



Revista AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica

Volúmen 1, número 4, año 2008 ISSN 0718-378X
PP

RETENCIÓN DE ZINC PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE UN ADSORBENTE NO CONVENCIONAL DESARROLLADO A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

Retention of the zinc present in wastewater through a non-conventional
adsorbent developed from industrial waste

Srta. Lina Agouborde M
Dr. Rodrigo Navia D

ABSTRACT

The removal of zinc by brine mud (industrial waste) and sawdust (agricultural waste) was investigated by means of simple batch tests. Brine mud is mainly made up of NaCl (halite) and CaCO₃ (calcite), the main cation exchangers being sodium (659.4 cmol+/kg) followed by calcium (12.1 cmol+/kg). The adsorption isotherms adjusted very well to the Langmuir model and the mixture presented maximum fixation values of 2,29 and 5.59 (mg/g) for the ratio adsorbent/solution 1:20 and 1:40, respectively. The main mechanism involved in the zinc removal in both materials is the ion exchange between sodium and calcium ions present in the brine mud and between H⁺ present in functional groups of sawdust.

Key words: Adsorbent, wastewater, heavy metals.

AIDIS

III-Navia-Chile-1

RETENCIÓN DE ZINC PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE UN ADSORBENTE NO CONVENCIONAL DESARROLLADO A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

Srta. Lina Agouborde M.: Ingeniera Ambiental y alumna tesista del Magíster en Ciencias de Recursos Naturales, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile.

Dr. Rodrigo Navia D.: Ing. Civil Químico y M.Sc. en Ingeniería Química (Universidad Federico Santa María) y Dr. en Ciencias de la Minería m. Ingeniería Ambiental (Universidad de Leoben, Austria). Profesor asociado del Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco.

Dirección: Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Av. Francisco Salazar 01145, Casilla 54-D, Temuco, Chile. Fono: 56-45-325477, Fax: 56-45-325050, e-mail: rnavia@ufro.cl.

RESUMEN

La remoción de zinc por medio de borras de salmuera (residuo industrial) y aserrín (residuo agrícola) fue investigada por medio de experimentos batch simples. Las borras están principalmente constituidas por NaCl (Halita) y CaCO₃ (Calcita), siendo el sodio (659,4 cmol+/kg), seguido por el calcio (12,1 cmol+/kg) los principales cationes de intercambio. Las isotermas de adsorción se ajustaron de mejor manera al modelo de Langmuir, presentando la mezcla valores de fijación máxima de 2,29 y 5,59 (mg/g) para las relaciones adsorbente solución 1/20 y 1/40, respectivamente. El principal mecanismo implicado en la remoción de zinc en ambos materiales es el intercambio iónico entre iones sodio y calcio presentes en las borras y entre H⁺ presentes en grupos funcionales del aserrín.

Palabras Clave: Adsorbente, aguas residuales, metales pesados.

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en aguas subterráneas y superficiales puede ser resultado de procesos naturales tales como la erosión de rocas y de suelos y de actividades antropogénicas, tales como la descarga de RILES (1). Esta última, es responsable tanto de forma indirecta como directa del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente. La peligrosidad asociada a estos elementos radica principalmente en el hecho de que pueden formar complejos

o “ligandos” con moléculas orgánicas, situación que puede provocar desde la inactivación de sistemas enzimáticos esenciales hasta la muerte celular. En general, no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos causando numerosas enfermedades y trastornos (2), razón por la cual han sido catalogados como una clase emergente de cancerígenos humanos (3). Elevadas concentraciones de algunos de estos elementos en el ambiente o en determinados procesos puede desencadenar una serie de problemáticas que van desde la degradación y pérdida de fertilidad de suelos (4-6), hasta afectar procesos de tratamiento de aguas residuales (7, 8).

El zinc es reconocido como un nutriente esencial, pero puede tener efectos adversos si su disponibilidad, principalmente en el suelo, excede ciertos valores umbrales. Este elemento es ampliamente utilizado en la manufactura del zinc blanco, distintas aleaciones con metales, para la preparación de oro y plata por el método cianuro, y en forma de sales de zinc en industrias de preservantes de madera, papel fotográfico, fertilizantes, pigmentos y producción de acero y baterías. La toxicidad debido a la ingestión de zinc es poco común, pero puede generar diversos problemas intestinales (9).

En la actualidad existe una serie de procesos que son utilizados en la remoción de metales pesados, entre los que se encuentran la precipitación química (10), la filtración por medio de membranas (11), la reducción electrolítica (12), la extracción por medio de solventes (13), el intercambio iónico (14), y la adsorción (15); no siendo algunas de estas tecnologías aplicables en todas las situaciones, debido a una serie de inconvenientes tales como: baja eficiencia y aplicabilidad a una amplia gama de contaminantes, generación de residuos (1), dificultad de encontrar condiciones óptimas de operación cuando se presentan distintos metales pesados en una solución (6) y la necesidad de pretratamientos (16).

El uso de carbón activado y de resinas de intercambio, como adsorbente e intercambiador iónico respectivamente, ha permitido de cierta manera sortear algunos de los inconvenientes previamente mencionados. Sin embargo, la utilización de estos materiales es prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación (17). Es por esta razón que durante las últimas décadas diversas investigaciones han estado centradas en la búsqueda de materiales no convencionales de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola, que permitan remplazar el carbón activado y las resinas de intercambio como materiales a utilizar en el tratamiento de aguas residuales.

La utilización de materiales que son considerados como desechos agrícolas es un asunto esencial, debido a que estos desechos constituyen un recurso sin utilización que presenta a menudo serios problemas de disposición. Entre estos materiales se encuentra el aserrín, el cual es considerado como un material promisorio para la remoción de contaminantes tales como tinturas, aceites, sales y metales pesados desde aguas residuales (18). Una de las principales ventajas que presenta este material es su bajo costo ya que requiere un procesamiento mínimo y es abundante como residuo de la industria forestal (19). Diversas investigaciones han señalado que los principales mecanismos implicados en la adsorción de metales pesados en el aserrín son el intercambio iónico y los puentes de hidrógeno (20). Estas suposiciones están fundamentadas básicamente en que los mayores constituyentes del aserrín son materiales poliméricos tales como lignina, taninos y otros compuestos fenólicos. Debido a la naturaleza del material, el cual es eficiente en la captura de metales, se puede especular que la lignina, taninos u otros compuestos fenólicos son intercambiadores iónicos activos compuestos (21).

Con el fin de aumentar tanto la capacidad y eficiencia de la adsorción de contaminantes en el aserrín pueden ser necesarios pre-tratamientos tales como la adición de algún compuesto químico o la mezcla con otro material. El hecho, de que el aserrín no sea tratado no necesariamente implica que éste no sea limpiado, reducido de tamaño o haya sufrido alguna preparación mecánica previa. En general, el efecto de los tratamientos preliminares es subjetivo, debido a que estos pueden o no incrementar la eficiencia de remoción de un contaminante desde un efluente determinado (19). Distintas investigaciones efectuadas con aserrín sin tratamiento tales como las realizadas con aserrín de coníferas para la remoción de Hg, Cu, Ni, Cd y Zn (22), con aserrín de madera de Arce para la remoción de cobre y de plomo (23, 24), con aserrín de pino silvestre para la remoción plomo desde una solución sintética y un efluente industrial (25), han demostrado que el aserrín sin tratamiento fue lo suficientemente óptimo y eficiente sin necesidad de agregarle algún compuesto químico u otro material.

Entre los factores que pueden influir en el proceso de adsorción de metales pesados en el aserrín se encuentran la dosis y el tamaño del adsorbente, tiempo de contacto, velocidad de agitación, además del pH y la fuerza iónica de la solución acuosa. Generalmente, el porcentaje de adsorción se ve incrementado con un aumento de la dosis del adsorbente, del tiempo de contacto, y de la velocidad de agitación, sin embargo esto puede diferir para diferentes materiales. El efecto del pH de la solución acuosa es considerado como uno de los factores que controla el proceso de adsorción fundamentalmente debido a la posible competencia, a bajos valores de pH, de iones H_3O^+ con los metales por los sitios activos del sorbente y a la carga positiva o negativa que puede presentar el aserrín bajo un valor determinado de pH (19).

Al igual que los residuos agrícolas, los residuos industriales normalmente no se revalorizan y simplemente son dispuestos de acuerdo a las normativas vigentes en el país de origen. En muchas situaciones el carácter mineral, inerte y no tóxico de los residuos generados hace que la disposición en determinados lugares, tales como vertederos, sea una alternativa simple y económica. Sin embargo, cuando la producción del residuo es elevada (miles de kg/mes) los costos de disposición se incrementan, situación que ha generado el interés de algunas industrias de revalorizar sus residuos. Un ejemplo de esto es el de la industria productora de perborato de sodio, en donde se ha estudiado la utilización de sus residuos minerales como aditivo para compost, acondicionador de suelos ácidos, sello y material intercambiador iónico y como materia prima en la industria cementera (26).

Un ejemplo claro del interés de revalorizar sus residuos sólidos es el de una empresa elaboradora de cloro-soda, cuya producción anual de cloro alcanza las 52600 ton/a, mientras que la de soda cáustica (100%) alcanza las 59300 ton/a. Además, esta empresa produce hipoclorito de sodio, ácido clorhídrico, cloruro de calcio, cloruro férrico e hidrógeno para abastecer la demanda nacional de empresas manufactureras. Los principales residuos sólidos de esta industria son los generados en el proceso de elaboración de cloro soda, denominados como "borras de salmuera" y los generados en el proceso de elaboración de cloruro de calcio, denominados como "borras de cloruro de calcio". Sus principales constituyentes son sales minerales y son considerados residuos no tóxicos ni peligrosos (tabla 1).

Tabla 1: Análisis de toxicidad de borras de salmuera y cloruro de calcio

| Parámetro | Unidad | Borras salmuera | | Borras cloruro de calcio | |
|----------------------------------|--------|-----------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| | | Valor | Comentario* | Valor | Comentario* |
| Composición | - | - | Inorgánica | - | Inorgánica |
| Fases | - | 2 | Acuosa y sólida | - | - |
| Estado a 21 °C | - | - | Semisólido / lodo | - | Semisólido / lodo |
| Color | - | - | Beige | - | Gris |
| PH | - | 10,46 | - | 10,55 | - |
| Capacidad oxidante | - | - | No tiene | - | No tiene |
| Capacidad reactiva | - | - | No tiene | - | No tiene |
| Compuestos organohalogaenados | - | - | No contiene | - | No contiene |
| Compuestos organosulfurados | - | - | No contiene | - | No contiene |
| Policlorobifenilos | - | - | No contiene | - | No contiene |
| Fenoles | - | - | No contiene | - | No contiene |
| Toxicidad | - | - | No tiene | - | No tiene |
| Arsénico | mg/l | <0,1 | Valor límite 5,0 | <0,1 | Valor límite 5,0 |
| Bario | mg/l | <1 | Valor límite 100,0 | <1 | Valor límite 100 |
| Cadmio | mg/l | 0,02 | Valor límite 1,0 | 0,01 | Valor límite 1,0 |
| Cromo total | mg/l | <0,1 | Valor límite 5,0 | <0,1 | Valor límite 5,0 |
| Plomo | mg/l | <0,1 | Valor límite 5,0 | <0,1 | Valor límite 5,0 |
| Mercurio | mg/l | <0,001 | Valor límite 0,2 | <0,001 | Valor límite 0,2 |
| Selenio | mg/l | <0,1 | Valor límite 1,0 | <0,1 | Valor límite 1,0 |
| Plata | mg/l | <0,1 | Valor límite 5,0 | <0,1 | Valor límite 5,0 |
| Clasifica como residuo peligroso | - | - | No | - | No |

*Según lo establecido por Decreto Supremo N°148, Ministerio de Salud, "Reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos" (27)

Actualmente ambas borras son mezcladas y filtradas en un filtro prensa, obteniéndose un residuo sólido final de baja humedad (30 a 40%) que es enviado a un vertedero industrial como residuo sólido no peligroso. La producción mensual promedio de "borras" del último año y medio de operación alcanza las 44 ton/mes, de las cuales aproximadamente dos tercios corresponden a borras de salmuera y un tercio a borras de cloruro de calcio. El carácter mineral, inerte y no tóxico de las borras, hace de la alternativa de disposición final directa en vertedero industrial una opción muy interesante para la empresa debido a su simplicidad y relativo bajo costo. Sin embargo esta premisa no se cumple actualmente debido a los altos volúmenes de generación del residuo, haciendo que la superficie de terreno necesario para la disposición sea elevada y los costos de dicha disposición sean relevantes. Es por esta situación que la empresa elaboradora de cloro-soda, se ha interesado en gestionar y revalorizar sus residuos sólidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Todos los compuestos utilizados en las distintas experiencias son de grado analítico y fueron suministrados por la empresa Merck. Una solución base de 1000 mg/l de Zn^{2+} (como $ZnCl_2$) fue utilizada en las distintas experiencias, se trabajó a una fuerza iónica constante (KCl 0,1 M) y se utilizó agua desionizada en todos los experimentos.

Adsorbentes y caracterización

En esta experiencia fue utilizado aserrín de pino Oregón (*Pseudotsuga menziesii*), el cual fue obtenido desde un aserradero cercano a la ciudad de Temuco, IX región, Chile. Previamente a su utilización, el aserrín fue lavado varias veces con agua destilada, secado a 70°C y posteriormente tamizado (N° de malla 14). Finalmente se usó aquel aserrín con tamaño de partícula menor a 1,40 mm.

Con el fin de identificar en el aserrín las posibles modificaciones de los sitios activos al agregar borras y al producirse la adsorción del metal, este material fue analizado por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

El residuo industrial, denominado “Borras de salmuera”, fue obtenido desde una empresa elaboradora de de cloro-soda. Previamente a su utilización, el residuo fue secado a 70°C y posteriormente pulverizado.

La composición mineralógica y la composición química de las borras de salmuera fueron determinadas por medio de las técnicas de difracción de rayos X y de fluorescencia de rayos X (FRX), respectivamente. Estos análisis fueron realizados los laboratorios de Difracción y de Fluorescencia de Rayos X de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN).

Determinación de cationes de intercambio y de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La determinación de la capacidad de intercambio efectiva (CIC_{ef}) y de los cationes de intercambio, en el aserrín y borras, fue realizada por medio del método de intercambio compulsivo. Este método básicamente consiste en saturar la muestra con una solución de $BaCl_2$ con la finalidad de que el bario reemplace los cationes de intercambio presentes en el adsorbente. Posteriormente y una vez que la muestra se encuentra completamente saturada (y por medio de una solución de $MgSO_4$), se hace precipitar el bario presente en la solución y el adsorbido en la muestra en forma de sulfato de bario, ocupando el magnesio los sitios libres de intercambio (28).

La concentración de magnesio, sodio, potasio, calcio y magnesio en el sobrenadante fue medida a través de espectrofotometría de absorción atómica de llama aire-acetileno

Cinética de adsorción

La cinética de adsorción para el zinc fue realizada en botellas de plástico de 100 ml previamente lavadas con ácido nítrico (1:1, 50 % HNO_3 y 50% de agua destilada). Un volumen total de 20 ml de solución compuesta por el metal ($C_0 = 75$ mg/l), KCl 0,1 M y agua desionizada fueron incorporados al adsorbente. Tanto para el aserrín como para las borras y la mezcla de ambos materiales (1:1) se utilizaron relaciones adsorbente/solución de 1/10, 1/20 y

1/40. El pH se mantuvo en rangos cercanos a 7,0 por medio de HNO₃ o NaOH, descartándose en el rango de pH utilizado la precipitación del metal.

Una vez agitadas las muestras por 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 6 h, 8 h, 36 h, 48, h y 72 h. a una velocidad de 100 rpm a 25 °C, las muestras fueron filtradas al vacío por medio de un filtro de membrana de 0,45 μm, y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría de absorción atómica de llama aire-acetileno.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción para el zinc fueron determinadas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para la cinética. Las soluciones con el metal fueron preparadas a concentraciones de 0, 25, 50, 75 y 100 mg/L. Posteriormente, y una vez obtenidos los datos experimentales, éstos fueron ajustados por medio de los modelos de Langmuir (29) y Freundlich (30).

Ecuación de Langmuir:

$$\frac{x}{m} = \frac{V_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{ecuación 1}$$

Ecuación de Freundlich:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{ecuación 2}$$

En donde x/m es la cantidad adsorbida por unidad de masa (mg/g), y C_e es la concentración de equilibrio del metal en la solución luego de la adsorción (mg/L). En la ecuación de Langmuir los términos K y V_m representan la constante de equilibrio (L/mg) y la cantidad máxima que puede ser adsorbida en (mg/g), respectivamente; mientras que en la ecuación de Freundlich los términos K_f y n son constantes empíricas, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de adsorción. Las unidades de K_f pueden depender del valor de n y pueden ser expresadas como $((L/mg)^{(1/n)} * (mg/g))$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las borras

La caracterización realizada por medio de la difracción de rayos X (tabla 2) arrojó que las borras de salmuera están principalmente constituidas por NaCl (Halita) y CaCO₃ (Calcita),

como componentes principales, y por SiO₂ (Cuarzo), Fe₂Si (Hapkeíta) y CaO (Óxido de calcio) como componentes marginales.

Tabla 2: Compuestos identificados por medio de DRX

| Estimación cuantitativa fórmula | Nombre |
|------------------------------------|-----------------|
| 3) NaCl | Halita |
| 3) CaCO ₃ | Calcita |
| 1) SiO ₂ | Cuarzo |
| 1) Fe ₂ Si | Hapkeíta |
| 1) CaO | Óxido de Calcio |

3)Componentes principales, 1) Componentes marginales

Por su parte el análisis de fluorescencia de rayos X determinó que entre los elementos mayoritarios se encuentran Ca (4,02 %) y Fe (1,08 %). Cantidades traza del elemento Zn (140 µg/g) fueron encontradas en las muestras analizadas, descartándose con esto posibles interferencias de este elemento en los ensayos de adsorción. Elementos livianos, tales como Si, Al, S, Cl, P, Na y Mg, no fueron cuantificables por el método

Caracterización del aserrín

En general, en los espectros FT-IR las intensidades y cambios producidos en las bandas de una muestra, luego de un tratamiento determinado, están relacionados con cambios en la composición química de grupos funcionales y en la estructura química de dicha muestra. Como se puede observar en la fig 1, en donde se muestra los distintos espectros IR para el aserrín y la mezcla, la utilización de borras junto con el aserrín producen cambios en la estructura de este último. Estos cambios principalmente se ven reflejados en la intensidad de las bandas ubicadas a 1005, 1425 y 1620 cm⁻¹.

Las bandas ubicadas a 1005 y 1425 cm⁻¹.son atribuidas a estiramiento (C-O), (C-C) y a vibraciones (CH₂), cuyo origen sería la celulosa (31), siendo esta última banda atribuida por otros autores a vibraciones CH de grupos metilo cuyo origen sería la lignina (32, 33). La banda a 1620 cm⁻¹ es asignada a carboxilato (COO-) (34). Esta última banda podría estar implicada en el proceso de remoción de metales según algunos autores debido al hecho de que bandas de estiramiento COOH en general pueden ser encontradas en el rango de 1700-1750 cm⁻¹, mientras que bandas correspondientes a grupos carboxílicos desprotonados se encuentran en el rango de 1590-1650 cm⁻¹ (35).

En general, la existencia de las mismas bandas es observada una vez que el metal se encuentra adsorbido, presentando las bandas 1005 y 1425 cm⁻¹ menor intensidad tanto en el aserrín como en la mezcla. Estos resultados son similares a los reportados por (35) y (36). En la banda 1620

cm^{-1} no se observó mayores cambios en la intensidad, tanto en el aserrín como en la mezcla, ante la presencia del metal.

Como se puede observar en la tabla 3, el principal catión de intercambio en las borras de salmuera es sodio ($659,4 \text{ cmol}^+/\text{kg}$), seguido por calcio ($12,1 \text{ cmol}^+/\text{kg}$), magnesio ($4,5 \text{ cmol}^+/\text{kg}$) y potasio ($0,6 \text{ cmol}^+/\text{kg}$); mientras que en el Aserrín es Calcio ($1,5 \text{ cmol}^+/\text{kg}$), seguido por Magnesio ($1,1 \text{ cmol}^+/\text{kg}$), sodio ($1,0 \text{ cmol}^+/\text{kg}$) y potasio ($0,6 \text{ cmol}^+/\text{kg}$). En el caso de las borras estos resultados concuerdan tanto con la caracterización realizada por medio de DRX como con realizada por FRX, en donde se determina que entre los compuestos principales se encuentran NaCl y CaCO_3 y que el Ca se encuentra como elemento mayoritario. Por otro lado, la determinación de los cationes de intercambio permitió encontrar que el sodio está presente en grandes cantidades en el material adsorbente.

Tabla 3: Cationes de intercambio

| | Aserrín | Borras |
|--|----------------|------------------|
| Calcio (<i>cmol⁺/Kg</i>) | $1,6 \pm 0,1$ | $12,1 \pm 0,4$ |
| Magnesio (<i>cmol⁺/Kg</i>) | $1,1 \pm 0,0$ | $4,5 \pm 0,1$ |
| Potasio (<i>cmol⁺/Kg</i>) | $0,6 \pm 0,0$ | $0,5 \pm 0,1$ |
| Sodio (<i>cmol⁺/Kg</i>) | $1,0 \pm 0,0$ | $659,4 \pm 16,8$ |

En comparación con los valores obtenidos en las borras, los del aserrín son bastantes bajos (exceptuando el potasio). Esto permite suponer que la remoción del metal por medio del aserrín no sería realizada principal ni mayoritariamente por el intercambio del metal por alguno de estos cationes de intercambio.

Cationes de intercambio y capacidad de intercambio catiónico

La metodología propuesta para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CIC_{ef}) demostró que las borras de salmuera presentan una capacidad de intercambio catiónico elevada ($22,2 \text{ cmol}^+/\text{kg}$). Este valor es similar a los alcanzados por suelos andisoles de las islas azores (Portugal) que tienen valores de hasta $21,3 \text{ cmol}^+/\text{kg}$ (37) y están muy por debajo del valor encontrado ($44,4 \text{ cmol}^+/\text{kg}$) en suelos andisoles derivados de cenizas volcánicas en Nicaragua (38). Teniendo en cuenta que las borras de salmuera son un residuo industrial que presenta problemas de disposición, y que es un material potencial para la remoción de metales pesados, se puede decir que este material presenta una capacidad de intercambio considerable.

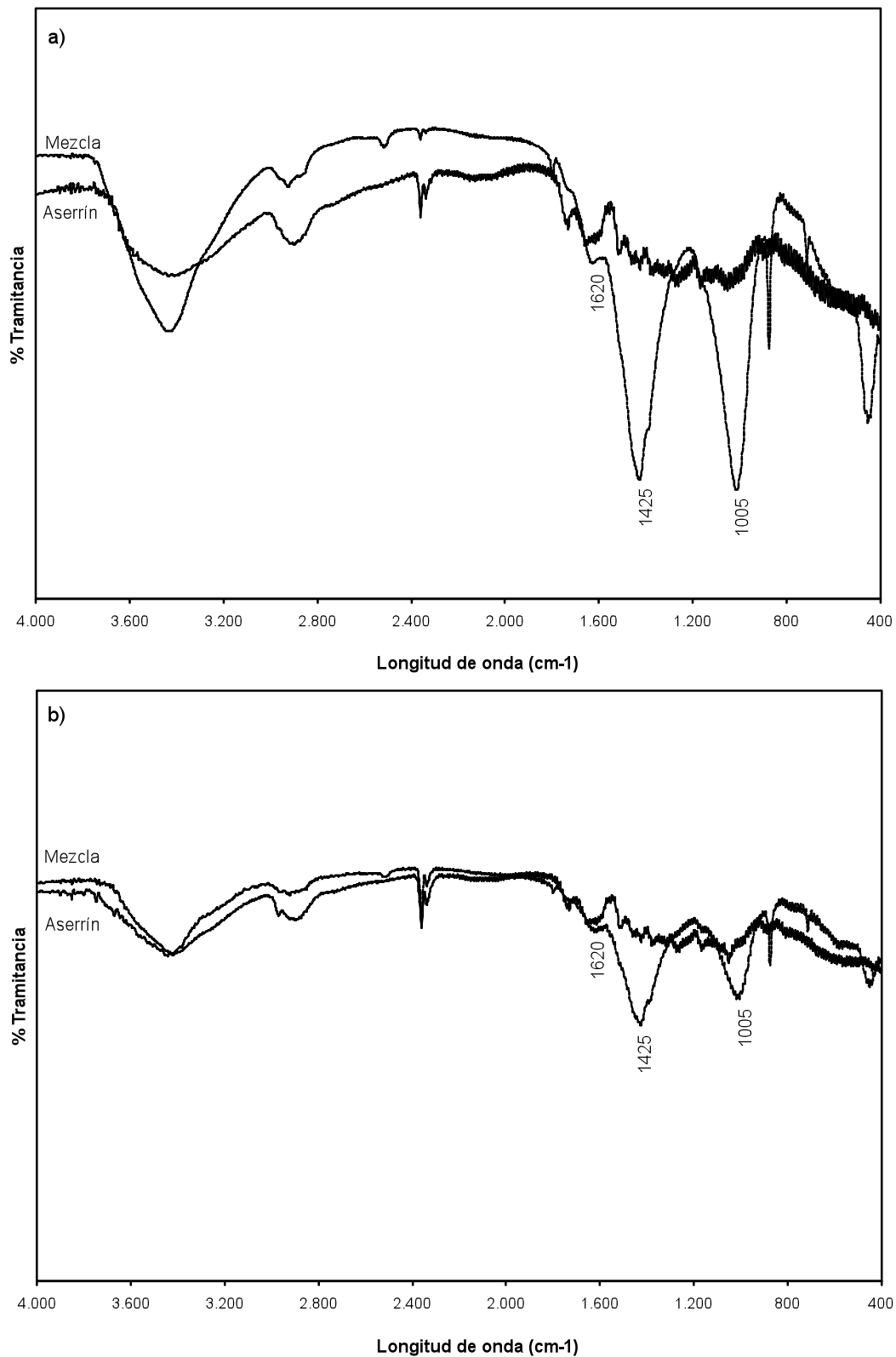


Figura 1: espectro FT-IR del metal en el aserrín y mezcla sin metal adsorbido (a) y con metal adsorbido borras (b). Relación adsorbente/solución 1/20

Cinética de adsorción

En las curvas de cinética obtenidas en las borras de salmuera (fig 2a) se puede observar principalmente dos fases: Una primera fase de retención, en donde el tiempo de contacto es de 5, 15 y 180 minutos para las relaciones Adsorbente/Solución 1/10, 1/20 y 1/40, respectivamente; y una segunda fase de fijación en donde se alcanza el equilibrio. Un comportamiento similar es observado en la cinética de adsorción de la mezcla (fig. 2c). Sin embargo, en el caso del aserrín se puede observar tres fases (fig 2b): Una primera fase de retención rápida, en donde el tiempo de contacto es de 5 minutos para las relaciones adsorbente/solución 1/10, 1/20 y 1/40; una segunda fase de fijación en donde se alcanza el equilibrio; y una tercera fase, en donde parte del zinc previamente adsorbido se desorbe. Otro fenómeno importante de observar es que a medida que se incrementa cantidad de adsorbente se incrementa la cantidad adsorbida y se reduce el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio. Este fenómeno se debe a que una mayor cantidad de sitios activos, y por ende una mayor cantidad de constituyentes, se encuentran disponibles para ser intercambiados (39-42).

Por otro lado es importante destacar que a medida que se incrementa la dosis del adsorbente se incrementa el grado de remoción del metal pero disminuye la densidad de adsorción, es decir, que desciende la cantidad adsorbida por unidad de masa debido a la insaturación de los sitios de adsorción o por la interacción de las partículas, tales como agregación, como resultado de la alta concentración del sorbente. Tal estado de agregación puede resultar en un descenso del área superficial total del sorbente y en un incremento de la longitud difusional (18).

Isotermas de adsorción

Como se puede observar en la figura 3, en donde se grafica las isotermas de adsorción para los distintos materiales adsorbentes a las tres relaciones adsorbente/solución, la forma preponderante según la clasificación de (43) corresponde a las isotermas tipo L o isoterma Langmuir. Esta forma característica de isoterma se hace más evidente a medida que disminuye la cantidad de adsorbente en la solución. Si bien es cierto que esta clasificación fenomenológica está basada en la observación y no revela los procesos que conducen a las diferentes formas de isoterma, puede dar un esbozo al tipo de modelo matemático que más se ajuste a los datos obtenidos (44).

Los parámetros de las isotermas de Langmuir (K y V_m) y Freundlich (K_f y n), al igual que los coeficientes de regresión (R^2), fueron obtenidos a través de la grafica de c_e vs x/m y de $\log c_e$ vs $\log x/m$, respectivamente. Como se puede observar en la tabla 4 a través de los coeficientes de regresión (R^2), los datos experimentales se ajustan tanto al modelo de Langmuir como al modelo de Freundlich, siendo el modelo de Langmuir el que presenta coeficientes de regresión ligeramente más altos. Esto, sumado a las formas obtenidas en las isotermas, hace suponer que los datos experimentales se ajustan de mejor manera al modelo Langmuir, asumiéndose con esto que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (45, 46).

En general y tal como se puede observar a través del parámetro V_m en la tabla 4,, la utilización de la mezcla presenta una mayor capacidad de adsorción en comparación con la capacidad presentada por las borras y el aserrín.

Posibles mecanismos de adsorción del zinc por medio de los distintos adsorbentes

Tal y como se demostró por medio de difracción y fluorescencia de rayos X, al igual que por los cationes de intercambio, los principales compuestos de las borras de salmuera son mayoritariamente sodio y en menos medida calcio. Esto nos permite suponer que el principal mecanismo implicado en la remoción del metal es por medio del intercambio iónico entre el sodio, y en menos medida calcio, presente en el material, por zinc presente en la solución.

En el caso del aserrín, al igual que en distintos tipos de materiales lignocelulosicos, la remoción del metal pesado es atribuida a la adherencia a grupos hidroxilos. En el caso de un metal divalente tal como el zinc, los grupos hidroxilos pueden donar dos pares de electrones al metal, formando un numero de coordinación 4 y liberando dos hidrógenos en la solución (23, 24). Esto puede ser reflejado por medio de la siguiente ecuación (3):

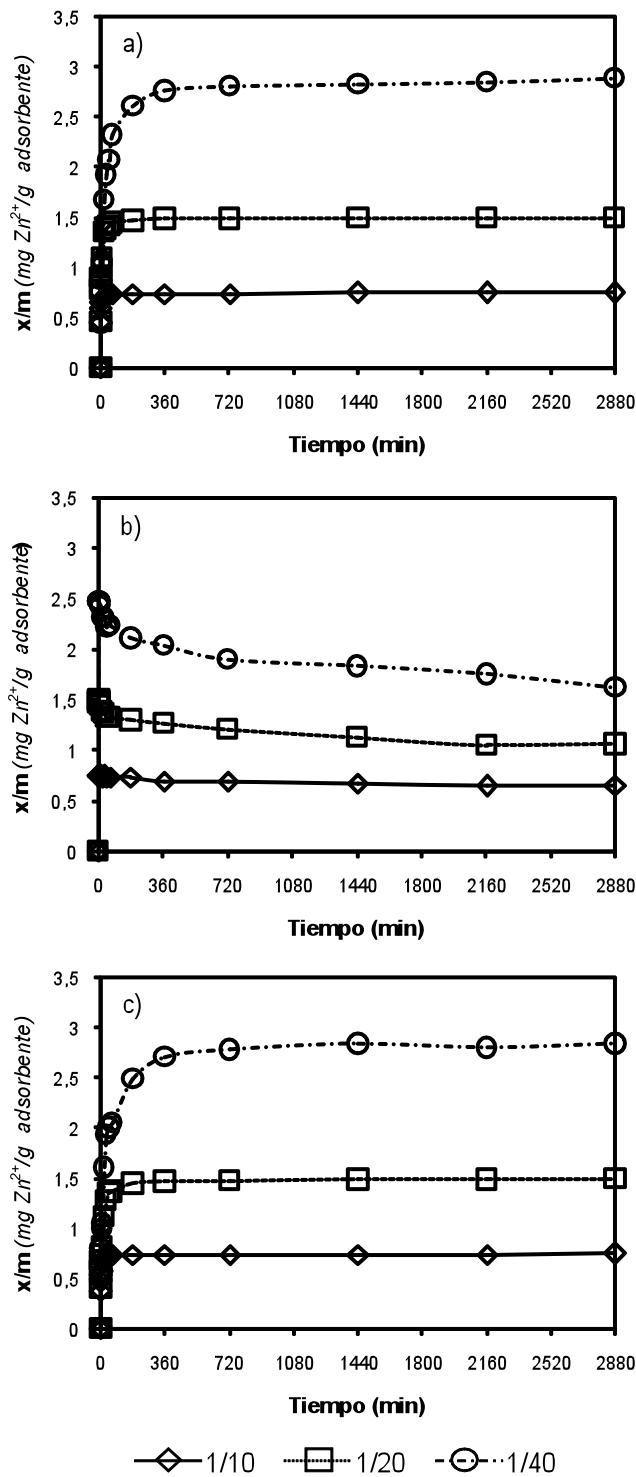


Figura 2: Cinética de adsorción de Zinc en borras (a), aserrín (b) y mezcla (c). Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20, 1/40; T° 25 $^{\circ}C$; concentración inicial de zinc 75 mg/l; pH 7.

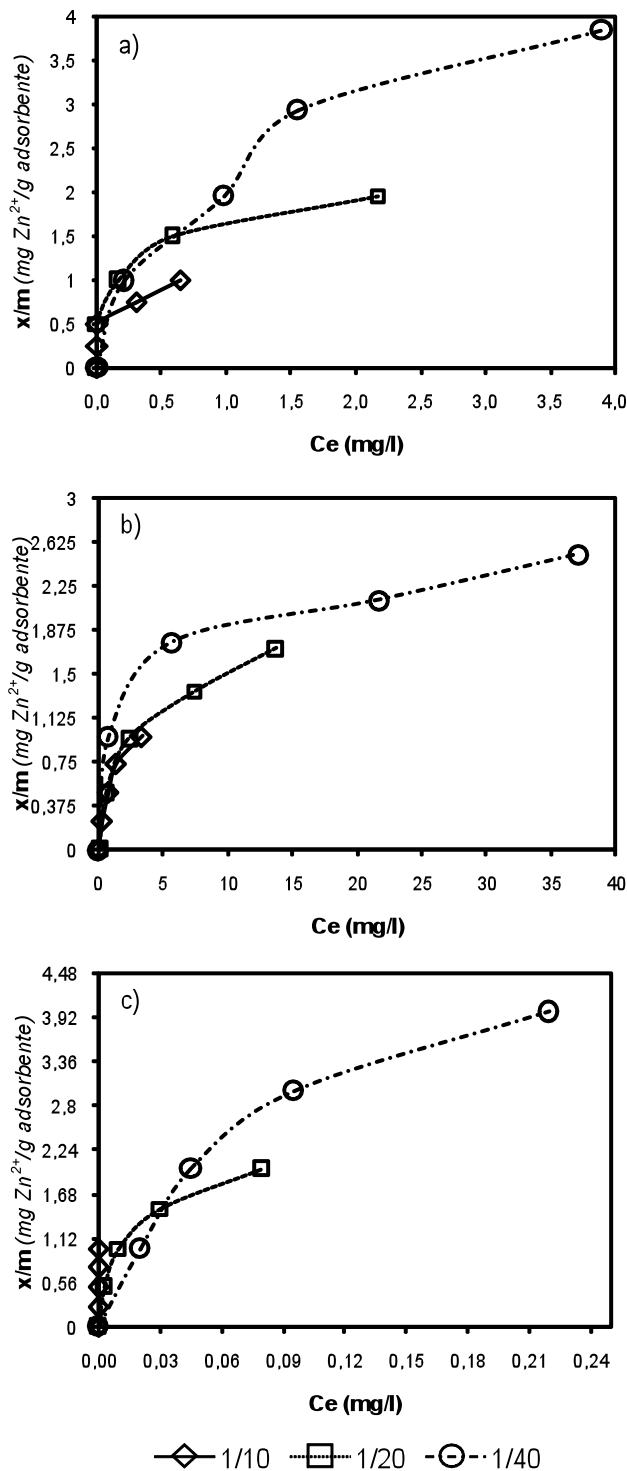
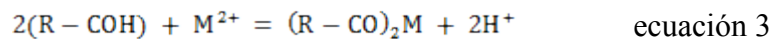


Figura 3: Isothermas de adsorción de Zinc en borras (a), aserrín (b) y mezcla (c). Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20, 1/40; T° 25 °C; concentración inicial de zinc 75 mg/l; pH 7.

Tabla 4: Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción de zinc (figura 3)

| Metal pesado | Adsorbente | Relación Adsorbente/Solución | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------|------------|------------------------------|-----------------------|---------|----------------|--|------|----------------|
| | | | V _m (mg/g) | K (l/g) | R ² | K _f (mg ¹⁻ⁿ L ^{1/n} /g) | n | R ² |
| Zn ²⁺ | Borras | 1/10 | 0,97 | 54,16 | 0,98 | 1,17 | 2,67 | 1,00 |
| | | 1/20 | 2,04 | 8,45 | 0,99 | 1,64 | 3,85 | 0,99 |
| | | 1/40 | 4,85 | 0,94 | 0,97 | 2,11 | 2,10 | 0,98 |
| | Aserrín | 1/10 | 1,32 | 0,84 | 1,00 | 0,55 | 1,79 | 0,97 |
| | | 1/20 | 1,95 | 0,44 | 0,99 | 0,63 | 2,56 | 0,99 |
| | | 1/40 | 2,58 | 0,43 | 0,99 | 1,09 | 4,33 | 0,98 |
| | Mezcla | 1/10 | | | | | | |
| | | 1/20 | 2,29 | 87,20 | 1,00 | 5,66 | 2,56 | 0,99 |
| | | 1/40 | 5,59 | 11,93 | 1,00 | 18,62 | 1,73 | 0,96 |



Este intercambio iónico produce un descenso del pH, lo cual provoca que el metal previamente adsorbido se desorba (19, 47). En general se espera este comportamiento a medida que el medio se acidifica, ya que los H⁺ previamente liberados compiten con el metal por los sitios de intercambio (20, 46, 48).

El incremento en la remoción de zinc con la mezcla, comparado con la remoción lograda por el aserrín y las borras, puede deberse a que se produce un intercambio entre los iones Na⁺ y Ca²⁺ presentes en la borras por iones H⁺ presentes en la superficie del aserrín, siendo estos iones, posteriormente intercambiados por el zinc presente en la solución. Resultados similares han sido obtenidos en la remoción de zinc y cobre con aserrín y Na₂CO₃ o NaOH en donde la capacidad de remoción se vio incrementada hasta 6 veces en zinc y 2 veces en cobre (49) y en la remoción de zinc, cobre y níquel con aserrín tratado con NaCl y CaCl₂ en donde la capacidad de remoción en aserrín de estos metales se ve incrementada con el tratamiento (50).

Consideraciones finales:

En términos económicos, los costos de la utilización de borras de salmuera y de aserrín están centrados en su transporte y en su disposición final en rellenos para residuos industriales. En el caso de las borras, el costo tanto de transporte como de disposición es de 45 US\$ por tonelada. Mientras que en el aserrín el costo de transporte es del orden de 40-50 US\$/ton y el de disposición de 10-15 US\$/ton.

En la adsorción de zinc, tanto en borras de salmuera como en la mezcla, no se espera la desorción del metal previamente adsorbido, pudiendo ser el material adsorbente dispuesto en vertederos industriales sin riesgo de lixiviación. En el caso del aserrín, y a diferencia de lo

observado en borras de salmuera y en la mezcla, sí se puede esperar la desorción del zinc previamente adsorbido, por lo que hay que evaluar su potencial de toxicidad por lixiviación.

CONCLUSIONES

La caracterización realizada por medio de la difracción de rayos X arrojó que las borras de salmuera principalmente están constituidas por NaCl (Halita) y CaCO₃ (Calcita), siendo el sodio (659,4 cmol+/kg), seguido por calcio (12,1 cmol+/kg), los principales cationes disponibles para ser intercambiados.

En las curvas de cinética obtenidas en las borras de salmuera se puede observar principalmente dos fases: Una primera fase de retención y una segunda fase de fijación. Sin embargo, en el caso del aserrín se puede observar tres fases: Una primera fase de retención rápida, una segunda fase de fijación en donde se alcanza el equilibrio, y una tercera fase, en donde parte del zinc previamente adsorbido se desorbe. Esta desorción no se presenta cuando el aserrín es mezclado con las borras.

La aplicación de los datos experimentales se ajustaron de mejor manera al modelo de Langmuir, asumiéndose con esto que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes. La utilización de la mezcla incrementa la capacidad de adsorción del metal.

El principal mecanismo implicado en la remoción de zinc en ambos materiales es el intercambio iónico entre iones sodio y calcio presentes en las borras y entre H⁺ presentes en grupos funcionales del aserrín. La utilización de la mezcla de ambos compuestos presenta un incremento en la remoción de este metal, además de inhibir la desorción de este en el aserrín.

La utilización de borras de salmuera, de aserrín y de la mezcla compuesta por ambos residuos, presenta una buena alternativa, tanto del punto de vista de descontaminación –como posible adsorbente no convencional para la remoción de metales pesados– como del punto de vista de reutilización de residuos que presentan problemas de disposición. Por otra parte, la remoción de zinc es mejorada con la mezcla de los residuos, pudiendo ser este material adsorbente dispuesto en vertederos industriales sin riesgo de lixiviación.

BIBLIOGRAFÍA:

1. DAL BOSCO, S. M., JIMENEZ, R. S. & CARVALHO, W. A. (2005) Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 424-431.
2. INGLEZAKIS, V. J., LOIZIDOU, M. D. & GRIGOROPOULOU, H. P. (2003) Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
3. FARAJZADEH, M. A. & MONJI, A. B. (2004) Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, *Separation and Purification Technology*, 38, 197-207.

4. ARIAS, M., PEREZ-NOVO, C., OSORIO, F., LOPEZ, E. & SOTO, B. (2005) Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 21-29.
5. KIZILKAYA, R., ASKIN, T., BAYRAKLI, B. & SAGLAM, M. (2004) Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals, *European Journal of Soil Biology*, 40, 95-102.
6. SANTOS YABE, M. J. & DE OLIVEIRA, E. (2003) Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment, *Advances in Environmental Research*, 7, 263-272.
7. NURDAN, Y. B., TULAY, A. O. & OZ BELGE, H. O. (1997) Combined effects of Cu²⁺ and Cd²⁺ on activated sludge process, *Water Research*, 31, 699-704.
8. ONG, S. A., LIM, P. E., SENG, C. E., HIRATA, M. H. & HANO, T. (2005) Effects of Cu(II) and Cd(II) on the performance of sequencing batch reactor treatment system, *Process Biochemistry*, 40, 453-460.
9. MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, P. K., RAJAGOPAL, C. & NAGAR, P. N. (2005) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent., *Journal of Hazardous Materials*, B122, 161-170.
10. MATLOCK, M. M., HOWERTON, B. S. & ATWOOD, D. A. (2002) Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage, *Water Research*, 36, 4757-64.
11. BLOCHER, C., DORDA, J., MAVROV, V. et al. (2003) Hybrid flotation--membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Research*, 37, 4018-26.
12. BEAUCHESNE, I., MEUNIER, N., DROGUI, P. et al. (2005) Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator, *Journal of Hazardous Materials*, 120, 201-11.
13. SILVA, J. E., PAIVA, A. P., SOARES, D., LABRINCHA, A. & CASTRO, F. (2005) Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 120, 113-8.
14. DABROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOSCIELNY, P. & ROBENS, E. (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56, 91-106.
15. DABROWSKI, A. (2001) Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
16. WANG, Y. H., LIN, S. H. & JUANG, R. S. (2003) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, B102, 291-302.
17. KOBYA, M., DEMIRBAS, E., SENTURK, E. & INCE, M. (2005) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521.
18. SHUKLA, A., ZHANG, Y. H., DUBEY, P., MARGRAVE, J. L. & SHUKLA, S. S. (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *Journal of Hazardous Materials*, B95, 137-152.
19. TATY-COSTODES, V. C., FAUDUET, H., PORTE, C. & DELACROIX, A. (2003) Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials*, B105, 121-142.

20. AJMAL, M., KHAN, A. H., AHMAD, S. & AHMAD, A. (1998) Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes, *Water Research*, 32, 3085-3091.
21. YU, L. Y., SHUKLA, S. S., DORRIS, K. L., SHUKLA, A. & MARGRAVE, J. L. (2003) Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, B100, 53-63.
22. HENDERSON, R. W., ANDREWS, D. S., LIGHTSEY, G. R. & POONAWALA, N. A. (1977) Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark, *Bull Environ Contam Toxicol*, 17, 355-9.
23. YU, B., ZHANG, Y., SHUKLA, A., SHUKLA, S. S. & DORRIS, K. L. (2000) The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper, *Journal of Hazardous Materials*, B80, 33-42.
24. YU, B., ZHANG, Y., SHUKLA, A., SHUKLA, S. S. & DORRIS, K. L. (2001) The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of lead and comparison of its adsorption with copper, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 83-94.
25. TATY-COSTODES, V. C., FAUDET, H., PORTE, C. & HOA, Y. S. (2005) Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 135-144.
26. GRILC, V. & JERSAN, R. (2002) Minimisation and utilisation of waste material sludge from sodium perborate production, *Waste Management and Research*, 20, 414-423.
27. MINISTERIO DE SALUD. (2004). "Reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos". D.S. N° 148. Santiago, Chile.
28. NAVIA, R. (2004) Environmental use of volcanic soil as natural adsorption material. *Department of Sustainable Waste Management and Technology.*, pp. 182 (Leoben, University of Leoben).
29. LANGMUIR, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1382.
30. FREUNDLICH, H. (1926) *Colloid and Capillary Chemistry* (London).
31. KAURÁKOVÁ, M., SMITH, A. C., GIDLEY, M. J. & WILSON, R. H. (2002) Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 337, 1145-1153.
32. NADA, A. M. A., EL-SAKHAWY, M. & KAMEL, S. M. (1998) Infra-red spectroscopic study of lignins, *Polymer Degradation and Stability*, 60, 247-251.
33. NADA, A. M. A., YOUSEF, K. A. & SALAH, A. M. (1998) Infrared spectroscopy of some treated lignins, *Polymer Degradation and Stability*, 62, 157-163.
34. MIN, S. H., HAN, J. S., SHIN, E. W. & PARK, J. K. (2004) Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Research*, 38, 1289-95.
35. SAWALHA, M. F., PERALTA-VIDEA, J. R., SAUPE, G. B., DOKKEN, K. M. & GARDEA-TORRESDEY, J. L. (2007) Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass, *Chemosphere*, 66, 1424-30.
36. BARAL, S. S., DAS, S. N. & RATH, P. (2006) Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochemical Engineering Journal*, 31, 216-222.

37. MADEIRA, M., AUXTERO, E. & SOUSA, E. (2003) Cation and anion exchange properties of andisols from the Azores, Portugal, as determined by the compulsive exchange and the ammonium acetate methods, *Geoderma*, 117, 225-241.
38. JOERGENSEN, R. G. & CASTILLO, X. (2001) Interrelationships between microbial and soil properties in young volcanic ash soils of Nicaragua, *Soil Biology and Biochemistry*, 33, 1581-1589.
39. ARGUN, M. E., DURSUN, S., OZDEMIR, C. & KARATAS, M. (2007) Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85.
40. GARG, V. K., AMITA, M., KUMAR, R. & GUPTA, R. (2004) Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
41. GARG, V. K., GUPTA, R., KUMAR, R. & GUPTA, R. K. (2004) Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 92, 79-81.
42. PEHLIVAN, E., CETIN, S. & YANIK, B. H. (2006) Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 193-9.
43. GILES, C. H., SMITH, D. & HUITSON, A. (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. , *Journal of colloid and interface science*, 47, 755-765.
44. HINZ, C. (2001) Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243.
45. KING, P., SRINIVAS, P., KUMAR, Y. P. & PRASAD, V. S. (2006) Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. (teak leaves powder), *Journal of Hazardous Materials*, 136, 560-6.
46. SHUKLA, S. & PAI, S. (2005) Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Separation and Purification Technology*, 43, 1-8.
47. LEYVA, R., BERNAL, L. A. & ACOSTA, I. (2005) Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, *Separation and Purification Technology*, 45, 41-49.
48. ELLIOTT, H. A. & HUANG, C. P. (1981) Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates, *Water Research*, 15, 849-855.
49. ŠČIBAN, M., KLAŠNJA, M. & ŠKRBIĆ, B. (2006) Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, B 136, 266-271.
50. CHUBAR, N., CALVALHO, J. R. & CORREIA, M. J. N. (2004) Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238, 51-58.