

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA ADSORCIÓN DE FENOL CON ARCILLAS ORGANOFÍLICAS. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

*María del Rosario Sun-Kou*¹, José Carlos Lazo¹*

RESUMEN

Se estudió el efecto de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de fenol con arcillas organofílicas así como la cinética de reacción. Para el estudio de la fuerza iónica se evaluó la capacidad de adsorción de fenol de tres arcillas organofílicas, -preparadas por intercambio catiónico con sales de amonio cuaternario- en presencia de NaCl en soluciones cuya concentración de fenol varió en el rango de 50-800 ppm y la proporción de sal fue 2, 12 y 20% (w/v), respectivamente. Todas las arcillas intercambiadas exhibieron una alta capacidad de adsorción respecto a la arcilla sin modificar, y además, en todos los casos se encontró una mayor adsorción de fenol conforme mayor fue la cantidad de sal iónica disuelta en solución. Los mejores resultados se obtuvieron con las arcillas intercambiadas con tetrametilamonio (TMA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), con porcentajes de adsorción máximos de 76 y 72%, respectivamente. El estudio cinético mostró una buena correspondencia de los resultados experimentales con el modelo de pseudo segundo orden.

Palabras clave: arcillas organofílicas, fuerza iónica, adsorción, fenol.

STUDY OF STRENGTH IONIC EFFECT IN ADSORPTION OF PHENOL WITH ORGANOPHILIC CLAYS. EQUILIBRIUM AND KINETIC

ABSTRACTS

The effect of the ionic strength on the adsorption of phenol by organophilic clays and the kinetic of reaction were studied. It was evaluated the sorption capacity of three organophilic clays –they were obtained by cationic interchange with ammonium salts- in presence of NaCl. Adsorption isotherms were obtained in the range 50-800 ppm of phenol concentration and the amount of salt in the solution ranged between 2-20 % (w/v). All bentonites exchanged with the organic cations reported a higher adsorption of phenol than the one obtained with unmodified bentonite. In all the cases, phenol adsorption onto organoclays increased with the concentration of ionic salt in solution. Bentonite interchanged with tetramethylammonium (TMA) and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) showed greater adsorption capacities with maximum adsorption percentage of 76 and 72%, respectively. Conclusively, the kinetics study demonstrated a strong correspondence with the pseudo second order mechanism for the three organoclays.

Key words: organophilic clay, ionic strength, adsorption, phenol.

¹ Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú. E-mail: msun@pucp.edu.pe.

INTRODUCCIÓN

El fenol es una molécula aromática ampliamente utilizada en muchas industrias, tales como la de elaboración de resinas y pinturas, en plantas petroquímicas y en la industria maderera. El fenol y sus derivados son considerados como compuestos altamente dañinos para los seres vivos por sus propiedades corrosivas y mutágenas, incluso a bajas concentraciones. La Agencia para la Protección del Ambiente de Estados Unidos (EPA) recomienda una cantidad permisible máxima de fenol de 1mg/L o 1 ppm en agua residuales¹. Debido a la necesidad de investigar la efectividad de materiales adsorbentes de bajo costo, las arcillas organofílicas han sido estudiadas y clasificadas en los últimos años como potenciales materiales adsorbentes de diferentes compuestos tóxicos^{2,3}. Estos adsorbentes se obtienen mediante un proceso de intercambio catiónico en el cual, los cationes intercambiables de la arcilla natural (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+}), son sustituidos por cationes cuaternarios de sales de amonio. Dicho proceso permite cambiar las propiedades intrínsecas de la arcilla, convirtiéndola de un material hidrofílico a hidrofóbico.

Muchos estudios se han desarrollado a fin de investigar cómo mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas; algunos de estos estudios se han centrado en el efecto de la fuerza iónica^{4,5}. Sin embargo, es reducida la información disponible sobre el efecto de la cantidad de sales iónicas en la solución, y casi no hay información sobre como es afectada la cinética de adsorción con la presencia de dichas sales. Nuestros resultados muestran que la presencia de sales iónicas en solución incrementa en forma significativa la capacidad de remoción de fenol de las arcillas. Sin embargo, ni el mecanismo de adsorción ni la cinética de la reacción se ven modificados por la presencia de dichas sales.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los adsorbentes:

La síntesis de las arcillas organofílicas ha sido descrita en una publicación previa⁶, en resumen: 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 proceso de intercambio catiónico se llevó a cabo por 12 horas a 25°C, luego se filtró al vacío y lavó repetidamente con agua destilada hasta no detectar iones haluro con nitrato de plata; posteriormente el material se secó por dos días a 60°C; seguidamente se molió y tamizó en malla número 100 (150µm de diámetro de partícula). Las sales de amonio empleadas para modificar la arcilla natural fueron: tetrametilamonio (TMA); hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA).

Preparación de las soluciones fenólicas:

Se preparó suficiente cantidad de solución stock de fenol (MERCK, 99,9% pureza) de 1000 mgL⁻¹. 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. Efecto de la fuerza iónica:

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a 25°C, con soluciones de fenol cuyas concentraciones variaban desde 50 a 800 mgL⁻¹. El tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato fue de 6 horas en agitación constante (500 rpm). La masa de adsorbente fue de 500

mg y el volumen de la solución 50 mL en todos los casos. Para el estudio de la fuerza iónica se utilizó NaCl como electrolito, y se obtuvo cuatro isotermas de adsorción para cada adsorbente, variando la cantidad de electrolito en proporciones de 0, 2, 12 y 20% (w/v), respectivamente.

La cuantificación de fenol fue de acuerdo al método descrito por Gales y Booth⁷, 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 UV-Visible, Perkin Elmer modelo Lambda 2. Se elaboraron curvas de calibración en todos los casos.

Estudio de la cinética de reacción:

A fin de determinar la cinética de adsorción se realizó ensayos de adsorción en donde la concentración de fenol fue de 800 mg/L; el volumen de solución fue de 500 mL y la cantidad de adsorbente fue 5 gramos, en orden de mantener constante la relación adsorbente/solución. El tiempo total de cada ensayo fue de 90 minutos, y las alícuotas respectivas fueron tomadas cada 5 minutos. Los datos obtenidos fueron ajustados y correlacionados según el modelo pseudo segundo orden, de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía⁸. Como electrolitos se utilizó NaCl y CaCl₂ en cantidades de 12 % (w/v).

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_i es la concentración inicial de fenol (mgL^{-1}), C_e es la concentración de fenol en el equilibrio (mgL^{-1}), V es el volumen de solución en litros, m es la masa de adsorbente expresada en gramos y " q " es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la fuerza iónica

Las figuras 1, 2, 3, y 4 muestran las isotermas de adsorción de fenol obtenidas para cada una de las arcillas estudiadas, variando la fuerza iónica de la solución, usando para ello NaCl como electrolito, y en proporciones de 0, 2, 12 y 20% (w/v), respectivamente.

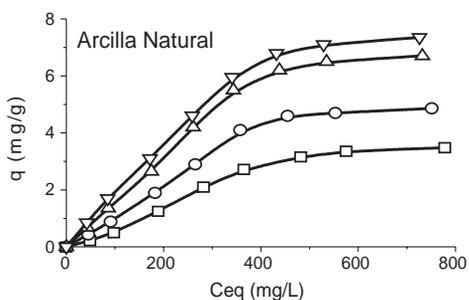


Figura 1: Isoterma de adsorción de la arcilla natural. Efecto de la fuerza iónica. 0% NaCl, O 2% NaCl, Δ 12% NaCl, 20% NaCl en w/v respectivamente)

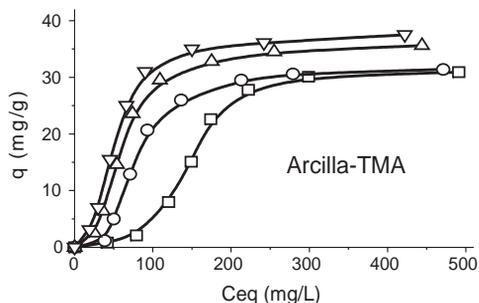


Figura 2: Isoterma de adsorción de la arcilla-TMA. Efecto de la fuerza iónica. (□ 0% NaCl, O 2% NaCl, Δ 12% NaCl, 20% NaCl en w/v respectivamente)

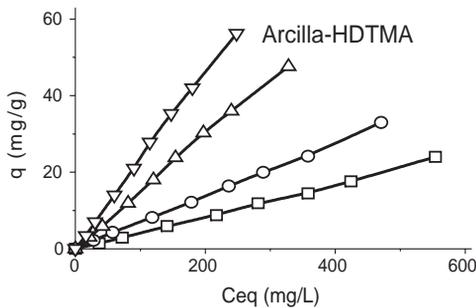


Figura 3: Isoterma de adsorción de la arcilla-HDTMA. Efecto de la fuerza iónica. (\square 0% NaCl, \circ 2% NaCl, Δ 12% NaCl, 20% NaCl en w/v respectivamente)

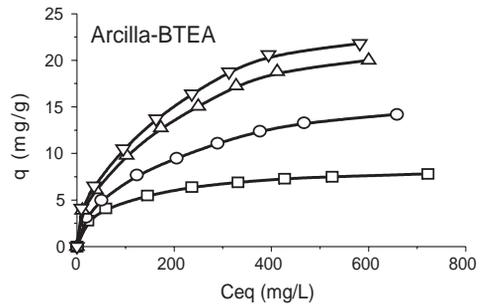


Figura 4: Isoterma de adsorción de la arcilla-BTEA. Efecto de la fuerza iónica. (\square 0% NaCl, \circ 2% NaCl, Δ 12% NaCl, 20% NaCl en w/v respectivamente)

De las figuras 1 a 4 puede observarse que la cantidad de fenol adsorbido en cada una de las arcillas estudiadas aumentó significativamente en presencia NaCl en la solución, y al mismo tiempo, se observa que a mayor cantidad de electrolito disuelto en la solución mayor es la cantidad de fenol adsorbido, independientemente de la naturaleza de los cationes orgánicos cuaternarios. La explicación a estos resultados está en que la adición de electrolitos a las soluciones puede producir un efecto de “*salting-out*” – un fenómeno bien conocido en el cual la solubilidad en agua de un compuesto no-electrolito disminuye cuando un electrolito es añadido a la solución – en el proceso de adsorción. El efecto de “*salting-out*” puede ser descrito de la siguiente manera: La ionización del NaCl en la solución en equilibrio interactúa por medio de fuerzas intermoleculares con las moléculas de agua formando esferas de hidratación, las cuales pueden disminuir en una medida macroscópica, el volumen de la solución acuosa, en un proceso conocido como electrostricción⁹ – fenómeno atribuido a una propiedad de los compuestos dieléctricos o no conductores eléctricos, el cual permite cambiar su forma original bajo la aplicación de un campo eléctrico. Estas moléculas de agua no están completamente libres, tienen una movilidad restringida y no tienen la suficiente capacidad de interactuar con las moléculas de fenol. Como consecuencia, mientras mayor cantidad de sal iónica es añadida a la solución acuosa, menor es la cantidad de moléculas de agua que se mantienen libres para acomodar al soluto orgánico. Esto puede reducir la solubilidad del fenol en la solución y de esta forma intensificar el proceso de difusión de éste hacia la fase orgánica de las arcillas. Resultados similares fueron publicados por El-Nahal^{4,10}, en sus estudios de adsorción de fenantreno y acetocloro con arcillas organofílicas en presencia de NaCl. En estos trabajos se presenta una descripción cuantitativa del impacto de la cantidad de sal en el proceso de adsorción dada por:

$$[\text{salt}] \log C_s - \log C_{s0} = [\text{salt}] K_s \quad (1)$$

Donde, C_{so} y C_s son la cantidad adsorbida de fenol ($\mu\text{g/g}$) en agua destilada y en agua con presencia de electrolitos, respectivamente; $[\text{salt}]$ es la concentración de electrolito ($\mu\text{g/L}$) durante el proceso de adsorción, y K_s es la constante de “*salting-out*”. La tabla 1 muestra los valores de K_s a bajas y altas concentraciones de fenol en solución a diferentes cantidades de NaCl en la solución.

Tabla 1: Valores de K_s para las arcillas estudiadas a diferentes concentraciones de fenol y a diferentes porcentajes de sal iónica en solución.

[NaCl]	fenol 50ppm			fenol 400ppm		
	2%	12%	20%	2%	12%	20%
Arcilla Natural	2,64	2,83	2,93	3,61	3,74	3,78
Arcilla-TMA	3,07	3,40	3,49	4,42	4,47	4,49
Arcilla-HDTMA	3,35	3,45	3,53	4,21	4,39	4,46
Arcilla-BTEA	3,50	3,59	3,61	4,05	4,18	4,21

De la tabla 1 puede observarse que, entre las tres arcillas organofílicas, es la intercambiada con el catión BTEA la que muestra mayores valores de K_s cuando la concentración de fenol es baja (50ppm). En contraste, para altas concentración de fenol (400ppm), los valores de K_s para la arcilla-BTEA son claramente menores a los valores de K_s para las arcillas-TMA y -HDTMA, respectivamente. En todos los casos, los valores de la constante de “*salting-out*” de la arcilla natural son los más bajos. Existen dos posibles explicaciones para esta observación. Por un lado, la diferencia entre las áreas superficiales en las arcillas intercambiadas⁶. Después del proceso de intercambio catiónico, el área superficial de la arcilla-TMA se incrementa de 30 m^2/g a 144 m^2/g , mientras que la arcilla-BTEA se incrementa sólo hasta 34 m^2/g ; la rápida saturación y la progresiva disminución en la capacidad de adsorción que muestra esta última arcilla puede explicarse en parte por la diferencia entre las áreas. En el caso de la arcilla-HDTMA, la disminución en el área superficial de 30 m^2/g a 12 m^2/g no tiene un efecto significativo debido a que el proceso de adsorción ocurre a través de un mecanismo de partición. La segunda explicación posible para este comportamiento, es la posible formación de dímeros¹¹ en la superficie de la arcilla-BTEA. Estos complejos positivamente cargados pueden bloquear el acercamiento entre los anillos fenilos de los cationes orgánicos de las arcillas y las moléculas de fenol, reduciendo de esta manera la adsorción. En consecuencia, a mayores concentraciones de fenol, mayor cantidad de moléculas de fenol permanecen en la solución incapaces de ser adsorbidas por la arcilla-BTEA.

Estudio cinético

A fin de investigar la cinética del mecanismo de adsorción de fenol en las arcillas organofílicas, fueron obtenidas las constantes de velocidad según los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. El primero de ellos conocido también como ecuación de Lagergren¹² puede ser expresado por la fórmula:

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - k_{ad} t / 2.303 \quad (2)$$

Donde “ q ” (mg/g) es la cantidad de fenol adsorbida al tiempo “ t ” (min), q_e la cantidad de fenol adsorbida en el equilibrio y k_{ad} es la constante de velocidad para pseudo primer orden (min^{-1}).

La cinética de adsorción también puede ser descrita por la ecuación de pseudo segundo orden¹³, la cual está dada por:

$$t/q = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad para una adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Ambos modelos asumen que la principal fuerza responsable de la adsorción es la diferencia de concentraciones de adsorbato que existen entre la solución y la superficie del adsorbente. Las figuras 5 y 6 muestran los gráficos de $\log(q_e - q)$ y t/q respecto al tiempo t , respectivamente. Los coeficientes de correlación así como los parámetros de velocidad son dados en la tabla 2. Se puede observar una aparente correspondencia lineal con ambos modelos. Sin embargo, a pesar de la linealidad que muestra la ecuación de Lagergren, debemos considerar a la cinética de pseudo primer orden de cuestionable validez, dado que los valores de “ q_e ” obtenidos de los gráficos se desvían entre -23% a 28% respecto a los valores obtenidos en forma experimental en nuestros ensayos preliminares (datos no mostrados). Este observación sugiere que es el mecanismo de pseudo segundo orden el predominante y que la etapa limitante en la cinética de adsorción está por la quimisorción de las moléculas de fenol en la superficie de las arcillas organofílicas. De la tabla 2 no se observan cambios significativos entre los valores de k_{ad} del modelo de Lagergren para las mismas arcillas sin importar la cantidad de NaCl y CaCl₂ en solución. Este hecho tiende a reforzar la idea que el modelo de pseudo primer orden no describe la cinética de adsorción de un modo adecuado. Una observación interesante es el hecho que para las tres arcillas intercambiadas con sales de amonio se tiene que los valores de k_2 disminuyen considerablemente cuando NaCl y CaCl₂ están presentes en la solución. Es probable que esta reducción en la constante de velocidad de adsorción explique la tardía aparición de los “platos” en las isotermas de adsorción; es decir, el mayor tiempo que se necesita para llegar a la condición de equilibrio a concentraciones altas de fenol. Esto se deba, quizá, a la saturación de los sitios de adsorción de las arcillas por las moléculas de fenol y agua.

Tabla 2: Parámetros cinéticos según el modelo de pseudo segundo orden

	Modelo Lagergren		pseudo-segundo orden	
	$k_{ad} \text{ (min)}^{-1}$	R^2	$k_2 \text{ (mg/g)}^{-1} \text{(min)}^{-1}$	R^2
Arcilla Natural				
0% sal iónica	0,037	0,997	0,0012	0,999
12% NaCl	0,028	0,998	0,0040	0,997
12% CaCl ₂	0,035	0,998	0,0036	0,995
Arcilla -TMA				
0% sal iónica	0,025	0,996	0,0015	0,999
12% NaCl	0,025	0,999	0,0006	0,998
12% CaCl ₂	0,028	0,998	0,0007	0,998

continua Tabla 2 ...

... sigue

Arcilla-HDTMA				
0% sal iónica	0,028	0,997	0,0011	0,997
12% NaCl	0,025	0,996	0,0008	0,997
12% CaCl ₂	0,030	0,998	0,0007	0,999
Arcilla-BTEA				
0% sal iónica	0,037	0,998	0,0010	0,997
12% NaCl	0,033	0,996	0,0009	0,997
12% CaCl ₂	0,035	0,999	0,0006	0,996

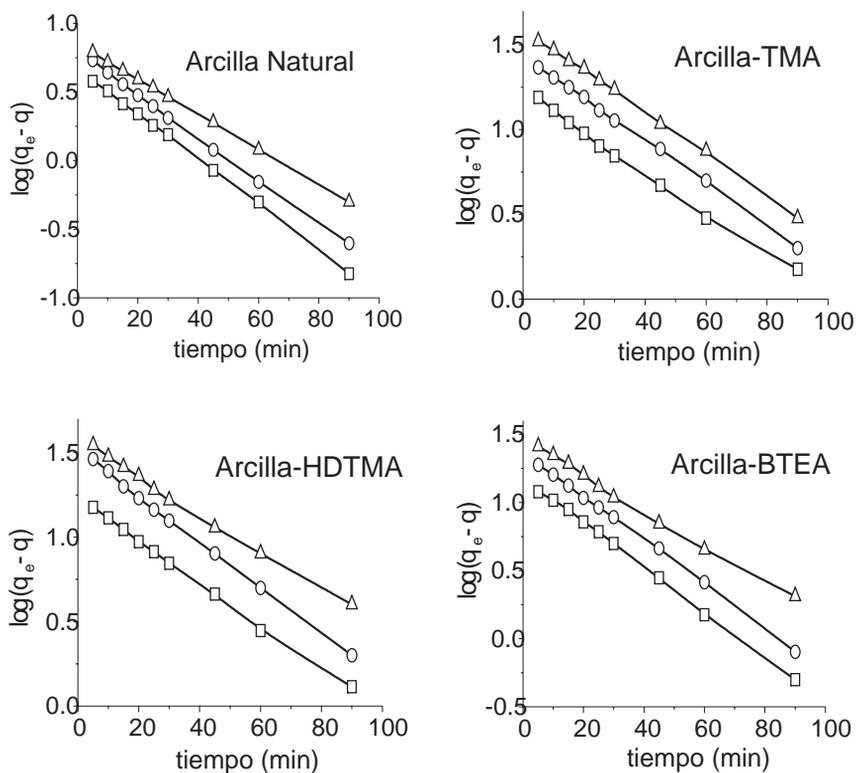


Figura 5: Pseudo primer orden para las arcillas estudiadas. Efecto de la fuerza iónica (□ 0% sal iónica, O 12% CaCl₂, Δ 12% NaCl en w/v).

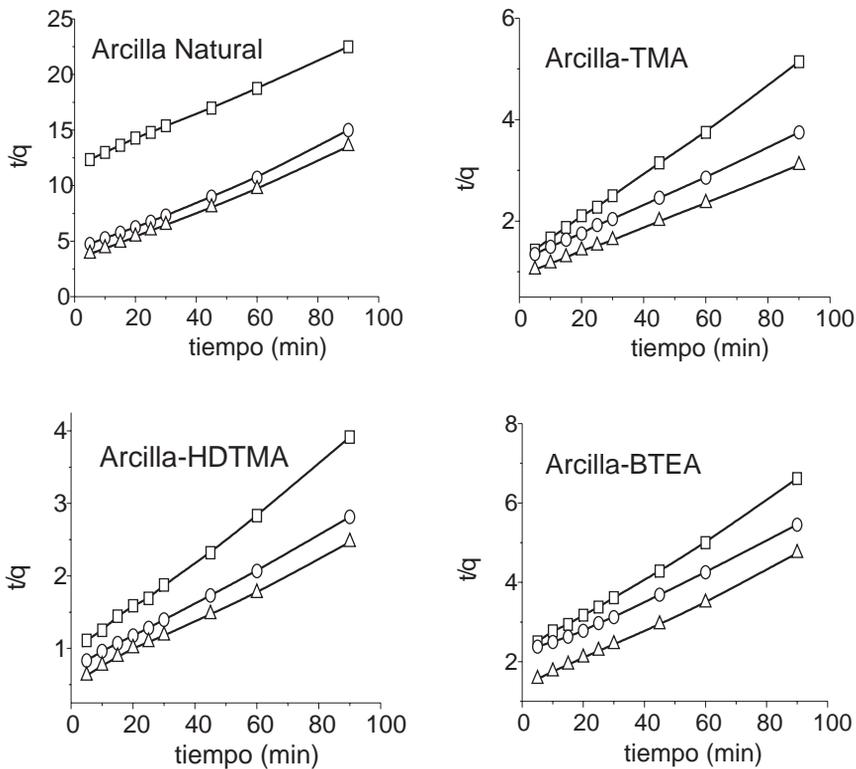


Figura 6: Pseudo segundo orden para las arcillas estudiadas. Efecto de la fuerza iónica (\square 0% sal iónica, \circ 12% CaCl_2 , Δ 12% NaCl en w/v).

CONCLUSIONES

- Las arcillas organofílicas presentan una mayor retención de fenol comparadas con la arcilla natural y de éstas la arcilla intercalada con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) presenta la mayor capacidad de adsorción.
- La presencia de electrolitos en solución aumenta significativamente la capacidad de adsorción de fenol, tanto de la arcilla natural como de las modificadas por un proceso conocido como *electrostriction*. Al mismo tiempo, a mayor cantidad de electrolito presente en solución, mayor es la cantidad de fenol removido de la solución.
- El mecanismo de adsorción es concordante con el modelo cinético de pseudo segundo orden. Los menores valores obtenidos de k_2 explican el mayor tiempo que requieren las isothermas para alcanzar la condición de equilibrio termodinámico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jung Min-Woo, Ahn Kyu-Hong, Lee Yonghun, Kim Ki-Pal, Rhee Jae-Seong, Park Jung Tae, Paeng Ki-Jung., *Microchemical Journal* 2001, 70 (2), 123-131.
2. Smith, J., Jaffe, P., Chiou, C., *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1167-1172.
3. Burns, S. E., Upson, R. T., *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 297 (1), 70-76.
4. El-Nahhal, Y., Safi, J.M., *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 269 (2), 265-273.
5. Stapleton, M., Sparks, D., Dentel, S., *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 2330-2335.
6. Lazo, J., Navarro, A., Sun-Kou, M., Llanos, B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008, 74, 1, 3-19.
7. Gales, M.E., Booth, R.L., *American Water Works Association* 1976, 68. 540.
8. Ho, Y. S., McKay, G., *Chem. Eng. J.* 1998, 70, 115-124.
9. Schwarzenbach, P., Gschwend, M., Imboden, M. "Environmental Organic Chemistry", Wiley, pp 143-149, New York, 1993.
10. El-Nahhal, Y., Lagaly, G., Rabinovitz O., *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 1620-1624.
11. Nir, S., Undabeytia, T., Yaron-Marcovich, D., El-Nahhal, Y., Polubesova, T., Serban, C., Rytwo, G, Lagaly, G., Rubin, B., *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 1269-1274.
12. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* 24 (4), 1- 39.