas ni una cantidad de Fe fijado como en la modificación química de la matriz del adsorbente. Finalmente se optó por trabajar con pin chip con 1 g/L de hierro en 48 horas de impregnación (con y sin lavado).

Se prepararon las isotermas con adsorbente sin modificar y con adsorbente modificado, se trabajó a pH 3 donde se obtuvo q_{max} de 0,52 y 0,15 respectivamente. A pH 4 se obtuvo un q_{max} 1,11 para el adsorbente sin modificar y 0,63 para el modificado. Con la reacción Fenton se busca generar grupos carboxilos aumentando los sitios activos que captan el compuesto a adsorber, pero al comparar el adsorbente que se modificó con el que está en estado natural se observa una disminución de casi un 50% en la capacidad de adsorción y una baja considerable en el porcentaje de adsorción del adsorbente modificado. Los sitios generados podrían estar siendo ocupados en parte por el exceso de hierro de la misma reacción, como también podría haber una repulsión del cobre por el mismo hierro al ser ambos cationes.

Con la recopilación de toda la información anterior se sugiere que la reacción Fenton no mejoró las propiedades como adsorbente del aserrín de *pinus radiata* para el cobre, ya que en el rango estudiado no se logró adsorber de buena forma éste metal. Finalmente decir que la hipótesis, “El pretratamiento de la madera de *pinus radiata* con la reacción Fenton aumenta la capacidad de adsorción en este adsorbente para la captación de cobre” se rechaza.



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, E.; CARRASCO, M. A.; LEÓN, O.; MARTINEZ, E.; SILVA, P.; CASTILLO, G.; AHUMADA, I.; BORIE, G. & GONZALEZ, S. (2005). Criterios de calidad de suelos y aguas de riego. Biblioteca digital del SAG. Gobierno de Chile. Disponible en: (http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/documentos/medio_ambiente/criterios_calidad_suelos_aguas_agricolas/inicio.htm). Visto el 17 de Enero de 2018.

AJMAL, M.; RAO, R.; ANWAR, S.; AHMAD, J. & AHMAD, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology* Volume 86, Issue 2, January 2003, Pages 147–149. DOI 10.1016/S0960-8524(02)00159-1.

ALI, I.; ASIM, M. & KHAN, T.A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from waste water. *Journal of Environmental Management* Volume 113, 30 December 2012, Pages 170–183. DOI 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.

ANDRADE, L.; COVELO, E. & VEGA, F. (2005). Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. Vigo, España. Universidad de Vigo. Dep. Bio. Veg. Cs. Suelo. Información Tecnológica-Vol. 16 N°1-2005, págs.: 3-10. DOI 10.4067/S0718-07642005000100002.

ARANTES, V. & FERREIRA, A. (2006). Degradation of cellulosic and hemicellulosic substrates using a chelator-mediated Fenton reaction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 81, pp. 413-419.

ARNAL, N. (2010). Intoxicación por cobre. Efectos sobre la composición lipídica y el sistema de defensa antioxidante. Tesis Dr. La Plata, Argentina. Universidad de La Plata. Fac. Cs. Med.

ASTETE, A. (2012). Pretratamiento Fenton en madera de pino radiata con posterior pulpaje organosolv (etanol/agua) e hidrólisis enzimática para la producción de bioetanol. Tesis Ing. Civ. Quim. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Ing.

BABEL, S. & KURNIAWAN, T. (2003). Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Thailand. Universidad de Thammasat. Journal of Hazardous Materials B97 (2003) 219–243. DOI 10.1016/S0304-3894(02)00263-7

BENITEZ, M. F. (2011). Factibilidad de un pretratamiento con reacción de Fenton para la obtención de bioetanol a partir de madera. Tesis BQ. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Farm.

BERTRAN, J. & MORALES, E. (2008). Potencial de biomasa forestal. Potencial de generación de energía por residuos del manejo forestal en Chile. Comisión Nacional de Energía. Cooperación técnica alemana. Cooperación Intergubernamental Chile – Alemania. Santiago, Chile. Disponible en: (http://www.inapiprojecta.cl/605/articles-1661_recurso_1.pdf). Visto el 06 de Septiembre de 2017.

BOLIO-LOPEZ, G. I.; VALADEZ-GONZALEZ, A.; VELEVA, L. & ANDREEVA, A. (2011). Cellulose whiskers from agro-industrial banana wastes: Isolation and characterization. Yucatán, México. Revista mexicana de ingeniería química 10(2):291-299, May 2011.

BUSTAMANTE, E. (2011). Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente. Tesis MSc. Nuevo León, México. Universidad Autónoma de Nuevo León. Fac. Cs. Quim.

CALERO, M.; HERNÁNDEZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; DIONISIO, E. & MARTÍN-LARA, M.A. (2011). Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendras. Granada, España. Universidad de Granada. Dep. Ing. Quim. Fac. Cs. Afinidad > Vol 68, No 554 (2011) > Calero

CARRILLO, F.; GALINDO, A.; SORIA, M.; PEREZ, P.; AGUILAR, M. & SALINAS, E. (2011). Remoción de cobre y plata en solución empleando cenizas volantes. Coahuila, México. Universidad Autónoma de Coahuila. Fac. Met. Pruebas preliminares.

CARRILLO, F.; SORIA, M.; MARTÍNEZ, A.; GALINDO, A. & PICAZO, N. (2014). Adsorción de cromo y arsénico en óxidos de hierro. Coahuila, México. Universidad Autónoma de Coahuila. Fac. Met. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila. 2014. Volumen 6, No 12.

CAVIEDES, D.; MUÑOZ, R.; PERDOMO, A.; RODRIGUEZ, D. & SANDOVAL, I. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Colombia. Universidad Cooperativa de Colombia. Revista Ingeniería y Región. 2015; 13(1):73-90.

CENTRO DE INFORMACION FORESTAL (CHILE). (2009). Actualización de la disponibilidad de residuos madereros generados por la industria primaria de la madera (aserraderos). Santiago, Chile. Instituto forestal, sede metropolitana. Disponible en: (<http://biblioteca.infor.cl/DataFiles/25572.pdf>). Visto el 09 de Enero de 2018.

CONSTITUCIÓN POLÍTICA DE LA REPÚBLICA DE CHILE (1980). Aprobada por la Junta de Gobierno y ratificada por Plebiscito. Santiago, Chile. 08 de Agosto de 1980. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=242302>). Visto el 16 de Junio de 2017.

CONTRERAS, D. (2005). Reacción de Fenton conducida por dihidroxibencenos en hongos de pudrición parda y su aplicación en oxidación avanzada. Tesis Dr. Cs. Men. Quím. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Cs. Quím.

CORMA (CHILE). Aportes a la economía. Disponible en: (<http://www.corma.cl/perfil-del-sector/aportes-a-la-economia/aporte-al-pib>). Visto el 15 de Mayo de 2018.

DANDAN, L.; CAO, Q. & CAO, X. (2008). Removal of Pb (II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. J. Hazard. Mater. 166(1), 239-47. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.11.018.

DECRETO SUPREMO 4. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 26 de Abril de 2010. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=1007456&idVersion=2010-04-26>). Visto el 11 de Abril de 2017.

DECRETO SUPREMO 46. Establece norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 17 de Enero de 2003. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=206883>). Visto el 11 de Abril de 2017.

DECRETO SUPREMO 90. Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 07 de Marzo de 2001. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=182637>). Visto el 11 de Abril de 2017.

DECRETO SUPREMO 735. Reglamento de los servicios de agua destinado al consumo humano. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 30 de Julio de 2010. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=197226>). Visto el 11 de Abril de 2017.

DELGADO, L. & SEREY, I. (2002). Distribución del cobre en ecosistemas forestales de tipo mediterráneo. Santiago, Chile. Universidad de Chile. Fac. Cs. Dep. Cs. Eco. Revista Chilena de Historia Natural 75: 557-565, 2002. DOI 10.4067/S0716-078X2002000300007.

DÍAZ, E.; VILLARÁN, M.; PÉREZ, F.; RAMÍREZ, C. & IBARRETA, L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . Álava, España. Centro de desarrollo tecnológico de Álava. LEIA. Rev. Iberoamer. Polím., 8(1), 20-37. 2007.

DONOSO, M. O. (2015). Utilización de un adsorbente de bajo costo, aserrín de pino natural y modificado con reacción Fenton, para la remoción de contaminantes orgánicos traza (Carbamazepina y Atrazina). Tesis Ing. Amb. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Cs. Amb.

ERTO, A.; GIRALDO, L.; LANCIA, A. & MORENO-PIRAJAN, J.C. (2013). A comparison between a low-cost sorbent and an activated carbon for the adsorption of heavy metals from water. Water Air Soil Pollut. 2013. 224:1531. DOI 10.1007/s11270-013-1531-3.

FREDES, N. A. (2014). Evaluación técnica y económica de una planta de producción de combustible sólido a partir de biomasa forestal en la Región de los Lagos. Tesis Ing. Civ. Quim. Santiago, Chile. Universidad de Chile. Fac. Cs. Fis. y Mat.

GAMARRA, J. (1994). Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares. Tesis Dr. Cs. Quim. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid. Fac. Cs. Quim. Dep. Ing. Quim.

GARSDIE, P. & WYETH, P. (2006). Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy: Differentiation of Flax and Hemp by Polarized ATR FTIR. Studies in Conservation 51(3):205-211, January 2006. DOI 10.1179/sic.2006.51.3.205.

GONZALEZ, I.; MUENA, V.; CISTERNAS, M. & NEAMAN, A. (2008). Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncaví valley, central Chile. Valparaíso, Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Fac. Agro. Revista Chilena de Historia Natural 81: 279-291,2008. DOI 10.4067/S0716-078X2008000200010.

GUPTA, S. & BABU, B. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. The Chemical Engineering Journal 150(2-3):352-365, August 2009. DOI 10.1016/j.cej.2009.01.013.

HALLIWELL, G. (1965). Catalytic decomposition of cellulose under biological conditions. Aberdeen, Scotland. Rowett Research Institute, Department of Enzymology. Vol. 95, pag. 35-40.

HAMMEL, K.; KAPICH, A.; JENSEN JR, K. & RYAN, Z. (2002). Reactive oxygen species and agents of wood decay by fungi. Madison, USA. USDA Forest Products Laboratory. Enzyme and Microbial Technology Volume 30, Issue 4, 16 April 2002, Pages 445–453. DOI 10.1016/S0141-0229(02)00011-X.

HERNANDEZ, R.; CARRASCO, P.; MUJICA, R. & ESPINOLA, M. (2007). Evaluación de la capacidad de adsorción de desechos agroindustriales para la remoción de ácido acético. Caracas, Venezuela. Universidad nacional experimental politécnica. Rev. Fac. Ing. UCV Vol. 22 n° 3, pp. 31-46.

IBRAHIM S.; ANG H. & WANG S. (2009). Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. Perth, Australia. Curtin University of Technology, Department of Chemical Engineering. Bioresource Technology Volume 100, Issue 23, December 2009, Pages 5744-5749. DOI 10.1016/j.biortech.2009.06.070.

IGUEZ, V. (2008). Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados. Tesis Lic. Geoquim. Caracas, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Fac. Cs. Esc. Quim. Dep. Geo.

IZQUIERDO, M. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Tesis Dr. Cs. Valencia, España. Universidad de Valencia. Dep. Ing. Quim.

JIMÉNES, M. (2012). Evaluación del potencial de adsorción del aserrín para remover aceites pesados en cuerpos de agua a escala laboratorio. Tesis Ing. Quim. Cartagena de Indias, Colombia. Universidad de Cartagena. Fac. Ing. Prog. Ing. Quim.

KIM, J.; SOHN, M.; KIM, D.; SOHN, S. & KWON, Y. (2001). Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. Journal of Hazardous Materials Volume 85, Issue 3, 17 August 2001, Pages 301–315. DOI 10.1016/S0304-3894(01)00239-4.

LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO SEM. Departamento de física. Pontificia Universidad Católica de Chile. Disponible en: (<http://servicios.fis.puc.cl/sem/microscopio.html>). Visto el 01 de Julio de 2017.

LENNTECH. (2017). Propiedades químicas del cobre – Efectos del cobre sobre la salud – Efectos ambientales del cobre. Disponible en: (<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>). Visto el 18 de Enero de 2017.

LEY N° 19300. Aprueba ley sobre bases generales del medio ambiente. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 01 de Junio de 2016. Disponible en: (<https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=30667>). Visto el 11 de Abril de 2017.

LEYVA, R.; FLORES, J. V.; DIAZ, P. E. & BERBER, M. S. (2008). Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Fiber. San Luis Potosí, México. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Fac. Cs. Quím. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado. Información Tecnológica 19(5):27-36, January 2008. DOI 10.1612/inf.tecnol.3902it.07.

MANUAL DEL CARBÓN ACTIVO. (2014). Máster en ingeniería del agua. Sevilla, España. Universidad Politécnica de Sevilla. Disponible en: (<https://es.slideshare.net/DiegoGeovanniCaamalMas/manual-del-carbn-activo>). Visto el 15 de Junio de 2017.

MARTÍN, M. A. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis Dr. Cs. Granada, España. Universidad de Granada. Fac. Cs. Dep. Ing. Quím.

MORAN, J. (2008). Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal – caracterización. Mar del Plata, Argentina. Universidad Nacional de Mar del Plata. Div. Polímeros. 2^{do} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.

MOTA, A. (2012). Química inorgánica ambiental. Tema 2. Metales pesados tóxicos. Granada, España. Universidad de Granada. Fac. Cs. Dep. Quím. Inorg. Disponible en: (http://www.ugr.es/~mota/Quimica_Inorganica_Ambiental.html). Visto el 07 de Junio de 2017.

NAGARANI, N.; VAHITHA, H. & KUMARAGURU, A.K. (2012). Comparative studies on the removal of textile effluents by various eco-friendly adsorbent strategies. Environmental Chemistry 94(7):1259-1271, June 2012. DOI 10.1080/02772248.2012.702860.

NAWAR, S.S. & DOMA, H.S. (1989). Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-product. El Cairo, Egypt. Science of The Total Environment Volume 79, Issue 3, April 1989, Pages 271-279. DOI 10.1016/0048-9697(89)90342-2.

NORDBERG, G. (1998). Metales: Propiedades químicas y toxicidad. Por Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España (Eds.). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. IV edición. pp. 63.14-15.

NORMA CHILENA OFICIAL 1333. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, Chile. 22 de Mayo de 1987. Disponible en: (http://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978_Mod-1987.pdf). Visto el 11 de Abril de 2017.

OBOH, O.I. & ALUYOR, E.O. (2008). The removal of heavy metal ions from aqueous solutions using sour sop seeds as biosorbent. Benin City, Nigeria. Dep. Chem. Eng., University of Uyo. Dep. Chem. Eng., University of Benin. African Journal of Biotechnology Vol. 7 (24), pp. 4508-4511, 17 December, 2008.

PIÑA, S. F. (2016). Utilización de aserrín de pino y aserrín de pino modificado con la reacción de Fenton en la remoción de Cu y Cd: Estudio de isoterma de adsorción y validación del método analítico por ICP-OES. Tesis Quim. Analista. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Cs. Quim.

QUIJANO, M. A. (1999). Desarrollo de métodos analíticos para la determinación de selenio y sus especies en muestras de alimentos, aguas y fluidos biológicos por ICP-MS. Tesis Dr. Cs. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid. Fac. Cs. Quim. Dep. Quim. Ana.

QUIÑONES, E.; TEJADA, C.; ARCIA, C. & RUIZ, V. (2013). Remoción de plomo y níquel en soluciones acuosas usando biomasa lignocelulósicas. Cartagena, Colombia. Universidad de Cartagena. Fac. Ing. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 16(2): 479-489, Julio-Diciembre, 2013.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. & AHMAD, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. Penang, Malaysia. Universiti Sains Malaysia. Div. Bio. Rec. J Hazard Mater. 2009 Oct 30;170(2-3):969-77. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.05.066.

RAMIREZ, J.; MARTINEZ, O. & FERNANDEZ, L. (2013). Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. Fac. Ing. Quim. Revista Avances: Investigación en Ingeniería. Vol. 10 Issue 1, p42-49. 8p.

RIVAS, B.; MAUREIRA, A.; GUZMAN, C.; CONTRERAS, D.; KAIM, W. & GECKELER, K. (2010). Poly(L-lysine) as a polychelator to remove toxic metals using ultrafiltration and bactericide properties of poly(L-lysine)-Cu²⁺ complexes. Concepción, Chile. Universidad de Concepción. Fac. Cs. Quim. Polymer Bulletin September 2011, Volume 67, Issue 5, pp 763-774. DOI 10.1007/s00289-010-0418-3.

RIVERA, J.; TAPIA, N.; CAJA, V.; YARANGO, A.; REYES, I.; BORJA, A. & FIGUEROA, A. (2004). Biosorción del cobre (II) por el alga marina pretratada *Lessonia trabeculata*. Lima, Perú. Universidad Nacional Mayor. Fac. Quim. E Ing. Quim. Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 7 N° 2, 2004.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1986). Preparation and characterization of activated carbons. Carbon and Coal Gasification. Part VII pag. 601-642. ©Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht. DOI 10.1007/978-94-009-4382-7_23.

ROSALES, R.J.; CAYETANO, M.C. & CIVES, H.R. (2012). Acción del cloro y carbón activado en polvo sobre la remoción de microcistinas en tratamientos de agua potable. Entre Rios, Argentina. Universidad Nacional de Entre Rios. Cienc. docencia tecnol. no.44 Concepción del Uruguay ene./jun. 2012.

ROSSNER, A.; SNYDER, S. & KNAPPE, D. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research* Volume 43, Issue 15, August 2009, Pages 3787–3796. DOI 10.1016/j.watres.2009.06.009.

SAHA, R.; SAHA, I.; NANDI, R.; GHOSH, A.; BASU, A.; GHOSH, S. & SAHA, B. (2013). Application of Chattim tree (Devil tree, *Alstonia scholaris*) sawdust as a biosorbent for removal of hexavalent chromium from contaminated water. Galapbag, India. University of Burdwan. *The Canadian Journal of Chemical engineering* (91): 814-821. DOI 10.1002/cjce.21703.

SÁNCHEZ, L. Y. (2014). Estudio de procesos de separación de CO₂ y CH₄ mediante el empleo de zeolitas. Proyecto final Master Química Sostenible. Valencia, España. Universidad Politécnica de Valencia. Ins. Tec. Quim.

SITIO WEB INFOR. (2017). Sector Forestal. Revista on-line “El Sector Forestal Chileno 2017”. Disponible en: (https://wef.infor.cl/sector_forestal/sectorforestal.php#/0). Visto el 30 de Abril de 2018.

SKOOG, D.; HOLLER, J. & NIEMAN, T. (2001). Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill/Interamericana. V edición. Sección II Cap. 11. Sección III Cap. 16 y 17.

SORRIVAS, V.; MORALES, A. & YAÑEZ, M. (2014). Principios y práctica de la microscopía electrónica. E-Book. Bahía Blanca, Argentina. I edición. Cap. I, VIII y IX.

TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; AKUTAGAWA, J. & TANADA, S. (2004). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 281, Issue 1, 1 January 2005, Pages 56–61. DOI 10.1016/j.jcis.2004.08.083.

WITEK-KROWIAK, A. (2013). Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies. *European Journal of Wood and Wood Products* March 2013, Volume 71 Issue 2, pp 227-236 DOI 10.1007/s00107-013-0673-8.

XU, G. & GOODELL, B. (2001). Mechanisms of wood degradation by brown-rot fungi: chelator-mediated cellulose degradation and binding of iron by cellulose. Orono, USA. University of Maine. *Journal of Biotechnology* 87(1):43-57 · May 2001. DOI 10.1016/s0168-1656(00)00430-2.

YÁÑEZ, S. (2012). Adsorción de Cu (II) y Zn (II) desde soluciones acuosas ácidas mediante silicatos de calcio y magnesio nano-estructurados y microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos. Tesis Quim. Santiago, Chile. Universidad de Chile. Fac. Cs. Quim. Farm.

ZHAO, X.; ZENG, T.; LI, X.; HU, Z.; GAO, H. & XIE, Z. (2012). Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust. Shanghai, China. University of Shanghai. *Carbohydrate Polymers* Volume 89, Issue 1, 5 June 2012, Pages 185–192. DOI 10.1016/j.carbpol.2012.02.069.

ZHU, B. & FANG, T. (2008). Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials* Volume 153, Issues 1–2, 1 May 2008, Pages 300–308. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.08.050.

9. ANEXOS

ANEXO 1. Métodos analíticos utilizados en este trabajo.

- **SEM (Microscopía electrónica de barrido)**

Teoría. El fundamento de la microscopia electrónica de barrido, SEM, radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de 10^{-7} Torr. En ella el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas que producen una disminución de su diámetro hasta hacerse casi puntual (hasta unos 10 nm). Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-10} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios. El haz de electrones con estas últimas características, es decir en forma puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que va barriendo la muestra con continuas idas y vueltas. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla (Sorrivas *et al.*, 2014).

Práctica. En este análisis las muestras han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado se llevó a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra. Para ello las muestras de adsorbentes que se destinaron a este análisis se secaron por 24 horas a 40°C en estufa. Una vez secas y a temperatura ambiente se colocan en frascos plásticos y se llevan al laboratorio de microscopía. Allí el encargado del equipo se encargó de realizar el pretratamiento, para esto recubrió cada muestra con un material que las haga conductoras, en este caso oro. Se recubrieron por alrededor de una hora por “sputtering” de oro para obtener las mejores condiciones de imagen. Éste método consiste en depositar capas muy finas de un material sobre una superficie. El material se coloca lentamente en forma de aerosol. El proceso

deposita películas extremadamente finas y está especialmente indicado para aplicaciones a superficies pequeñas. Las muestras secas y recubiertas se analizaron con el microscopio electrónico de barrido, se aplicó vacío y se fotografió con un zoom de 50 y 100 μm . El encargado del equipo ajustó los parámetros de contraste, resolución, ajuste de lentes, voltaje, entre otros.

- **FT-IR (Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier)**

Teoría. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. Se basa principalmente en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa ésta, cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe radiación infrarroja y permite una interpretación de qué enlaces están presentes. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas (Skoog *et al.*, 2001).

Práctica. Para este análisis se utilizaron muestras de adsorbente secas. Con todas ellas listas para ser trabajadas se coloca una cantidad suficiente de cada una en un frasco plástico con tapa y se llevaron al laboratorio de IR en la Facultad de Ciencias Químicas. La encargada del equipo una vez que tiene las muestras en su poder les realiza el tratamiento previo, para ello pulverizó cada muestra en un mortero de ágata y las mezcló con bromuro de potasio en proporción de 1:10. Una pequeña porción de la mezcla obtenida se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa. Una vez hecha la pastilla, que debe ser homogénea y finísima, se colocó en la placa portamuestras del equipo FTIR y se procedió con la lectura de la muestra (tardó aproximadamente 10 minutos por muestra). Los espectros obtenidos fueron normalizados para su posterior comparación.

- **ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente)**

Teoría. Es una técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de ocho órdenes de magnitud (ng/L – mg/L) además de poder llevar a cabo la determinación de los elementos en un análisis multielemental que provee la composición de la muestra analizada. Puede además llevar a cabo la cuantificación de la composición isotópica y estudios de la estabilidad de isótopos traza. Esta técnica se desarrolló de forma extremadamente veloz debido a que ofrece importantes ventajas frente a otras técnicas de análisis elemental como son: bajos límites de detección, carácter multielemental, fácil interpretación de resultados, capacidad isotópica y gran versatilidad (Skoog *et al.*, 2001).

El plasma de acoplamiento inductivo se consigue sometiendo a un flujo de un gas, generalmente argón, a la acción de un campo magnético oscilante, este plasma quedará confinado a una antorcha. La entrada de la muestra en el plasma

debe realizarse en forma de gas, vapor o aerosol, conteniendo gotas o partículas sólidas muy pequeñas, entre 8 y 10 μm de diámetro. El método de introducción de muestra más comúnmente utilizado es la nebulización neumática. La extracción de los iones procedentes del plasma hacia el espectrómetro de masas se realiza a través de la interfase de unión entre ambos sistemas (ICP y MS). El espectrómetro separa los iones monocargados de cada isótopo de acuerdo a su masa. La mayoría de los instrumentos poseen un espectrómetro de masas cuadrupolar, el cual actúa como un filtro de masas, permitiendo el paso de iones con unas determinadas relaciones masa/carga al detector arrojando el posterior resultado (Quijano M. 1999).

Práctica. Para leer las muestras por ICP-MS el adsorbente debe pasar por un tratamiento previo. Para esto el encargado del equipo pesó 2 gramos de cada muestra en crisoles de porcelana, luego las calcinó en mufla a 250°C por treinta minutos y luego a 550°C por una hora. Una vez frías a cada muestra le colocó 5 mL de ácido clorhídrico 1:1, cuando se disolvieron las traspasó a matraces aforados de 50 mL y aforó con agua nanopura. Así las muestras ya están listas para ser leídas.

Para la determinación de cobre primero se midieron las soluciones estándar de la curva de calibración en el equipo, para esto se inyectó la solución en el nebulizador de forma directa y por triplicado. Luego de la lectura de la curva, se leyó un blanco de calibración, el cual se preparó usando 2 mL de ácido nítrico 1:1 y 10 mL de ácido clorhídrico 1:1 en 100 mL de agua ultra pura. Finalmente se procedió a leer de manera directa y por triplicado cada muestra de las isothermas previamente filtradas, aplicando dilución cuando se requirió.

ANEXO 2. Datos para confección de isotermas.

En las tablas 25 y 26 se presentan los datos experimentales y los datos calculados para la confección de las isotermas de adsorbente sin modificar a pH 3 y pH 4.

Tabla 25. Datos para la confección de isoterma con adsorbente sin modificar a pH 3.

Concentración teórica (g/L)	Masa de aserrín (g)	Concentración final (mg/L Cu)	q (mg/g)
2	0,5243	2,10	0,51
2	0,5074	2,10	0,53
5	1,2785	2,59	0,14
8	2,0091	2,25	0,13
8	2,0448	2,15	0,14
10	2,5076	1,10	0,21
15	3,7739	1,10	0,14
20	5,0107	1,00	0,11
25	6,2931	1,10	0,08
25	6,2731	0,94	0,09
30	7,5578	0,85	0,08
40	10,0028	0,89	0,06
50	12,5091	0,73	0,05
50	12,5135	1,00	0,04

Tabla 26. Datos para la confección de isoterma con adsorbente sin modificar a pH 4.

Concentración teórica (g/L)	Masa de aserrín (g)	Concentración final (mg/L Cu)	q (mg/g)
2	0,5017	0,97	1,11
2	0,5092	0,93	1,11
5	1,2606	0,45	0,48
8	2,0165	0,40	0,31
8	2,0077	0,45	0,30
10	2,5138	0,28	0,29
15	3,7668	0,24	0,20
20	5,0080	0,22	0,15
25	6,2771	0,20	0,12
25	6,2555	0,20	0,12
30	7,5062	0,18	0,10
40	10,0092	0,14	0,08
50	12,5021	0,12	0,06
50	12,5093	0,11	0,06