

Evaluación del efecto de la temperatura en la adsorción de contaminantes peligrosos sobre arcillas organofílicas

Alberto Uribe Jongbloed

Las arcillas naturales pueden modificarse para adsorber contaminantes orgánicos. La adsorción de cuatro contaminantes sobre una arcilla organofílica se analizó en función de su dependencia de la temperatura. El calor isotérico de adsorción (energía de adsorción) pudo calcularse para uno de estos contaminantes, al igual que la capacidad de adsorción y la dependencia de la temperatura para cada uno de ellos.

INTRODUCCIÓN

El término arcilla implica un material natural, terroso, de gradación fina que desarrolla plasticidad cuando se mezcla con una cantidad limitada de agua. Plasticidad es la propiedad que tiene el material húmedo de deformarse bajo presión, y de conservar dicha deformación una vez que tal presión deja de ejercerse. Las arcillas se componen esencialmente de silicatos, aluminatos y agua, con cantidades apreciables de hierro, metales alcalinos y alcalino-terros (Grim, 1968).

De acuerdo con el tamaño de la partícula, la fracción arcilla es aquella compuesta por las partículas más pequeñas. Para la mayor parte de las investigaciones relacionadas con suelos se definió un tamaño máximo de las partículas de fracción arcilla de 2 μm , pero no existe un límite determinado entre el tamaño de partícula de los minerales arcillosos y los no arcillosos (Grim, 1968).

Intercambio iónico

Los minerales arcillosos tienen una carga negativa neta, y para mantener la electroneutralidad se encuentran iones de intercambio en la superficie de los silicatos (Boyd *et al.*, 1988;

Grim, 1968; Theng, 1974). Estos minerales tienen, entonces, la propiedad de adsorber ciertos cationes y retenerlos en estado intercambiable. En la naturaleza dichos iones de intercambio son, en su mayoría, de metales alcalinos o alcalino-terros, como Na^+ y Ca^{2+} (Boyd *et al.*, 1988; Cadena, 1989). En la parte exterior de la unidad estructural sílica-alúmina se retienen los cationes intercambiables, en tanto que las reacciones de intercambio generalmente no afectan a esta unidad estructural.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se mide en términos de miliequivalentes por gramo, o más frecuentemente por cada 100 g. Las causas de la CIC de los minerales arcillosos son (Grim, 1968):

1. Enlaces rotos alrededor de los bordes de las unidades sílica-alúmina.
2. Sustituciones dentro de la estructura general del silicio tetravalente por aluminio trivalente, en la capa de sílica, y en la estructura octaedral del aluminio trivalente por iones de menor valencia, en particular magnesio. En minerales arcillosos, sustituciones en la unidad octaedral son probablemente la mayor causa de CIC. En esmectita (montmorillonita) y vermiculita,

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

sustituciones isomorfas dentro de la estructura producen casi el 80% de la CIC. En montmorillonita, con una CIC de cerca de 100 meq/100 g y un peso molecular de 720, sustituciones de menos de una sexta parte del aluminio por magnesio o de una duodécima parte del silicio por aluminio serían suficientes para alcanzar esa CIC, si no hubiese ningún tipo de balance interno.

3. El hidrógeno de grupos hidroxilo expuestos (los cuales hacen parte integral de la estructura y no se deben a enlaces rotos) puede remplazarse por cationes susceptibles de intercambio. Sin embargo, el enlace de este hidrógeno podría ser relativamente fuerte, comparado con aquellos provenientes de enlaces rotos, y como resultado, no remplazable.

En arcillas naturales, la CIC está principalmente ocupada por iones como Na⁺ y Ca²⁺ (Boyd *et al.*, 1988). La hidratación de estos cationes metálicos de intercambio imparte una naturaleza hidrofílica a la superficie mineral. En presencia de agua, estas superficies minerales no son buenas adsorbentes de materiales orgánicos de baja solubilidad, debido a que no pueden competir contra la altísima polaridad del agua por la adsorción en la superficie. Según Theng (1974), los cationes orgánicos pueden entrar en reacción de intercambio iónico en los sitios de intercambio de las arcillas; cuando los iones orgánicos se intercambian por los iones metálicos sobre la superficie del mineral, estos últimos quedan libres en solución. Al realizarse este intercambio con ciertos cationes orgánicos, los cuales contienen grandes cadenas organofílicas, la superficie de las arcillas puede modificarse de manera importante para convertirse en una superficie

fuertemente organofílica. Como resultado de esto, el complejo organoarcilla se torna en un excelente adsorbente para especies orgánicas de baja solubilidad.

En general, el tipo de catión orgánico escogido para el intercambio es un surfactante en cualquiera de los cuatro tipos de alquil-amina (ya sea primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria). En el cuadro 1 se muestran algunos de los surfactantes más utilizados como cationes de intercambio, con sus respectivas abreviaciones. En experimentos de remoción y estabilización de compuestos BTEX se usó una amina grasa dimetil dihidrogenada (Gitipour, 1993). Así mismo, se analizó el trimetilamonio (TMA) para la remoción de 1,2,4 triclorobenceno en presencia de ácido tánico (Dentel *et al.*, 1998), benceno, tolueno y *o*-xileno (Cadena, 1989) y en un estudio FTIR de adsorción de agua (Stevens y Anderson, 1996a). La adsorción de benziltrimetilamonio (BTMA) y benziltriethylamonio (BTEA) en montmorillonita se estudió en 1997 (Polubesova *et al.*) y, posteriormente, se analizó el uso de BTMA montmorillonita para el caso de la reducción de la fotodegradación y volatilización de herbicidas (El-Nahhal *et al.*, 1999). Igualmente, se estudió orientación de trimetilfenilamonio (TMPA)

en montmorillonita y sus implicaciones en la adsorción de compuestos aromáticos (Stevens y Anderson, 1996b). Tal vez la sal de amonio más comúnmente usada en formulaciones de arcillas organofílicas es hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Boyd *et al.*, 1988; Dentel *et al.*, 1998; Guangyao *et al.*, 1996; Jaynes y Boyd, 1991; Zhao *et al.*, 1996; Zhao y Vance, 1998). La adsorción sobre arcillas modificadas con este último ion cubre un gran rango de materiales orgánicos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, *t*-butilbenceno, naftaleno, bifenil, fenoles, e incluso ácidos tánico y húmico. Algunos productos patentados incluyen una amina grasa con cadenas de hidrocarburo de 16 a 18 unidades, como el ion de intercambio. Kramer *et al.* estudiaron la adsorción de azo colorantes en este tipo de arcilla modificada.

Adsorción

La adsorción, el principal fenómeno que controla el proceso en arcillas organofílicas, puede definirse como el proceso por el cual moléculas que se hallan en fase gaseosa o solución líquida forman una capa condensada sobre una superficie sólida o líquida (Masel, 1996). En el siglo XVIII se descubrió que ciertos gases podían ser adsorbidos por carbón y que la canti-

Cuadro 1
Surfactantes comúnmente usados en formulaciones de arcillas organofílicas

Ion activo	Abreviatura
Trimetilamonio	TMA
Benziltrimetilamonio	BTMA
Benziltriethylamonio	BTEA
Hexadeciltrimetilamonio	HDTMA
Didodecildimetilamonio	DDDMA
Trimetilfenilamonio	TMPA
Aminas grasas (C ₁₄ -C ₁₈)	N.A.

Nota: Todos los compuestos están disponibles, ya sea en su forma cloruro o bromuro.

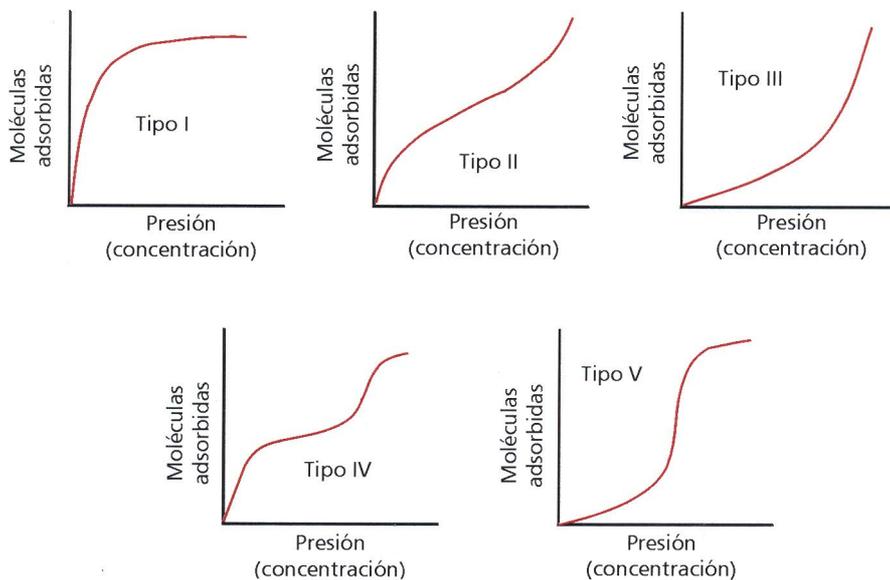


Figura 1. Tipos de isothermas de adsorción descritos por Brunauer (Masel, 1996; Ruthven, 1984).

dad de gas adsorbido dependía de la composición del mismo. Durante el siglo siguiente, Von Saussure encontró que la adsorción dependía de la temperatura, de la presión y de la composición del gas. Él generó una representación gráfica de la cantidad adsorbida como función de la presión de gas, conocida hoy en día con el nombre de isothermas (Masel, 1996). En 1945, Brunauer encontró que las diferentes clases de comportamiento observados para la adsorción podían clasificarse en cinco formas generales, como se muestra en la figura 1.

Si el adsorbente –superficie sobre la cual ocurre la adsorción– es una superficie plana, se observa que los datos se ajustan, generalmente, a uno de dos tipos de isothermas de adsorción: isothermas tipo I, donde la cantidad adsorbida crece proporcionalmente al aumento de presión (o concentración) hasta que la superficie del adsorbente queda cubierta por completo con una capa monomolecular de adsorbato; o isothermas tipo II, donde la cantidad

adsorbida se incrementa proporcionalmente con el aumento de presión (o concentración), comienza a nivelar un poco, y vuelve a crecer de nuevo a altas presiones o concentraciones. Las isothermas del tipo I son características de la adsorción llamada monocapa. Isothermas similares se pueden encontrar si el adsorbente tiene poros muy pequeños y se saturan con

rapidez. Isothermas del tipo II son características de adsorción multicapa.

Ocasionalmente, se puede observar la isoterma tipo III; en este caso, la adsorción inicial es muy baja, pero el adsorbato comienza a aglutinarse sobre la superficie, por lo que la adsorción se produce debido a fuertes interacciones adsorbato-adsorbato. La adsorción representada por isothermas de tipos IV y V ocurre por lo general cuando multicapas de gas actúan en la superficie de los poros en un sólido poroso. La adsorción inicial obedece a isothermas del tipo II o III, pero a veces las capas quedan tan gruesas que el adsorbato llena completamente los poros; por esto no es posible que se adsorba una mayor cantidad de adsorbato y, por ende, la isoterma se satura (Masel, 1996).

Para el caso expuesto en este artículo, las isothermas encontradas se clasifican como tipo I y, en particular, se expresan matemáticamente por isothermas de tipo lineal, Langmuir o Freundlich. La derivación teórica de las expresiones matemáticas se puede consultar en Uribe (2000) y Masel (1996).

Cuadro 2
Compuestos escogidos para el estudio

Nombre	Fórmula	Peso molecular	Constante de Henry (bar·m ³ /mol)	Solubilidad en agua a 25°C (g/L)	Log K _{ow}	Observaciones
Fenol	C ₆ H ₆ O	94	4,0·10 ⁻⁷	87	1,5	Aromático semivolátil Ácido débil pKa=9,98
Anilina	C ₆ H ₇ N	93	1,4·10 ⁻¹	36	0,9	Aromático semivolátil Base débil pKb=9,4
2-clorofenol	C ₆ H ₅ OCl	129,5	5,7·10 ⁻⁷	22	2,15	Aromático semivolátil Ácido débil halogenado pKa=8,53
Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	112,5	3,5·10 ⁻³	0,49	2,84	Aromático semivolátil Hidrocarburo cíclico aromático halogenado

Tomado de D.R. Lide (1993), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., Boca Ratón, FL, CRC Press.

Materiales

Para cubrir diferentes grupos de compuestos orgánicos y comportamientos químicos en el ambiente, se escogieron cuatro compuestos orgánicos, los cuales se incluyen en la lista de los escogidos (cuadro 2). Aldrich Chemicals proveyó todos los compuestos químicos en grado reactivo. El agente adsorbente, arcilla organofílica PT-1E, se consiguió gracias a donación hecha por Biomin Inc. Esta arcilla es una bentonita común (Na⁺ montmorillonita), modificada con una amina grasa mezclada (RNH₂). Los datos correspondientes a la amina se muestran en el cuadro 3, mientras que las propiedades de la arcilla, dadas por el fabricante, se encuentran en el cuadro 4.

Los ensayos se realizaron en tubos de ensayo de vidrio borosilicato de 15 mL, con tapas roscadas con recubrimiento de teflón (Kimble Glass Inc.).

Preparación de la muestra

Los pasos para la preparación de la muestra para cada una de las isoterma son (todos los grupos se probaron en duplicado):

1. Se preparó una solución base del contaminante que va a probarse.
2. Se midieron cinco cantidades diferentes de adsorbente (arcilla organofílica).
3. Se transfirió la arcilla a los tubos de ensayo de 15 mL, y luego se llenaron los tubos con 15 mL de la solución base de contaminante.
4. Una vez llenos los tubos con la solución y el adsorbente, se transfirieron a un tambor rotatorio y se sometieron a rotación entre 30~50 rpm, hasta alcanzar equilibrio (24 ± h) dentro de un cuarto incubador previamente estabilizado a la temperatura deseada.

Cuadro 3
Características de la amina grasa

Apariencia (a 25°C)	Composición amina típica (%)			Humedad (%)	Color (APHA)
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈		
Líquido amarillo pálido	4	30	66	0,5 máx.	150 máx.

Tomado de KAO Corp. [http://chemical.kao.co.jp/e/productspecification/catalog/amine\(e\)/E1amine.htm](http://chemical.kao.co.jp/e/productspecification/catalog/amine(e)/E1amine.htm)

Cuadro 4
Características de la arcilla organofílica PT-1E

Apariencia	Contenido de amina	% CIC	Área superficial
Polvo blanco muy fino	156 mEq/100g	~150	~400 m ² /g

5. Después de alcanzar el equilibrio, los tubos se remueven del tambor y la suspensión se deja asentar por dos horas. Luego se extrae y filtra una alícuota del sobrenadante a través de un filtro de 0,45 µm; posteriormente, se somete la muestra a los procedimientos de análisis.

6. Se prepararon muestras de control adicionando la solución dentro del tubo en ausencia de adsorbente.

En el cuadro 5 se presenta el resumen de las muestras preparadas para los estudios de temperatura.

Análisis de las muestras

El valor de la concentración en el líquido recuperado de las series de isoterma se determinó siguiendo un proceso de extracción líquido-líquido con diclorometano (cloruro de metileno) y analizando las muestras por cromatografía de gases.

El experimento tenía dos objetivos específicos: a) determinar el efecto de la temperatura en la adsorción de compuestos sobre la arcilla organofílica; b) calcular, en la medida de lo posible, el calor isotérico de adsorción para cada compuesto.

Cuadro 5
Resumen de muestras para el experimento del efecto de la temperatura sobre la isoterma de adsorción

Identificación de la muestra	Contaminante	Concentración inicial (mg/L)	Cantidad de arcilla (mg)	Temperatura de prueba (°C)
IsoPhe22	Fenol	279,76	500, 300, 200, 100, 50, Ctrl	22
IsoPhe40	Fenol	280,00	500, 300, 200, 100, 50, Ctrl	40
IsoPhe44	Fenol	277,97	500, 300, 200, 100, 50, Ctrl	44
IsoAni22	Anilina	212,23	1000, 500, 300, 200, 100, Ctrl	22
IsoAni40	Anilina	152,51	1000, 500, 300, 200, 100, Ctrl	40
IsoAni44	Anilina	205,27	1000, 500, 300, 200, 100, Ctrl	44
Iso2CP29	2-clorofenol	304,00	100, 60, 40, 30, 20, Ctrl	29
Iso2CP40	2-clorofenol	200,71	200, 100, 60, 40, 20, Ctrl	40
Iso2CP44	2-clorofenol	240,58	200, 100, 60, 40, 20, Ctrl	44
IsoChbz29	Clorobenceno	406,92	100, 60, 40, 30, 20, Ctrl	29
IsoChbz40	Clorobenceno	358,24	200, 100, 60, 40, 20, Ctrl	40
IsoChbz44	Clorobenceno	328,24	200, 100, 60, 40, 20, Ctrl	44

RESULTADOS

1. Fenol

En la figura 2 se muestran los datos de la isoterma recuperada para fenol a 22°, 40° y 44°C. Los datos obtenidos sugieren que en el rango ensayado las isotermas siguen un comportamiento lineal. El orden de magnitud de la concentración en superficie (Cs) está de acuerdo con el reportado en la literatura (Dentel *et al.*, 1995); sin embargo, la capacidad reportada por este autor es ligeramente mayor y el rango de concentraciones de equilibrio es más pequeño. En el cuadro 6 se muestran los resultados de la linealización de los datos isotérmicos.

Tomando en consideración el error experimental, no es posible distinguir de manera precisa una dependencia de la temperatura en la adsorción de fenol sobre la arcilla organofílica. Las concentraciones de equilibrio son muy bajas (comparadas con la solubilidad del compuesto en agua), al igual que las concentraciones en superficie, lo que significa que los datos cayeron en la parte inferior de la isoterma. Esto implica unas diferencias muy pequeñas entre cada isoterma, lo suficiente como para acomodarse dentro del error instrumental.

No se pudo calcular el calor isotérico de adsorción para este compuesto, ya que se necesitaría tener una diferencia apreciable entre los estados de equilibrio de diferentes isotermas.

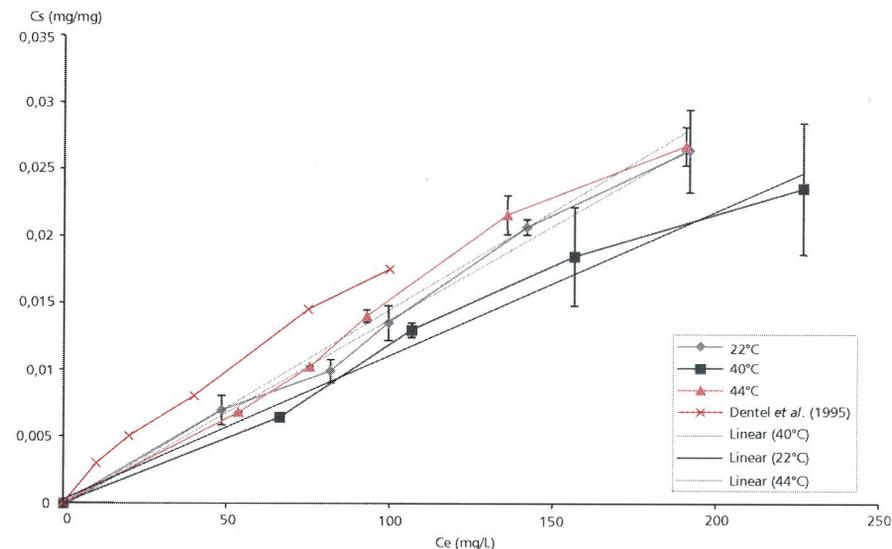


Figura 2. Isotermas de adsorción de fenol sobre arcilla organofílica a diferentes temperaturas.

2. Clorofenol

Los resultados obtenidos para los experimentos de adsorción a diferentes temperaturas usando 2-clorofenol como adsorbato se muestran en la figura 3. Hay que considerar que el comportamiento isotérmico del 2-clorofenol puede modelarse como una isoterma de tipo I. Suponiendo que la superficie de la arcilla organofílica es bastante áspera y que las concentraciones con las que se está trabajando son muy bajas (cuando se comparan con la solubilidad del compuesto), la modificación de Freundlich a la isoterma de adsorción de Langmuir es el modelo apropiado para representar los datos obtenidos. En el cuadro 7 se muestran los resultados del ajuste de

los datos experimentales a una ecuación de potencia (isoterma de Freundlich).

La capacidad de adsorción observada para 2-clorofenol en este experimento está en desacuerdo con la reportada en la literatura. Lo (1996) obtuvo isotermas de adsorción para 2-clorofenol de una capacidad menor a la lograda en este trabajo. Es importante anotar que la capacidad de la arcilla para 2-clorofenol es dos y media veces aquella encontrada para fenol, y casi siete veces la encontrada para anilina; solamente el clorobenceno muestra una adsorción mayor sobre la arcilla.

En este caso hubo una dependencia de temperatura. Suponiendo que el modelo de Freundlich describe el comportamiento adsorptivo observado en el rango de concentraciones estudiadas, es posible calcular aproximadamente el calor isotérico de adsorción para 2-clorofenol sobre la arcilla organofílica. Usando una modificación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se calculó el calor isotérico

Cuadro 6
Regresión lineal obtenida para las isotermas de adsorción de fenol sobre la arcilla organofílica

Temperatura isoterma	Ecuación obtenida $C_s = m(C_e) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
22°C	$1,4 \cdot 10^{-4}(C_e) - 2,67 \cdot 10^{-4}$	0,9965
40°C	$1,07 \cdot 10^{-4}(C_e) + 2,99 \cdot 10^{-4}$	0,9918
44°C	$1,46 \cdot 10^{-4}(C_e) - 2,12 \cdot 10^{-4}$	0,9937

Cuadro 7
Regresión de potencia para las isotermas de adsorción de 2-clorofenol sobre arcilla organofílica

Temperatura isoterma	Ecuación obtenida $C_s = \alpha_f(C_e)^{Cf}$	Coefficiente de correlación R^2
29°C	$0,0068 \cdot (C_e)^{0.4723}$	0,9451
40°C	$0,0038 \cdot (C_e)^{0.5806}$	0,9927
44°C	$0,0051 \cdot (C_e)^{0.5059}$	0,9785

de adsorción para el sistema. La ecuación usada fue

$$-\Delta H = R \left(\frac{d \ln(C_e)}{d(1/T)} \right)_{n_s} \quad (1)$$

donde ΔH es el calor isotérico de adsorción, R es la constante de gas ideal, C_e es la concentración líquida de equilibrio y T es la temperatura del sistema en grados kelvin. El proceso consiste en tomar ciertos valores de concentración en superficie y , para cada uno de ellos, calcular la concentración líquida de equilibrio de acuerdo con el modelo. Las concentraciones calculadas se transforman a sus equivalentes

en concentración molar. El valor de la derivada se aproxima por medio del cálculo de $\Delta \ln(C_e)/\Delta(1/T)$. Debido a que hay tres valores diferentes (uno para cada temperatura), pueden calcularse dos puntos para la relación anterior. En la figura 3 se muestra la representación gráfica de estos cálculos, mientras que en el cuadro 8 se listan los valores calculados. Así mismo, en la figura 4 puede observarse el gráfico del calor isotérico de adsorción contra la concentración de superficie (C_s).

Anilina

En la figura 6 se recogen los datos de las isotermas tomados para anilina a

tres temperaturas diferentes. En este caso, el rango de los datos cae nuevamente en el rango lineal. En el cuadro 9 se presentan las ecuaciones obtenidas de la linearización de los datos. De nuevo, limitaciones de los instrumentos de medida impiden la determinación de si hay o no dependencia de la temperatura para la adsorción del compuesto sobre la arcilla.

No existen datos suficientes de adsorción de anilina sobre arcillas organofílicas, pero sí sobre arcillas no modificadas (Homenauth y McBride, 1994). La anilina es una amina, como lo es la amina grasa con la cual se modifica la arcilla. La comparación de los resultados expuestos por Homenauth y McBride (1994) con los obtenidos en este estudio sugiere que la anilina se adsorberá mejor sobre una arcilla no modificada (ej. Ca^{2+} montmorillonita) en vez de una arcilla orgánicamente modificada. Este aspecto del comportamiento de la anilina podría indicar que existe un comportamiento de adsorción competitivo entre la anilina y la amina grasa por las posiciones de enlace sobre la estructura de silicato y no una adsorción de la anilina sobre la amina. La anilina, al ser también una amina, podría adsorber preferiblemente sobre la estructura de sílica en lugar de interactuar con la fase orgánica de la arcilla. Tomando en cuenta que todos los espacios disponibles los está utilizando la amina grasa, esto podría explicar la extremadamente baja capacidad de la arcilla organofílica para adsorber la anilina.

Clorobenceno

En la figura 7 se ilustra el comportamiento de las isotermas de adsorción encontradas para clorobenceno sobre arcilla organofílica.

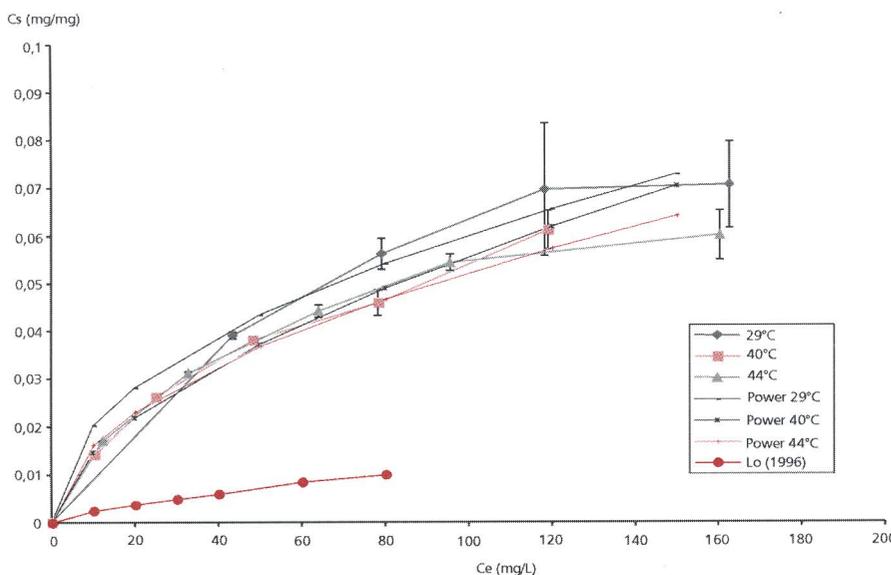


Figura 3. Isotermas de adsorción de 2-clorofenol sobre arcilla organofílica a diferentes temperaturas.

Cuadro 8
Tabla de cálculo del calor isotérico de adsorción para 2-clorofenol sobre arcilla organofílica

Cs (mg/mg)	Concentración líquida en equilibrio (mg/L)			Concentración líquida en equilibrio (mol/L)			Ln (Ce)			$\Delta(1/T)_1$ $1,2 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(1/T)_2$ $4,05 \cdot 10^{-5}$
	29°C	40°C	44°C	29°C	40°C	44°C				$\Delta \ln(Ce)_1$	$\Delta \ln(Ce)_2$
0,055	82,5891	97,9055	110,161	0,00064	0,00076	0,00085	-7,3576	-7,1874	-7,0695	-0,1701	-0,1179
0,050	67,4967	83,0834	91,2451	0,00052	0,00064	0,00070	-7,5594	-7,3516	-7,2579	-0,2078	-0,0937
0,045	54,0008	69,2953	74,0904	0,00042	0,00054	0,00057	-7,7824	-7,5331	-7,4662	-0,2494	-0,0669
0,040	42,0819	56,5719	58,7016	0,00032	0,00044	0,00045	-8,0318	-7,7359	-7,699	-0,2959	-0,0369
0,035	31,7182	44,9488	45,0836	0,00024	0,00035	0,00035	-8,3145	-7,9659	-7,9629	-0,3486	-0,0029

El clorobenceno es el único compuesto en el que las concentraciones de equilibrio se hallan cerca de la solubilidad del compuesto. De hecho, las concentraciones iniciales de las isotermas estuvieron alrededor del 70% de su solubilidad en agua. Adicionalmente, es el más hidrofóbico de los compuestos probados y el que mostró la mayor adsorción sobre la arcilla organofílica; es muy posible que la hidrofobicidad del clorobenceno hubiese cumplido un papel destacado en aquel fenómeno. Es importante ano-

tar que la linealidad observada para las isotermas de clorobenceno es mucho más clara que en el caso del fenol y la anilina y que, con muy poco es-

pacio para duda, la temperatura no ejerce ningún efecto en la capacidad de adsorción de la arcilla, ni tampoco causa desorción alguna. La clara

Cuadro 9
Regresión lineal para las isotermas de adsorción de anilina sobre arcillas organofílicas

Temperatura isoterma	Ecuación obtenida $Cs = m(Ce) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
22°C	$6,0 \cdot 10^{-5}(Ce) - 3,53 \cdot 10^{-4}$	0,9891
40°C	$7,33 \cdot 10^{-5}(Ce) - 3,13 \cdot 10^{-4}$	0,9942
44°C	$6,22 \cdot 10^{-5}(Ce) + 1,73 \cdot 10^{-4}$	0,9858

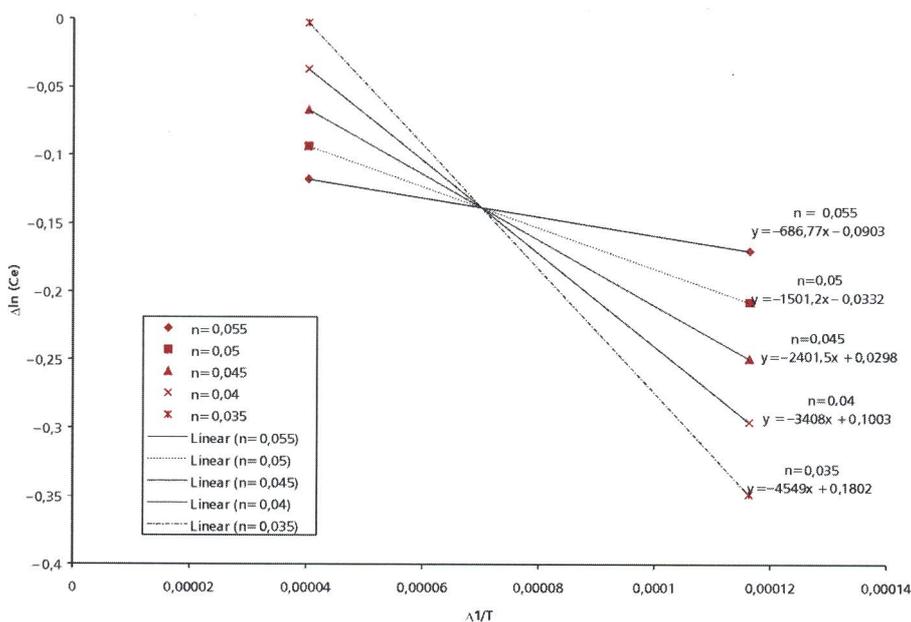


Figura 4. Determinación del calor isotérico de adsorción. Gráfico de $\Delta \ln(Ce)$ vs $\Delta(1/T)$.

linealidad de las isotermas podría implicar que está ocurriendo algún otro tipo de fenómeno diferente, o en conjunción con la adsorción. Algunos investigadores han sugerido que la disolución (o absorción) del compuesto dentro de la fase orgánica podría ser el fenómeno primario en este tipo de casos (Boyd *et al.*, 1988; Dentel *et al.*, 1995; Dentel *et al.*, 1998), pero no se ha encontrado prueba suficiente para sustentar esta hipótesis; infortunadamente este trabajo tampoco aporta pruebas suficientes a uno u otro lado de la discusión. En el cuadro 10 se presentan las ecuaciones derivadas del ajuste lineal de los datos adquiridos para estas isotermas.

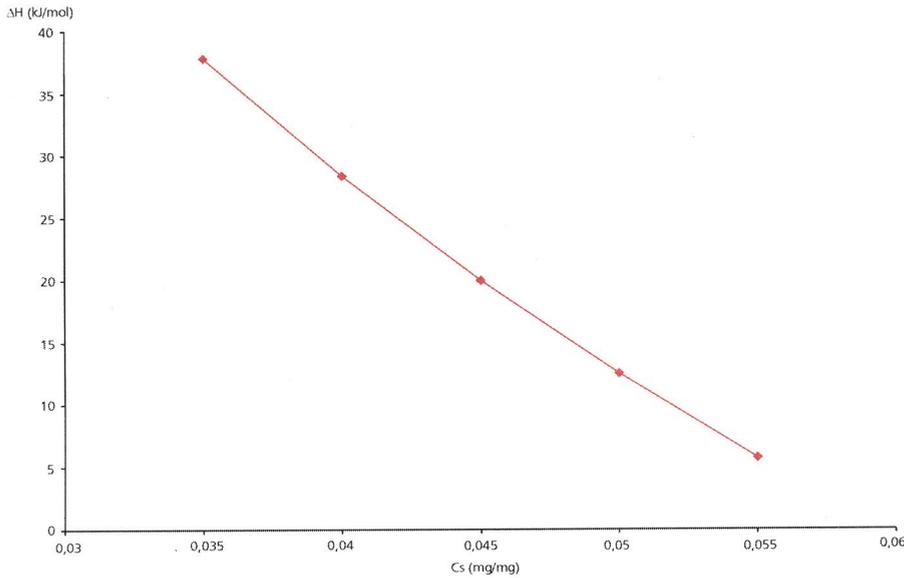


Figura 5. Calor isotérico de adsorción calculado para 2-clorofenol sobre arcilla organofílica.

Cuadro 10

Regresión lineal de las isotermas obtenidas para clorobenceno sobre arcillas organofílicas

Temperatura isoterma	Ecuación obtenida $C_s = m(C_e) \pm b$	Coefficiente de correlación R^2
29°C	$6,34 \cdot 10^{-4}(C_e) - 4,30 \cdot 10^{-3}$	0,9938
40°C	$6,40 \cdot 10^{-4}(C_e) - 3,5 \cdot 10^{-3}$	0,9976
44°C	$6,39 \cdot 10^{-4}(C_e) - 2,09 \cdot 10^{-3}$	0,9983

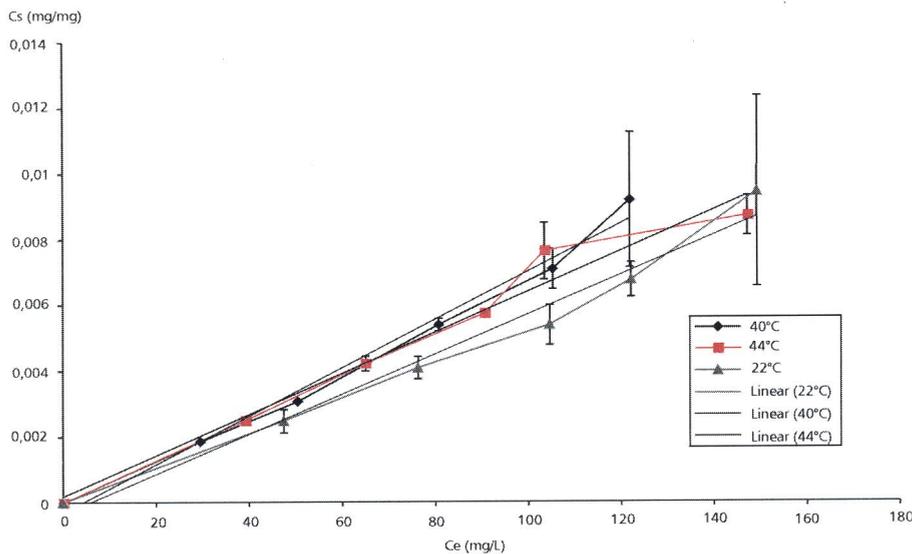


Figura 6. Isotermas de adsorción para anilina sobre arcilla organofílica a diferentes temperaturas.

CONCLUSIONES

- Las isotermas realizadas determinaron que la capacidad de adsorción de la arcilla organofílica decrece en el orden clorobenceno > 2-clorofenol > fenol > anilina.

- La máxima capacidad de adsorción observada para la arcilla organofílica fue 0,16 mg/mg para clorobenceno, 0,1 mg/mg para 2-clorofenol, 0,05 mg/mg para fenol y 0,01 mg/mg para anilina.

- 2-clorofenol fue el único compuesto que mostró una dependencia significativa de la temperatura en función de su adsorción sobre la arcilla organofílica. Con los datos obtenidos pudo calcularse el valor aproximado del calor isotérico de adsorción, siguiendo la aproximación de Freundlich. Los valores calculados del calor de adsorción están en el rango de adsorción física débil, con un máximo de 40 kJ/mol.

REFERENCIAS

Boyd, S.A., Mortland, M.M., and Chiou, C.T. (1988), "Sorption characteristic of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite", *Journal of Soil Science Society of America*, 52, 652-656.

Cadena, F. (1989), "Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants", *J Environ Eng*, 115(4), 756-767.

Dentel, S.K., Bottero, J.Y., Khatib, K., Demougeot, H., Duguet, J.P., and Anselme, C. (1995), "Sorption of tannic acid, phenol, and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays", *Water Research*, 29(5), 1273-1280.

Dentel, S.K., Jamrah, A.I., and Sparks, D.L. (1998), "Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organoclays", *Water Research*, 32(12), 3689-3697.

El-Nahhal, Y., Nir, S., Margulies, L., and Rubín, B. (1999), "Reduction of photodegradation and volatilization of herbicides in organo-clay formulations", *Applied Clay Science*, 14(1-3), 105-119.

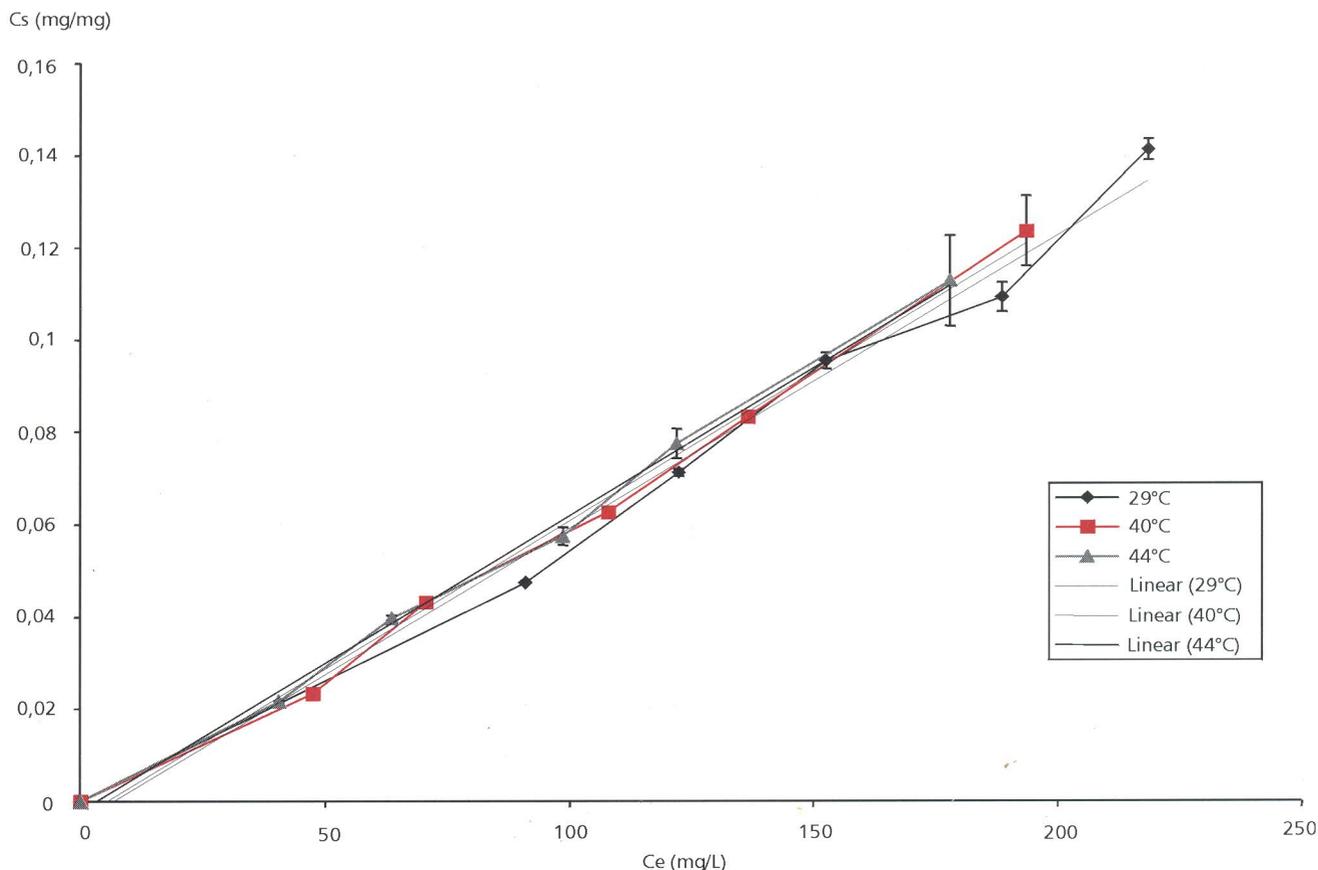


Figura 7. Isothermas de adsorción de clorobenceno sobre arcillas organofílicas a diferentes temperaturas.

Gitipour, S. (1993), "The use of modified clays for treatment of organics in contaminated soils", doctoral dissertation, Cincinnati, OH, University of Cincinnati.

Grim, R.E. (1968), *Clay Mineralogy*, Nueva York, NY, McGraw-Hill.

Guangyao, S., Shihe, X., and Boyd, S.A. (1996), "Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays", *Water Research*, 30(6), 1483-1489.

Homenauth, O.P., and McBride, M.B. (1994), "Adsorption of aniline on layer silicate clays and an organic soil", *Journal of Soil Science Society of America*, 58, 347-354.

Jaynes, W.F., and Boyd, S.A. (1991), "Clay mineral type and organic compounds sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clay", *Journal of Soil Science Society of America*, 55, 43-48.

Kramer, M.K., Uribe, A., and Bishop, P.L. (in preparation), "Sorption of Azo Dyes by Organophilic Clays".

Lo, I. (1996), "Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex", *Journal of Environmental Engineering*, 122, 850-855.

Masel, R. I. (1996), *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Urbana, IL, Wiley-Interscience.

Polubesova, T., Rytwo, G., Nir, S., Serban, C., and Margulies, L. (1997), "Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: experimental studies and model calculations", *Clay and Clay Minerals*, 45(6), 834-841.

Ruthven, D.M. (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Fredericton, Can, Wiley Interscience.

Stevens, J., and Anderson, S. (1996a), "An FTIR study of water sorption on TMA- and TPA-montmorillonites", *Clay and Clay Minerals*, 44(1), 142-150.

Stevens, J., and Anderson, S. (1996b), "Orientation of trimethylphenylammonium

(TPMA) on Wyoming montmorillonite: implications for sorption of aromatic compounds", *Clay and Clay Minerals*, 44(1), 132-141.

Theng, B.K.G. (1974), *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Nueva York, NY, Wiley.

Uribe, A. (2000), "Solidification/stabilization of hazardous wastes using organophilic clays", Master of Science Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, OH.

Zhao, H., Jaynes, W.F., and Vance, G.F. (1996), "Sorption of the ionizable organic compounds, Dicamba (3,6-Dichloro-2-Methoxy Benzoic Acid), by organo-clay", *Chemosphere*, 33(10), 2089-2100.

Zhao, H., and Vance, G. F. (1998), "Sorption of trichloroethylene by organo-clays in the presence of humic substances", *Water Research*, 32(12), 3710-3716