

Efecto del incremento en pH sobre la adsorción de contaminantes peligrosos por arcillas organofílicas

Alberto Uribe Jongbloed

El pH del medio en que ocurre la adsorción puede llegar a ejercer un efecto importante sobre la misma, dependiendo de la naturaleza química del compuesto que la arcilla va a remover. Los resultados demuestran que el efecto ejercido es proporcional a la acidez del compuesto.

INTRODUCCIÓN

La adsorción de materiales contaminantes por arcillas organofílicas es un tratamiento potencialmente efectivo para recuperar lugares contaminados, de acuerdo con estudios que se han hecho para poder determinar la efectividad de dicho tratamiento (Kramer, 2000; Uribe, 2000a; Uribe, 2000b). Una de las posibilidades de uso de las arcillas organofílicas es como agente estabilizante en la solidificación y estabilización de materiales peligrosos (Montgomery, Sollars *et al.*, 1991; Lo, 1996), pero un interrogante se genera en este caso: ¿cómo varía el comportamiento adsorptivo de la arcilla una vez dentro de la matriz de cemento? Dos efectos principales suceden dentro de la reacción de hidratación del cemento; primero, el aumento de temperatura debido a la reacción exotérmica y, segundo, un incremento importante del pH dentro del ambiente de reacción. El efecto del aumento de temperatura ya se estudió previamente (Uribe, 2000a). Este trabajo tiene como fin evaluar el efecto del pH en la adsorción de contaminantes sobre la arcilla.

PROCEDIMIENTO

Se realiza un grupo de isotermas de adsorción para analizar el efecto que

un pH alto tiene sobre la adsorción de los contaminantes por la arcilla. El incremento del pH se obtiene añadiendo una pequeña cantidad de Ca(OH)_2 para simular el entorno en que la arcilla se encontraría después de solidificada en una matriz de cemento. Como experimento de control se utiliza NaOH con el objeto de discriminar el efecto producido por el pH de aquél causado por la interacción catiónica.

Para cada contaminante se determinan cuatro isotermas idénticas de adsorción. Una vez en equilibrio, la primera de las series se utiliza para medir la isoterma, a la segunda se le agregan 0,2 mL de solución 5N de Ca(OH)_2 , la tercera se alcaliniza con 0,2 mL de NaOH^{-5N} y la cuarta se deja intacta como control. Una vez alcalinizadas, las series se llevan a rotación por un período de equilibrio de 24 ± 1 h, acompañadas de la serie intacta. Luego de alcanzar equilibrio nuevamente, se miden las isotermas para cada serie.

RESULTADOS

1. Fenol

En la figura 1 se muestran las isotermas obtenidas para fenol. Para este experimento, todos los grupos de muestras se llevan a equilibrio de la misma manera que en los experimentos de temperatura (Uribe, 2000a).

Instructor del Centro de Estudios Ambientales de la Escuela Colombiana de Ingeniería, ingeniero civil de la ECI, M.Sc. Environmental Engineering, University of Cincinnati.

Cuadro 1
Regresiones lineales obtenidas para las isotermas arcilla organofílica-fenol

pH Isoterma Temp. 22°C	Ecuación obtenida $C_s = m(C_e) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
7,18, antes	$1,40 \cdot 10^{-4}(C_e) - 2,58 \cdot 10^{-4}$	0,9965
> 12, NaOH	$4,35 \cdot 10^{-5}(C_e) - 3,73 \cdot 10^{-4}$	0,8773
> 12, Ca(OH) ₂	$3,80 \cdot 10^{-5}(C_e) + 8,34 \cdot 10^{-4}$	0,9767
7,18, después	$1,53 \cdot 10^{-4}(C_e) - 1,47 \cdot 10^{-3}$	0,9912

C_s = Concentración superficial (mg/mg)

C_e = Concentración de equilibrio en solución (mg/L).

Se puede observar en las isotermas que el fenol fue removido de la superficie de la arcilla cuando las soluciones de muestra fueron alcalinizadas. La isoterma cayó por lo menos en un factor de seis veces cuando se alcalinizó a pH mayores de 12 ya sea con NaOH o con Ca(OH)₂. En el cuadro 1 se describe la linearización de las isotermas obtenidas para este experimento.

Las isotermas de control muestran una buena correlación entre ellas mismas (antes y después), y con resultados anteriores, dando a entender que las diferencias en resultados se deben exclusivamente a la adición del álcali. Aunque hay una pequeña diferencia en la isoterma obtenida para Ca(OH)₂ con aquella obtenida para NaOH, el efecto es prácticamente el mismo.

A estos altos niveles de pH, el fenol se halla completamente ionizado en su forma de ion fenolato. El ion fenolato es negativo y la superficie de la arcilla es también netamente negativa. El efecto combinado de un ion negativamente cargado con una carga superficial también negativa podría explicar perfectamente la desorción del compuesto. Se puede decir que la adsorción de moléculas ionizables es altamente dependiente del pH.

2. 2-clorofenol

En la figura 2 se ilustran los datos isotermos recolectados para 2-clorofenol. Para este caso, al igual que para el fenol, se observa una caída significativa en las isotermas de adsorción, indicando desorción del compuesto a causa de la alcalinización de la muestra. Se puede afirmar que el efecto observado se debe primordialmente al pH. Las isotermas para las adiciones de NaOH y Ca(OH)₂ son, como para fenol, prácticamente idénticas, y el efecto final es en general el mismo. En el cua-

dro 2 se muestran las ecuaciones de ajuste de los datos obtenidos.

El desprendimiento del compuesto de la superficie de la arcilla puede obedecer al mismo principio que se usa con el fenol. Como el fenol, 2-clorofenol se encuentra en su forma de ion negativo a valores de pH elevados y la interacción entre el ion y la superficie negativa de la arcilla puede que obligue a la molécula a desprenderse.

3. Anilina

Los resultados obtenidos (figura 3) sugieren que ni el pH ni la concentración catiónica de la solución ejercen efecto alguno sobre la capacidad de adsorción de la arcilla. En el cuadro 3 se observan las ecuaciones de linearización de los datos adquiridos para anilina.

Los datos indican que el incremento de pH no afecta la adsorción y que no hay efecto de intercambio catiónico sobre la superficie de la arcilla.

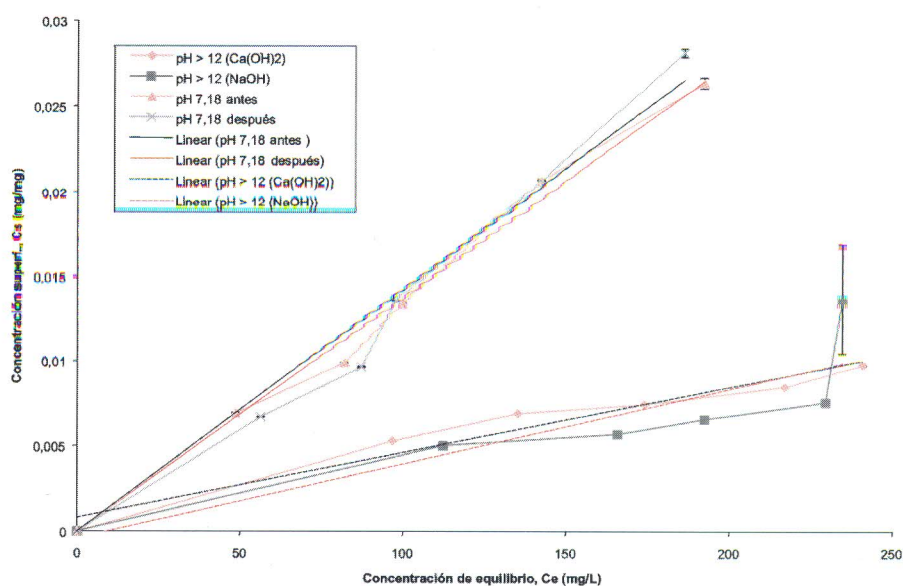


Figura 1. Isotermas de arcilla organofílica-fenol a diferentes valores de pH.

Cuadro 2
Regresiones de potencia obtenidas para las isotermas arcilla organofílica-2-clorofenol

pH Isoterma Temp. 22°C	Ecuación obtenida $C_s = \alpha_f \cdot (C_e)^{C_f}$	Coefficiente de correlación R^2
6,8 Compuesto*	$0,00434 \cdot (C_e)^{0,5387}$	0,9910
>12, NaOH	$0,000344 \cdot (C_e)^{0,6557}$	0,9531
> 12, $Ca(OH)_2$	$0,00126 \cdot (C_e)^{0,4589}$	0,9733

*La regresión cumple para la isoterma tanto antes como después de la adición.
 C_s = Concentración superficial (mg/mg)
 C_e = Concentración de equilibrio en solución (mg/L)
 α_f, C_f = Constantes de proporcionalidad modelo de Freundlich.

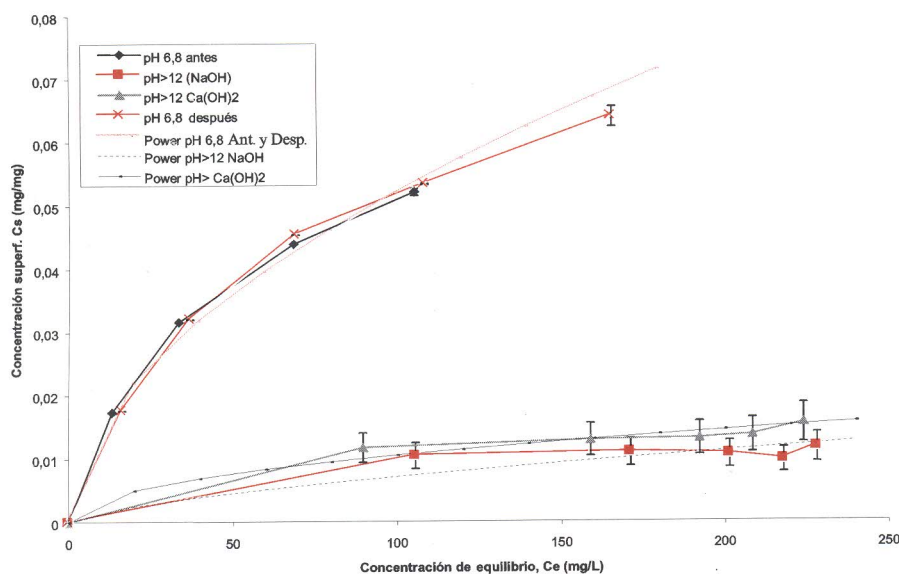


Figura 2. Isotermas de arcilla organofílica-2-clorofenol a diferentes valores de pH.

Cuadro 3
Regresiones lineales obtenidas para las isotermas arcilla organofílica - anilina

pH Isoterma Temp. 22°C	Ecuación obtenida $C_s = m(C_e) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
7,52, antes	$6,0 \cdot 10^{-5}(C_e) - 3,53 \cdot 10^{-5}$	0,9891
> 12, NaOH	$6,2 \cdot 10^{-5}(C_e) - 4,1 \cdot 10^{-4}$	0,9819
> 12, $Ca(OH)_2$	$4,94 \cdot 10^{-5}(C_e) - 3,07 \cdot 10^{-5}$	0,9989
7,18, después	$4,6 \cdot 10^{-5}(C_e) + 2,8 \cdot 10^{-4}$	0,9718

C_s = Concentración superficial (mg/mg)
 C_e = Concentración de equilibrio en solución (mg/L).

La anilina es una base débil, es decir, que en el caso de tener pH muy alto, permanece en su forma neutral (no protonada). Sin embargo, no se puede establecer ninguna diferencia entre las isotermas para anilina ionizada (ion anilinio) y aquellas en las cuales la anilina estaría presente en mayor proporción en su forma neutral.

4. Clorobenceno

La isoterma obtenida por el experimento llevado a cabo con clorobenceno se muestra en la figura 4. Se aprecia claramente que la adsorción de clorobenceno tampoco se ve afectada por el pH ni por la adición del catión. En el cuadro 4 se muestra la linearización de los datos de la isoterma encontrada.

Como el clorobenceno es un compuesto orgánico no polar, el pH no debería ejercer ningún efecto sobre sus propiedades. A partir de los datos experimentales se puede observar que, de hecho, la adsorción de clorobenceno no se afecta por el incremento dramático del pH. Los datos también sugieren que no ocurre intercambio catiónico. La similitud de las isotermas implica que el componente activo de la arcilla permaneció en su lugar, porque de otro modo la adsorción de clorobenceno se vería seriamente afectada. Se espera un efecto de desorción si el intercambio inónico es extenso, debido a la baja capacidad de las arcillas naturales a adsorber sustancias orgánicas. Si hay intercambio iónico, la arcilla se convierte en arcilla natural.

5. Desorción natural

Los experimentos de desorción natural están encaminados a determinar si tanto la anilina como el cloro-

benceno pueden desprenderse de la superficie de la arcilla después de alcanzar el equilibrio por un cambio súbito en la solución. En los cuadros 5 y 6 se resumen los resultados obtenidos en el experimento de desorción.

Como se muestra en dichos cuadros, ocurre una desorción inversamente proporcional al recubrimiento superficial (saturación de la superficie). Aunque no se tienen medidas exactas del cubrimiento superficial, a mayor recubrimiento superficial, menor cantidad de arcilla usada.

Como ya se demostró (Uribe, 2000a), la energía de adsorción (calor isotérico de adsorción) decrece a medida que el recubrimiento superficial crece. Si esta relación es cierta para la anilina y el clorobenceno, y la adsorción es energéticamente débil, la cantidad desprendida deberá ser directamente proporcional al recubrimiento superficial y, por ende, inversamente proporcional a la cantidad de arcilla usada. En las figuras 5 y 6 se puede observar la representación gráfica de la fracción desprendida (desorción) contra la cantidad de arcilla usada (masa de arcilla). Para ambos casos (anilina y clorobenceno) se demuestra que la cantidad desprendida es inversamente proporcional a la cantidad de arcilla.

El ajuste logarítmico representa la relación encontrada entre la fracción desprendida y la masa de arcilla (usada como indicativo del recubrimiento superficial). Esta representación está de acuerdo con la suposición de una energía de adsorción decreciente a medida que la superficie cubierta aumenta. A mayor área cubierta (menor cantidad de arcilla), el calor de adsorción es bajo, lo cual implica una desorción alta; a bajo recubrimiento superficial, el calor de adsorción es mayor y, por consiguiente, hay menor desorción.

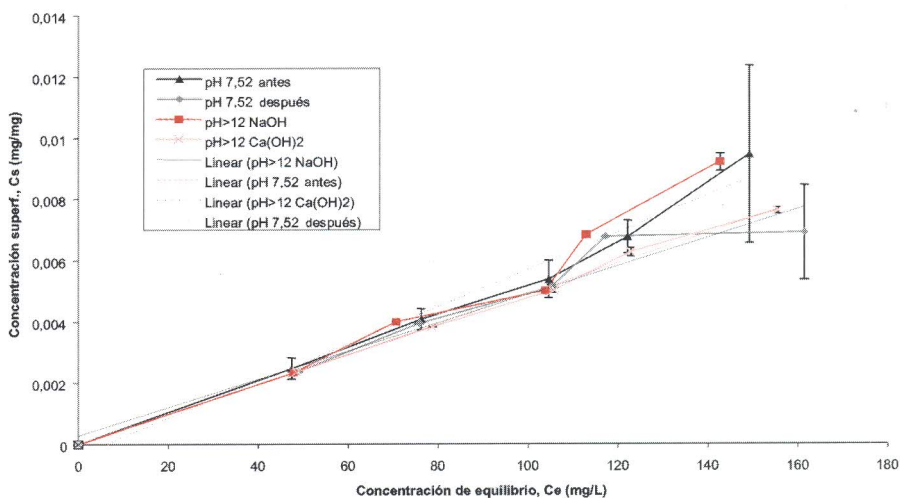


Figura 3. Isothermas arcilla organofílica - anilina a diferentes valores de pH.

Cuadro 4
Regresiones lineales obtenidas para la isoterma arcilla organofílica - clorobenceno.

pH Isotherma Temp. 22°C	Ecuación obtenida $C_s = m(C_e) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
7,4, antes	$7,00 \cdot 10^{-4}(C_e) - 1,0 \cdot 10^{-2}$	0,9376
> 12, NaOH	$7,9 \cdot 10^{-4}(C_e) - 1,4 \cdot 10^{-2}$	0,9610
> 12, $Ca(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-4}(C_e) - 8,0 \cdot 10^{-3}$	0,9747
7,4, después	$6,2 \cdot 10^{-4}(C_e) - 1,0 \cdot 10^{-2}$	0,9785

C_s = Concentración superficial (mg/mg)
 C_e = Concentración de equilibrio en solución (mg/L).

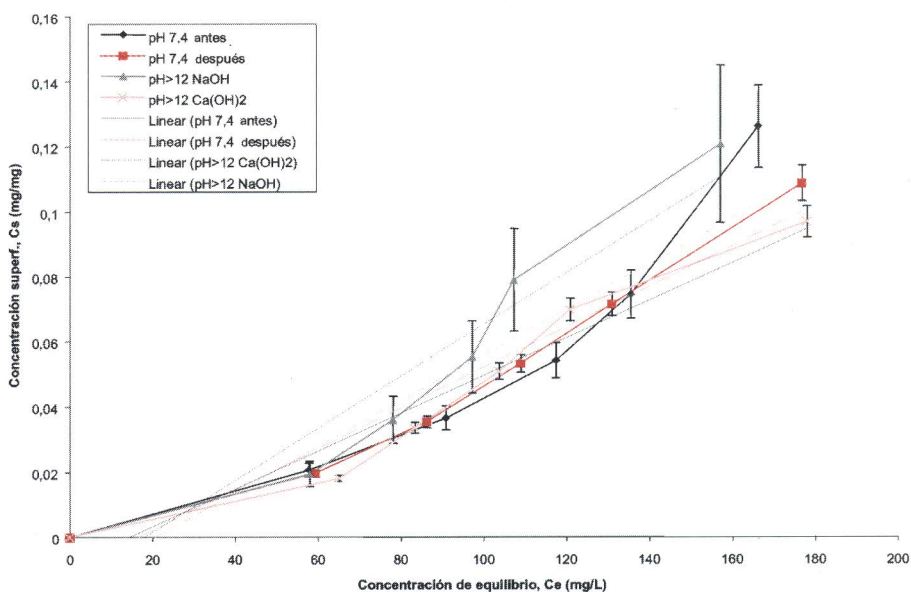


Figura 4. Isothermas arcilla organofílica - clorobenceno a diferentes valores de pH.

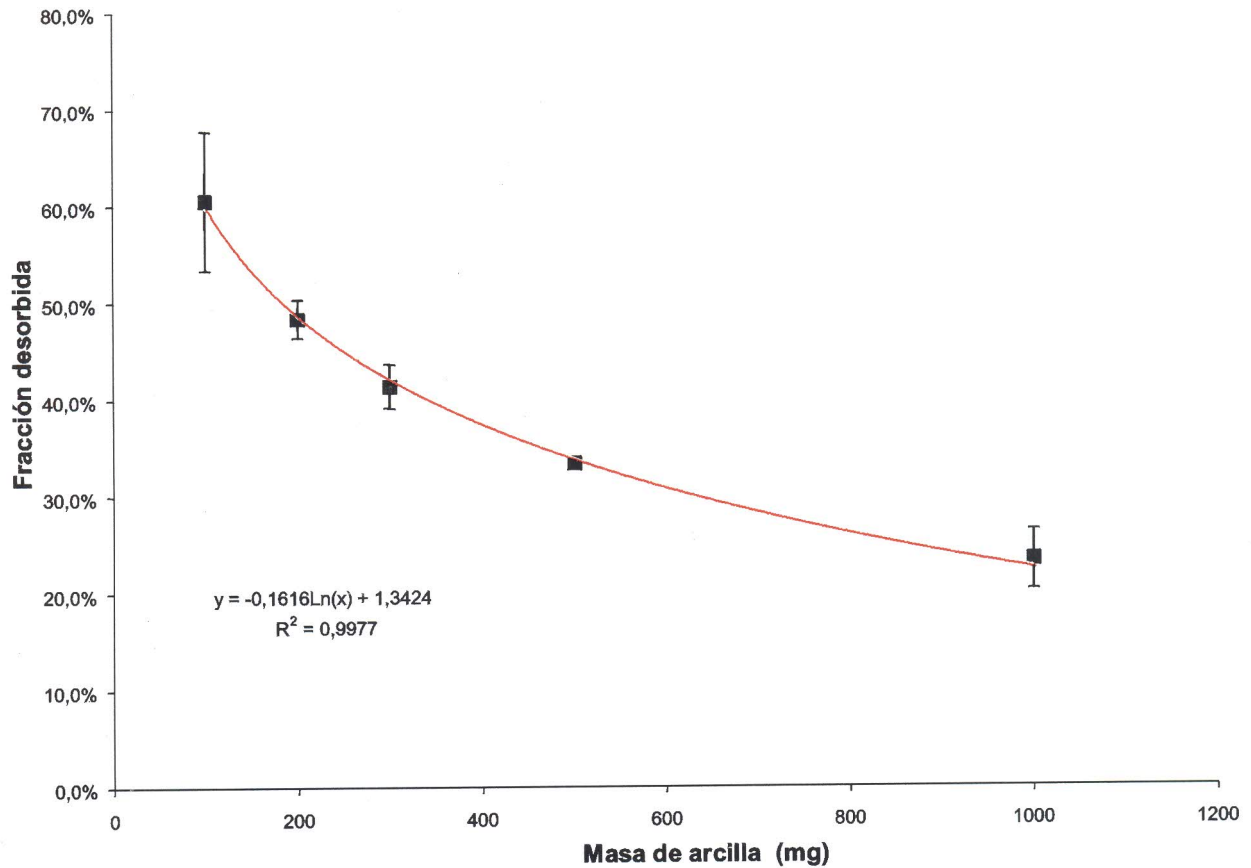


Figura 5. Fracción desorbida contra masa de arcilla (anilina).

CONCLUSIONES

Los fenoles muestran una dependencia fuerte del valor de pH en términos de su adsorción por la arcilla. Los fenoles son de naturaleza ácida y en medios de pH muy alto se ionizan completamente, perdiendo el protón de su grupo hidroxilo. Esta ionización hace que la molécula quede cargada negativamente. Por otro lado, el punto isoelectrico de la arcilla se encuentra a pH=9,34; cualquier valor de pH por encima de este punto genera una concentración de cargas negativas sobre la superficie de la arcilla. El efecto combinado de estos dos fenómenos produce una repulsión electrostática entre la superficie de la arcilla y la molécula

ionizada; esta repulsión es mucho más fuerte que las fuerzas de Van der Waals, que soportan la adsorción y como resultado la molécula se desprende de la superficie de la arcilla.

Este efecto tiene implicaciones importantes con respecto a la utili-

zación del método de solidificación en matriz de cemento para la estabilización de compuestos orgánicos de tipo ácido, ya que la eficiencia del proceso se ve afectada por el efecto de desprendimiento a valores de pH altos. Sin embargo, el fenómeno no

Cuadro 5
Resultados de desorción para anilina

Masa de arcilla (mg)	Promedio anilina adsorbida (mg)	Promedio anilina desprendida (mg)	Fracción desprendida (%)
100	0,794643	0,472066	60,5
200	1,220335	0,607492	48,4
300	1,417835	0,58806	41,3
500	1,856846	0,61975	33,4
1000	2,199879	0,514061	23,4

se observa en el caso de la anilina y el clorobenceno. A valores altos del pH la anilina se encuentra casi totalmente en su forma neutral, de tal manera que la carga de la superficie ejerce muy poco efecto sobre la molécula. Para el clorobenceno el valor del pH es irrelevante debido a su naturaleza no polar no ionizable.

Cuadro 6
Resultados de desorción para clorobenceno

Masa de arcilla (mg)	Promedio clorobenceno adsorbido (mg)	Promedio clorobenceno desprendido (mg)	Fracción desprendida (%)
20	1,947718	0,768367	39,4
40	2,423971	0,932923	38,5
60	2,625979	0,940404	35,8
100	2,95315	0,803124	27,1
200	3,361928	0,691328	20,6

REFERENCIAS

Kramer, M. J. (2000), "Azo dye sorption from wastewater streams via organophilic clay sorption", Department of Civil and Environmental Engineering, Cincinnati, OH, University of Cincinnati: 97 plus appendixes.
 Lo, I. (1996), "Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex", *Journal of Environmental Engineering* 122: 850-855.

Montgomery, D.; Sollars, C. et al. (1991), "Treatment of organic-contaminated industrial wastes using cement based solidification/stabilization - II Microstructural analysis of the organophilic clay as a pre-solidification adsorbent", *Waste Management and Research* 9: 113-125.
 Uribe, A. (2000a), "Evaluación del efecto de la temperatura en la adsorción de contaminantes

peligrosos sobre arcillas organofílicas", *Revista de la Escuela Colombiana de Ingeniería* 10(39): 9-17.
 Uribe, A. (2000b), "Solidification/Stabilization of hazardous wastes using organophilic clays", Department of Civil and Environmental Engineering, Cincinnati, OH, University of Cincinnati: 126

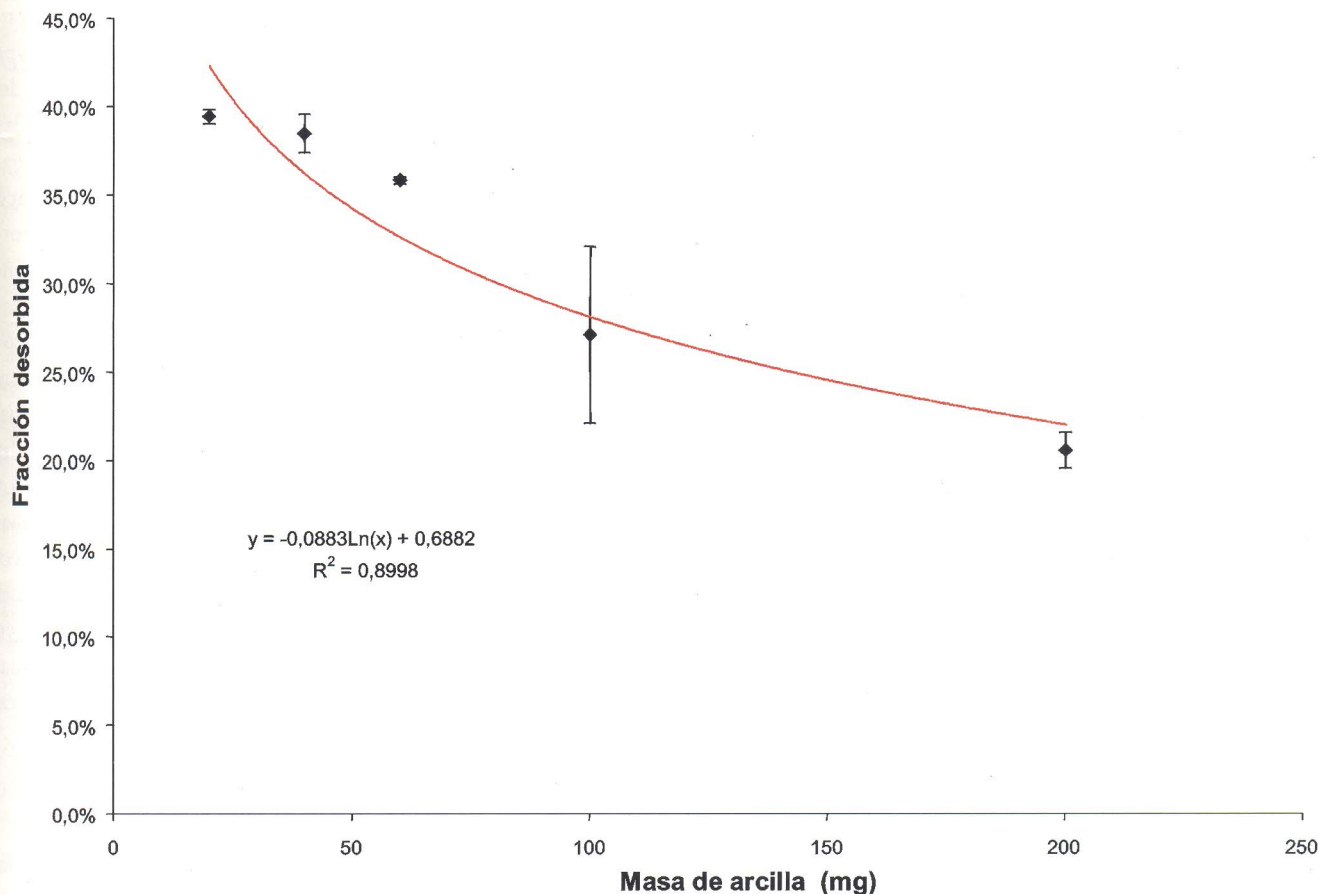


Figura 6. Fracción desorbida contra masa de arcilla (clorobenceno).