

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS ORGANOFÍLICAS Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTES DEL FENOL

José C. Lazo <sup>1\*</sup>, Abel E. Navarro <sup>2</sup>, María R. Sun-Kou <sup>1</sup>, Bertha P. Llanos <sup>3</sup>

### RESUMEN

La característica hidrofílica intrínseca de una arcilla bentonita sódica fue modificada mediante intercambio catiónico con sales de amonio cuaternario para evaluar su capacidad para eliminar fenol a partir de soluciones acuosas. La arcilla natural no reportó adsorción significativa, mientras los cationes orgánicos: tetrametilamonio (TMA) hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA), demostraron mejorar la capacidad de adsorción de la arcilla en diferentes magnitudes. La caracterización estructural y morfológica de las arcillas modificadas así como el estudio de las isoterms de Freundlich y Langmuir, indican que, tanto la capacidad como el mecanismo de adsorción, están determinados por la naturaleza química de cada uno de los cationes cuaternarios.

**Palabras clave:** arcilla, bentonita, amonio cuaternario, adsorción, fenol.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOPHILIC CLAYS AND THEIR USE AS ADSORBENTS FOR PHENOL

#### ABSTRACTS

The intrinsically hydrophilic characteristic of sodic bentonite clay was modified by cationic exchange with quaternary ammonium salts in order to evaluate their capacity on the removal of phenol from aqueous solutions. The natural clay reported no significant adsorption, whereas the organic cations: tetramethylammonio (TMA), hexadecyltrimethylammonio (HDTMA) and benzyltriethylammonio (BTEA), showed an enhanced adsorption capacity for the clay in different magnitudes. The structural and morphological characterization of the modified clays, as well as the study of Freundlich and Langmuir isotherms, indicate that the adsorption capacity and mechanism are determined by the chemical nature of each quaternary cation.

**Key words:** clay, bentonite, quaternary ammonium, adsorption, phenol.

#### INTRODUCCIÓN

La presencia de fenol y sus derivados en agua y aguas de desecho es de gran preocupación mundial a causa de su toxicidad en seres humanos y medio ambiente. Los fenoles son encontrados naturalmente en combustibles fósiles, pero también son producidos por muchas

---

<sup>1\*</sup> Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú. E-mail: lazoc.jc@pucp.edu.pe

<sup>2</sup> Chemistry Department, Graduate School of Arts and Science, New York University, New York, NY, 10003, US.

<sup>3</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía "Alberto Cazorla Tálleri", Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú.

industrias<sup>1</sup>. Si bien no se ha comprobado efectos carcinógenos del fenol en humanos, existen ciertas evidencias, a partir de estudios en animales, que el fenol puede ser una toxina reproductiva. Por otro lado, compuestos fenólicos clorados producen complejos con olor y sabor desagradable. La cloración de fenoles no sólo acentúa su olor y sabor, sino también sus efectos tóxicos y es debido a ello que la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) recomienda disminuir la cantidad de fenol en aguas residuales hasta una concentración máxima de 1 mg/L<sup>2</sup>. Los métodos usados en la eliminación de compuestos fenólicos de soluciones acuosas fueron clasificados en métodos destructivos, tales como la oxidación con ozono y métodos recuperativos, como la adsorción en sólidos porosos.

El proceso de adsorción, es el método más ampliamente usado para controlar la contaminación de los efluentes líquidos que contienen fenol o sus derivados. Otros tratamientos empleados son la degradación enzimática o los procesos biológicos<sup>3</sup>. Muchos estudios se han llevado a cabo en los últimos años para encontrar adsorbentes efectivos y de bajo costo para el tratamiento de residuos acuosos fenólicos, entre los cuales destacan el uso de carbón activado<sup>4</sup>, zeolitas<sup>5</sup> y sílice modificada<sup>6</sup>.

Las arcillas modificadas con sales de amonio cuaternario también han sido usadas en la adsorción de fenoles<sup>7,8</sup>. Dichas arcillas se modifican mediante la sustitución de los cationes neutralizadores inorgánicos, altamente hidratados, por cationes orgánicos no hidratados, los cuales van a modificar estructuralmente el mineral del carácter hidrófilo que poseía originalmente a un carácter hidrófobo, transformándolas en adsorbentes organofílicos; mediante este proceso se logra: desarrollar su capacidad de retener moléculas orgánicas, modificar el área específica de la arcilla y generar espacios (poros) con grupos funcionales apolares muy activos que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos como benceno<sup>9</sup> y fenantreno<sup>10</sup>, entre otros.

Por otra parte, en el campo de la adsorción y remoción de contaminantes es ampliamente difundido el uso de isotermas de adsorción y la determinación del parámetro “q”, que mide la capacidad de adsorción del sustrato (adsorbato) en el adsorbente (expresado en mg de sustrato/ g del adsorbente) y el parámetro “C” que expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción. Las isotermas más usadas son:

**Isoterma de Freundlich:** en la que se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa. Se define por la ecuación:

$$q = k_f \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

donde  $k_f$  es la constante de capacidad de adsorción y  $n$  la constante de intensidad de adsorción. La ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica:

$$\log (q) = \log (k_f) + 1/n \log (C) \quad (2)$$

Los valores de  $K_f$  y  $1/n$  pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente que resultan de graficar  $\log(q)$  v.s.  $\log(c)$ .

**Isoterma de Langmüir:** Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. La isoterma está representada por la ecuación:

$$q = q_m b C / (1 + b.C) \quad (3)$$

siendo  $C$  la concentración del adsorbato en el equilibrio (en mg/L),  $q_m$  la capacidad máxima de adsorción (en mg/g) y  $b$  es la constante de Langmüir de afinidad o energética en unidades de L/mg.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de los adsorbentes:

Como materia prima se utilizó una arcilla del tipo bentonita procedente de las canteras cercanas a la ciudad de Piura, en la zona norte del Perú. Para eliminar las impurezas que generalmente acompañan a la arcilla, como son feldespatos, cuarzos, micas y materia orgánica, se siguió un proceso de purificación mediante decantación controlada. Para ello se preparó una suspensión de la arcilla en agua destilada y luego de 16 horas se separaron los primeros 20 cm de suspensión, que por aplicación de la Ley de Stokes corresponden a la fracción menor a  $2 \mu m$ , que es de gran pureza y es el tamaño adecuado de partícula para favorecer el intercambio iónico posterior con las sales de amonio.

Para la preparación de cada una de las 3 arcillas modificadas se siguió el siguiente procedimiento: Se suspendió 20g de arcilla purificada en 2L de agua destilada con agitación magnética constante por 2 horas. Una vez suspendida la arcilla se agregó un equivalente a 1,5 CEC (el equivalente a la Capacidad de Intercambio Catiónico de la arcilla fue 60mmol/100g) de la sal de amonio respectiva (99,99% Sigma-Aldrich). El intercambio iónico se llevó a cabo por 12 horas a 25° C, luego se filtró al vacío y lavó repetidamente con abundante agua destilada hasta eliminar el ion haluro en exceso; posteriormente el material se secó por dos días a 60° C; seguidamente se molió y tamizó en malla número 100 (150  $\mu m$  de diámetro de partícula).

Las arcillas intercambiadas fueron identificadas de la siguiente forma:

PT00: arcilla bentonita natural.

PT01: arcilla bentonita intercambiada con tetrametilamonio cloruro.

PT02: arcilla bentonita intercambiada con hexadeciltrimetilamonio cloruro.

PT03: arcilla bentonita intercambiada con benciltrietilamonio bromuro.

### Preparación de las soluciones fenólicas:

Se preparó suficiente cantidad de solución stock de fenol (MERCK, 99,9% pureza) de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Las soluciones para todos los ensayos de adsorción se prepararon por dilución de la solución stock hasta obtener la concentración deseada.

### Adsorción de fenol en las arcillas organofílicas:

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a 25°C, con soluciones de fenol cuyas concentraciones variaban desde 50 a 700 mg L<sup>-1</sup>. El tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato fue de 6 horas en agitación constante (500 rpm). Se obtuvo dos isothermas con 100 y 500 mg para cada adsorbente, en 50 mL de solución. Las isothermas se realizaron en las condiciones más favorables para la adsorción de fenol para cada una de las arcillas<sup>11</sup>, siendo los pH óptimos: 4, 10 y 2 para PT01, PT02 y PT03, respectivamente.

La cuantificación de fenol fue de acuerdo al método seguido por Gales y Booth<sup>12</sup>, el cual se basa en la medida de absorbancia a 510 nm del complejo formado por el fenol y la 4-aminoantipirina en medio básico; para la evaluación se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 2.

### Caracterización de los adsorbentes:

La composición química elemental de la arcilla natural y las modificadas se realizó por la técnica ICP – multielementos en el laboratorio de análisis PLENGE en Lima. El contenido de nitrógeno en cada una de las arcillas organofílicas se realizó siguiendo los estándares de análisis de la AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

Los análisis estructurales mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo 1600.

La caracterización textural de las muestras se realizó por el método de adsorción - desorción de nitrógeno a la temperatura de 77K. El equipo utilizado para la realización de las isothermas fue un Micromeritics modelo ASAP 2000. Los gases utilizados en el análisis fueron N<sub>2</sub> y He, ambos con 99,99% de pureza. El procedimiento con todas las muestras comenzó con un pre-tratamiento de desgasificación a 200 °C por 12 h y con un vacío residual de 10<sup>-6</sup> atm. Este tratamiento tuvo como objeto eliminar sustancias adsorbidas en la superficie del sólido (generalmente agua), que interferirían en la adsorción del gas de análisis (N<sub>2</sub>) en el caso de permanecer en la muestra. Las isothermas de adsorción se obtuvieron mediante la representación del volumen del gas adsorbido (cm<sup>3</sup>/g muestra) frente a la presión relativa de N<sub>2</sub> (P/P<sub>0</sub>).

La separación entre las láminas de arcilla, que origina la presencia de las especies intercaladas en el espacio interlamilar, se evaluó mediante la medida del espaciado basal d<sub>001</sub>, obtenido por difracción de rayos X a ángulos bajos. Las medidas de dichos espaciados basales se realizaron en un Difractómetro Shimadzu modelo XRD-6000, con energía de 40Kv y 30 mA. Se empleó la radiación K del cobre (λ = 1,5404 Å), filtrada a través de níquel. Los barridos de difracción se realizaron entre un valor del ángulo (2θ) de 4° a 65°.

### Procesamiento de datos:

La capacidad de adsorción (q) de las arcillas se determinó mediante la correlación:

$q = V(C_i - C_e) / m$ , donde C<sub>i</sub> es la concentración inicial de fenol (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> es la concentración de fenol en el equilibrio (mg L<sup>-1</sup>), V es el volumen de solución expresado en litros, m es la masa de adsorbente expresada en gramos y q es la capacidad de adsorción (mg g<sup>-1</sup>).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En relación a los resultados de la caracterización de los materiales, se observa en la tabla 1 que en las arcillas modificadas PT01, PT02 y PT03 el contenido de calcio y sodio disminuye entre 3 y 32 veces después del tratamiento de éstas con las sales de amonio cuaternarios, dando evidencia que los iones metálicos han sido sustituidos por los respectivos iones orgánicos con los cuales se modificó la arcilla natural.

Dichos resultados fueron confirmados con la evaluación de los contenidos de nitrógeno, los cuales fueron mayores en las arcillas modificadas en comparación a la arcilla natural (tabla 2). Adicionalmente, la arcilla PT01 presentó la mayor cantidad de nitrógeno y la PT02 la menor, dado que las condiciones de preparación permitió un intercambio iónico completo; esta diferencia se atribuye posiblemente a la mayor contribución en peso de nitrógeno en el ion tetrametilamonio (PM 109 g/mol) y a la menor contribución del mismo en el ion hexadeciltrimetilamonio (PM 364 g/mol), respectivamente.

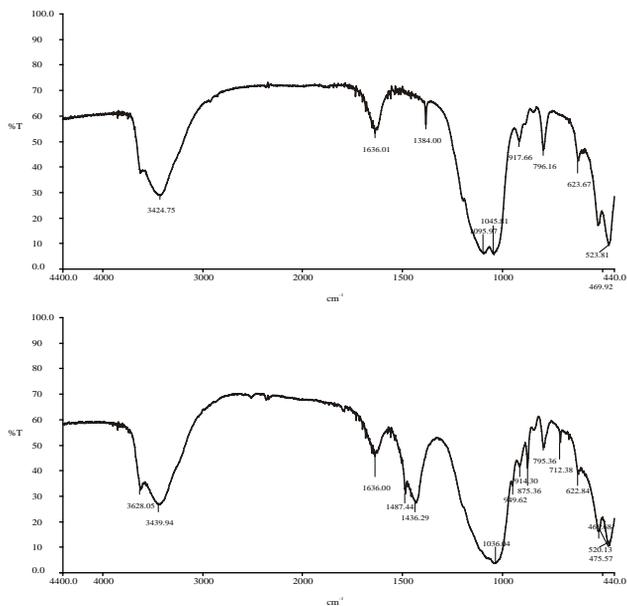
**Tabla 1:** Composición química de la arcilla natural (PT00) y las modificadas (PT01, PT02, Pt03)

Elemento/Compuesto	PT00	PT01	PT02	PT03
SiO <sub>2</sub> %	60,7	64,7	62,3	64,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	10,8	11,8	11,6	11,9
Ca %	1,0	0,35	0,48	0,38
Fe %	0,57	0,72	0,56	0,69
K %	0,08	0,05	0,05	0,05
Na %	0,98	0,03	0,04	0,05
Mg %	0,44	0,43	0,38	0,42
Mn %	0,01	0,01	0,01	0,01
Ti %	0,01	0,01	0,01	0,01

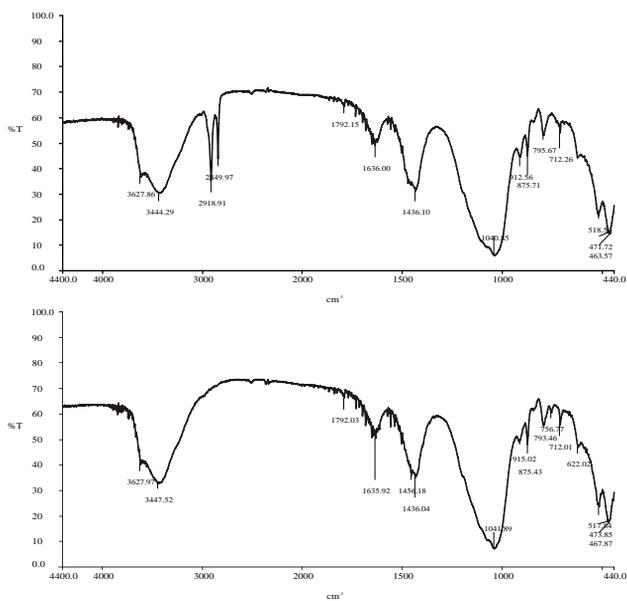
**Tabla 2:** Porcentaje en peso de nitrógeno en la arcilla natural (PT00) y las modificadas (PT01, PT02, Pt03)

Muestra	% nitrógeno
PT00	0,031
PT01	0,779
PT02	0,035
PT03	0,298

Las figuras 1A, 1B, 1C y 1D, muestran los espectros infrarrojos de la arcilla natural y las arcillas modificadas PT01, PT02 y PT03, respectivamente



**Figura 1A y 1B:** Espectro FTIR de las arcillas natural (arriba) y PT01 (abajo), respectivamente.



**Figura 1C y 1D:** Espectro FTIR de las arcillas PT02 (arriba) y PT03 (abajo), respectivamente.

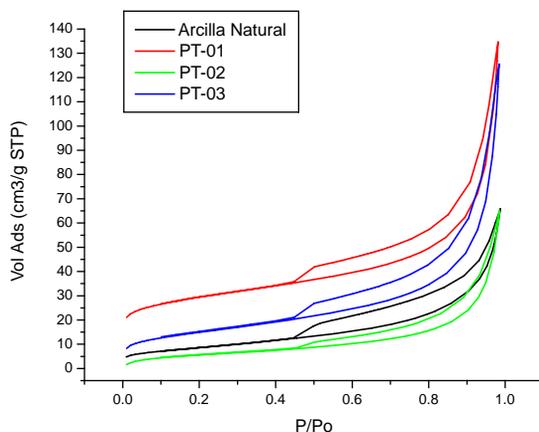
De los espectros se observa que la principal diferencia entre la arcilla natural y las modificadas es la señal de mediana intensidad en el rango 1450 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  que aparece sólo para las arcillas modificadas. Esta señal es debida a la torsión del enlace carbono-hidrógeno y no aparece en la arcilla natural al no haber sido ésta intercambiada con los cationes orgánicos y al mismo tiempo al haber sido purificada (ausencia de materia orgánica). Adicionalmente, en la figura 1C (PT02) se aprecia una señal doble en el intervalo 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a una cadena hidrocarbonada; esta señal es particularmente notoria en esta arcilla debido probablemente a la gran extensión de la cadena carbonada de la sal de amonio.

Por otra parte, los cuatro gráficos tienen en común una banda ancha entre 3450-3650  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace oxígeno-hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua retenidas o cristalizadas en las muestras. La señal mas intensa en todos los casos aparece en el rango 850-1150  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde muy posiblemente a señales superpuestas correspondientes a las vibraciones asimétricas de los enlaces tipo amina (carbono-nitrógeno), presentes en las arcillas modificadas con sales de amonio y los enlaces silicio-oxígeno-silicio<sup>13</sup> presentes en todas las arcillas.

Los resultados del análisis textural de las muestras se resumen en la tabla 3 y en la figura 2.

**Tabla 3.** Superficie BET de las arcillas natural y modificadas

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>poro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mesoporo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño Promedio de poro (Å)
Arcilla natural	30,68	----	30,68	132,82
PT-01	145,10	80,35	64,75	55,85
PT-02	23,85	-----	23,85	215,20
PT-03	34,40	-----	34,40	142,23



**Figura 2.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las arcillas natural y modificadas con sales de amonio

En la figura 2 se muestran las isotermas comparativas de las arcillas modificadas con la arcilla natural. Todas las curvas obtenidas se pueden clasificar dentro de las isotermas tipo IV según la clasificación Brunauer-Demming-Demming-Teller (BBDT)<sup>14</sup>. La parte inicial de las isotermas corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la restante a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa). Adicionalmente, se observa que el tratamiento de intercambio con sales de amonio aplicado en las arcillas, no ha modificado los ciclos de histéresis de las isotermas, las cuales corresponden al tipo H3 que se atribuye a sólidos con poros laminares.

Comparando las isotermas, se observa que para la muestra PT01 hay un incremento apreciable del área superficial en relación con la arcilla natural, siendo mayor en la zona microporosa que en la mesoporosa; esto posiblemente se deba a que el tetrametilamonio, que posee cationes cuaternarios con cadena hidrocarbonada pequeña, se encuentre insertado entre las láminas de la arcilla actuando como pilares no hidratados que mantienen separadas las láminas, exponiendo la superficie interior de la arcilla, sin alterar su estructura y generando microporos, comportamiento muy similar al que se produce cuando se apilara una arcilla con algún hidroxidación metálico.

La muestra PT03 sólo muestra un ligero incremento del área en relación con la arcilla natural; esta variante sólo se observa en la zona mesoporosa, indicando la posibilidad de que el benciltrimetilamonio se ubique en la superficie externa de la arcilla formando una o varias capas. Por el contrario, en la muestra PT02, se aprecia una reducción de la superficie específica, como consecuencia lógica del llenado de poros por las largas cadenas orgánicas. En todos los casos un incremento de la masa molecular de la sal de amonio incorporada a la arcilla, está en concordancia con el incremento del tamaño promedio de poro que presenta cada muestra.

En la figura 3 se muestra el Difractograma de Rayos X (DRX) de la arcilla natural y en la tabla 4 aparecen los patrones de difracción identificados a partir de las fichas ASTM (fichas ASTM 13-259 y 29-1498). La muestra corresponde a una arcilla esmectítica del tipo montmorillonita con presencia de otros minerales como impurezas: feldespato en la forma del mineral muscovita, cristobalita y cuarzo.

En la figura 4 se muestran los difractogramas (DRX) de la arcilla natural comparada con las arcillas intercambiadas con sales de amonio y en la tabla 5 aparecen los valores de los espaciados interlaminares  $d_{001}$  de cada muestra.

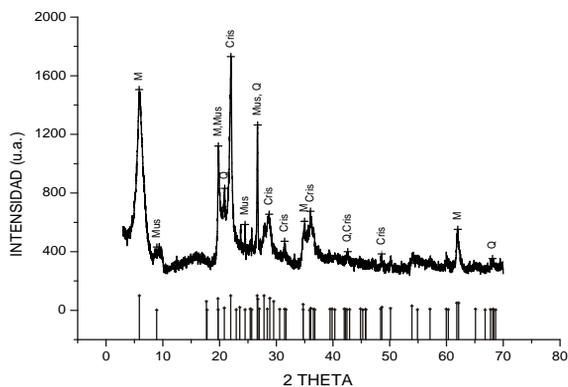


Figura 3. Difractograma de la muestra de arcilla natural

Tabla 4. Patrones de difracción de los minerales arcillosos

Mineral	Fórmula	Posición de reflexión principal	
		2 theta	d (Å)
Montmorillonita (M)	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,96	12,69
		19,712	4,5
		34,742	2,58
		61,797	1,5
Muscovita (Mus)	$(\text{K,Ca,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8,916	9,91
		19,757	4,49
		24,503	3,63
		26,75	3,33
Cristobalita (Cris)	$\text{SiO}_2$	21,984	4,039
		28,438	1,136
		31,461	2,487
		36,079	2,841
Cuarzo (Q)	$\text{SiO}_2$	20,86	4,255
		26,64	3,343
		50,139	1,818
		67,74	1,382

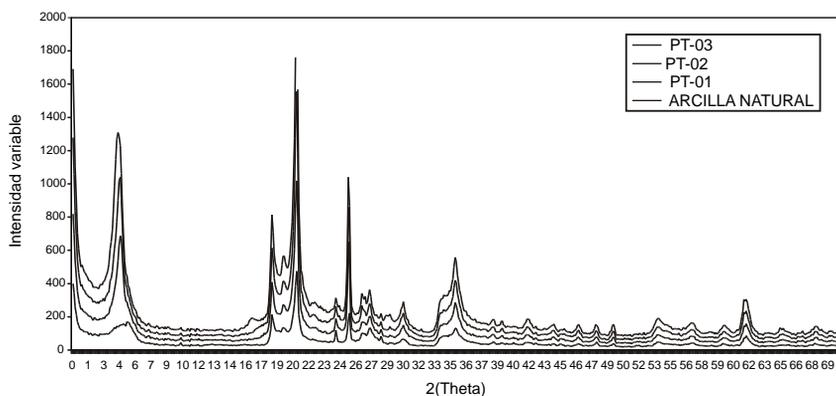


Figura 4. DRX de la arcilla natural y de las muestras PT01, PT02 y PT03

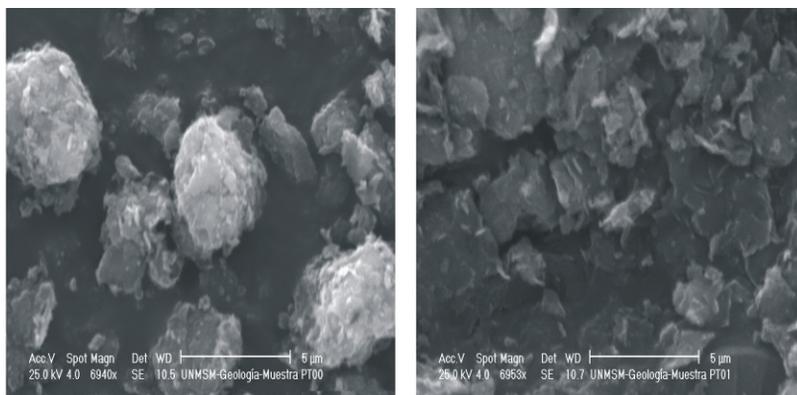
**Tabla 5.** Valores de los espaciados interlaminares

Muestra	Posición de reflexión principal		
	2 theta	Intensidad relativa I/I <sub>0</sub>	d <sub>001</sub> (Å)
Arcilla natural	6,96	25	12,69
PT-01	6,30	86	14,01
PT-02	6,14	68	14,38
PT-03	5,87	95	15,04

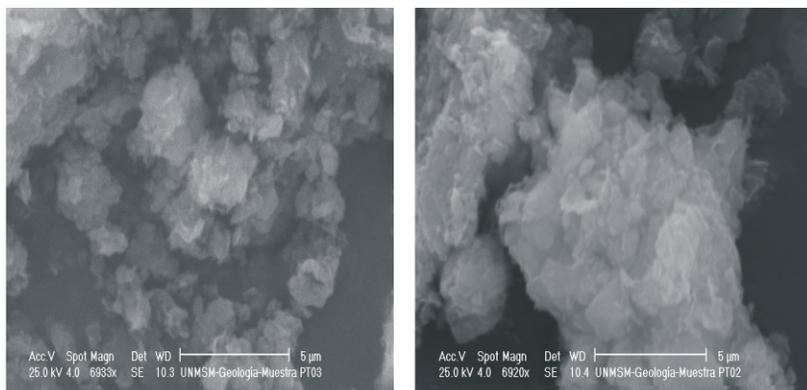
En la figura 4, se puede observar que todas las muestras a partir de ángulos mayores a  $2\theta = 19^\circ$  siguen el mismo patrón cristalográfico, lo cual indicaría que la intercalación de las sales de amonio en las arcillas no ha afectado la estructura del tipo 2:1 característica de la bentonita. Sin embargo, a ángulos bajos sí se observan diferencias, principalmente en el espaciado basal  $d_{001}$  correspondiente al espaciado interlaminar. Como se aprecia en la tabla 5, en las arcillas intercambiadas con sales de amonio se aprecia un corrimiento de dicho valor hacia ángulos menores, lo que se refleja en un incremento de la separación interlaminar ( $d_{001}$ ) en concordancia con la masa molecular de la sal de amonio incorporada. Así, la muestra PT01 intercaldada con tetrametilamonio, que posee cationes cuaternarios con cadena hidrocarbonada pequeña, presenta un espaciado menor que la muestra PT03 intercaldada con benciltrimetilamonio.

Los trabajos realizados por Lagaly<sup>15</sup> para establecer una ordenación interlaminar de los cationes orgánicos en función del espaciado basal, permiten relacionar un espaciado basal de 13,7 Å con la adsorción de una monocapa de cadenas alifáticas paralelas a la superficie de las láminas de la arcilla; el valor de 17,7 Å se corresponde con la adsorción de una bicapa; y el valor de 21,7 Å se relaciona con la presencia de una pseudocapa de espesor equivalente a tres cadenas alifáticas paralelas a la superficie. Los espaciados basales  $d_{001}$  obtenidos para las muestras PT01 y PT02, muestran una estructura cercana al tipo monocapa, en tanto que para la muestra PT03 podría acercarse a una adsorción de una posible bicapa.

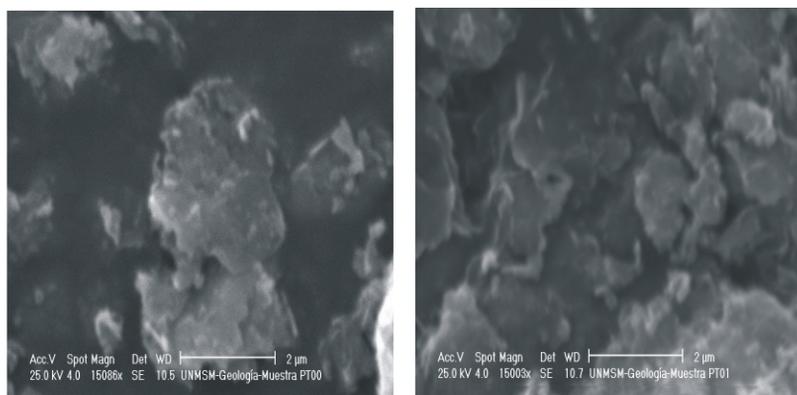
El análisis morfológico de las muestras se realizó mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido, modelo PHILIPS XL-SERIES.



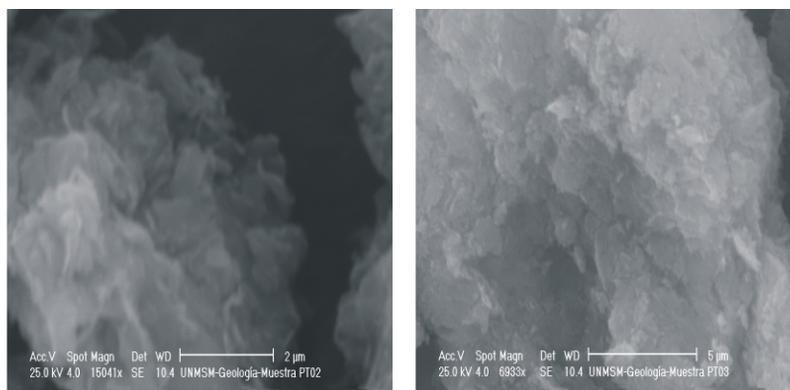
**Figura 5A y 5B:** Micrografías de las arcillas natural (izquierda) y PT01 (derecha) a 6950 X.



**Figura 5C y 5D:** Micrografías de las arcillas PT02 (izquierda) y PT03 (derecha) a 6950 X.



**Figura 6A y 6B:** Micrografías de las arcillas natural (izquierda) y PT01 (derecha) a 15000 X.



**Figura 6C y 6D:** Micrografías de las arcillas PT02 (izquierda) y PT03 (derecha) a 15000 X.

En las figuras 5A, 5B, 5C y 5D se observa un significativo cambio en la morfología producido en la arcilla natural como consecuencia del intercambio con las distintas sales de amonio. Comparadas con la arcilla natural, en las arcillas modificadas se observa una gran cantidad de partículas finamente conglomeradas. En las micrografías de las mismas muestras con un aumento de 15000X, se aprecia una aparente pilaridad en las arcillas modificadas (figuras 6A, 6B, 6C y 6D). Sobre esto último, Frost *et al.* proponen un complejo mecanismo de transformación interlamilar en las arcillas que incluye la formación de monocapas paralelas y verticales, bicapas y pseudotricapas<sup>16</sup>. En dicho estudio se sugiere también que a bajas concentraciones de los cationes orgánicos ( $\approx 0,5\text{CEC}$ ) la intercalación de iones metálicos de la arcilla con los iones orgánicos es aleatoria, y a medida que aumenta su densidad de empaque ( $\approx 1,0\text{CEC}$ ) se empieza a tener un patrón regular de intercambio iónico en la arcilla. Esta última idea difiere de un estudio previo de Lee *et al.* quienes sugieren la formación repetitiva de “capas sobre capas” de dimensiones constantes en la arcilla, independientemente de la cantidad de iones orgánicos disponibles<sup>17</sup>.

### Isotermas de adsorción

Las figuras 7, 8 y 9 muestran las isotermas de adsorción de fenol obtenidas para cada una de las arcillas modificadas variando la cantidad de adsorbente para el rango de concentraciones de fenol estudiado. Como se puede observar, en el caso de la arcilla PT02 (figura 8) se tiene una isoterma de tipo lineal, lo que indicaría que el mecanismo predominante en la interacción adsorbente-adsorbato es un mecanismo de partición no competitivo, el cual implicaría la formación de una fase orgánica en la superficie de la arcilla formada por las largas cadenas carbonadas del hexadeciltrimetilamonio donde las moléculas de fenol quedarían retenidas por fisisorción. La isoterma lineal y el mecanismo de adsorción por partición no competitivo, es característica para las sales de amonio que contienen cadenas lineales largas ( $\approx 12$  carbonos) y está ampliamente desarrollado en la bibliografía<sup>18,19</sup>. Las figuras 7 y 9, correspondientes a las arcillas PT01 y PT03, muestran isotermas de adsorción no lineales; dicho comportamiento se atribuye a un mecanismo de adsorción competitiva. Se

sugiere que posiblemente, debido a su pequeño tamaño, los cationes orgánicos de tetrametilamonio (TMA) y benciltrietilamonio (BTEA) se encuentran aislados uno de otros, respectivamente, en la fase interlamilar de la arcilla, lo que les imposibilita formar una fase de partición, actuando de esta manera como centros de adsorción independientes, lo que concuerda con el mecanismo propuesto de adsorción competitiva.

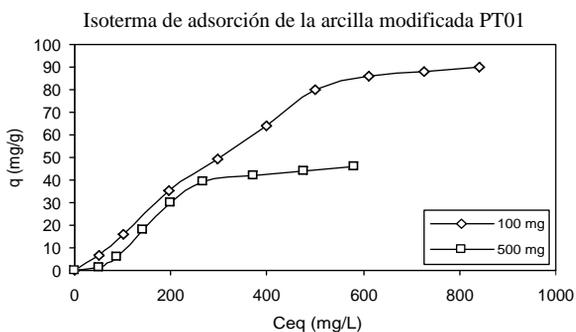


Figura 7. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt01.

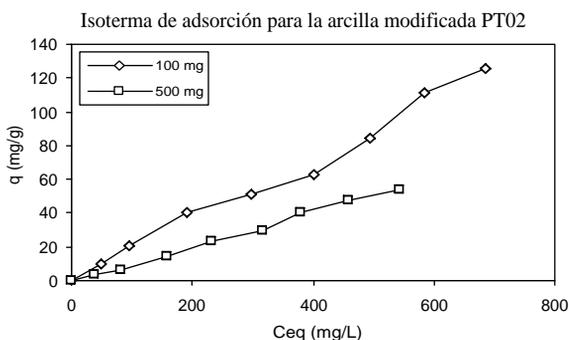


Figura 8. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt02.

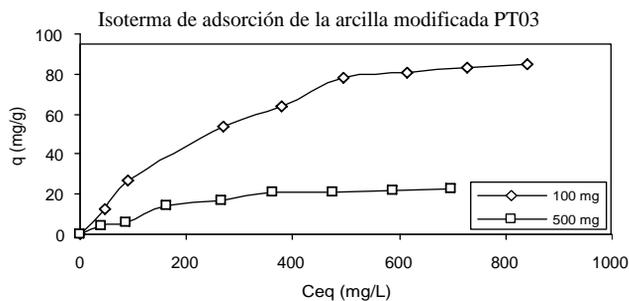
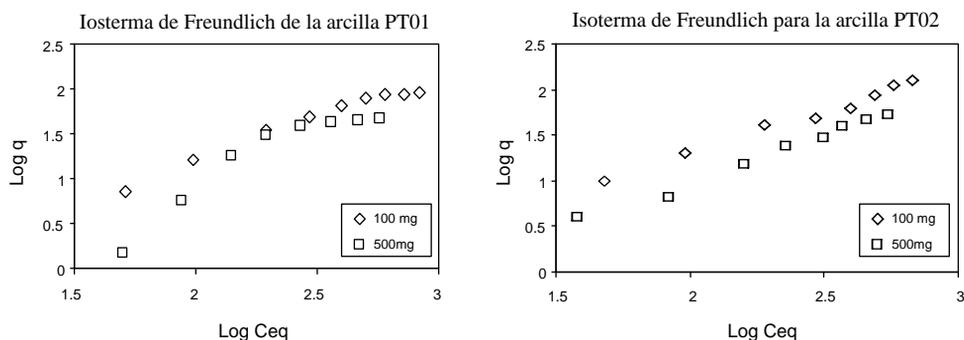
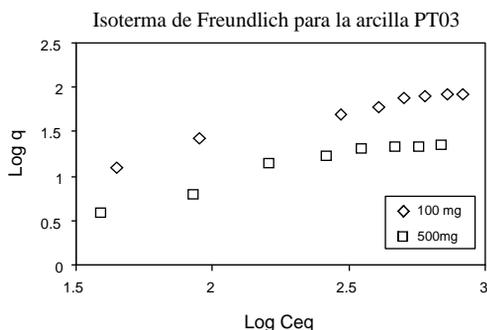


Figura 9. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt03.

En las figuras 10 y 11 se muestran la representación de los datos experimentales de las isotermas, de acuerdo con el modelo linealizado de la isoterma de Freundlich para las arcillas modificadas. Como se puede apreciar, la arcilla PT02 muestra la mayor tendencia lineal tanto en bajas como en altas concentraciones de fenol, lo que apoya la hipótesis de un mecanismo de adsorción por partición no competitivo mencionado previamente. Se observa, asimismo que las arcillas PT01 y PT03 muestran también una buena aproximación a la forma lineal de la ecuación de Freundlich en los cinco primeros puntos; esta aproximación es mayor en la PT03 que en la PT01. Para estas dos arcillas dos aspectos importantes se pueden discutir; la tendencia lineal es mucho más pronunciada cuando menor es la cantidad de adsorbente; y al mismo tiempo se observa, de las pendientes de las rectas, que a menor cantidad de arcilla se aprecia una mayor afinidad por el fenol. Estas dos observaciones fortalecen la idea de que los iones orgánicos pequeños como el tetrametilamonio o benciltrietilamonio forman sitios de adsorción específica en los espacios interlaminares de la arcilla, y a mayor separación entre estos centros de adsorción mejor es la adsorción producida.



**Figura 10.** Isotermas de Freundlich para las arcillas PT0 (izquierda) y PT02 (derecha).



**Figura 11.** Isotherma de Freundlich para las arcilla PT03.

La representación de los datos experimentales, de acuerdo con el modelo linealizado de Langmuir, muestra resultados muy parecidos con los obtenidos en las figuras 12 y 13. Nuevamente en la arcilla PT02 se observa una relación lineal casi perfecta con el modelo de Langmuir, mientras que para las arcillas PT01 y PT03 la correspondencia lineal y también la capacidad de adsorción disminuyen conforme aumenta la cantidad de adsorbente en la solución. En la tabla 6 se resumen los distintos valores de los parámetros de Freundlich y Langmuir. La mayor correlación de los datos experimentales con el modelo de Langmuir parece indicar que el proceso de adsorción se produce a través de centros activos homogéneos y energéticamente equivalentes. Adicionalmente, dichos valores son congruentes con la mayor capacidad de adsorción de fenol de la arcilla PT02, como se reportó en un trabajo previo <sup>11</sup>. Al mismo tiempo, hay concordancia lineal con los valores menores de  $q$  (parámetro de Langmuir) conforme aumenta la masa de adsorbente; esto último es especialmente relevante para las arcillas PT01 y PT03 para las cuales el parámetro de adsorción disminuye entre 4 y 35 veces al incrementarse en cinco veces la cantidad de adsorbente.

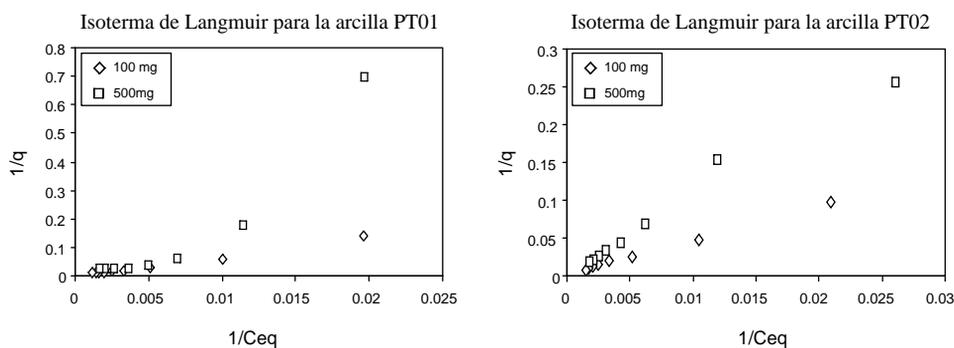


Figura 12. Isotermas de Langmuir para las arcillas PT01 (izquierda) y PT02 (derecha).

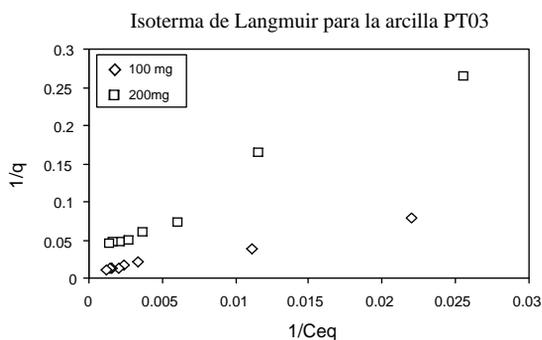


Figura 13. Isotermas de Langmuir para la arcilla PT03.

**Tabla 6.** Parámetros de Freundlich y Langmuir para las arcillas modificadas.

Muestra (0,1 g)	Parámetros de Freundlich			Parámetros de Langmuir		
	$K_f$ (mg/g)(L/g) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sup>o</sup> (mg/g)	1/b (L/mg)	R <sup>2</sup>
PT01	4,26	0,9196	0,9698	357,1	2,545	0,989
PT02	3,40	0,919	0,9878	384,6	1,745	0,996
PT03	1,25	0,6452	0,9779	133,3	422,3	0,99
Muestra (0,5 g)						
PT01	79,43	1,37	0,8723	9,43	335,18	0,882
PT02	12,58	1,03	0,9914	270,3	2,702	0,980
PT03	2,57	0,6463	0,9384	35,71	338,71	0,977

### CONCLUSIONES

- A partir de una arcilla bentonita, se sintetizó tres (3) arcillas organofílicas por medio de intercambio catiónico a partir de distintas sales de amonio cuaternario. El mecanismo de intercambio entre los iones metálicos de las arcillas y los cationes orgánicos de amonio no está completamente establecido aún en la bibliografía; sin embargo, parece estar involucrado distintas etapas que incluyen la formación de una fase orgánica compuesta de monocapas (paralelas y verticales), bicapas y pseudotricapas.
- Las arcillas organofílicas presentan una mayor retención de fenol que la arcilla natural y de éstas la arcilla PT02, intercalada con hexadeciltrimetilamonio, presenta la mayor capacidad de adsorción.
- El mecanismo de adsorción en las arcillas organofílicas se presume estar fuertemente influenciado por la longitud de la cadena hidrocarbonada de la sal de amonio. Cadenas largas favorecen un mecanismo de partición e isothermas de adsorción lineales mientras que las cadenas de menor tamaño favorecen unas adsorciones competitivas e isothermas no lineales.
- Los resultados obtenidos alientan al estudio de adsorción de otros compuestos fenólicos con las arcillas organofílicas, las cuales pueden convertirse en efectivos adsorbentes de bajo costo relativo para tratar los residuos contaminantes.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por el proyecto 152-2006-CONCYTEC-OAJ concedido por el Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología. Los autores deseamos agradecer a Norma Cuizano, a la Sección Química del Departamento de Ciencias de la PUCP y al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía de la UPCH por el apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo así como también al Laboratorio del Departamento de Química Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad del País Vasco (San Sebastián) por el apoyo prestado en la caracterización textural de las muestras.

## REFERENCIAS

1. Fang, H., Chen, O. *Water Research*, **1997**, 31, 2229-2242.
2. Jung, M., Ahn, K., Lee, Y., Kimb, K., Rhee, J., Park, J., Paeng, K. *Microchem J.*, **2001**, 70, 123.
3. Campos, J., Borges, R., Oliveira, F., Nobrega, R., *Water Research*, **2002**, 36, 95-104.
4. Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A., Fan, M. *Chem. Eng. Journal*, **2007**, 129, 133-142.
5. Yapar, S., Yilmaz, M. *Adsorption*, **2004**, 10, 287-298.
6. Forland, G., Blokhus, A. *J. Colloid and Interface Science*, **2007**, 310, 431-435.
7. Zhou, Q., Frost, R., He, H., Xi, Y., Liu, H. *J. Colloid and Interface Science*, **2007**, 307, 357-363.
8. Witthuhn, B., Pernyeszi, T., Klahre, P., Klumpp, E. *Applied Clay Science*, **2006**, 32, 179-189.
9. Bartelt, S., Burns, S., Smith, J. *J. Colloid and Interface Science*, **2003**, 266, 251-258.
10. El-Nahhal, Y., Safi, J. *J. Colloid and Interface Science*, **2004**, 269, 265-273.
11. Lazo, J., Navarro, A., Sun-Kou, M., Llanos, B. *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2007**, 73, 3, 166-170.
12. Gales, M., Booth, R. *American Water Works Association*, **1976**, 68, 540.
13. Boufatit, M., Ait-Amar, H., McWhinnie, W. *Desalination*, **2007**, 206, 394-406.
14. Brunauer, S., Demming, I., Demming, S., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723.
15. Lagaly, G. *Clays and Clay Minerals*, **1982**, 30, 215.
16. Frost, R., He, H., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Kloprogge, T. *Applied Clay Science*, **2006**, 31, 262-271.
17. Lee, S., Kim, Y. *Colloids and Surface A: Phys. Eng. Aspects*, **2002**, 211, 1-26.
18. Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z. *Applied Clay Science*, **2004**, 24, 159-166.
19. Upson, R., Burns, S. *J. Colloid and Interface Science*, **2006**, 297, 70-76.