



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA

Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados



Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Virginia
íguez para optar al Título de
Licenciado en Geoquímica

Caracas, julio del 2008



RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo principal la evaluación de la capacidad de adsorción de la turba de manglar (turbas de Morrocoy, estado Falcón) a medida que es madurada artificialmente con la técnica de hidropirólisis, utilizando como adsorbato soluciones de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} .

Se comparó la capacidad de adsorción de dos sustratos carbonáceos denominados turba original y turba madurada (producto madurado) para los cationes anteriormente mencionados, en sistemas simples de agitación de las soluciones con el adsorbente en un rango de pH entre 5 y 6 y a una temperatura de 25 °C.

Los datos de adsorción de la turba se ajustaron al modelo de Langmuir y de Freundlich, lográndose una mejor correlación con el primer modelo (mejores coeficientes de regresión). La isoterma de Langmuir resultó bastante apropiada para ajustar los datos de adsorción del producto madurado (adsorción en monocapa).

El orden de afinidad de los cationes a ambos materiales carbonáceos fue de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. El primero de los cationes presenta una configuración d^9 convirtiéndolo en una especie bastante reactiva frente a los otros cationes que presentan una configuración d^{10} , además forma complejos estables con la materia orgánica lo cual explica su mayor afinidad por el adsorbente.

Los resultados arrojaron que la turba posee 12, 14 y 29 veces mayor capacidad de adsorción para Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente que el material madurado. Este fenómeno se atribuyó a la pérdida de grupos funcionales (reducción de la polaridad) y a la compactación durante la maduración de la materia orgánica, disminuyendo los sitios activos disponibles para que ocurra la adsorción.

Los principales mecanismos que se proponen para explicar la adsorción de los cationes a los sustratos usados, son la quelatación (especialmente para el Cu^{2+}) y el intercambio iónico, ya que a los valores de pH trabajados, los ácidos carboxílicos - principales responsables de la adsorción- se encuentran desprotonados, constituyendo la especie más activa para la remoción de los cationes en solución.

Palabras claves: turba, turba madurada, adsorción, isotermas de adsorción, quelatación, ión intercambiable



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...





ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
Objetivo General	4
Objetivos Específicos	4
JUSTIFICACIÓN	5
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
Carbón	6
Usos del carbón en la industria	6
Clasificación del carbón	7
Proceso evolutivo de la materia orgánica en la formación del carbón	8
<i>Etapas bioquímica</i>	9
<i>Etapas geoquímica</i>	10
Turba	13
Composición de la turba	14
Factores que controlan la formación y preservación de la turba	15
Ambientes sedimentarios propicios para la formación de turba	17
Proceso de maduración artificial de la materia orgánica	18
Sorción	19
Absorción	20
Adsorción	20



Tipos de adsorción	21
Isotermas de adsorción.....	22
Isoterma de adsorción de Langmuir	24
Isoterma de BET.....	25
Isoterma de Freundlich.....	26
Antecedentes relacionados al proyecto de investigación	27
• <i>Investigaciones relacionados con la maduración artificial de materia orgánica</i>	<i>27</i>
• <i>Investigaciones relacionadas con la adsorción de metales pesados en material carbonáceo.....</i>	<i>31</i>
• <i>Investigaciones a nivel nacional relacionadas con la adsorción de metales en materia orgánica.....</i>	<i>35</i>
PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.....	36
Etapa de campo.....	36
Etapa experimental	37
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
Adsorción de Cu^{2+}, Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre la turba original de Morrocóy	42
<i>Ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir y de Freundlich.....</i>	<i>44</i>
<i>Mecanismo de adsorción de Cu^{2+}, Cd^{2+}, y Zn^{2+}</i>	<i>46</i>
<i>Importancia de las arcillas.....</i>	<i>49</i>



Adsorción de Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre el material madurado de la turba de Morrocroy	51
<i>Ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir</i>	53
<i>Mecanismo de adsorción de Cu^{2+}, Cd^{2+}, y Zn^{2+}</i>	55
Comparación de la capacidad de adsorción de Cu^{2+}, Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre la turba y sobre el producto de maduración de la turba original de Morrocroy	57
CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	73
APÉNDICE	80



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación del carbón según su rango A.S.T.M	8
Tabla 2: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba con cada uno de los metales utilizados	44
Tabla 3: Constantes de adsorción de Freundlich para las muestras de turba con cada uno de los metales utilizados	45
Tabla 4: Características químicas de los iones metálicos ensayados	48
Tabla 5: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba madurada con cada uno de los metales utilizados.....	54
Tabla 6: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba y turba madurada con cada uno de los metales utilizados.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolución de la materia orgánica para generar carbón (modificado del Tissot y Welte, 1984).....	12
Figura 2: Tipos de isoterma según la clasificación de Brunauer. C= concentración en equilibrio; q=cantidad adsorbida (Tibor, 1979).	23
Figura 3: Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Parque Nacional Morrocoy (E581827 N1204612). Estado Falcón, Venezuela.....	37



Figura 4: Diagrama de flujo que representa la propuesta experimental en sus dos fases: maduración y ensayos de adsorción	38
Figura 5: Reactor de acero inoxidable utilizado para los ensayos de hidropirólisis	39
Figura 6: Equipo Shaker utilizado para agitar las muestras de adsorción	41
Figura 7: Soluciones del sobrenadante para la turba madurada (color claro) y la turba original (color oscuro)	41
Figura 8: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} obtenidos para la turba original. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente.....	43
Figura 9: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} obtenidos para el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por masa de adsorbente.....	52
Figura 10: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente	58
Figura 11: Isotermas de adsorción de Zn^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente	58
Figura 12: Isotermas de adsorción de Cd^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente	59
Figura 13: Cambios en la capacidad de adsorción de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre la turba durante la maduración. MO= materia orgánica; M^{2+} - MO= Interacción entre un catión metálico y la materia orgánica	68
Figura 14: Curva de calibración de cobre para las muestras.....	80



Figura 15: Curva de calibración de zinc para las muestras.....	80
Figura 16: Curva de calibración de cadmio para las muestras	81
Figura 17: Isotherma de Langmuir para cadmio sobre la turba original	81
Figura 18: Isotherma de Langmuir para cadmio sobre la turba madurada	82
Figura 19: Isotherma de Langmuir para cobre sobre la turba original	82
Figura 20: Isotherma de Langmuir para cobre sobre la turba madurada.....	83
Figura 21: Isotherma de Langmuir para zinc sobre la turba original.....	83
Figura 22: Isotherma de Langmuir para zinc sobre la turba madurada.....	84

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Langmuir.	25
Ecuación 2: Ecuación de representación lineal de la isoterma de BET para gases	26
Ecuación 3: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Freundlich. ...	27
Ecuación 4: Ecuación que representa el equilibrio de remoción de cationes M^{2+} por mecanismo de ión intercambiable (H^+) en un rango de pH cercano a 5,0...	55
Ecuación 5: Cálculo del porcentaje de humedad en la muestra.....	83



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...





INTRODUCCIÓN

Las turbas se derivan de la acumulación y descomposición de plantas terrestres principalmente, y de otros organismos que habitan el ambiente donde ellas se forman. Yoneshabi *et al.* (1994) describieron a la turba como un material constituido principalmente por lignina, celulosa y sustancias húmicas, entre las que se cuentan los ácidos fúlvicos, húmicos y las huminas.

Los ácidos húmicos y fúlvicos están señalados como los responsables del proceso de adsorción de metales en la turba, debido a que son conocidos como excelentes ligandos (Spark *et al.*, 1997; Van Dijk, 1971). Esto se debe esencialmente, a la presencia de grupos funcionales oxigenados tales como cetonas, fenoles, carboxilos, hidroxilos y aldehídos; dichos grupos le confieren un mayor carácter polar a la turba lo que incrementa generosamente su capacidad de adsorción. Esta característica ha hecho del material un buen acumulador y transportador de metales en la naturaleza (Whitby y Schnitzer, 1978).

La carbonificación involucra las fases que conllevan a la formación del carbón a partir de la turba. En estas etapas participan una serie de procesos biológicos y químicos, que transforman la materia orgánica en una roca sedimentaria compacta denominada carbón. Tales cambios generalmente son producidos por efecto de la presión y la temperatura, además de una serie de reacciones bioquímicas durante las primeras fases del proceso de maduración (Eglinton y Murphy, 1969).



En base a las referencias anteriores, muchos investigadores se han dedicado a realizar estudios en turbas. El objetivo de estas investigaciones ha sido conocer y precisar las características físicas y químicas de este material, así como también los mecanismos de alteración de la materia orgánica en los suelos. Esto ha permitido detallar los fenómenos que ocurren en el suelo, y a su vez, ha sido útil para examinar los procesos de formación y generación de hidrocarburos y carbones.

La geoquímica orgánica, así como otras ramas científicas, ha intentado simular los procesos de maduración natural de la materia orgánica a escala de laboratorio, mediante el incremento de presión y temperatura en sistemas cerrados (Van Krevelen *et al.*, 1981; Landais y Monthiux, 1988; Michels y Landais, 1993; Behar *et al.*, 2003, Yao *et al.*, 2006, entre otros). Los resultados de estos estudios en la turba y en materiales carbonáceos han dado indicios de las reacciones que se llevan a cabo a medida que comienza la carbonificación de la materia orgánica. Conjuntamente, esto ha permitido constatar que en ciertas fases de la maduración de la materia orgánica se puede generar gas, lo que ha permitido asociar la presencia de carbones con grandes reservorios gasíferos. Evidentemente esta asociación puede resultar económicamente muy rentable para cualquier país.

La turba también ha sido reconocida como un material con una elevada capacidad de adsorción debido a la presencia de grupos funcionales y a su área superficial. En los últimos años han cobrado auge las investigaciones ambientales debido a la escasez de



recursos naturales y al impacto de la contaminación, especialmente en las aguas. De estos estudios se destacan cuantiosos trabajos, en los que se ha probado la potencialidad de la turba como material adsorbente de metales pesados para el tratamiento de aguas de consumo y aguas residuales, teniendo como ventaja su bajo costo frente a otros adsorbentes artificiales (Ong y Swanson, 1966; Brown *et al.*, 2000; Ma y Tobin, 2004; Qin *et al.*, 2006; Kalmykova *et al.*, 2007). Los resultados de esas investigaciones demostraron la capacidad de adsorción de la turba para metales pesados como Pb, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Ag, y otros elementos.

A pesar de que la turba ha sido ampliamente investigada y usada, como se hizo referencia anteriormente, no se cuenta con bibliografía publicada en la que se mencione como es la variación en la capacidad de adsorción de metales pesados sobre este material a medida que se somete al proceso de maduración artificial mediante hidropirólisis. No se tienen detalles que especifiquen si la carbonificación incrementa o disminuye la capacidad de adsorción de metales sobre la turba, y en que medida este fenómeno ocurre, así como tampoco se conoce el comportamiento y la afinidad de los metales bajo estudio sobre la turba cuando avanza el proceso de maduración artificial.

De las interrogantes planteadas, surgen los siguientes objetivos:



Objetivo General:

Identificar y evaluar las posibles variaciones en la capacidad de adsorción de metales pesados (Cd, Cu y Zn) a medida que se incrementa el proceso de maduración artificial sobre turbas de un mismo origen.

Objetivos Específicos:

- Evaluar la capacidad de adsorción de Cd, Cu, y Zn en la turba original de Morrocoy.
- Evaluar la capacidad de adsorción de Cd, Cu, Zn en el producto de maduración artificial obtenido a partir de la turba de Morrocoy mediante hidropirólisis.
- Comparar e interpretar los resultados de adsorción obtenidos para los metales antes mencionados en la turba original y en el producto madurado a partir de la turba original.



JUSTIFICACIÓN

En vista de que se ha comprobado la alta afinidad de la turba por metales presentes en su entorno, unidos mediante diferentes mecanismos (quelatación, adsorción), sería de gran utilidad conocer cual es el comportamiento de este material cuando transcurre el proceso de carbonificación y determinar si existe una pérdida o ganancia de la capacidad de adsorción de metales a medida que es madurada la materia orgánica.

El entendimiento de este fenómeno permitiría comprender si la adsorción favorece el enriquecimiento de elementos pesados en carbones, o bien enfocar futuros trabajos a buscar respuestas que determinen si los metales que posiblemente son liberados de la turba causan algún impacto ambiental, ya que podrían ser incorporados por medio de lixiviación a las aguas subterráneas y al resto del sistema natural. Elevadas concentraciones de metales en los ecosistemas generan problemas que alteran el equilibrio biológico y afectan la salud humana, debido a los potenciales daños que estos causan.

Por todo lo anterior, la realización de este trabajo tiene como finalidad evaluar las posibles variaciones en la capacidad de adsorción de metales pesados sobre la turba a medida que ésta es madurada artificialmente mediante hidropirólisis. Con ello se pretende obtener unos resultados que, en la medida de lo posible, sean extrapolables al entorno natural y que permitan generar información útil que sustente futuras investigaciones.



FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La siguiente sección puntualiza los términos asociados a la propuesta con el fin de facilitar su entendimiento, y ubicarse dentro del contexto del trabajo. Para ello se desarrollan brevemente cada uno de los tópicos a tratar, divididos en: carbón, turba y fenómenos de adsorción; junto con la presentación de los antecedentes más relevantes relacionados con el proyecto que se plantea realizar.

Carbón

Según la definición operacional de Shopf (1956) el carbón es una roca sedimentaria fácilmente combustible, con más del 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonáceo. Collin (1984) definió el carbón como una roca sedimentaria constituida esencialmente por la litificación de restos de plantas terrestres en zonas adecuadas para su preservación.

Usos del carbón en la industria

Las propiedades del carbón como proveedor de energía por medio de la combustión son conocidas desde épocas muy antiguas. Incluso en la Edad Media las primeras máquinas funcionaban mediante su uso, es por ello que durante la Revolución Industrial se incrementó la explotación de minas de carbones.



En la actualidad, cerca del 60% de los carbones consumidos a nivel mundial son usados para la producción de energía eléctrica (a pesar del uso de los combustibles petroleros), mientras que alrededor del 25% es usado en la manufactura del coke para la industria metalúrgica, de él también se obtiene la brea de alquitrán de hulla que es usada en la manufactura de electrodos de grafito y fibra de carbón. El resto del carbón es consumido en la producción de combustibles líquidos, carbón activado, gases y otros usos menores (Collin, 1984).

Clasificación del carbón

Los carbones son clasificados de acuerdo al tipo de materia orgánica que les dio origen (Killops y Killops, 1993). En base a ello se pueden dividir en:

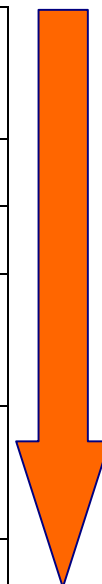
- Carbones húmicos: son aquellos formados principalmente del decaimiento de las plantas vasculares. Tienden a ser estratificados, brillantes, de color oscuro y se forman mediante turbas que han sido humificadas.
- Carbones sapropélicos: derivados de la acumulación de algas principalmente en ambientes tranquilos con deficiencia de oxígeno, tales como lagos y lagunas. Contienen fracciones orgánicas alóctonas y material mineral. Pueden contener también restos de turberas cercanas o esporas de plantas distantes (Tissot y Welte, 1984).



Otra clasificación comúnmente usada es en base a los análisis inmediatos realizados al carbón, lo cual determina su rango de madurez. Esta clasificación se detalla en la tabla 1:

Tabla 1: Clasificación del carbón según su rango A.S.T.M (modificado del Tissot y Welte, 1984). La flecha señala el aumento de la madurez y del rango del carbón.

Rango	Carbono fijo (%)	Humedad (%)	Material volátil (%)	Poder calorífico (kcal kg ⁻¹ mmf)
Turba	37	75	63	3500
Lignito	47	30	53	4000
Carbón Subituminoso	53-58	10	42-47	6500
Carbón Bituminoso	58-86		31-14	8600
Antracita	86-92		2-14	



Proceso evolutivo de la materia orgánica en la formación del carbón

La formación de carbón comprende una serie de procesos que transforman la materia orgánica en un material más complejo, mediante cambios físicos y químicos que se llevan a cabo por la acción de los microorganismos y luego por efecto de la presión y la



temperatura (Esteves y Martinez, 1997). El conjunto de estos procesos se denomina carbonificación.

Estos procesos suelen dividirse en una etapa bioquímica y una etapa geoquímica (diagénesis y catagénesis de la materia orgánica).

Etapas bioquímica: dominada por la acción de las bacterias y microorganismos los cuales actúan transformando la materia orgánica inmediatamente después del decaimiento de las plantas. El producto final de esta etapa constituye la formación de la turba. La diagénesis de la materia orgánica se desarrolla mediante tres procesos (Tissot y Welte, 1984):

Degradación bacteriana: una vez que ocurre el decaimiento de las plantas comienzan a acumularse en la cuenca sedimentaria junto a material mineral y sedimentos, los cuales deben ser cubiertos con agua para evitar la oxidación de la materia orgánica. A partir del mismo momento en que la planta muere, los microorganismos presentes en el ambiente de sedimentación, tales como hongos y bacterias, comienzan a alterar el material con la finalidad de obtener los nutrientes necesarios para sus funciones vitales (proceso enzimático). Este proceso reduce la cantidad de oxígeno en el medio debido a la respiración de los microorganismos (Tissot y Welte, 1984). Una vez que se agota el



oxígeno disuelto en el cuerpo de agua, comienzan a actuar los microorganismos anaeróbicos, los cuales incrementan el S^{2-} a partir del SO_4^{2-} .

La degradación bacteriana es diferencial; primero se descomponen las proteínas y los carbohidratos porque son más fácilmente hidrolizables, mientras que la lignina y los ácidos grasos sufren pocos cambios. El proceso cesa cuando la profundidad de soterramiento y la temperatura impiden la actividad microbiana.

Policondensación: una vez que son alterados los constituyentes principales de la biomasa por degradación bacteriana, comienzan a polimerizarse y condensarse (al azar), dando origen a lo que se conoce como sustancias húmicas (Tissot y Welte, 1984). Estas sustancias son los componentes principales de la turba. La policondensación no es más que el proceso de humificación.

Insolubilización: A medida que aumentan las reacciones de polimerización en la materia orgánica los ácidos fúlvicos y húmicos generados comienzan a hacerse más complejos, incrementan su peso molecular y pierden algunos grupos funcionales. El material resultante se denomina huminas, las cuales son insolubles en cualquier solvente (Huc y Durant, 1977 en Esteves y Martínez, 1997).

Etapas geoquímica: Según Esteves y Martínez (1997) esta fase viene dada por los cambios producidos principalmente por efectos de la presión de soterramiento y la temperatura durante largos períodos de tiempo (millones de años). En esta etapa se



pierde gran cantidad de agua por efecto de la compactación, ocurre un incremento en la densidad y un decrecimiento en la porosidad. Los cambios químicos incluyen pérdida de grupos funcionales que contienen O, S y N, reacciones de condensación, polimerización y aromatización (Tissot y Welte, 1984). El resultado final de esta etapa es un material que presenta un enriquecimiento no lineal de carbono, pero que posee mayor rango y por tanto mayor madurez que el material de partida.

El proceso evolutivo descrito resalta la importancia de la turba como material precursor del carbón. De acuerdo con esto, el origen del carbón está limitado por la formación de ambientes propicios para las turberas y, a su vez, la explotación y usos del mismo están condicionados por la generación de turbas. La figura 1 resume esquemáticamente las etapas evolutivas de formación del carbón.

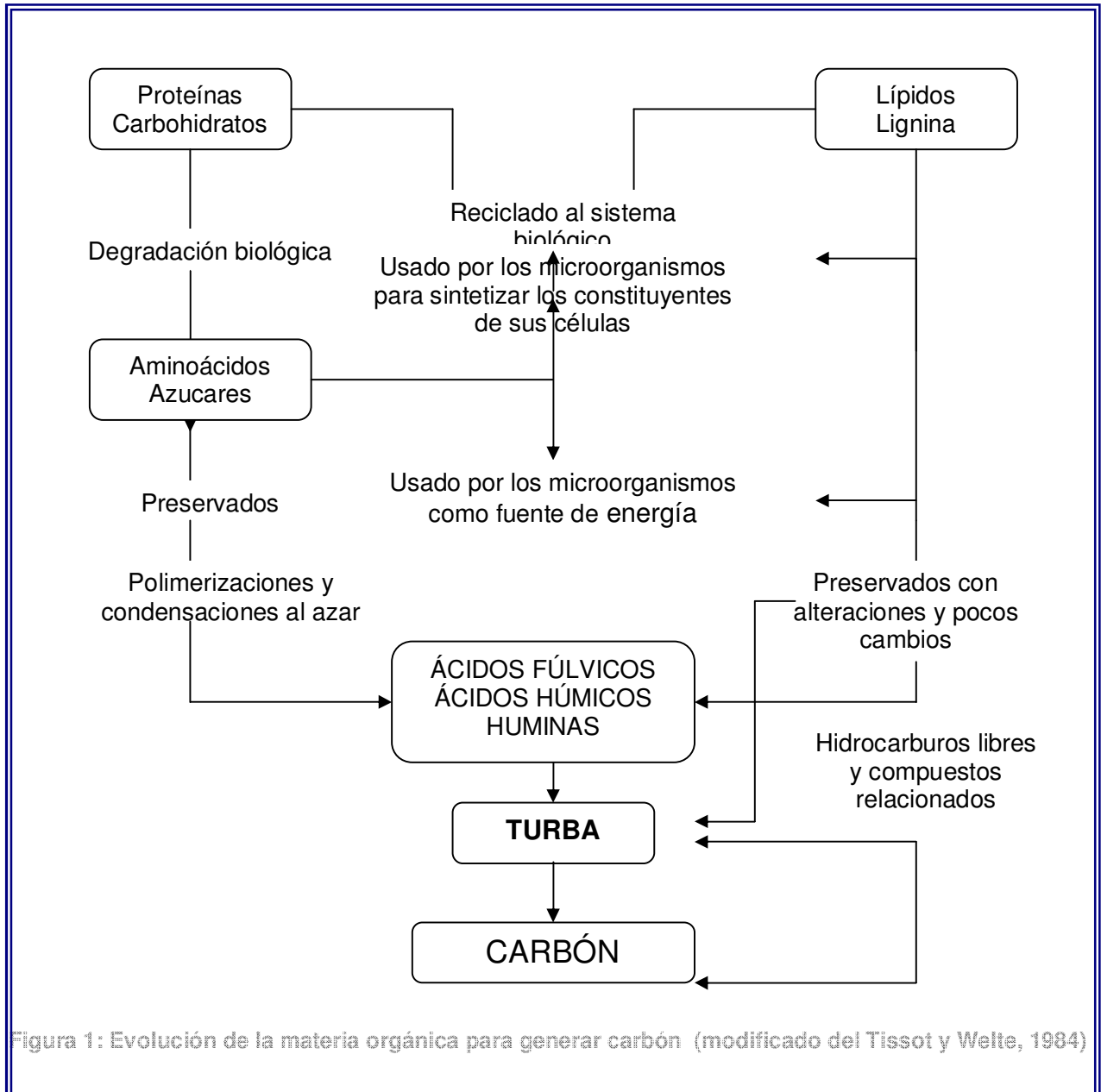


Figura 1: Evolución de la materia orgánica para generar carbón (modificado del Tissot y Welte, 1984)



Turba

Es un material producto de la humificación de la materia orgánica (etapa bioquímica), formado principalmente por restos de plantas superiores en ambientes ligeramente cubiertos con agua (Spedding 1988, en Brown *et al.*, 2000). Posee una estructura celular (Coupal y Lanlancette 1976, en Couillard, 1994) y un elevado carácter polar debido a la presencia de grupos funcionales como fenoles, carboxilos, hidroxilos, acetonas, alcoholes, entre otros. El contenido de grupos funcionales está determinado por la presencia de lignina, celulosa y sustancias húmicas que constituyen la turba (Yonebayashi *et al.*, 1994).

Dadas sus características, la turba ha sido usada para fines agrícolas y comerciales. En las actividades agropecuarias se utiliza como fertilizante debido a su elevado contenido de carbono, agua y nitrógeno. En la industria ha sido utilizada como combustible, material adsorbente en filtros de agua comerciales y en el desarrollo de técnicas de recuperación de aguas residuales. Estos usos, junto con la consideración de que es un material importante en el equilibrio de los ecosistemas y además precursor del carbón, son los que determinan la importancia de la turba para el hombre.



Composición de la turba

La composición de la turba depende principalmente del tipo de plantas que le dan origen y de las condiciones bioquímicas a las que fue sometida durante la humificación. (Brown *et al.*, 2000). De acuerdo a lo expuesto previamente, la turba es un material formado esencialmente por lignina, celulosa, pectina y sustancias húmicas; por lo tanto, tiene un fuerte carácter aromático y gran número de grupos funcionales de tipo aldehídos, cetonas, carboxilos, hidroxilos, carbonilos, entre otros (Chaney y Hundemann, 1979 en Brown *et al.*, 2000; Yonebayashi *et al.*, 1994). Sin embargo es importante acotar, que no siempre la lignina es un constituyente mayoritario ya que algunas plantas no lo tienen en su pared celular.

La turba está constituida mayoritariamente por los elementos C, H, O, N y S en menor proporción (Kerndorff y Schnitzer, 1979 en López y Mogollón, 1990) asociados a los grupos funcionales del material de partida de las sustancias húmicas, tanto en estructuras aromáticas como en cadenas alifáticas y ramificadas. También puede contener cantidades menores de metales como Fe, Al, Ca, Cu, V, Mg, Mn, Zn, y muchos otros (Schnitzer y Khan 1978, en López y Mogollón, 1990).

Los metales presentes en las sustancias húmicas y en la turba están relacionados a la génesis de la materia orgánica, algunos de ellos provienen de la estructura celular de los organismos, mientras que otros son de origen no biológico y se asocian a la materia



orgánica durante los procesos de humificación, formando quelatos o por sorción (López y Mogollón, 1990).

Factores que controlan la formación y preservación de la turba

Un número de factores pueden afectar la formación de turbas, y por consiguiente, la generación de carbones. Como se ha mencionado anteriormente, las turbas están constituidas principalmente por plantas, por lo tanto los factores que van a limitar su formación son los mismos que determinan la presencia de vegetación, estos son: clima, relieve y tectónica (Esteves y Martinez, 1997).

El clima viene determinado por las condiciones de humedad y temperatura que dominen el ecosistema y sean favorables para la producción y preservación de la turba. En principio se requiere de una alta productividad primaria, es decir, el desarrollo de plantas y bosques frondosos para que la cantidad de materia orgánica sea elevada. Para ello la humedad o cantidad de agua debe ser la necesaria para que las plantas tomen del suelo sus nutrientes, y a la vez debe existir una cantidad suficiente de agua que cubra la cuenca para evitar la oxidación de la materia orgánica y facilitar la preservación de la misma.

La temperatura también afecta la productividad primaria, debido a que las plantas dependen de este factor para la realización de sus funciones vitales. Cuando las temperaturas son muy elevadas aumenta la transpiración de la planta, lo que puede



afectar su crecimiento, asimismo estas temperaturas facilitan el desarrollo de todo tipo de vida, incluyendo bacterias y microorganismos, lo que puede acelerar el proceso de descomposición de la materia orgánica impidiendo su preservación en la cuenca. A temperaturas bajas, las plantas retardan sus procesos vitales lo que limita su crecimiento, sin embargo también se inhibe el desarrollo de otros organismos, lo que favorece la preservación de la materia orgánica (Esteves y Martinez, 1997).

De lo dicho anteriormente se deduce que la condición ideal es aquella donde exista un compromiso entre la humedad y la temperatura de manera tal que exista una elevada productividad primaria y preservación de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984).

Los otros dos factores, relieve y tectónica, están fuertemente relacionados. Para el establecimiento de turberas se requiere de estructuras tipo graben o áreas de subsidencia donde el aporte de clásticos sea mínimo, ya que la formación de carbones (materia orgánica pura) requiere un bajo aporte de clásticos; de lo contrario, lo que se obtendría sería una lutita carbonosa. La actividad tectónica establece cambios en el nivel de base y en la energía del medio, es decir, que condiciona la formación o destrucción de depósitos de turbas.

En la actualidad se calcula que la velocidad de acumulación promedio de turbas es de 1mm/año (Teichmüller, 1962; Given y Dickinson 1973, en Tissot y Welte, 1984), lo cual es indicio de la lentitud con la cual se desarrollan los ambientes de turberas, requiriendo para su formación largos períodos de tiempo.



Ambientes sedimentarios propicios para la formación de turba

Según Esteves y Martínez (1997) los ambientes sedimentarios propicios para la formación de turbas se clasifican en continentales, marinos y transicionales. Para que puedan acumular y preservar materia orgánica, estos ambientes deben cumplir una serie de características, como abundante vegetación que garantice la materia orgánica, baja energía del medio que permita la sedimentación y evite la oxigenación de las aguas (condiciones anóxicas), bajo aporte de clásticos, poca circulación y suficiente agua que cubra los sedimentos (nivel freático cercano a la superficie) y con pH superior a 5,0.

Los ambientes transicionales generalmente están cercanos a las costas y forman parte de los ambientes parálcos, sin embargo, esto no significa que ellos mantengan un contacto físico con el agua de mar, sino que simplemente están vinculados. Las llanuras deltaicas, marismas, lagunas, bahías y pantanos salobres son, por lo tanto, zonas de ambientes parálcos. Los carbones allí formados están generalmente intercalados con sedimentos marinos, ya que esta área se ve afectada por las trasgresiones y regresiones marinas (Diessel, 1992); además, suelen ser de poco espesor, discontinuos, y con altos tenores de azufre.

Los ambientes límnicos son aquellos donde las turberas se desarrollan sin conexión al mar, dominados por procesos terrestres (Diessel 1992). Son las áreas de generación de carbones más importantes respecto a los ambientes parálcos, presentando grandes espesores de carbón con un bajo tenor de azufre. Los lagos, lagunas, meandros



abandonados, pantanos en medios fluviales, y abanicos de rotura son algunos de los ambientes límnicos propicios para la formación de turba (Esteves y Martínez, 1997)

Proceso de maduración artificial de la materia orgánica

El proceso de maduración artificial de la materia orgánica es una técnica bastante antigua que comenzó a aplicarse a partir de los estudios de rocas potencialmente generadoras de hidrocarburos. Sin embargo, no es hasta después de 1921 que comienza a aplicarse en materiales como lignina, celulosa y restos de plantas, con la finalidad de simular el proceso de carbonificación (Van Krevelen, 1981).

La carbonificación artificial no es más que la aplicación de una técnica que permite evaluar el proceso de maduración natural desde la materia orgánica disgregada hasta la formación del carbón, basadas en que los productos de maduración obtenidos mediante la aplicación de altas temperaturas y presiones por cortos períodos de tiempo (proceso artificial) deberían ser muy similares a los productos obtenidos naturalmente en un ambiente geológico donde las presiones de soterramiento y las temperaturas actúan durante tiempos mucho más prolongados (Yao *et al.*, 2006).

La técnica más usada para simular en el laboratorio la maduración de la materia orgánica es la pirólisis, la cual ha sido modificada en muchas variantes como pirólisis abierta, pirólisis cerrada anhidra, pirólisis confinada y la hidropirólisis. En cualquiera de los



casos, el principio de la técnica es la descomposición y transformación del material orgánico mediante la aplicación de altas temperaturas y presión, como lo demuestran los trabajos de Van Krevelen *et al.* (1981), Landais y Monthiux (1988), Michels y Landais (1993), Behar *et al.* (2003), Yao *et al.* (2006), y muchos otros.

De todas las técnicas, la hidropirólisis en reactores de acero y en presencia de agua ha sido considerada la que mejor simula el proceso de maduración natural (Van Krevelen, 1981), ya que se ha determinado que en los sistemas naturales el agua está presente durante la maduración, participando en las reacciones de transformación. Además, los resultados experimentales han demostrado una buena correlación de los datos obtenidos para los productos de maduración artificial comparados con series de carbones naturales (Michels y Landais, 1993).

Aparte de la revisión teórica presentada para resaltar los términos relacionados con el proceso de formación del carbón y de la turba, también se expondrán brevemente las consideraciones básicas del proceso de adsorción superficial.

Sorción

Es un término que incluye los fenómenos de adsorción superficial y absorción, particularmente en sistemas de sólidos y gases, sin hacer referencia a uno de ellos en particular. Suele ser usado cuando no se conoce exactamente cuál de los dos fenómenos



está ocurriendo (Machain, 1909, en Glasstone, 1972). Involucra una interacción entre un sorbente y un sorbato que pueden estar en diferentes estados.

Absorción

Consiste en una penetración de un componente en el interior de otro de manera prácticamente homogénea (Glasstone, 1972). Éste es un fenómeno esencialmente mecánico, sin ocurrencia de procesos químicos.

Adsorción

Es un fenómeno que se refiere a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma (Glasstone, 1972). Por lo tanto la interacción es únicamente superficial. La sustancia que se concentra en la superficie se denomina adsorbato y la otra se llama adsorbente.

Las interacciones de adsorción suelen ser entre interfases sólido-gas, líquido-gas, sólido- líquido. En todos los casos, la cantidad de material adsorbido por una cantidad determinada de adsorbente dependerá de la presión o de la concentración de la sustancia que está siendo adsorbida. Mientras mayor sea la presión o la concentración, mayor será la cantidad adsorbida.



Cuando se coloca un adsorbente en contacto con un gas o una solución, aumenta la cantidad adsorbida y disminuye la concentración de las moléculas cercanas hasta que la velocidad de desorción es igual a la de adsorción y, en consecuencia, se establece un equilibrio.

Tipos de adsorción

El estudio del fenómeno de adsorción ha permitido establecer que existen dos tipos de mecanismos por el cual ocurre, y que dependen de si la asociación entre las fases es de tipo físico o químico. La primera de estas asociaciones implica el establecimiento de fuerzas de Van der Waals, y la segunda implica fuerzas de naturaleza química.

En la adsorción de Van der Waals el equilibrio se alcanza rápidamente cuando se cambian las condiciones de temperatura y presión, es un proceso reversible, presenta calores de adsorción relativamente bajos, inferiores a 10 Kcal/mol y una baja energía de activación (Tibor, 1979).

La quimisorción involucra fuerzas químicas entre la sustancia adsorbato y la superficie del adsorbente, tan fuertes como las derivadas de un enlace químico estequiométrico. Poseen calores de adsorción mayores de 20 Kcal/mol y una elevada energía de activación; además es un proceso no reversible (Tibor, 1979).



Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se usan para representar las cantidades adsorbidas por unidad de adsorbente a temperatura constante, generalmente referidas a un gramo (Tibor, 1979). Los resultados de adsorción experimentales suelen ser comparados con isotermas teóricas basadas en modelos de adsorción; sin embargo, la comparación entre ellas puede resultar muy compleja. La clasificación de isotermas de Brunauer, vista gráficamente en la figura 2, permite dividir las en los siguientes tipos (Tibor, 1979):

- Tipo I: está caracterizado por un aumento rápido de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión del gas. A cierto valor de presión se alcanza un valor límite de adsorción que se conoce como monocapa completa. Son útiles tanto en quimisorción como en adsorción física y se conocen como isotermas de Langmuir. También pueden ser usadas en soluciones, cambiando la presión por concentración.
- Tipo II: son frecuentes. La parte inicial de la curva (punto P) corresponde a la formación de una monocapa, y después de allí la adsorción es en capas múltiples. En los casos de sólidos porosos el punto P corresponde a la formación de la monocapa y pueden incluir también condensación capilar.



- Tipo III: Son muy poco frecuentes. La adsorción inicial es lenta debido a fuerzas poco intensas. A medida que aumenta el área ocupada aumenta la adsorción en multicapas.
- Tipo IV: Ocurre en casos de condensación capilar. La formación en multicapas es ilimitada hasta que se alcanza la saturación.
- Tipo V: Inicio de adsorción lenta. Ocurre condensación capilar. Son muy poco frecuentes.

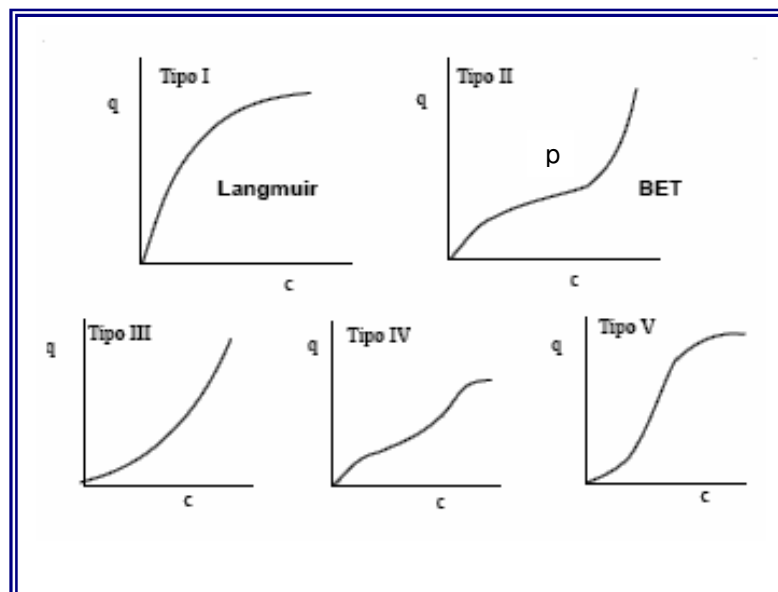


Figura 2: Tipos de isoterma según la clasificación de Brunauer. C= concentración en equilibrio; q=cantidad adsorbida (Tibor, 1979).



En general, los modelos de isothermas más usados son los de Langmuir, BET y Freundlich, debido a que los experimentos de adsorción suelen ajustarse muy bien a estos tres tipos de modelos.

Isoterma de adsorción de Langmuir

Langmuir (1916) en Glasstone (1972) basado en la adsorción de gases sobre sólidos, indicó que debido a la rápida disminución de las fuerzas intermoleculares con la distancia, era muy probable que las capas adsorbidas fueran de una sola capa, es decir, de una sola molécula. En su postulado supone que la superficie de adsorbente tiene un número de sitios activos sobre los cuales ocurre la adsorción (Tibor, 1979).

Las isothermas de Langmuir se basan en los siguientes supuestos (Shaw, 1970):

- Sólo ocurre adsorción molecular.
- La adsorción es localizada.
- El calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie, la adsorción es localizada, es decir que considera un material homogéneo.

La ecuación que describe la representación lineal de la isoterma de Langmuir es la siguiente:



$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{k \frac{x}{m} \max} + \frac{C}{\frac{x}{m} \max}$$

Ecuación 1: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Langmuir. C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente; K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato (Shaw, 1970)

Isoterma de BET

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron una modificación de la ecuación de Langmuir para aplicar el modelo a los casos de adsorción en multicapas. Este modelo supone que sobre una capa adsorbida puede adsorberse otra mediante fuerzas de Van der Waals, por lo tanto la ecuación de Langmuir es aplicable a cada capa. Se basa en un modelo muy simplificado al suponer que el calor de adsorción (ΔH) del vapor sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de licuefacción (ΔH_L) del vapor es válido para las siguientes monocapas. Todo esto evaluado en el caso de los gases adsorbidos en sólidos (Shaw, 1970).

Este modelo suele ser usado para describir las isotermas del tipo II y puede ser extrapolado a los casos de sólidos porosos, donde se relaciona al número de capas moleculares y al tamaño de los poros.



La ecuación 2 representa la isoterma de BET aplicada a gases, la cual puede ser vista gráficamente en forma de una recta.

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

Ecuación 2: Ecuación de representación lineal de la isoterma de BET para gases. Po= presión de vapor de saturación; vm= capacidad de la monocapa; $C \approx \exp [-(\Delta H \text{ licuefacción} - \Delta H \text{ vapor})/RT]$. (Shaw, 1970)

Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue uno de los primeros modelos propuestos de isothermas, que intentó representar las pequeñas variaciones de la adsorción con la presión del gas, pero también puede ser usada en soluciones cambiando esta propiedad por concentración. Esta isoterma se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos para disoluciones diluidas (no adsorbe disolvente) o bien a presiones moderadamente bajas (Shaw, 1970).



La ecuación 3a representa la isoterma de Freundlich y la 3b corresponde a la representación lineal de la ecuación mediante su transformación a logaritmos.

$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}} \quad (a)$	$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (b)$
--	--

Ecuación 3: Ecuación de representación lineal de la isoterma de Freundlich. C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente; K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato (Shaw, 1970).

Antecedentes relacionados al proyecto de investigación

Los antecedentes de esta investigación están divididos en una sección dirigida a los trabajos más relevantes relacionados con la maduración artificial de la materia orgánica, y una segunda sección relacionada con los estudios que han involucrado adsorción de metales pesados sobre material carbonáceo. Posterior a ello, se resumen los antecedentes nacionales en ambos tópicos.

- ***Investigaciones relacionados con la maduración artificial de materia orgánica***

Van Krevelen *et al* (1960), efectuaron experimentos de maduración sobre celulosa. Utilizaron un diagrama donde graficaron la relación O/C contra H/C y notaron que los productos de la carbonificación hidrotermal de la celulosa tenían una tendencia similar



a la curva de vitrinita, lo que las relaciona en composición elemental, mientras que los productos de la lignina poseían una tendencia similar a la curva de micrinita. Los productos de la carbonificación, de acuerdo a su composición elemental y contenido de materia volátil, corresponden a los macerales naturales.

Landais y Monthiux (1988) basaron sus experimentos de carbonificación sobre materia orgánica casi pura (tipo II o III) en condiciones de pirólisis confinada (a presión) en un autoclave, usando temperaturas en un rango entre 250 y 550 °C durante 24 horas. Los resultados de los productos de maduración y del carbón residual fueron comparados con series de carbones naturales. Los ensayos permitieron observar que este tipo de pirólisis simulaba el proceso de maduración mucho mejor que la pirólisis abierta. El análisis de biomarcadores de los productos generados mostró que la madurez marcaba un craqueo de moléculas pesadas y un cambio en la distribución de n-alcanos.

Landais *et al.* (1989) utilizaron materia orgánica tipo II y III para evaluar la efectividad de la pirólisis confinada en la maduración de la materia orgánica, comparando los resultados obtenidos con los métodos de pirólisis abierta, pirólisis cerrada, y también con carbones de series naturales. La maduración experimental de la materia orgánica mediante pirólisis confinada mostró una mejor aproximación al proceso de



carbonificación comparada con las otras dos técnicas, según los resultados graficados en el diagrama de Van Krevelen para los residuos sólidos.

Michels y Landais (1993) realizaron ensayos de maduración a un carbón de Indonesia, mediante las técnicas de pirólisis confinada (celda de oro) e hidropirólisis (autoclave de acero), y los datos obtenidos se compararon con carbones naturales de la misma región. Los análisis en el residuo del carbón y en la distribución de biomarcadores de los productos de ambas técnicas permitieron comprobar que simulan el proceso de maduración natural satisfactoriamente. Algunas discrepancias encontradas fueron atribuidas a las condiciones de presión y la eficiencia de expulsión de crudo en los sistemas naturales.

Shearer y Moore (1996) evaluaron el efecto de la maduración artificial en la compactación y composición de una turba con bajo contenido de azufre y material mineral. Los datos obtenidos revelaron que durante la carbonificación existe una pérdida de porosidad y de masa, producto del agua y fluidos expulsados, así como también de la compactación, reduciendo hasta en un 72% el volumen original de la turba. Las medidas de los parámetros de madurez, entre ellas la reflectancia de vitrinita, mostraron un incremento en la maduración alcanzando un rango de lignito después de los ensayos realizados.

Behar *et al.* (2003) se plantearon comparar los productos y el residuo de la maduración artificial de un lignito de Texas, mediante las técnicas de pirólisis abierta



anhidra, pirólisis cerrada anhidra e hidropirólisis. Debido al carácter de la muestra, todas las técnicas produjeron gran cantidad de agua. De los ensayos concluyeron que las técnicas de pirólisis cerrada anhidra y la hidropirólisis son las técnicas que mejor simulan el proceso de maduración natural. Sin embargo, la hidropirólisis posee una mejor expulsión de los fluidos producto de la maduración una vez que la generación ocurre.

Yao *et al.* (2006) diseñaron un estudio comparativo de la maduración artificial de turba, lignito y carbón subbituminoso para observar el proceso de carbonificación. Los resultados demostraron que los diferentes materiales de partida siguen el mismo camino de maduración, variando únicamente en las cantidades de productos generados y la cantidad de gas expulsado. Los materiales estuvieron sometidos a tres fases de maduración: en la primera de ellas ocurrió la pérdida de oxígeno (200 °C), en la segunda etapa ocurrió la generación de crudo y gas (250-350 °C), y la última fase fue a temperaturas mayores de 400 °C, en la cual se produjeron principalmente metano y un residuo aromático.

Kidena *et al.* (2007) sometieron las muestras de dos tipos de lignito a maduración por periodos entre 2 y 72 horas mediante hidropirólisis. El objetivo principal fue observar el comportamiento químico del material, encontrando que los grupos hidroxilos y carboxilos son descompuestos en las primeras etapas de la carbonificación, y el resto de los enlaces de la materia orgánica pueden craquearse a mayores temperaturas. Los datos



demonstraron que la composición original del lignito es una variable importante en los resultados obtenidos.

- ***Investigaciones relacionadas con la adsorción de metales pesados en material carbonáceo***

Ong y Swanson (1966) evaluaron la adsorción de soluciones diluidas y concentradas de cobre en turba, lignito y carbón bituminoso, variando el pH del medio. Sus resultados señalan que el pH es determinante en la adsorción de Cu, ya que existe un compromiso entre la posible precipitación del hidróxido del metal o que no ocurra la adsorción a pH bajos. La adsorción disminuyó conforme el proceso de carbonificación avanzó, por efecto de compactación o pérdida de grupos funcionales. Los ácidos húmicos participan en la adsorción de Cu en la turba y el lignito, pero no es el único mecanismo por el cual esto ocurre, porque cuando son removidos del material la adsorción aumenta (mayor área superficial libre).

Gosset *et al.* (1986) utilizaron turba eutrófica y oligotrófica para examinar la termodinámica y cinética de las reacciones de remoción de soluciones de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} en un rango de concentraciones entre 0.01 y 100 mM. El pH óptimo para la remoción de los metales de las soluciones está entre 4 y 6,5. De sus resultados establecen que la unión del metal a la turba debía ser por adsorción, quelatación o mecanismo de ión intercambiable.



Chen *et al.* (1990) realizaron ensayos de fijación de cobre (1 a 20mM) en turbas eutróficas y oligotróficas con la finalidad de determinar si la fijación ocurre por adsorción-quelatación o por el mecanismo de ión intercambiable. Los resultados mostraron que a mayores concentraciones de cobre la reacción más importante es la quelatación, ya que no se alcanza la saturación del sólido.

Ho *et al.* (1995) llevaron a cabo experimentos de remoción de níquel (sulfato de níquel) de soluciones acuosas utilizando como adsorbente la turba, hallando que a mayor concentración de metal adsorbido decrecía el pH. Explicaron sus resultados basados en el mecanismo de ión intercambiable, en el cual el níquel desplaza al hidrógeno en la superficie de la turba, incrementando la cantidad de protones libres en el medio. Se evaluó el efecto del pH en un rango entre 2 y 7, hallándose que el pH óptimo está en un rango entre 4 y 7. Los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Ma y Tobin (2004) probaron la biosorción (sorción en materiales biológicos) de Cr^{+3} , Cu^{+2} y Cd^{+2} usando turba en un rango de pH entre 2 y 7. El orden máximo de adsorción fue $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, comprobando que la presencia de protones establece una competencia en la adsorción. El pH óptimo de adsorción de Cr^{3+} y Cu^{2+} fue de aproximadamente 4, y Cd^{2+} presentó la mayor capacidad de adsorción a pH 7. El modelo de adsorción que mejor se adecuó a los datos fue el de Langmuir.

Hanzlik *et al.* (2004) determinaron la adsorción de Ag, Cd y Cu de soluciones acuosas diluidas usando diferentes materiales carbonáceos, como madera, turba, lignito,



carbón bituminoso, antracita, incluyendo material industrial. La adsorción se llevó a cabo en sistemas simples, mezclas binarias y ternarias. Los materiales exhibieron diferentes capacidades de adsorción, relacionadas con sus propiedades. La adsorción total sobre los materiales para los sistemas de mezclas fue mayor que para los sistemas simples, sin embargo, la adsorción individual de cada metal en la mezcla fue significativamente menor que en el caso de los sistemas simples, debido al efecto de los otros iones.

Qin *et al.* (2006) realizaron la adsorción para estudiar el mecanismo de adsorción de Pb, Cu y Cd en dos turbas de diferente origen, para sistemas simples y multi-solutos. Para ambos sistemas el orden de adsorción fue $Pb > Cu > Cd$ y los datos se ajustaron al modelo de Langmuir. El pH juega un papel importante en la adsorción, existiendo un compromiso entre adsorción y precipitación del metal (hidróxido). Los metales se unen a la turba mediante grupos orgánicos ácidos como carboxilos, hidroxilos y fenoles.

Kalmykova *et al.* (2007) evaluaron la adsorción de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en la turba de *Sphagnum* para soluciones con bajas concentraciones del metal. El orden de adsorción fue $Pb > Cu > Ni > Cd > Zn$, lo cual fue atribuido a las diferencias de afinidad y los distintos mecanismos de adsorción, debido a que Pb, Ni y Zn se adsorbieron preferiblemente en grupos carboxilo, mientras que Cu se adsorbió en grupos fenólicos. Bajo estas condiciones, donde la concentración del metal es baja, los autores asumieron que la adsorción ocurre en los sitios de mayor afinidad de la turba. Los datos de adsorción se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich.



Investigaciones a nivel nacional relacionadas con la maduración artificial de la materia orgánica

Caccamo (2007) evaluó la maduración artificial a diferentes tiempos y temperaturas de dos turbas de diferente origen y distribución geográfica (Mérida y Morrocoy) mediante la técnica de hidropirólisis. Para ello realizó determinaciones de los parámetros geoquímicos de madurez (%COT, %Ro) y estudió la distribución de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados. Concluyó que el origen de la turba es una variable de estudio importante, encontrando resultados más coherentes con el proceso de maduración para la turba de Morrocoy. En los ensayos se pudo verificar la obtención de un material de mayor rango de madurez a medida que se incrementaba la temperatura y el tiempo de análisis.

Villalba (2007) realizó ensayos de maduración artificial de dos turbas de diferente origen y distribución geográfica mediante hidropirólisis (150, 250 °C; 24 y 72 horas), con la finalidad de observar posibles cambios en la madurez del material de partida. Determinó parámetros de madurez como %COT y % Ro y estudió la distribución de marcadores aromáticos, notando que a medida que se sometía la turba a incrementos de temperatura y tiempo los parámetros presentaban evidencias del cambio en el sustrato original. La turba efectivamente fue madurada alcanzando un rango de material bituminoso alto en volátiles. El origen de la turba es determinante en la distribución de la fracción de aromáticos.



- ***Investigaciones a nivel nacional relacionadas con la adsorción de metales en materia orgánica***

Benzo (2005) evaluó la sorción de metales sobre sustancias húmicas, pero no determinó el mecanismo presente (absorción o adsorción). Realizó experimentos de sorción para sistemas multicomponentes, usando los metales Fe, Cu, Cr, Zn, Ni y Pb y variando el pH del medio, con intervalos de agitación de una, dos y tres horas. Los resultados mostraron que, a medida que se incrementó el pH de 4 a 6, la concentración del metal disminuyó por la formación de especies hidrolizadas y al cambio en la estructura del ácido húmico. El orden de sorción encontrado para los diferentes valores de pH fue el siguiente: Fe>Cr>Pb>Cu>Zn>Ni.

Una vez expuesta la revisión bibliográfica y las principales referencias que sustentan el trabajo, se procede a describir la metodología experimental propuesta para cumplir con los objetivos planteados dentro de la investigación.



PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

Etapas de campo

La recolección de las muestras de turba se llevó a cabo en el Estado Falcón en la zona correspondiente al Parque Nacional Morrocoy, localidad de Boca del Zorro (E581827 N1204612) tal como se muestra en la figura 3, en una pequeña cuenca de acumulación de materia orgánica. Se colectaron aproximadamente 20 kg de material con ayuda de una pala, captados en un área de máximo 2 m², y se verificó que la muestra estuviese lo menos alterada posible. El material se guardó en bolsas plásticas debidamente rotuladas (cerca de 5 kg por bolsa) las cuales se mantuvieron refrigeradas a -20 °C hasta el momento de su estudio.

La acumulación y descomposición de materia orgánica en la zona de muestreo se origina principalmente de vegetación de manglares, cuya especie predominante es el mangle rojo (*Rizophora mangle*). Durante la recolección de las muestras se percibió un fuerte olor a H₂S, lo que permitió la identificación de la cuenca como una zona de acumulación y avanzado estado de descomposición de la materia orgánica.

La selección de cada una de las muestras obedece a decisiones basadas en el conocimiento del sistema; se tomó en cuenta principalmente el grado de evolución de la turba y la accesibilidad a la zona. El muestreo fue no probabilístico, introduciendo un sesgo al método, debido a que el criterio de selección de muestras no fue al azar.

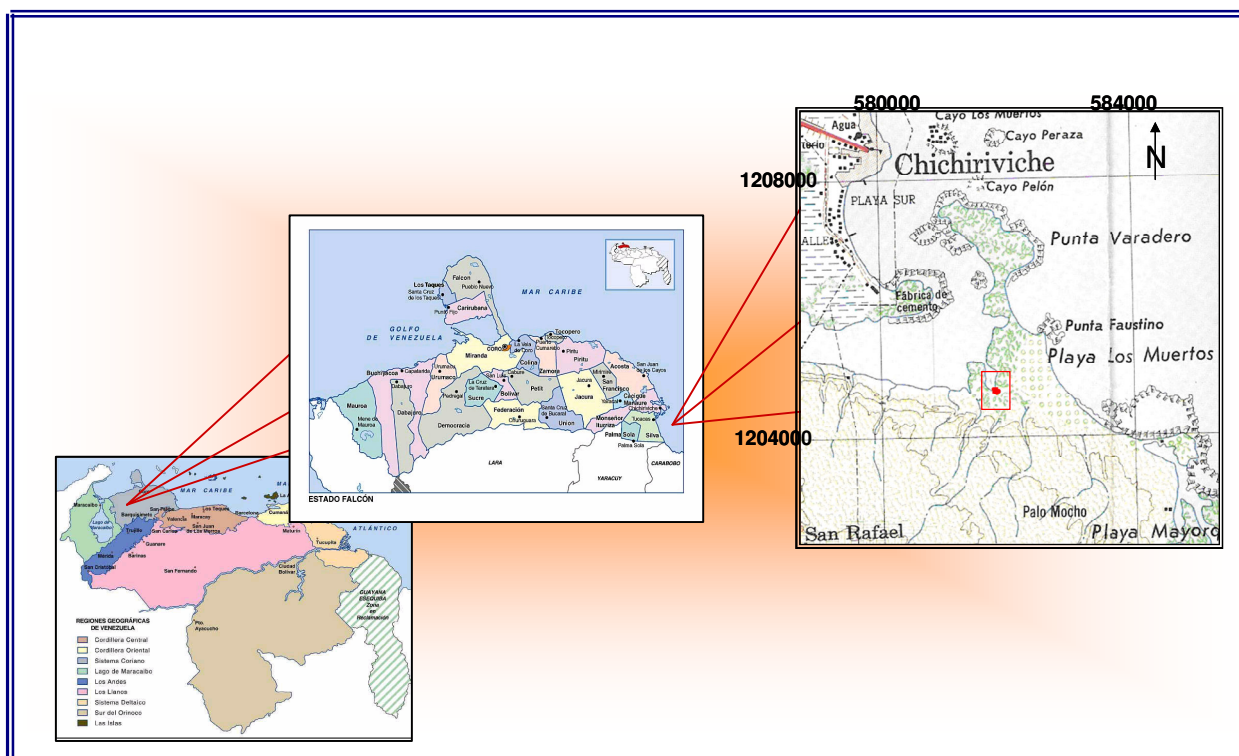


Figura 3: Ubicación de la zona de muestreo en Boca del Zorro, Parque Nacional Morrocoy (E581827 N1204612). Estado Falcón, Venezuela.

Etapas experimentales

La etapa experimental comprende una fase de maduración, la cual viene dada por los ensayos de hidropirólisis que se realizaron sobre parte de la turba de Morrocoy a fin de obtener un producto de mayor madurez. Este producto junto con la turba original fue sometido a experimentos de adsorción de Cd, Cu y Zn, constituyendo ésta la segunda fase de la etapa experimental. La figura 4 representa el diagrama de flujo que esquematiza las fases involucradas en la etapa experimental.

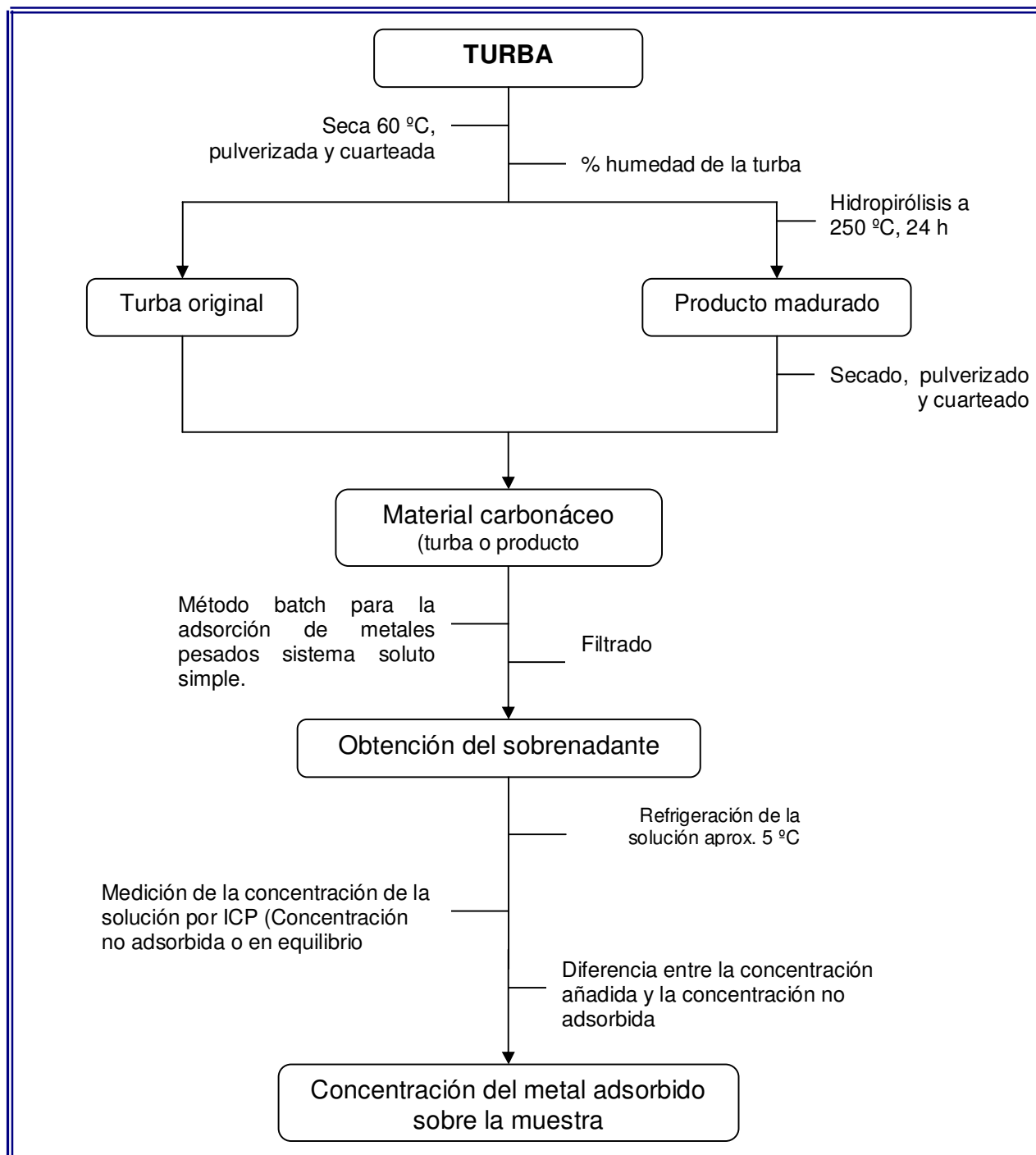


Figura 4: Diagrama de flujo que representa la propuesta experimental en sus dos fases: maduración y ensayos de adsorción



Ensayos de maduración: se realizaron ensayos de maduración mediante la técnica de hidropirólisis, usando un reactor de acero inoxidable dentro del cual se colocó aproximadamente 30 g de turba seca, pulverizada y cuarteada; el material sólido fue cubierto con 70 mL de agua y se cerró el sistema con un torquímetro (hasta 25 Kbar). El reactor se calentó a 250 °C en una camisa térmica durante 24 horas continuas, basados en los resultados obtenidos por Villalba (2007) y Cáccamo (2007). La temperatura se monitoreó mediante el uso de una termocupla conectada a un dispositivo controlador de la temperatura.



Figura 5: Reactor de acero inoxidable utilizado para los ensayos de hidropirólisis



Ensayos de adsorción de metales sobre la turba y su producto madurado: se realizó la adsorción de Cd, Cu y Zn, sobre la turba y su producto madurado para sistemas de soluto simple, que consiste en la agitación del sólido con la solución del metal. Para ello se pesó 1g de material carbonáceo (turba o producto madurado) en un tubo de polipropileno, que fue mezclado con 20 mL de una solución de nitrato del metal de interés en su forma bivalente, con concentraciones entre 0 y 300 ppm para la turba, y 0 y 72 ppm para el producto madurado. Estas concentraciones están basadas en ensayos previos. No se requirió un ajuste de pH de las muestras. El sólido fue agitado con la solución del metal durante un periodo de dos horas, dejando luego en reposo hasta completar un ciclo de 6 horas. Después de este lapso se filtraron las muestras a través de papel de filtro de 0,45 micras, guardando el sobrenadante en envases plásticos limpios y rotulados. Estas soluciones fueron refrigeradas aproximadamente a 5 °C hasta el momento de su determinación por ICP. La diferencia entre la concentración añadida y la concentración en equilibrio medida con el equipo ICP, resultó la concentración adsorbida por la turba o por su producto de maduración.



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...



Figura 6: Equipo Shaker utilizado para agitar las muestras de adsorción



Figura 7: Soluciones del sobrenadante para la turba madurada (color claro) y la turba original (color oscuro)



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de la investigación junto con la discusión de los mismos ajustado a los objetivos planteados. Serán presentados y discutidos los resultados relacionados a la adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre la turba de Morrocoy, posterior a ello se mostrarán y discutirán los resultados relacionados a la adsorción de los iones metálicos ya mencionados sobre el producto madurado de la turba, y por último se compararán los resultados obtenidos para la turba original y la turba madurada con una interpretación integral de la información.

Adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre la turba original de Morrocoy

Para el estudio de la adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} se realizaron ensayos mediante la agitación del sólido con una solución de nitrato de cada elemento a estudiar (estado de oxidación II en todos los casos) de interés durante un tiempo de 8 horas de contacto entre ambas fases, con la finalidad de garantizar el equilibrio cinético del sistema (Hanzlík *et al.*, 2004). Una vez medida la concentración en equilibrio de la solución resultante después de la adsorción, se calculó la concentración adsorbida de cada catión mediante la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en equilibrio. Todos los ensayos fueron conducidos una temperatura de 25 °C.



A partir de los datos, se construyeron las isotermas de adsorción promedio para evaluar la capacidad de adsorción de la turba, graficando la concentración en equilibrio contra la concentración adsorbida por kilogramo de adsorbente resumidas en la figura 8.

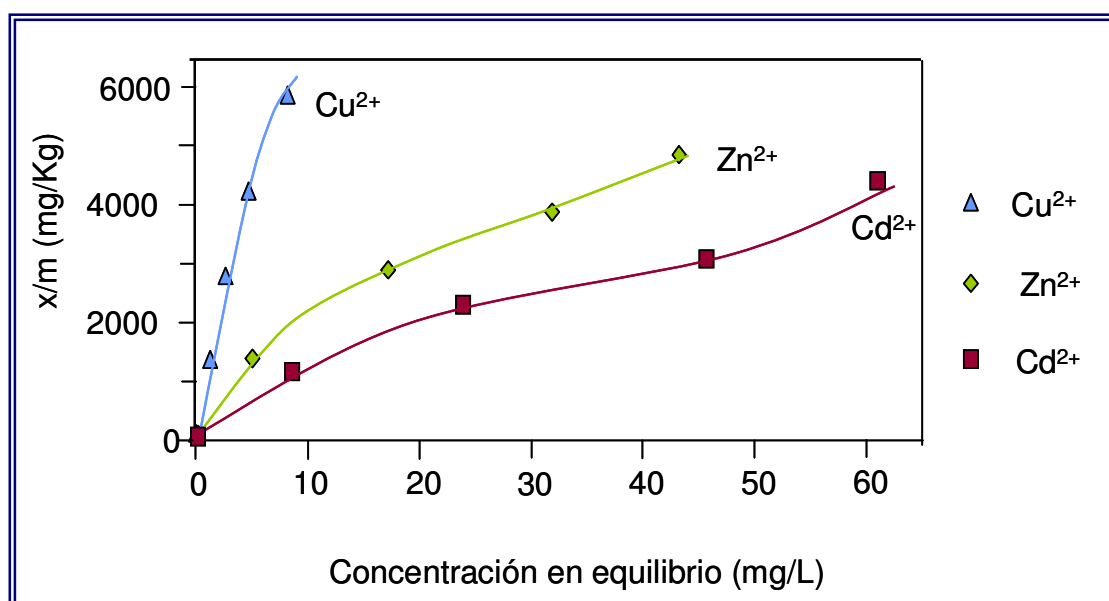


Figura 8: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} obtenidos para la turba original. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente

Para todos los metales la adsorción incrementó con el aumento en la concentración de la solución a un pH relativamente constante entre 5 y 6. Las isotermas de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} presentan formas distintas que pueden estar indicando heterogeneidades en afinidad para los sitios de adsorción en la turba (Ma y Tobin, 2004). En ninguno de los casos se alcanzó la saturación del sistema, es decir, que la turba puede seguir adsorbiendo estos metales por encima de la concentración máxima utilizada de 300 ppm. En promedio el porcentaje de adsorción fue de 81% para Cd^{2+} , 98 % para Cu^{2+} y 85% para Zn^{2+} .



La adsorción de los metales a la turba decreció en el orden siguiente $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (figura 8) en consonancia con los resultados de otros investigadores (Gosset *et al.*, 1986; Hanzlík *et al.*, 2004; Ma y Tobin 2004; Kalmykova *et al.*, 2007). Estas diferencias en la capacidad de adsorción de los cationes bajo estudio, están relacionadas a la afinidad que éstos tienen por la superficie de la turba lo cual ha sido relacionado a los diferentes mecanismos de unión de los metales pesados al sustrato de estudio (Kalmykova *et al.*, 2007).

Ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir y de Freundlich

Los datos experimentales fueron evaluados por medio del modelo de isoterma de Langmuir (tabla 2). El modelo no describe el proceso de adsorción de forma apropiada para Cu^{2+} ya que el coeficiente de regresión de la recta fue relativamente bajo, observándose mejor correlación para Zn^{2+} y Cd^{2+} . Estas discrepancias indican mecanismos de adsorción (predominantes) distintos de los metales a la turba.

Tabla 2: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba con cada uno de los metales utilizados

Muestras	Xmax de adsorción (mg/Kg)	k	R²
Turba –Cu	10000	0,25	0,70
Turba-Cd	3333	0,12	0,88
Turba-Zn	5000	0,12	0,89

Nota: Los datos corresponden a la adsorción de cada metal en las muestras de turba. Xmax= Máximo de adsorción del metal sobre la turba; k= constante cinetica de Langmuir; R²= coeficiente de regresión de la recta



La isoterma de Langmuir presenta la utilidad de permitir el cálculo de los máximos de adsorción de cada uno de los cationes por la turba. En base a la tabla anterior se puede visualizar (valor más alto de $X_{\max}$) que la turba posee una gran afinidad por el Cu^{2+} , siendo este el catión con mayor capacidad de adsorción. Estos resultados concuerdan con el orden de afinidad presentado previamente de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Aún cuando el modelo empleado no describe adecuadamente el proceso es el que permite evaluar la concentración máxima adsorbida (tabla 2).

Debido a la “lejanía” del modelo de Langmuir en el sistema estudiado se ensayó el modelo de Freundlich para el ajuste de los datos de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} . De los cationes bajo estudio sólo Cd^{2+} presenta un mejor coeficiente de regresión con la isoterma de Freundlich tal como se evidencia en la tabla 3. En la bibliografía, resultados similares han sido reportados por Qin *et al.*, (2006) y Kalmykova *et al.*, (2007).

Tabla 3: Constantes de adsorción de Freundlich para las muestras de turba con cada uno de los metales utilizados

Muestras	n	k	R^2
Turba –Cu	0,34	37	0,51
Turba-Cd	0,50	2,49	0,90
Turba-Zn	0,48	4,68	0,81

Nota: Los datos corresponden a la adsorción de cada metal en las muestras de turba. k y n= constante de Freundlich ; R^2 = coeficiente de regresión de la recta



Estas discrepancias en la correlación de los datos con los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich demuestran que existen diferencias en los mecanismos de adsorción de los cationes a la turba como se mencionó anteriormente. Los resultados sugieren que la unión de Zn^{2+} a la turba parece obedecer a un mecanismo (predominante) en forma de monocapa en el cual prevalece la adsorción química de iones en los sitios activos de su superficie, esta unión no permite la formación de una segunda capa, o por lo menos no con la suficiente importancia, ya que existen pocos sitios con carga que favorezcan el proceso.

El Cd^{2+} podría unirse mediante un mecanismo de adsorción (dominante) en el cual se puede formar más de una capa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente dando origen a multicapas. En el caso de Cu^{2+} la información obtenida no permite observar una excelente correlación de los datos a las isothermas planteadas, o bien la complejidad del mecanismo que ocurre durante la adsorción impide que los modelos usados describan el proceso de adsorción. Según Kalmykova *et al.*, (2007), la adsorción de Cu^{2+} en sistemas como el estudiado difieren de la adsorción de iones como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Este hecho es corroborado en el presente trabajo para los iones ensayados.

Mecanismo de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , y Zn^{2+}

Los mecanismos de adsorción de los metales a la turba dependen del tipo de adsorción que predomine, y de la afinidad del metal por los sitios de adsorción. En la



bibliografía se cuenta con una amplia gama de mecanismos propuestos que van desde la adsorción hasta procesos de intercambio iónico y quelatación, basados en modelos de isothermas complejos y en el estudio de variaciones de pH durante el desarrollo de las experiencias. (Gosset *et al.*, 1986; Chen *et al.*, 1990; Ma y Tobin, 2004, Kalmykova *et al.*, 2007).

Los ácidos húmicos y fúlvicos están considerados como ligandos en la turba que constituyen el principal mecanismo de unión de cationes a ella, teniendo a los grupos carboxílicos y fenólicos como los sitios de mayor afinidad (Yonebayashi *et al.*, 1994; Qin *et al.*, 2006; Kalmykova *et al.*, 2007). Este enlace es formalmente una interacción iónica.

Por el contrario Ong y Swason (1966) consideraron que las sustancias húmicas por sí solas no son las responsables de los fenómenos de adsorción en turbas, ya que durante su remoción la adsorción de Cu^{2+} incrementa. En base a este argumento, se propone como mecanismo de adsorción predominante para este metal la unión de él mediante la formación de complejos de anillos de esfera interna con la materia orgánica de carga negativa (Kalmykova *et al.*, 2007). Por su parte Cd^{2+} y Zn^{2+} están más asociados a relaciones de intercambio con protones de los grupos funcionales asociados a la materia orgánica, especialmente en el rango de pH estudiado.

Sin embargo, el mecanismo de adsorción que opera para cada catión no debe ser único sino que debe ser el resultado de un conjunto de fenómenos que ocurren, uno con



mayor intensidad que otros. La heterogeneidad del sustrato sólo permite realizar estimaciones del mecanismo de adsorción.

Las diferencias de afinidad de la turba a los metales pueden ser explicadas también por las propiedades químicas de cada uno de ellos tales como potencial iónico, y la energía de estabilización del ligando (Hanzlik *et al.*, 2004; Kalmykova *et al.*, 2007), representadas en la tabla 4.

Tabla 4: Características químicas de los iones metálicos ensayados (Modificado de Kalmykova, et al., 2007)

Propiedades	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Configuración electrónica	$3d^9 4s^0$	$4d^{10} 5s^0$	$3d^{10} 4s^0$
Radio iónico (pm)	73	95	74
Potencial iónico	2,74	2,11	2,70
Energía de estabilización de ligando	Configuración de alto spin, complejos estables	Configuración de bajo spin, complejos inestables	Configuración de bajo spin, complejos inestables

Los resultados de este estudio están correlacionados con estas propiedades químicas de los elementos. El Cu^{2+} es el catión que posee mayor potencial iónico, por tanto la densidad de carga positiva es mayor, facilitándole formar complejos de esfera interna con los ligandos de la materia orgánica (Kalmykova *et al.*, 2007). Conjuntamente,



presenta una configuración de alto spin lo que le da estabilidad a los complejos que forma con la turba. Su orbital d parcialmente ocupado lo hace una especie bastante reactiva.

En el caso de Cd^{2+} y Zn^{2+} , ambos poseen orbitales d llenos lo que limita su reactividad, simultáneamente a esto forman complejos de bajo spin que inestabiliza sus complejos. La mayor diferencia entre ellos es el potencial iónico que resulta mayor para el Zn^{2+} que para el Cd^{2+} , lo que quiere decir que la afinidad de estos dos elementos a la turba viene dominada por este parámetro probablemente.

Estas propiedades químicas permiten explicar el orden de afinidad de cada uno de los cationes a la turba obtenido mediante el gráfico de las isothermas (figura 8), donde $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, en concordancia con los resultados reportados en la literatura para experimentos similares (Gosset *et al.*, 1986; Hanzlík *et al.*, 2004; Ma y Tobin 2004; Kalmykova *et al.*, 2007).

Importancia de las arcillas

Otra variable que puede estar ejerciendo influencia en el mecanismo de adsorción de los cationes al material, es la presencia de arcillas. Las arcillas han sido reconocidas como compuestos de elevada capacidad de adsorción debido a la presencia de cargas fijas las cuales le permiten formar interacciones con cationes y aniones, además poseen gran área superficial (Bhattacharyya y Gupta, 2008). La turba bajo estudio contiene cantidades variables de arcillas.



La naturaleza del adsorbente es determinante en los mecanismos de adsorción que predominen durante el proceso. Qin *et al.*, (2006) reportaron contrastes en la capacidad de adsorción de muestras de turba que fueron recolectadas en dos zonas de China, atribuyéndolas a las características del sustrato. La turba con mayor capacidad de adsorción presentó mayor capacidad de intercambio catiónico, mayor porcentaje de materia orgánica y arcillas y mayor área superficial. Chen *et al.*, (1990) también demostraron que el sustrato es importante en la adsorción de metales pesados.

Los ejemplos anteriores ratifican que las propiedades de la turba son relevantes cuando se evalúa la adsorción. Una de estas propiedades está relacionada al contenido de arcillas, como lo es la capacidad de intercambio catiónico, no obstante, es importante acotar que la materia orgánica también influye en esta propiedad. La presencia de arcillas en la turba estudiada puede estar afectando la adsorción de los metales pesados.

Aunque las arcillas puedan estar adsorbiendo parte de los metales, existe abundante evidencia de que los ácidos húmicos y fúlvicos presentes en turbas actúan como ligandos de metales pesados y como sitios de intercambio, fundamentos explicados anteriormente. Los investigadores que han trabajado la adsorción de metales pesados sobre la turba enfatizan el papel de la materia orgánica en los fenómenos de adsorción con respecto al material inorgánico (Ond y Swanson, 1966, Chen *et al.*, 1990, Qin *et al.*, 2006). Por otra parte, las turbas adsorben muchos más iones y en mayor extensión que las arcillas exentas de materia orgánica, lo que permite establecer que es la materia



orgánica la principal responsable (desde luego, no la única) de la adsorción de especie metálicas en forma significativa

En la siguiente sección se desarrollarán los resultados y la interpretación de los mismos relacionados a la adsorción de los cationes Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre el material madurado de la turba de Morrocoy.

Adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre el material madurado de la turba de Morrocoy

El producto madurado se obtuvo mediante ensayos de hidropirólisis de la turba de Morrocoy dentro de un reactor de acero inoxidable en presencia de agua destilada. Este residuo orgánico está clasificado como un carbón bituminoso alto en volátiles de acuerdo al análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos, % COT y reflectancia de vitrinita (Villalba 2007; Caccamo 2007).

Este producto o turba madurada fue sometido a ensayos de adsorción con los iones metálicos que fueron usados para la turba (Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+}), obteniéndose la concentración adsorbida por diferencia entre la concentración inicial (añadida) y la concentración en equilibrio (sobrenadante). Al igual que en el caso de la turba, los experimentos fueron conducidos a 25 °C. Los resultados obtenidos para Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} fueron usados para realizar las isotermas de adsorción para cada uno de los cationes sobre el producto madurado presentadas en la figura 9.

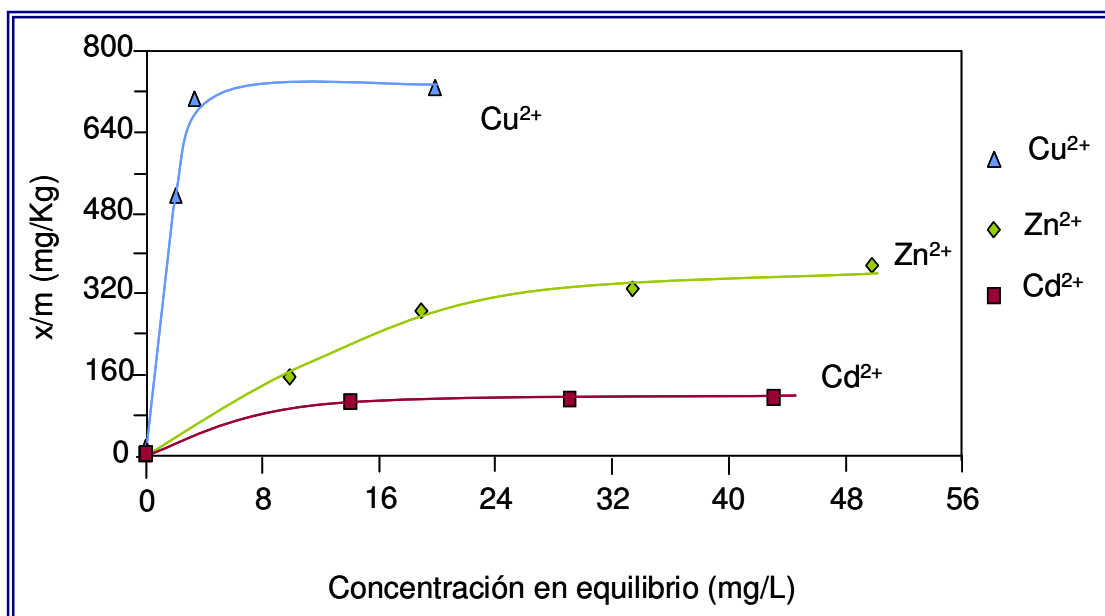


Figura 9: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} obtenidos para el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por masa de adsorbente

La figura 9 refleja que la adsorción fue mayor con el aumento de la concentración inicial de la solución de los metales utilizados hasta que el adsorbente logró la saturación. Este punto se alcanza donde la curva presenta una meseta (plateau), en la cual permanece invariable la concentración en equilibrio.

Al analizar individualmente cada uno de los metales estudiados, se puede apreciar claramente que se comportaron de modo distinto frente al adsorbente, exhibiendo un orden de afinidad de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Este orden concuerda con el propuesto por Pehlivan y Arslan (2006), quienes obtienen un orden similar para carbones naturales en el



rango de lignito. Sin embargo, afirman que el orden de afinidad también está relacionado con la heterogeneidad del sustrato inicial.

No existen datos de adsorción sobre material madurado como el usado en esta investigación. Pese a ello, sí se han realizado comparaciones del material madurado de turbas con series de carbones naturales, observándose grandes similitudes entre ellos, por lo que la comparación de adsorción de carbones naturales y el producto madurado pueden ser aplicables.

Esta afinidad también debe venir regida por el mecanismo de adsorción que predomine para cada uno de los cationes. Los grupos funcionales que se han identificado en carbones son principalmente oxigenados (Pehlivan y Arslan, 2006) junto con otros grupos de heteroátomos con N y S, los cuales favorecen la adsorción, el intercambio iónico y la quelatación como conjuntos que enlazan cationes al carbón.

Ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir

Los datos de adsorción de los cationes Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre la turba madurada fueron ajustados según la isoterma de Langmuir, existiendo buena correlación entre los datos experimentales y la ecuación (apéndice). La tabla 5 presenta los coeficientes de regresión de las rectas obtenidas, así como la capacidad máxima de adsorción del material (X_{max}) y la constante de Langmuir (k).



Tabla 5: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba madurada con cada uno de los metales utilizados

Muestras	Xmax de adsorción (mg/Kg)	k	R²
Turba madurada -Cu	714	3,5	0,99
Turba madurada-Cd	114	9,8	0,99
Turba madurada-Zn	357	0,13	0,92

Nota: Los datos corresponden a la adsorción de cada metal en las muestras de turba. Xmax= Máximo de adsorción del metal sobre la turba; k= constante cinetica de Langmuir; R²= coeficiente de regresión de la recta

En general los coeficientes de regresión fueron mayores a 0,90 lo que indica que, a pesar de que el carbón es un material heterogéneo, el modelo de Langmuir predice bastante bien el comportamiento de la adsorción de los cationes al producto madurado. Es decir, que parte del proceso debe ocurrir en forma de monocapa, y una vez que la concentración del metal aumenta la saturación se alcanza en la superficie del material, creándose un efecto repulsivo entre las moléculas. En este caso predomina la quimisorción o adsorción química de acuerdo al modelo de Langmuir para todos los casos ensayados.

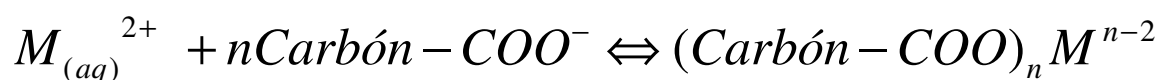
Los máximos de adsorción calculados mediante la ecuación de Langmuir confirman el orden de afinidad de los metales al producto madurado predicho con las isotermas de adsorción. Por tanto el catión que más se adsorbe a la turba madurada es el Cu²⁺ en sistemas de soluto simple.



Mecanismo de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , y Zn^{2+}

En un sistema tan heterogéneo como el estudiado no parece razonable la existencia de un único mecanismo que sea capaz de explicar el proceso de adsorción. Aun así la literatura ha propuesto los mecanismos de ión intercambiable, adsorción y quelatación como los más factibles de acuerdo al conocimiento de la estructura de los carbones constituidos principalmente por grupos carboxilos y fenólicos que favorecen la remoción de iones en solución.

En el rango de pH trabajado (5-6) uno de los procesos más importantes es el intercambio catiónico de los metales por los protones que están presentes en los grupos funcionales del carbón. En un pH cercano a 5 los ácidos carboxílicos se encuentran desprotonados por lo que se incrementa la remoción del metal en solución, la ecuación 4 demuestra el fenómeno que ocurre (Pehlivan y Arslan, 2006):



Ecuación 4: Ecuación que representa el equilibrio de remoción de cationes M^{2+} por mecanismo de ión intercambiable (H^+) en un rango de pH cercano a 5,0 (Modificado de Pehlivan y Arslan, 2006)

M^{2+} = Metal En forma iónica divalente.

Sin embargo, la adsorción por encima de este pH puede ser atribuido a enlaces de coordinación entre el metal y los grupos funcionales hidroxilos que están en la superficie del carbón. En el caso estudiado, el intercambio de los cationes con protones fenólicos es



improbable, ya que la reacción presenta un $pK_a = 9$, lo que quiere decir que el pH del medio debe estar cercano a 9 para que este intercambio ocurra.

La literatura aclara que el intercambio iónico no es el único mecanismo que ocurre y señala la quelatación como un proceso paralelo que debe estar ocurriendo en el cual la carga negativa de la superficie de la materia orgánica interactúa con la carga positiva del metal ya que se ha encontrado que la sorción no es un proceso totalmente reversible (Ong y Swanson, 1966; Pehlivan y Arslan, 2006).

La afinidad de cada metal a la turba madurada también es función de las propiedades químicas del metal enlazado (potencial iónico, configuración electrónica, radio iónico, energía de estabilización del ligando). En la tabla 4 se presentan los valores correspondientes a estas propiedades:

Al igual que en el caso de la turba original, con el sustrato alterado se verifica el orden de adsorción $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

El Cu^{2+} forma los complejos más estables con la materia orgánica debido a que posee una configuración de alto spin de acuerdo a la energía de estabilización de los ligandos (orbital d^9). Cadmio y zinc forman complejos de bajo spin, por lo que sus complejos serán más inestables que los de cobre con el producto madurado.

El radio iónico y el potencial iónico permiten explicar la mayor afinidad del Zn^{2+} por el producto madurado con respecto al Cd^{2+} , ya que se ha encontrado la tendencia de los



cationes a formar complejos de esfera interna más fuertes con ligandos, a medida que incrementa el potencial iónico y disminuye el radio de los cationes (Kalmykova *et al*,2007).

Por lo tanto, el mecanismo de adsorción predominante para Cu^{2+} en el producto madurado parece ser la quelatación con la materia orgánica, seguido por procesos de ión intercambiable; mientras que los otros dos cationes prefieren unirse a los sitios activos dejados por la liberación de los H^+ al medio y la quelatación quedaría en segundo lugar (como mecanismo) para la eliminación de estos iones de la solución.

Comparación de la capacidad de adsorción de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre la turba y sobre el producto de maduración de la turba original de Morrocoy

La turba y su producto de maduración con rango de carbón bituminoso (Villalba, 2007) exhibieron diferencias en su capacidad de adsorción de cationes divalentes (cobre, cadmio y zinc) en un rango de pH entre 5 y 6 a una temperatura constante de 25 °C.

Las figuras 10, 11 y 12 representan las isotermas de adsorción de los cationes a la turba y el producto madurado respectivamente. A primera vista resalta el hecho de que la saturación de la turba madurada se alcanzó a concentraciones iniciales menores que con respecto a la turba original. Esto se observó con ensayos previos que permitieron ajustar las concentraciones iniciales de las soluciones para ambos sustratos carbonáceos. Las graficas indican que la turba posee una capacidad de adsorción mayor con respecto al carbón obtenido por hidropirólisis para todo el grupo de metales ensayados.



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...

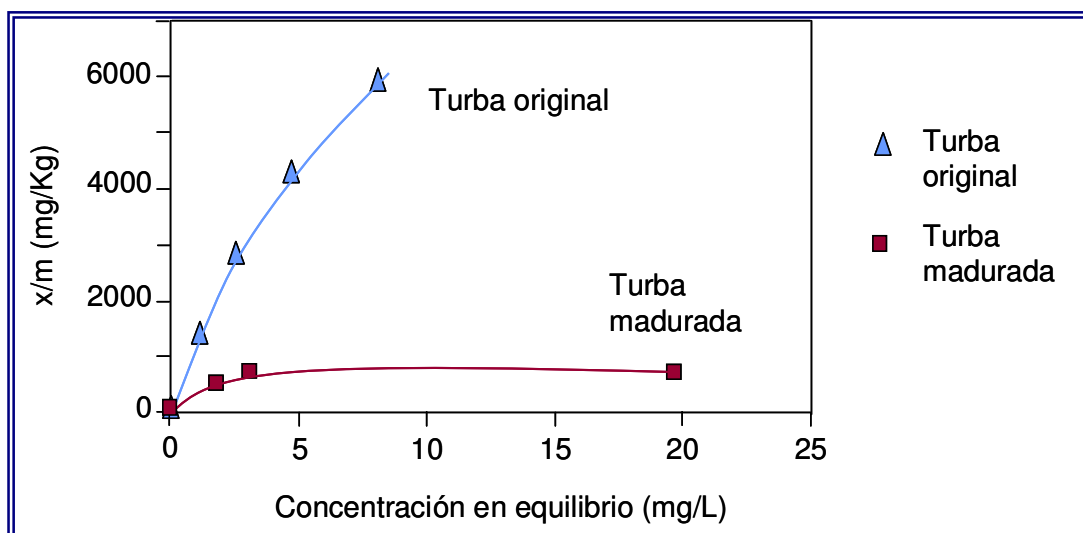


Figura 10: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente

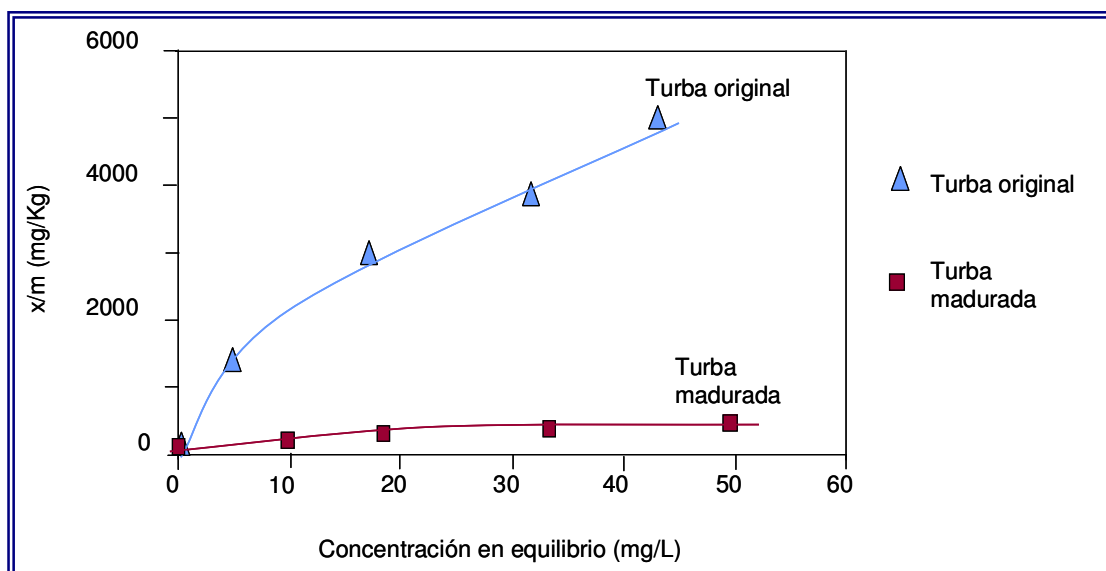


Figura 11: Isotermas de adsorción de Zn^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente

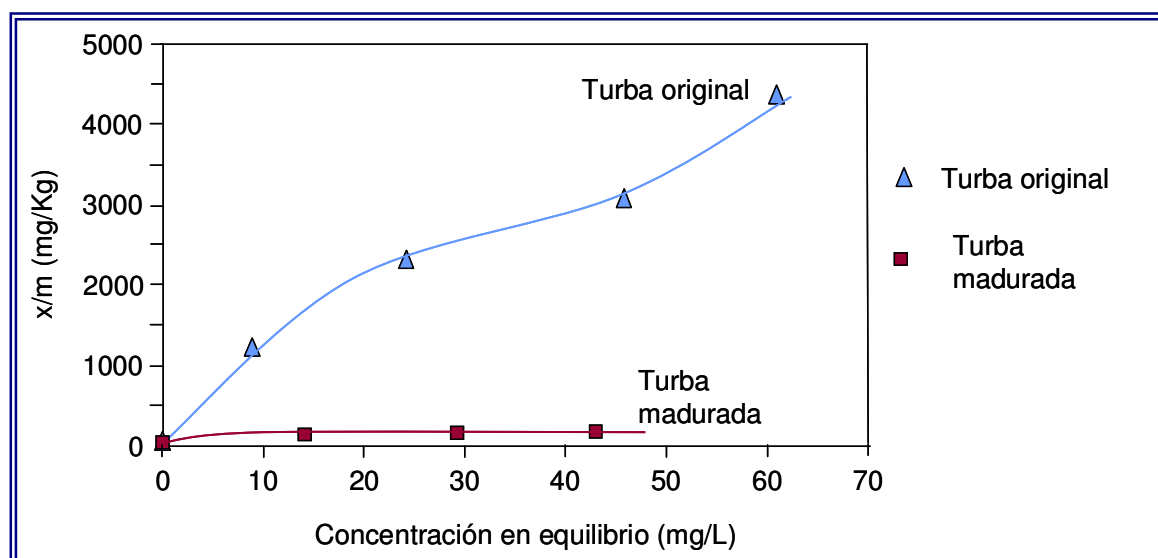


Figura 12: Isotermas de adsorción de Cd^{2+} para la turba original y el producto madurado. x/m = cantidad de catión adsorbido por unidad de adsorbente

Estos resultados concuerdan con los encontrados en la literatura (Ong y Swanson, 1966; Hanzlik *et al.*, 2004, Kalmykova *et al.*, 2007) que coinciden en que la turba es un material orgánico con una elevada capacidad de remover iones presentes en solución mediante diferentes mecanismos, entre los cuales se cuentan el intercambio iónico, adsorción superficial, adsorción química, quelatación, y adsorción-quelatación.

La tabla 6 presenta los coeficientes de Langmuir calculados para la turba original y su producto de maduración. Además contiene un cociente que relaciona la capacidad máxima de adsorción de la turba con respecto al producto de maduración y los porcentajes promedios de adsorción para cada material carbonáceo.



Tabla 6: Constantes de adsorción de Langmuir para las muestras de turba original y turba madurada con cada uno de los metales utilizados

Muestras	Xmax de adsorción (mg/Kg)	k	R ²	% de adsorción promedio	Xmax _{turba} /Xmax _{madurado}
Turba – Cu ²⁺	10000	0,25	0,70	98	14
Turba - Cd ²⁺	3333	0,12	0,88	81	29
Turba - Zn ²⁺	5000	0,12	0,89	85	12
Turba madurada–Cu ²⁺	714	3,5	0,99	80	
Turba madurada–Cd ²⁺	114	9,8	0,99	19	
Turba madurada–Zn ²⁺	417	0,13	0,92	37	

Nota: Los datos corresponden a la adsorción de cada metal en las muestras de turba y la turba madurada. Xmax= Máximo de adsorción del metal sobre la turba; k = constante de Langmuir; R²= coeficiente de regresión de la recta

Los máximos de adsorción obtenidos por regresión de la recta para la turba y para el producto madurado son muy diferentes, destacándose la elevada capacidad de adsorción del primer material con respecto a la turba madurada. La relación $X_{\text{max}_{\text{turba}}}/X_{\text{max}_{\text{madurado}}}$ permite claramente establecer el número de veces que la turba supera al producto madurado con respecto a la adsorción de los cationes. De todos ellos, Cd²⁺ es el que presenta mayor valor de la relación, ya que la turba es capaz de adsorber 29 veces más el catión que el producto madurado, lo que refleja su poca afinidad por los sitios de adsorción de este material.

Cobre y zinc (iones divalentes) poseen diferencias menos marcadas que cadmio logrando adsorber 14 y 12 veces más, respectivamente, en la turba original. A pesar de que este valor es menor con respecto al de cadmio, resulta significativo a la hora de



evaluar la capacidad de adsorción de los materiales. Esta relación también indica que ambos cationes pueden ser adsorbidos más eficientemente por la turba madurada que Cd^{2+} , por tanto la afinidad de ellos es superior.

Esta información es corroborada por los porcentajes de adsorción promedios para cada uno de los cationes utilizados sobre los materiales carbonáceos. Cuando se analiza cada uno de los cationes se puede determinar que ellos se comportan de forma diferente con cada uno de los adsorbentes ensayados. Cobre se adsorbe preferencialmente con respecto a zinc y cadmio, mientras que cadmio es el metal que se adsorbe en menor proporción a los adsorbentes. Por tanto el orden de adsorción y de afinidad de los metales a la turba y el producto de maduración es $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

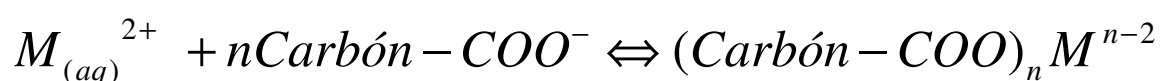
La regresión de Langmuir estuvo mejor ajustada a los datos del producto de maduración que con respecto a la turba original. Esto puede estar revelando que el mecanismo de adsorción de los metales al producto madurado es más sencillo, y viene dado mayoritariamente por un fenómeno de quimisorción en el cual se forma una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Sin embargo no es posible descartar que estén ocurriendo mecanismos de adsorción física, ya que en un sistema como el estudiado, distinguir un mecanismo de otro es muy complejo.

Lo que sí está claro es que la heterogeneidad de la turba y la complejidad de su estructura dificultan el ajuste de los datos a los modelos de isothermas más sencillos, como Langmuir y Freundlich. Esta situación impide afirmar que un mecanismo de adsorción



predomine sobre otro. Aun así con los resultados de investigaciones previas en esta área se conoce que la remoción de iones en solución por medio del uso de la turba, puede venir dado por mecanismos de adsorción, ión intercambiable y quelatación (Ong y Swanson, 1966; Hanzlik *et al.*, 2004, Kalmykova *et al.*, 2007).

En esta investigación se propone el mecanismo de ión intercambiable como el predominante en la adsorción de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} a la turba y al producto madurado. Es conocido que en el rango de pH estudiado los ácidos carboxílicos se encuentran desprotonados, quedando un sitio libre con carga negativa que puede venir a ser ocupado por los cationes que están en solución, mediante la ecuación 4 (Pehlivan y Arslan, 2006).



Ecuación 4: Ecuación que representa el equilibrio de remoción de cationes M^{2+} por mecanismo de ión intercambiable (H^+) en un rango de pH cercano a 5,0. (Modificado de Pehlivan y Arslan, 2006)

M^{2+} = Metal En forma iónica divalente

Mientras que Cu^{2+} , aparte de poder unirse a los sitios activos dejados por la liberación de los H^+ , presenta una preferencia de quelatación sobre los otros iones debido a la estabilidad de sus complejos. No obstante, estos fenómenos no son aislados, sino que comprenden una serie de complejas reacciones en el material heterogéneo con todos los



mecanismos mencionados. Es decir, que para ambos materiales los mecanismos de adsorción predominantes son ión intercambiable y quelatación con diferentes intensidades.

Por otra parte, resulta indiscutible que a pesar de que el producto de maduración fue obtenido a partir de la hidropirólisis de la turba, existen diferencias marcadas de adsorción que deben estar relacionadas con los cambios que sufre la materia orgánica durante la maduración. Villalba (2007) reporta que la maduración de la turba en las mismas condiciones trabajadas en el presente estudio conduce a un aumento en el porcentaje de COT y disminución de la humedad, atribuidas a la pérdida de grupos funcionales y heteroátomos durante la carbonificación.

Esta pérdida de grupos funcionales, junto con una disminución del área superficial por efecto de la compactación del producto madurado durante la carbonificación (Ong y Swanson, 1966), son los responsables de la menor capacidad de adsorción de este material con respecto a la turba original, ya que además de limitar el mecanismo de ión intercambiable, afectan la adsorción física (área superficial). Resultados similares se han encontrado para series de carbones naturales, con los cuales se ha logrado demostrar que la capacidad de adsorción disminuye durante la maduración desde la turba al carbón (Ong y Swanson, 1966).

Por otra parte, el contenido de arcillas de los materiales carbonáceos constituye una variable importante en el estudio de las capacidades de adsorción de los mismos,



porque numerosos estudios avalan el uso de las arcillas como adsorbentes de bajo costo para metales pesados en solución, debido a su área superficial y a su estructura (Bhattacharyya y Gupta, 2008;). Considerando la heterogeneidad de la muestra, en la cual están presentes cantidades variables de arcillas es posible asegurar que ellas están participando en la adsorción de metales pesados en el trabajo desarrollado.

Las arcillas al igual que la materia orgánica pueden estar sufriendo modificaciones durante la hidropirólisis, que pueden estar disminuyendo su capacidad de adsorción y que se refleja en la menor capacidad del material madurado para retener los cationes Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Finalmente, conforme a las afinidades de los metales a los materiales carbonáceos también es importante acotar que las propiedades químicas de los cationes (radio iónico, configuración electrónica, potencial iónico) son claves para poder explicar las diferencias en las capacidades de adsorción de ellos sobre la superficie de los adsorbentes (tabla 4, pag 48).

Considerando el radio iónico, el potencial iónico y la energía de estabilización del ligando resulta claro que Cu^{2+} es el catión con mayor preferencia por los sitios activos de los materiales carbonáceos, ya que a los valores de pH trabajados puede desplazar a los H^+ que están presentes en los grupos carboxílicos y además puede formar complejos de más estables con la materia orgánica que Cd^{2+} y Zn^{2+} por su elevado potencial iónico (Kalmykova *et al.*, 2007; Qin *et al.*, 2006).



Además, el llenado parcial de su orbital d lo convierte en un catión reactivo frente a los otros dos que poseen el orbital d lleno y presentan reactividad en los electrones de su capa más externa.

El potencial iónico y el radio iónico del Zn^{2+} permiten explicar su mayor afinidad a los materiales carbonáceos con respecto al Cd^{2+} . El catión de zinc posee un mayor potencial lo que aumenta su capacidad de asociarse a los sitios activos de la turba y de la turba madurada.

Los resultados encontrados poseen una connotación ambiental. Las zonas con amplias distribuciones de turberas constituyen filtros naturales que retienen metales, en especial Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , actuando como barreras contra la contaminación y previniendo la movilización de estos elementos en los sistemas naturales bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad.

En ecosistemas costeros o de formación de turbas, la elevada capacidad de adsorción resulta vital, ya que limita la exposición de los organismos vivos a metales pesados, cuya toxicidad los hace muy peligrosos. Además, estos metales son bioacumulados y carecen de un mecanismo de degradación lo que acentúa su efecto en la naturaleza.

En base a la investigación es posible establecer que las turbas más superficiales con alto contenido de grupos funcionales y con una gran área superficial, presentan una mayor capacidad de adsorción que las turbas más profundas que han empezado a sufrir



un proceso de carbonificación, en el cual la compactación y la pérdida de grupos funcionales conducen a una disminución de la capacidad de adsorción.

En resumen, la pérdida de adsorción se hace más notoria a medida que la turba varia de rango con la madurez (hasta alcanzar la etapa de carbón), y este proceso va de la mano con la profundidad a la que se encuentre el material carbonáceo.

La interpretación anterior sugiere que en las turberas en un tiempo 0 ($t=0$), este material está adsorbiendo diferentes especies metálicas como una gran esponja, cargando consigo estos iones durante el soterramiento. Considerando una tasa de acumulación de 1 mm/ año, a un tiempo 1 ($t_1= 10.000$ años, por ejemplo) esa misma turba se encontrará a 10 m de profundidad, donde la maduración comienza a ser más activa y propicia la perdida paulatina de grupos funcionales.

A medida que transcurre el tiempo ($t_2=100.000$ años) y el proceso de soterramiento sigue actuando, la turba puede hallarse a profundidades de hasta 100 m, y su madurez puede ser tal, que la capacidad de adsorción del sustrato sea significativamente menor que la turba superficial, provocando que los iones inicialmente adsorbidos comiencen a desorberse, y migren junto con el agua intersticial que asciende en búsqueda de menores presiones, siendo nuevamente asimilados por la turba más reciente o superficial (figura 13).

Este fenómeno podría explicar porque la composición de muchas turberas, muestreadas superficialmente, reflejan un enriquecimiento en especies metálicas (origen



natural o antrópico) que no tienen relación con las concentraciones de esas especies en los ambientes próximos a las zonas de turbas, ni con la influencia de partículas atmosféricas.

Sin embargo, la turba soterrada queda cargada con parte de estos metales porque la desorción no es total. Estos metales constituyen la fracción inorgánica de los carbones una vez que se alcanza este rango de madurez.



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...

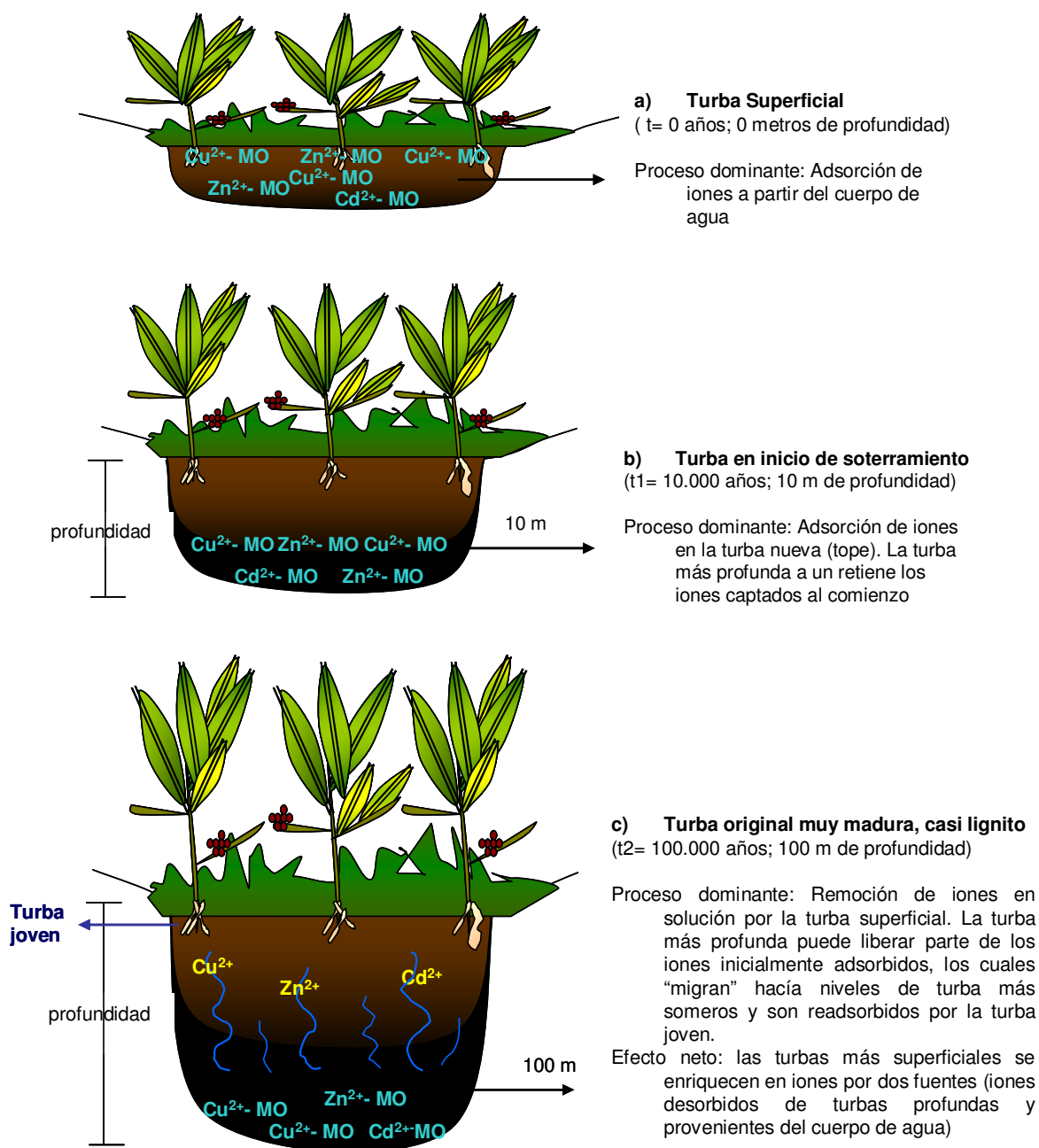


Figura 13: Cambios en la capacidad de adsorción de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre la turba durante la maduración, considerando una tasa de acumulación de materia orgánica de 1 mm/año (Teichmüller, 1962, en Tissot y Welte, 1984). MO= materia orgánica; M^{2+} - MO= Interacción entre un catión metálico y la materia orgánica



CONCLUSIONES

- El orden de afinidad de los metales a la turba original y al producto madurado en orden decreciente es $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Esta afinidad viene dada por la compatibilidad de los cationes a los sitios activos de la materia orgánica (principalmente grupos carboxílicos) junto con las propiedades químicas de cada elemento que le confieren mayor reactividad y estabilidad en quelatos.
- El fenómeno de adsorción de los cationes a la turba y al producto madurado estuvo dado principalmente por la quelatación y el mecanismo de ión intercambiable, en los cuales los ligandos polidentados y los grupos carboxílicos poseen la mayor actividad para que se adsorban los cationes.
- La turba posee una elevada capacidad de adsorción con respecto al producto madurado, para todos los cationes estudiados. Cobre, cadmio y zinc (especies divalentes) pueden ser adsorbidos en un factor de diez veces más por la turba lo que indica que este material posee mayor cantidad de sitios activos donde pueden unirse los cationes.



- En sistemas naturales las turberas actúan como grandes biofiltros o barreras contra la contaminación, ya que retienen a los metales pesados como Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} que se están movilizand o en solución en pH cercanos a la neutralidad. Esta función resulta interesante ya que disminuye la biodisponibilidad de estos cationes y por tanto su efecto nocivo en los organismos vivos.
- La disminución en la capacidad de adsorción del producto madurado con relación a la turba original se debe a una progresiva pérdida de grupos funcionales durante la carbonificación y al efecto de compactación que limita la exposición de las superficies activas del producto madurado para la adsorción. Este efecto se hace más notorio con el aumento de rango de la turba a carbón bituminoso.
- Las turbas superficiales tendrán una mayor cantidad de especies metálicas con respecto a las que estén mas profundas, producto de la adsorción de iones que continuamente entran al sistema (natural o antrópico) y de la expulsión de aguas intersticiales que van cargadas de iones desorbidos de turbas o lignitos profundos y que migran hacia la superficie.



RECOMENDACIONES

- Para evaluar mejor la capacidad de adsorción de la turba sería recomendable realizar análisis de difracción de rayos X a las muestras, con la finalidad de determinar los minerales presentes y su posible conexión con la adsorción de los cationes bajo estudio.
- Aislar la materia orgánica y la mineral en las muestras de turba y su producto madurado para establecer en que proporción se adsorben los cationes a estas fracciones, y comprobar cual de ellas es la principal responsable del fenómeno de adsorción en estos materiales.
- Es recomendable evaluar la capacidad de adsorción de series de carbones naturales (con rango de carbón bituminoso) para compararlos con el carbón obtenido por hidropirólisis y establecer las posibles semejanzas o diferencias en los procesos de adsorción. Estos puntos de comparación serían útiles ya que para la comparar la hidropirólisis y el proceso natural de maduración.



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...

- Es necesario realizar más ensayos de adsorción con Cd^{2+} sobre la turba con la finalidad de determinar si corresponde con dos etapas de adsorción

dominadas por reacciones cinéticas distintas según lo observado durante la investigación, correspondiendo a una segunda fase de adsorción.

- Es importante seguir con esta línea de investigación para indagar sobre la posibilidad de adsorber otros elementos de relevancia ambiental (por ejemplo: As, Pb, Hg, U, Cr, Ni) sobre la turba y los carbones con la finalidad de evaluar la capacidad de adsorción. En un futuro estos trabajos podrían contribuir al uso de la turba o de carbones en procesos de tratamiento de aguas, o de barreras naturales contra la contaminación.



BIBLIOGRAFÍA

- Behar, F.; Lewan, M.; Lorant, F.; Vandenbroucke, M. (2003) Comparison. of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions. Organic Geochemistry, Vol. 34, pp. 575-600.
- Benzo, D. (2005). T.M. Interacción entre ácidos húmicos con compuestos orgánicos y metales de origen antrópico. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
- Bhattacharyya, K., Gupta, S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 140, pp 114-131.
- Brown, P.; Gill, S.; Allen, S. (2000) Metal removal from wastewater using peat. Water Research, Vol.34, Nº16, pp. 3907-3916.
- Caccamo, J. (2007). T.E.G. Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de la fracción de hidrocarburos saturados. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
- Chen, X.; Gosset, T.; Thèvenot, D. (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. Water Research, Vol. 24, Nº12, pp. 1463-1471.



-
- Collin, W. (1984) Coal geology and coal technology. Blackwell Scientific Publications, pp. 1-6 y 63-69.
 - Couillard, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. Water Research, Vol. 28, Nº 6, pp. 1261-1274.
 - Diessel, F. (1992). Coal bearing depositional systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 5-41 y 71-74.
 - Eglinton, G. y Murphy, M. (1969) Organic Geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 699-720.
 - Esteves, I. H., Martínez, M. (1997) El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación. Revista de la Sociedad venezolana de Química. Vol. 20, Nº 2, pp. 3-6.
 - Glasstone, S. (1972). Tratado de química física. Edición Aguilar, 7ma. Edición, pp.1075-1095.
 - Gosset, T., Trancart, J. y Thévenot D. 1986) Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. Water Research, Vol. 20, Nº 1, pp. 21-26.
 - Hanzlík, J.; Jehlicka, J.; Sebek, O.; Weishauptova, Z.; Machovie, V. (2004). Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials. Water Research, Vol. 38, pp 2178-2184.



-
- Ho, Y., Wase, J., Forster C. (1995) Batch niquel removal from aqueous solutions by *sphagnum moss* peat. Water Research, Vol. 29, N°5, pp 1327-1332.
 - Ho, Y. y McKay, G. (1999). The sorption of lead (II) ions on peat. Water Research, Vol. 33, N° 2, pp. 587-584.
 - Kalmykova, Y.; Strombal, A.; Steenari, B. (2007). Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn, on *Sphagnum peat* from solutions with low concentrations. Journal of Hazardous Materials, Vol 152, pp 885-891.
 - Kiden, K.; Adachi, R.; Murata, S.; Nomura, M. (2007) Hydrous pyrolysis of two kinds of low rank coal for relatively long duration. Fuel, pp 1-7.
 - Killops, S. y Killops, V. (1993). An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific and Technical, Essex UK y John Wiley y Sons. New York, Cap 4, pp 122-131
 - Landais, P.; Michels, R.; Poty, B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 16, pp 103-115.
 - Landais, P., Monthieux, M. (1988) Closed system pyrolysis: An effective technique for simulating natural coal maturation. Vol. 20, pp 123-132.



- López, L. y Mogollón, J. (1990) Metales en ácidos húmicos. Revista de la Sociedad Venezolana de Química. Vol. 13, N°3, pp. 25-28.
- Ma, W. y Tobin, J. (2004). Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium. Biochemical Engineering Journal. 18, pp. 33-40.
- Michels, R., Landais, P. (1993) Artificial Coalification: comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. Fuel. Vol. 73, N° 11, pp 1691-1696.
- Ong, H., Swanson V. (1966). Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. Economic Geology, Vol. 61, pp 1214-1231.
- Orem, W.; Neuzil, S.; Lerch, H.; Cecil, C. (1996) Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia. Organic Geochemistry. Vol. 24, N° 2, pp 111-125.
- Pehlivan E., Arslan G. (2006). Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia. Journal of Hazardous Material. Vol. B138, pp 401-408.
- Qin, F.; Wen, B.; Shan, X.; Xie, Y.; Liu, T.; Zhang, S; Khan, S. (2006). Mechanism of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. Environmental Pollution. 144, pp. 669-680.
- Schopf, J. M. (1956) A definition of coal. Economic Geology. Vol. 51, pp 521-527.



-
- Shaw, D. (1970). Introducción a la química de superficies y coloides. Editorial Alambra, pp.121-134.
 - Shearer, J. C., Moore, T. A. (1996) Effects of experimental coalification on texture, composition and compaction in Indonesian peat and wood. Organic Geochemistry. Vol. 24, N° 22, pp 127-140.
 - Spark, J.; Wells, J; Johnson, B. (1997). The interaction of a humic acid with heavy metals. Aus. J. Soil Res Vol. 158, pp 89-101.
 - Tibor, R. (1979) Físico-química de superficies. Departamento de asuntos científicos de la secretaria general de la Organización de Estados Americanos, pp 55-69.
 - Tissot, B. y Welte, D. (1984) Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag Berlín Heidelberg pp 229-253
 - Van Dijk, H. (1971). Cation binding of humic acids. Geoderma, 5, pp. 53-66.
 - Van Krevelen D. (1981). Coal. Elsevier, pp 120-125.
 - Villalba, M. (2007). T.E.G. Efecto del tiempo y la temperatura de maduración artificial de turbas sobre la composición y distribución de la fracción de marcadores aromáticos. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias.
 - Yao, S; Chunyan, X.; Hu, W.; Cao, J.; Zhang, C. (2005) A comparative study of experimental maturation of peat, brown coal and subbituminous coal:



Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción...

Implications for coalification. International Journal of Coal Geology, 66, pp. 108-118.

- Yoneshabi, K; Pechayasipit, J.; Vijarnsorn, P.; Zahari, A.; Kyuma, K. (1994).
Chemical alterations of tropical peat soils determined by Waksman's



proximate analysis and properties of humic acids. Soil Science and Plant Nutrition. 40, 435-444.

- Whitby, L.M.; M. Schnitzer. 1978. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural water sheds. Can. J. Soil Sc. 58:167-178



APÉNDICE

Apéndice 1: Curvas de Calibración utilizadas para la determinación de la concentración de las muestras

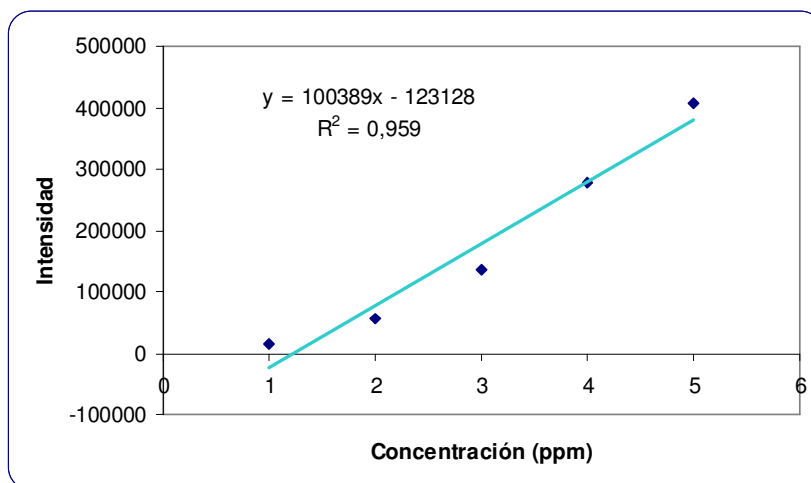


Figura 14: Curva de calibración de cobre para las muestras

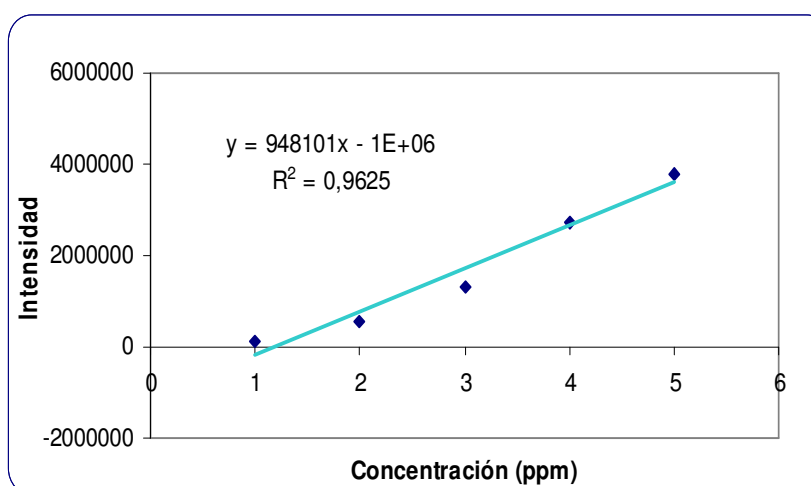


Figura 15: Curva de calibración de zinc para las muestras

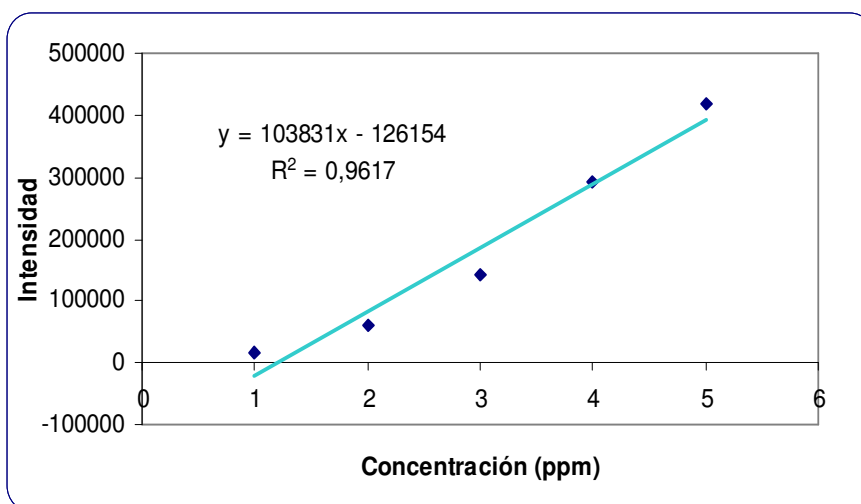


Figura 16: Curva de calibración de cadmio para las muestras

Apéndice 2: Isotermas de adsorción de Langmuir para cada uno de los metales

a) Isotermas de Langmuir de cadmio sobre la turba original y la turba madurada

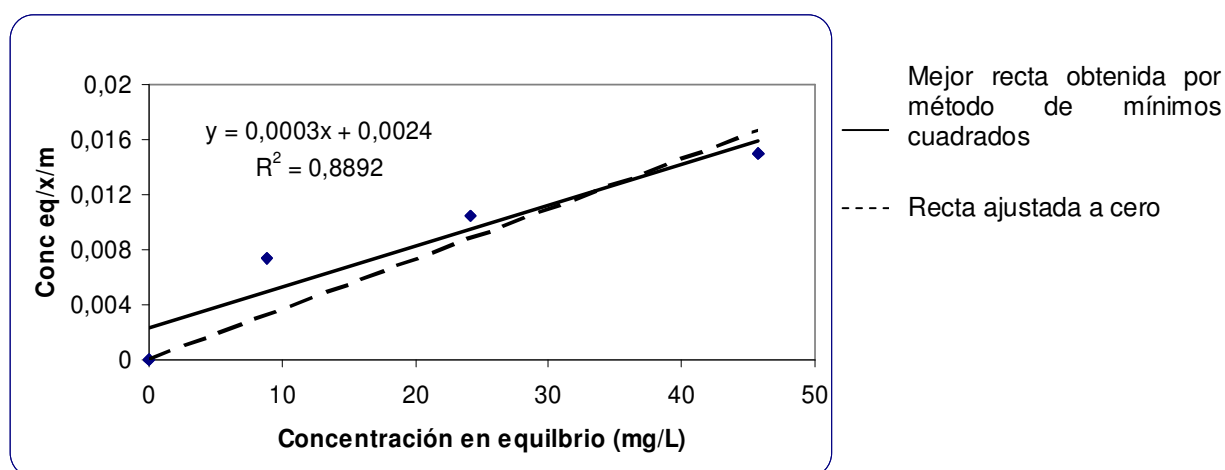


Figura 17: Isotherma de Langmuir para cadmio sobre la turba original

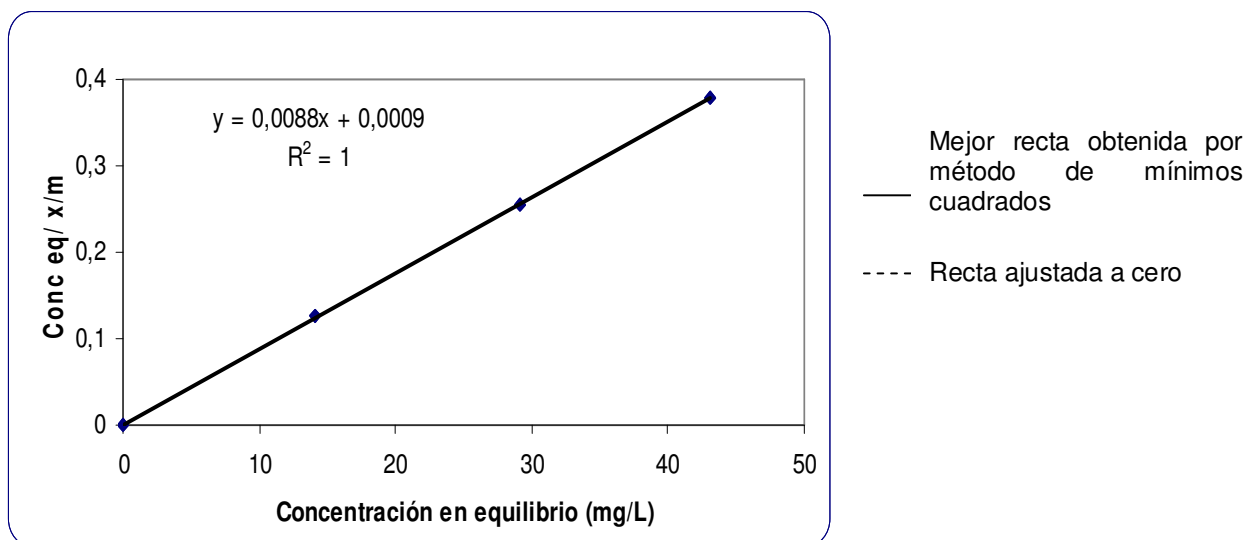


Figura 18: Isotherma de Langmuir para cadmio sobre la turba madurada

b) Isothermas de Langmuir de cobre para la turba original y la turba madurada

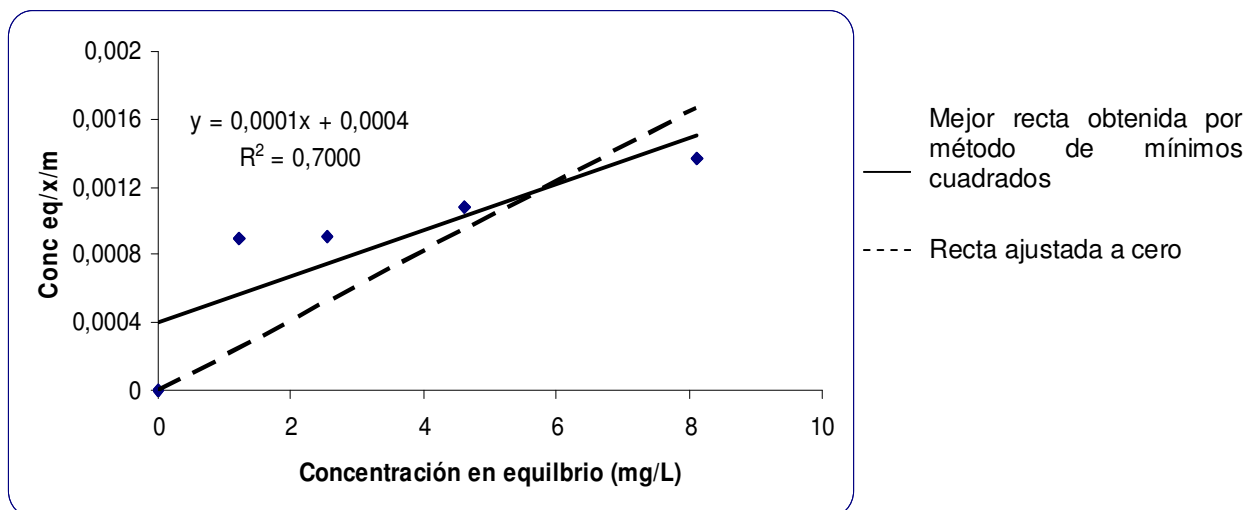
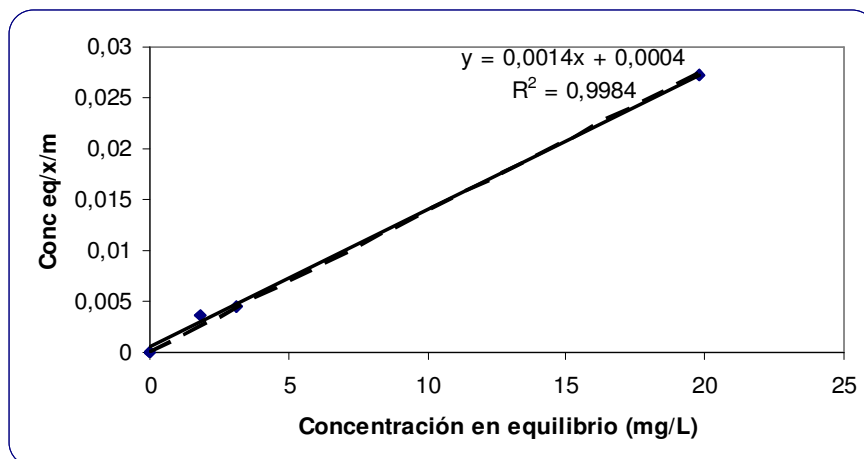


Figura 19: Isotherma de Langmuir para cobre sobre la turba original

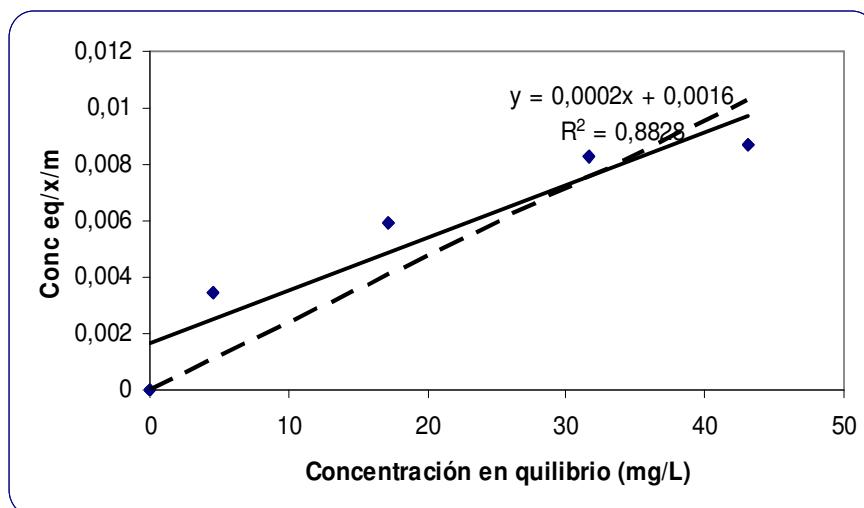


Mejor recta obtenida por
método de mínimos
cuadrados

---- Recta ajustada a cero

Figura 20: Isotherma de Langmuir para cobre sobre la turba madurada

c) Isothermas de Langmuir de zinc para la turba original y la turba madurada



Mejor recta obtenida por
método de mínimos
cuadrados

---- Recta ajustada a cero

Figura 21: Isotherma de Langmuir para zinc sobre la turba original

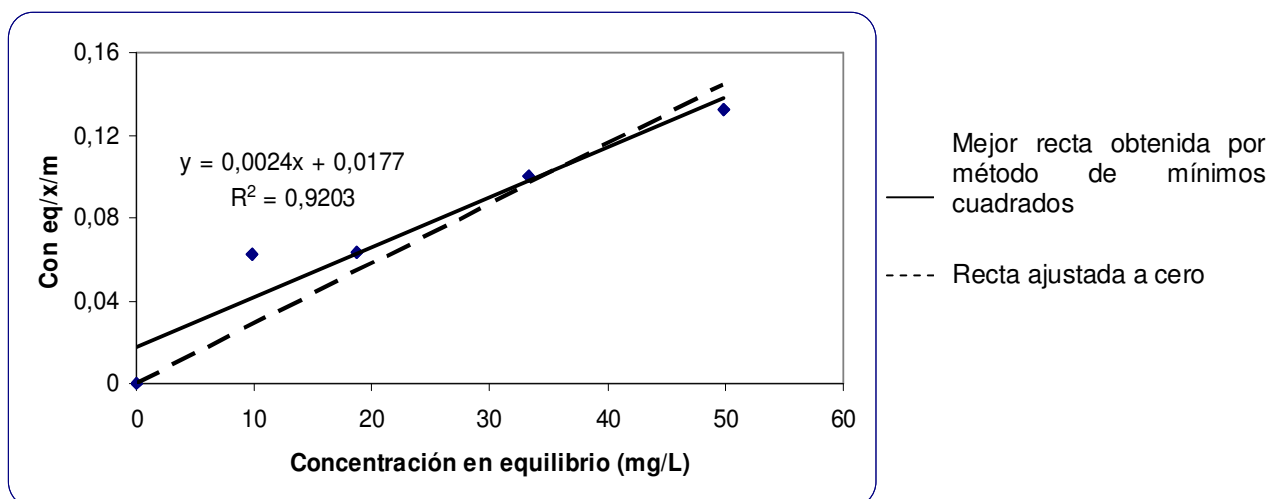


Figura 22: Isotherma de Langmuir para zinc sobre la turba madurada

Apéndice 3: Porcentaje de humedad de la turba

Tabla 7: Masa de turba húmeda y seca

Réplica	Masa de muestra	Masa de muestra-humedad	% de humedad promedio
A	0,5032 ± 0,0001	0,4490 ± 0,0001	10,2 %
B	0,5009 ± 0,0001	0,4515 ± 0,0001	
C	0,5089 ± 0,0001	0,4577 ± 0,0001	

$$\%humedad = \frac{\text{Peso(húmedo)} - \text{Peso(seco)}}{\text{Peso(húmedo)}} * 100$$

Ecuación 5: Cálculo del porcentaje de humedad en la muestra