

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS ARCILLAS
ORGANOFÍLICAS EN LA REMOCIÓN DE NITROFENOLES Y
CLOROFENOLES**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta la alumna:

LIZ VERÓNICA PÉREZ TOMAS

Asesora

DRA. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

Jurados

DRA. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

DRA. EMMA PATRICIA MORALES BUENO

DR. YVES PAUL COELLO DE LA PUENTE

San Miguel, 2017

RESUMEN

El presente trabajo se centró en el estudio de la capacidad de adsorción del fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol utilizando arcillas organofílicas (CP-HDTMA y FS-HDTMA) como adsorbentes. Además, se evaluó el efecto de la naturaleza de la arcilla y el efecto que pueden tener los grupos funcionales (-NO₂ y -Cl) mono- y disustituido en el fenol en la capacidad de adsorción.

Las arcillas organofílicas fueron preparadas por intercambio catiónico a partir de una arcilla natural (FS) y una arcilla homoionizada (CP), utilizando como catión amónico el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). La caracterización fisicoquímica se realizó mediante DRX, SEM-EDX, FTIR, TG, sorción de N₂, acidez y basicidad y punto de carga cero, con lo que se pudo conocer la morfología, la estructura y las propiedades superficiales de los materiales adsorbentes

En base a la capacidad de adsorción se observó el siguiente orden de retención de los adsorbatos: fenol < monosustituidos < disustituidos. La mayor adsorción se obtuvo con la CP-HDTMA. Los resultados de las isotermas mostraron que la adsorción se llevó a cabo sobre una superficie mixta, donde la energía de adsorción se redujo con el grado de ocupación de los sitios activos. El proceso de adsorción se llevó a cabo por una combinación del mecanismo de partición y de atracción electrostática.

El pH tuvo un rol importante en la capacidad de adsorción, ya que influyó en la carga superficial del adsorbente. El incremento de la fuerza iónica mejoró la capacidad de adsorción, este comportamiento fue explicado por el efecto de *salting out*. Se evidenció una mayor adsorción de los clorofenoles por ser de carácter más hidrofóbico que los nitrofenoles, en estos últimos la adsorción fue proporcional a su polaridad, mientras que en los clorofenoles la adsorción fue proporcional a su constante de partición log P_{ow}.

Palabras claves: Capacidad de adsorción, arcillas organofílicas, compuestos fenólicos, clorofenoles, nitrofenoles.

ABSTRACT

The present work is based on the study of the adsorption capacity of phenol, 2-nitrophenol, 2-chlorophenol, 2,4-dinitrophenol and 2,4-dichlorophenol using organophilic clays (CP-HDTMA and FS-HDTMA) as adsorbents. The favorable adsorption conditions were evaluated, as well as the influence of $-\text{NO}_2$ or $-\text{Cl}$ in phenol mono and disubstituted on the adsorption process.

Organophilic clays were prepared by cation exchange with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) as the ammonium cation and natural clays (FS) and homoionic clay (CP). The physicochemical characterization of the materials was performed using XRD, SEM-EDX, FTIR, TG, N_2 sorption, Boehm titration and point of zero charge; this allowed understanding the morphology, the structure and the surface properties of adsorbent materials.

The best-fit model for the kinetic curves was the pseudo-second order model based on the adsorption capacity the following order of retention of the adsorbates was observed: phenol < monosubstituted < disubstituted. The highest adsorption was obtained with CP-HDTMA. Results showed that the adsorption was carried out on a heterogeneous surface, where the adsorption energy was reduced with the degree of occupation of the active sites. The pH had an important role in the adsorption capacity of the studied phenolic compounds. The adsorption process was carried out by a combination of partitioning mechanism and electrostatic attraction. The effect of ionic strength suggested an improvement in the adsorption capacity when the electrolyte concentration increases, this behavior can be explained by salting out effect.

Higher adsorptions of chlorophenols were obtained because they are more hydrophobic than nitrophenols. In the latter the adsorption was proportional to its polarity and in the chlorophenols groups the adsorption was proportional to its partition constant $\log P_{ow}$.

Key words: Adsorption capacity, organophilic clays, phenolic compounds, nitrophenols, chlorofenols.

AGRADECIMIENTOS

La realización de la siguiente tesis ha sido gracias a la subvención otorgada por el convenio entre el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y la Escuela de Posgrado de la PUCP.

A Dios por guiarme, darme sabiduría y sobre todo por poner personas maravillosas en mi camino de quienes eh aprendido mucho y me han apoyado para lograr mis objetivos.

A mi familia, por su apoyo incondicional son un pilar importante en mi vida, en especial a mi madre quien es mi inspiración, agradecerle por su guía y apoyo en mis decisiones. A mi padre por siempre estar al pendiente de mí. A mis hermanos Luis, Cristian, Isabel y María con quienes he compartido grandes momentos.

A mi asesora, la Dra. María del Rosario Sun Kou, agradecerle por haberme permitido trabajar con ella, por su paciencia, consejos brindados, por el apoyo constante durante la realización de la tesis, y su disposición para responder mis interrogantes e inquietudes.

A los profesores de la Maestría en Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por sus enseñanzas y sugerencias para la realización de mi tesis.

A mis compañeros del laboratorio Fabi, Flor, Henry, Omar y Anais por el aliento, apoyo brindado durante el desarrollo de mi tesis y los momentos compartidos durante todo este tiempo.

A todos los Colaboradores de la Sección Química de la PUCP, quienes de una u otra manera me brindaron su apoyo y en especial a la Lic. Milka Cajahuanca, por el apoyo brindado en el laboratorio de análisis instrumental.

ÍNDICE

	Página
INDICE DE TABLAS	iii
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE ECUACIONES	vii
ABREVIATURAS	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	4
III. OBJETIVOS	4
3.1. Objetivo general	4
3.2. Objetivos específicos	4
IV. MARCO TEÓRICO	5
4.1. Adsorción	5
4.2. Isotermas de adsorción	5
4.2.1 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas	6
4.2.2 Ciclo de histéresis	8
4.2.3 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido	9
4.2.4 Modelos de isoterma	10
4.3. Cinéticas de adsorción	14
4.4. Arcillas	16
4.4.1 Arcillas naturales	16
4.4.2 Arcillas organofílicas	19
4.5. Compuestos fenólicos	20
4.5.1 Compuestos fenólicos en estudio	20
V. METODOLOGÍA	25
5.1 Reactivos y materiales	25
5.2. Equipos	25
5.3. Preparación de las arcillas organofílicas	25
5.4. Caracterización de las arcillas	28
5.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	28
5.4.2 Adsorción-desorción de N ₂	28
5.4.3 Acidez y basicidad total	29
5.4.4 Punto de carga Cero (PZC)	30
5.4.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	30

5.4.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).	30
5.4.7	Análisis Termogravimétrico (TG)	31
5.5.	Estudio de la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos.	31
5.5.1	Cinética de adsorción.	32
5.5.2	Isotermas de adsorción	32
5.5.3	Evaluación de parámetros de adsorción	33
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
6.1.	Caracterización de las arcillas organofílicas	34
6.1.1	Difracción de Rayos X (XRD)	34
6.1.2	Adsorción-desorción de N ₂	37
6.1.3	Acidez y basicidad total	40
6.1.4	Punto de carga Cero (PZC)	41
6.1.5	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	45
6.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)	47
6.1.7	Análisis Termogravimétrico (TG)	49
6.2.	Estudio de la adsorción de los compuestos fenólicos	53
6.2.1	Cinética y modelamiento	53
6.2.2	Isoterma y modelamiento	66
6.2.3	Evaluación de los parámetros de adsorción	74
6.2.4	Diferencia en la adsorción entre las arcillas organofílicas FS-HDTMA y CP-HDTMA	88
6.2.5	Influencia del tipo de grupo sustituyente (-NO ₂ y -Cl)	90
6.2.6	Influencia de la cantidad de grupos sustituyentes (mono- y disustituidos)	91
VII.	CONCLUSIONES	94
VIII.	BIBLIOGRAFÍA	97
IX.	ANEXO	105

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Características fisicoquímicas del fenol.	23
Tabla 2. Características fisicoquímicas del 2-NP y 2,4-DNP.	23
Tabla 3. Características fisicoquímicas del 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol.	24
Tabla 4. Características fisicoquímicas de las arcillas	26
Tabla 5. Características de la sal de amonio cuaternario.	26
Tabla 6. Longitudes de onda usadas para la medida de la concentración remanente de los compuestos fenólicos en la solución.	32
Tabla 7. Espaciados basales d_{001} del difractograma de las arcillas.	36
Tabla 8. Parámetros texturales de las arcillas naturales y organofílicas.	38
Tabla 9. Acidez y basicidad total de las arcillas	41
Tabla 10. Variación de la acidez y basicidad total después del proceso	41
Tabla 11. Análisis EDX de la composición química de las arcillas naturales y organofílicas.	48
Tabla 12. Capacidades máximas de adsorción obtenidas con las arcillas organofílicas	56
Tabla 13. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción de fenol, 2-NP, 2,4-DNP, 2-CP y 2,4-DCP sobre la arcilla FS-HDTMA.	57
Tabla 14. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción fenol, 2-NP, 2,4-DNP, 2-CP y 2,4-DCP sobre la arcilla CP-HDTMA.	58
Tabla 15. Modelo de mejor ajuste para cada uno de los adsorbatos en FS-HDTMA	64
Tabla 16. Modelo de mejor ajuste para cada uno de los adsorbatos en CP-HDTMA	65
Tabla 17. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson, utilizando el adsorbente FS-HDTMA	67
Tabla 18. Parámetros y coeficientes de correlación para los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson, utilizando el adsorbente CP-HDTMA	68
Tabla 19. Valores de pKa para los compuestos fenólicos de estudio.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Representación de los seis tipos de isothermas de adsorción de gases según la clasificación de la IUPAC.	6
Figura 2.	Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC.	8
Figura 3.	Tipos de isothermas en sistema sólido-líquido.	9
Figura 4.	Capas tetraédricas (T) y octaédricas(O) de la arcilla.	17
Figura 5.	Estructura del tipo 2:1 de la Montmorillonita (T-O-T).	18
Figura 6.	Estructura de la sal amónica Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio $[C_{19}H_{42}N]^+ Br^-$.	19
Figura 7.	Estructura de los compuestos fenólicos: a) fenol, b) 2-NP, c) 2,4-DNP, d) 2-CP y e) 2,4-DCP.	20
Figura 8.	Diagrama de flujo del proceso de preparación de arcillas organofílicas: FS-HDTMA Y CP-HDTMA.	27
Figura 9.	Estructura de la montmorillonita, capa tetraédrica (T), capa octaédrica(O).	34
Figura 10.	Difractograma de las arcillas FS, FS-HDTMA.	35
Figura 11.	Difractograma de las arcillas CP, CP-HDTMA.	35
Figura 12.	Diversos arreglos moleculares que pueden presentarse en las arcillas intercambiadas a) monocapa, b) bicapa, c) pseudo-trimolecular y d) <i>paraffin-type</i> .	37
Figura 13.	Isothermas comparativas de a) las arcillas FS y CP b) las arcillas organofílicas FS-HDTMA y CP-HDTMA.	38
Figura 14.	Isothermas de adsorción con N_2 de las arcillas organofílicas preparadas con: a) arcilla FS y b) arcilla CP.	39
Figura 15.	Distribución de tamaño de poros presentes en las arcillas organofílicas: a) FS-HDTMA, b) CP-HDTMA.	40
Figura 16.	Representación de la carga neta del protón en la arcilla.	42
Figura 17.	Gráfica ΔpH vs pH inicial, el punto de intersección indica el pH _{pzc} de la arcilla FS.	43
Figura 18.	Gráfica ΔpH vs pH inicial, el punto de intersección indica el pH _{pzc} de la arcilla FS-HDTMA.	43
Figura 19.	Gráfica ΔpH vs pH inicial, el punto de intersección indica el pH _{pzc} de la arcilla CP.	44
Figura 20.	Gráfica ΔpH vs pH inicial, el punto de intersección indica el pH _{pzc} de la arcilla CP-HDTMA.	44
Figura 21.	Espectro FTIR de la arcilla FS y la arcilla organofílica FS-HDTMA.	45
Figura 22.	Espectro FTIR de la arcilla CP y la arcilla organofílica CP-HDTMA.	46
Figura 23.	Micrografías SEM de las arcilla a) FS y b) FS-HDTMA con aumentos de 10 000X.	47
Figura 24.	Micrografías SEM de las arcilla a) CP y b) CP-HDTMA con aumentos de 10 000X.	48
Figura 25.	Curvas de a) TGA y b) DTG de las arcillas FS y FS-HDTMA.	50
Figura 26.	Curvas de a) TGA y b) DTG de las arcillas CP y CP-HDTMA.	51

Figura 27.	Cinéticas de adsorción de los nitrofenoles sobre los adsorbentes a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	54
Figura 28.	Cinéticas de adsorción de los clorofenoles sobre los adsorbentes a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	55
Figura 29.	Correlación de la cinética de adsorción de fenol con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	59
Figura 30.	Correlación de la cinética de adsorción de fenol con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	61
Figura 31.	Correlación de la cinética de adsorción de 2-NP con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	62
Figura 32.	Correlación de la cinética de adsorción de 2-NP con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.	63
Figura 33.	Isotermas de adsorción del fenol utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA.	69
Figura 34.	Isotermas de adsorción del 2-NP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA.	70
Figura 35.	Isotermas de adsorción del 2,4-DNP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA.	72
Figura 36.	Isotermas de adsorción del 2-CP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA.	73
Figura 37.	Isotermas de adsorción del 2,4-DCP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA.	74
Figura 38.	Variación de la fracción de las especies protonada y desprotonada en a) fenol, b) 2-NP, c) 2,4-DNP, d) 2-CP, e) 2,4-DCP en el rango de pH entre 1 y 14.	76
Figura 39.	Efecto de pH en la adsorción de fenol utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP Y CP-HDTMA.	77
Figura 40.	Efecto de pH en la adsorción de 2-NP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP Y CP-HDTMA.	78
Figura 41.	Efecto de pH en la adsorción de 2,4-DNP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP Y CP-HDTMA.	79
Figura 42.	Efecto de pH en la adsorción de 2-CP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP Y CP-HDTMA.	80
Figura 43.	Efecto de pH en la adsorción de 2,4-DCP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP Y CP-HDTMA.	81
Figura 44.	Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del fenol utilizando la arcilla FS-HDTMA y CP-HDTMA.	83
Figura 45.	Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2-NP utilizando la arcilla FS-HDTMA y CP-HDTMA.	83
Figura 46.	Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2,4-DNP utilizando la arcilla FS-HDTMA y CP-HDTMA.	84
Figura 47.	Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2-CP utilizando la arcilla FS-HDTMA y CP-HDTMA.	84
Figura 48.	Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2,4-DCP utilizando la arcilla FS-HDTMA y CP-HDTMA.	85

Figura 49.	Influencia de la masa de adsorbente en el % adsorción del fenol.	86
Figura 50.	Influencia de la masa de adsorbente en el % adsorción de los compuestos fenólicos estudiados b) 2-NP, C) 2,4-DNP, d) 2-CP y e) 2,4-DCP.	87
Figura 51.	Simulación computacional del ordenamiento del catión amónico HDTMA sobre las arcillas con una concentración de HDTMA a) 133% CEC de y b) 200% CEC.	90
Figura 52.	Variación de la capacidad de adsorción de los nitrofenoles en función a su momento dipolar (D).	92
Figura 53.	Variación de la capacidad de adsorción de los clorofenoles en función a su solubilidad.	93
Figura 54.	Variación de la capacidad de adsorción de los clorofenoles en función a la constante de partición $\log P_{ow}$.	93



ÍNDICE DE ECUACIONES

		Página.
Ecuación 1	Ecuación del modelo de isoterma de Langmuir.	10
Ecuación 2	Forma linealizada del modelo de isoterma de Langmuir.	10
Ecuación 3	Parámetro de equilibrio adimensional R_L de la isoterma de Langmuir.	11
Ecuación 4	Ecuación del modelo de isoterma de Freundlich.	11
Ecuación 5	Forma linealizada del modelo de isoterma de Freundlich.	11
Ecuación 6	Ecuación del modelo de isoterma de Elovich.	11
Ecuación 7	Forma linealizada del modelo de isoterma de Elovich.	11
Ecuación 8	Ecuación del modelo de isoterma de Temkin.	12
Ecuación 9	Forma linealizada del modelo de isoterma de Temkin.	12
Ecuación 10	Ecuación del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich	13
Ecuación 11	Parámetro ϵ_{DR} del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich	13
Ecuación 12	Forma linealizada del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich.	13
Ecuación 13	Energía de adsorción (E).	13
Ecuación 14	Ecuación del modelo de isoterma de Redlich-Petterson.	13
Ecuación 15	Forma linealizada del modelo de isoterma de Redlich-Petterson.	13
Ecuación 16	Ecuación diferencial del modelo cinético de pseudo primer orden.	14
Ecuación 17	Forma linealizada del modelo cinético de pseudo primer orden.	14
Ecuación 18	Ecuación diferencial del modelo cinético de pseudo segundo orden.	15
Ecuación 19	Forma linealizada del modelo cinético de pseudo segundo orden.	15
Ecuación 20	Ecuación diferencial del modelo cinético de Elovich.	15
Ecuación 21	Forma linealizada del modelo cinético de Elovich.	15
Ecuación 22	Ecuación del modelo cinético de difusividad intraparticular.	16
Ecuación 23	Ecuación para la determinación del volumen de la monocapa (V_m).	29
Ecuación 24	Ecuación para la determinación del área superficial.	29
Ecuación 25	Ecuación del método t-plot.	29
Ecuación 26	Capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t).	32
Ecuación 27	Capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e).	33
Ecuación 28	Porcentaje de adsorción (%).	33
Ecuación 29	Ley de Bragg.	34
Ecuación 30	Test de chi cuadrado no lineal (X^2).	56
Ecuación 31	Fracción del ión desprotonado (ϕ).	78
Ecuación 32	Influencia de la sal en la adsorción.	86

ABREVIATURAS

EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades.
C.E.C	Capacidad de intercambio catiónico (<i>Cation Exchange Capacity</i>).
HDTMA	Catión hexadeciltrimetilamonio.
FS	Arcilla bentonita cálcica natural.
CP	Arcilla homoionizada sódica.
FS-HDTMA	Arcilla bentonita cálcica natural modificada con HDTMA.
CP-HDTMA	Arcilla homoionizada sódica modificada con HDTMA.
pH_{PZC}	Punto de carga cero (<i>point of zero charge</i>)
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos fenólicos son sustancias que pueden estar presentes principalmente en los efluentes de las industrias farmacéuticas, petroquímicas, de calzado, adhesivos y pesticidas, son considerados contaminantes orgánicos tóxicos. De acuerdo a la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR), los compuestos fenólicos pueden ocasionar efectos negativos a la salud, tales como daños al sistema inmunológico, hígado, irritación a la piel y ojos, tanto en personas como en animales, generando además olor y sabor desagradables en el medio acuático [1]. Adicionalmente, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha determinado que los clorofenoles, como grupo, son posibles cancerígenos para el hombre [1]. Los compuestos fenólicos como: fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y el 2,4-diclorofenol están listados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Los límites máximos permisibles en agua recomendados por esta entidad son 1mg.L^{-1} , $60\mu\text{g.L}^{-1}$, $69\mu\text{g.L}^{-1}$, $40\mu\text{g.L}^{-1}$ y $20\mu\text{g.L}^{-1}$ para el fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol, respectivamente [2]. En el Perú, de acuerdo al Decreto Supremo del Ministerio del Ambiente DS N°-015-2015-MINAM, el límite máximo permisible es de $0,003\text{mg.L}^{-1}$ para compuestos fenólicos en aguas destinadas a la producción de agua potable [3]. Adicionalmente, con respecto a las normativas relacionadas con los efluentes industriales en el Perú, rige el decreto supremo N° 037-2008-PCM que establece como límite máximo permisible $0,5\text{mg.L}^{-1}$ para fenoles en efluentes líquidos para el subsector hidrocarburo [4].

Para la remoción de estos compuestos fenólicos se han utilizado diversos procesos, como por ejemplo: electroquímicos [5], tratamientos biológicos [6], degradación fotocatalítica [7] y adsorción [8]. Este último es un proceso eficiente para la remoción de muchos compuestos inorgánicos y orgánicos (como los fenoles), donde los carbones activados han sido usados como materiales adsorbentes debido a su gran área superficial y a la alta porosidad que este posee. Sin embargo, debido a su elevado costo de regeneración y obtención, muchas investigaciones se han enfocado en el estudio de materiales naturales como: quitosano [9], residuos de agricultura [8] y arcillas [10]. En este estudio se ha escogido este último material debido a su alta disponibilidad en la naturaleza, estabilidad ambiental, propiedades adsorptivas y de intercambio iónico y a su bajo costo, lo cual le da una viabilidad técnica y económica para su aplicación como material adsorbente.

Si bien las arcillas son bastante usadas como adsorbentes de metales pesados, su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos es baja debido a su naturaleza hidrofílica. Una solución a esta desventaja es el tratamiento de las arcillas con compuestos orgánicos como las sales de

amonio cuaternario que le da al material una característica hidrofóbica importante, obteniendo las denominadas arcillas organofílicas, de esta manera se ve incrementada su capacidad de adsorción hacia los compuestos orgánicos. Trabajos anteriores [10-12] muestran que las propiedades y la estructura de las arcillas organofílicas están determinadas por la composición de la arcilla natural y la sal amónica cuaternaria usada para su modificación, aún si se trata de la misma sal amónica, ya que la composición química de las arcillas puede variar incluso dentro del mismo depósito. Gammoudi et al. [10] realizaron la síntesis de las arcillas organofílicas usando como sal amónica el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) y una arcilla esmectítica natural saturada con diferentes iones: Na^+ , Ca^{2+} y Zn^{2+} , ellos encontraron que la cantidad del catión amónico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) intercambiado se incrementó con el aumento de la concentración inicial de catión amónico, pero a bajas concentraciones del catión solo la arcilla intercambiada con Na^+ tuvo una gran afinidad por el catión amónico y mediante cálculos termodinámicos establecieron que el proceso fue viable, espontáneo y endotérmico. En otro trabajo, Messabeb-Ouali et al. [11] utilizaron cantidades de HDTMA en el rango de 0,5-3,0 veces la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) de la arcilla natural, ellos encontraron que la cantidad óptima estaba entre 1,5-2,0 C.E.C. Adicionalmente, He et al. [12] reportaron resultados similares, encontrando también que el espaciado basal en la arcilla organofílica dependía tanto de la cantidad inicial usada del catión amónico cuaternario, de la longitud de cadena carbonada del catión amónico y de la C.E.C. de la arcilla natural. Varios autores [12,13] concuerdan que la intercalación sal amónica-arcilla puede tener varios arreglos o configuraciones moleculares como monocapa, bicapa o pseudo-capa (pseudotrimolecular), estas configuraciones dependen principalmente de la longitud de cadena carbonada del catión amónico. Adicionalmente, Park et al. [14] investigaron el efecto del cambio de la estructura y de las propiedades físicas en la arcilla modificada, encontrando que la superficie de la arcilla cambió de tener una superficie hidrofílica a hidrofóbica y que las configuraciones o arreglos moleculares dependieron también de la cantidad añadida del catión amónico: a bajas concentraciones (0,25-0,5 C.E.C.) observaron la formación de una monocapa lateral, a concentraciones altas (1,0-2,0 C.E.C.) observaron una bicapa lateral y capa pseudotrimolecular.

Con respecto a la adsorción de compuestos fenólicos entre los más estudiados están 4-nitrofenol (4-NP), 4-clorofenol (4-CP) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). El trabajo de Akçay y Akçay [15] fue una de las primeras investigaciones dirigidas al estudio de la adsorción de 4-CP y 4-NP utilizando docecilamonio-bentonita (DDAB), donde encontraron que la cantidad adsorbida fue dependiente de la energía relativa entre la interacción adsorbato-adsorbato, adsorbato-

adsorbente y adsorbato-solvente. Obtuvieron mayor adsorción con el 4-NP por ser el más hidrofóbico. Por otro lado, Rawajfih et al. [16] realizaron un estudio de la adsorción de fenol, 4-CP y 2,4-DCP sobre HDTMA-bentonita, donde se obtuvo que la adsorción de los compuestos fenólicos estaba en función de su hidrofobicidad el cual se incrementaba con la adición del grupo funcional presente en el fenol (en este caso el cloro), ellos obtuvieron el siguiente orden ascendente en la adsorción: fenol < 4-CP < 2,4-DCP. La elevada adsorción de 2,4-DCP fue también atribuida a la baja solubilidad de esta sustancia en agua con respecto a los otros compuestos fenólicos. Koyuncu et al. [17] realizaron el estudio de la adsorción de 2-nitrofenol (2-NP), 3-nitrofenol(3-NP), 4-nitrofenol(4-NP) sobre arcillas organofílicas modificadas con el compuesto orgánico iónico HDTMA y con otro no iónico polietilenglicol butil éter (PEG), el estudio lo realizaron a diferentes temperaturas: 30, 35 y 40°C, se obtuvo una adsorción no favorable para 2-NP; sin embargo, lograron una alta capacidad de adsorción para 3-NP y 4-NP, en el rango de temperatura estudiada, también concluyeron que la adsorción se produjo por un proceso físico (fisisorción).

Estudios más recientes se han centrado en estudiar los posibles mecanismos que intervienen en la adsorción de diversos compuestos orgánicos. Así, Zhang et al. [18] utilizaron como adsorbentes dodeciltrimetilamonio-Montmorillonita (DTAB-Mt) y cetiltrimetilamonio-Montmorillonita (CTAB-Mt) para estudiar el posible mecanismo de adsorción de 2,4-DCP y 4-CP, ellos determinaron que el proceso involucró procesos de partición, atracción electrostática, y fuerzas de van der Waals. Por otro lado, Huang et al. [19] realizaron estudios de adsorción y co-adsorción del 2,4-DCP y Pb(II) en tres tipos de arcillas organofílicas: hexadeciltrimetilamonio-bentonita (DK1), dioctadecildimetilamonio-bentonita(DK4) y ácido amino caproico-bentonita(DK5), ellos obtuvieron mejores resultados con DK4 respecto a DK1 Y DK5, concluyendo que la adsorción estaba influenciada por la longitud de cadena carbonada y por el grado de intercambio logrado entre la arcilla y las sal amónica. Para el caso del 2,4-diclorofenol encontraron que la máxima adsorción fue $8,81\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a pH=6. El mecanismo de adsorción posible fue el de partición, debido a la fase orgánica generada en la superficie de la arcilla modificada el cual favoreció la atracción de las moléculas de 2,4-DCP y el mecanismo de intercambio catiónico para Pb(II).

II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Debido a la toxicidad de los compuestos fenólicos, la presencia de estas sustancias en el agua es de mucha preocupación por el impacto negativo que ocasionaría en el ecosistema, de ahí la necesidad de tratar las aguas residuales antes de que llegue a cuerpos acuáticos como ríos, lagos, humedales o aguas subterráneas. Si bien se han desarrollado diferentes técnicas para la remoción de compuestos orgánicos, la investigación se ha centrado en la búsqueda de procesos cada vez más eficientes, versátiles y económicamente viables. El tratamiento de efluentes contaminados utilizando arcillas modificadas (organofílicas) para la adsorción de compuestos fenólicos es una buena alternativa por su eficacia, facilidad de manipulación y bajo costo. Las referencias muestran que estas arcillas presentan una alta capacidad de adsorción y buena eficiencia, por lo que se plantea el interrogante de cuáles son las condiciones favorables de operación y el efecto que puede tener en el proceso de adsorción la presencia de $-NO_2$ o $-Cl$, y la cantidad de grupos funcionales (mono y disustituidos) en el fenol. Para ello en el presente trabajo de tesis se realizará un estudio de la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos: fenol, 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 2-clorofenol (2-CP) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) utilizando arcillas organofílicas, las cuales se prepararán a partir de una arcilla bentonita cálcica natural tipo 2:1 y como sal amónica se utilizará el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, $C_{19}H_{42}BrN$. El estudio incluirá la evaluación de la cinética, el equilibrio (isoterma) de adsorción y de los parámetros que pueden afectar la adsorción como: pH de la solución, fuerza iónica y cantidad de adsorbente.

III. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la capacidad de adsorción de fenol, 2-nitrofenol, 2-clorofenol, 2,4-dinitrofenol y 2,4-diclorofenol utilizando arcillas organofílicas como material adsorbente.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar y caracterizar las arcillas organofílicas a partir de dos precursores: una arcilla bentonita cálcica natural y la misma arcilla homoionizada con Na^+ , adicionalmente se utilizará como sal amónica: bromuro de hexadeciltrimetilamonio $[C_{19}H_{42}N]^+Br^-$.

- Estudiar los equilibrios (isotermas) y las cinéticas de adsorción para cada adsorbato y mediante su correlación con diferentes modelos, determinar las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de adsorción de los compuestos fenólicos sobre las arcillas organofílicas.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los adsorbatos (nitrofenoles y clorofenoles) considerando las distintas variables que pueden afectar el proceso de adsorción: cantidad de adsorbente, pH de la solución y fuerza iónica. El fenol se analizará como referencia.

IV. MARCO TEÓRICO

4.1. ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno de superficie que involucra la transferencia de masa del adsorbato (gas o líquido) a la superficie de un adsorbente (generalmente un sólido), dicha transferencia ocurre en la región interfacial: sólido-gas o sólido-líquido, y el fenómeno de acuerdo a su naturaleza se puede clasificar como una adsorción física (fisisorción) o química (quimisorción).

a) Adsorción física: este tipo de adsorción involucra sólo a fuerzas intermoleculares débiles (fuerzas de van der Waals) y a fuerzas electrostáticas entre moléculas de adsorbato y las presentes en la superficie del adsorbente, por esta razón las interacciones son reversibles y además las especies que interaccionan mantienen su individualidad e identidad. Adicionalmente, no presentan especificidad en cuanto a los sitios de adsorción y se caracterizan por tener baja entalpia de adsorción $\Delta H = 20 - 40 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

b) Adsorción química: en este tipo de adsorción la fuerza de atracción existente entre el adsorbato y la superficie del adsorbente forma un enlace químico, por lo que el proceso es irreversible y específico. El proceso de quimisorción se da por la formación de una monocapa de adsorbato sobre el adsorbente y ocurre a mayores temperaturas que la adsorción física. La adsorción química presenta una alta entalpia de adsorción $\Delta H = 200-400 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

4.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La isoterma es la función matemática que permite describir un proceso de adsorción, proporcionando información de la cantidad y la manera de cómo el adsorbato está distribuido

en la superficie del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio, manteniendo constante la temperatura y los otros parámetros fisicoquímicos (pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto, entre otros). En un sistema sólido – líquido como el que se va a estudiar, la isoterma de adsorción se construye relacionando los valores de q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), donde q_e es la capacidad de adsorción o concentración del soluto retenido sobre la superficie del adsorbente en el equilibrio y C_e es la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio. Este tipo de sistema es mucho más complejo que el sistema sólido-gas, ya que existe además una competencia entre el adsorbato y el solvente para ocupar los centros activos del adsorbente.

4.2.1 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas [20]

Para un sistema sólido-gas, la isoterma de adsorción se obtiene graficando la cantidad del adsorbato que puede ser retenido sobre el adsorbente en el equilibrio (q_e) versus la presión relativa (p/p_0) del gas, donde: p representa la presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio y p_0 indica la presión de saturación del adsorbato. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isotermas de adsorción de un sistema sólido-gas [20], en seis tipos representados en la figura 1.

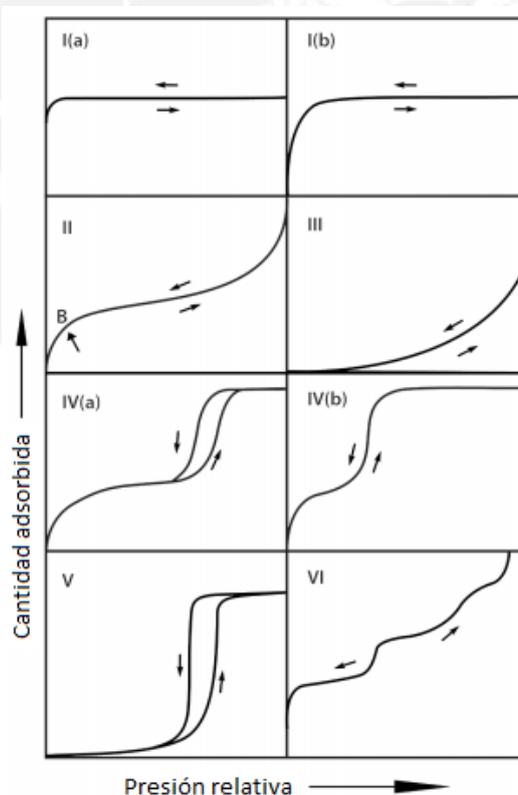


Figura 1. Representación de los seis tipos de isotermas de adsorción de gases según la clasificación de la IUPAC [20].

a) Isotherma I: llamada isoterma de Langmuir, es característica en sólidos microporosos (tamaño de poros < 2 nm). De acuerdo con la forma de la curva (Figura 1), se observa que a bajas presiones, la cantidad adsorbida (q_e) aumenta con la presión relativa (p/p_0) debido a la alta interacción adsorbente-adsorbato que se produce en los poros estrechos, y posteriormente alcanza la condición de equilibrio termodinámico (aparición de una meseta en la isoterma) indicando la formación de una monocapa de adsorción. Este tipo de isothermas se divide en dos subgrupos tipo I(a) y tipo I(b). La isoterma del tipo I(a) es característica de materiales con microporos estrechos (< 1 nm), mientras que las del tipo I(b) es encontrado en materiales con una distribución de poros más amplia, incluso en los que poseen mesoporos estrechos (< 2.5 nm).

b) Isotherma II: es característica de la adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos (poros > 50 nm). Inicialmente la curva es cóncava respecto al eje de presión relativa, a partir del punto B (punto donde se ha completado la formación de la monocapa) la cantidad adsorbida se incrementa de forma lineal con la presión relativa (debido a la formación de multicapas) y aumenta rápidamente a presiones relativas cercanas a la unidad. No presenta ciclo de histéresis.

c) Isotherma III: corresponde al caso de materiales con una interacción adsorbente-adsorbato muy débil, lo que hace necesario aumentar la presión relativa hasta un valor determinado para que la adsorción sea apreciable, es poco frecuente. La curva obtenida es convexa respecto al eje de presión relativa.

d) Isotherma IV: a bajas presiones relativas se comporta como la isoterma II, es decir el proceso de adsorción involucra la formación inicial de una monocapa y al aumentar la presión relativa se produce la formación de una multicapa. Esta isoterma se presenta en materiales mesoporosos (poros entre 2-50 nm). La adsorción sobre los mesoporos está determinada por la interacción adsorbato-adsorbente y la interacción entre moléculas en el estado condensado (condensación capilar). Se subdivide en dos grupos: tipo IV(a) y IV(b). La isoterma del tipo IVa presenta un ciclo de histéresis, lo que significa que la trayectoria seguida durante el proceso de adsorción, en un determinado rango de presiones relativas, no coincide con la trayectoria seguida durante el proceso de desorción. Este ciclo de histéresis se asocia al llenado y vaciado de mesoporos, el cual está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. Mientras el tipo IV(b), es una isoterma completamente reversible, es característica de materiales que presentan mesoporos cilíndricos y cónicos cerrados en el extremo [20].

e) Isotherma V: es poco común, se relaciona con la isoterma III en donde la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil. La presencia del ciclo de histéresis está asociada con el

mecanismo de llenado y vaciado de los poros. Este tipo de isoterma se obtiene solo con ciertos adsorbentes porosos.

f) Isotherma VI: representa una adsorción por multicapas sobre una superficie no porosa uniforme. La forma del escalón depende de la temperatura y de otros parámetros del sistema. Se tiene, por ejemplo, a las isothermas obtenidas por el argón o kriptón sobre carbón negro grafitizado a muy bajas temperaturas (nitrógeno líquido).

4.2.2 Ciclo de Histéresis.

La diferencia entre la curva de adsorción y desorción presente en algunas isothermas genera un ciclo de histéresis, lo que evidencia un efecto de condensación capilar en los poros de la superficie del adsorbente, por lo general, es asociado con sólidos mesoporosos (figura2). La forma del ciclo de histéresis está relacionada con la estructura específica de los poros, la IUPAC los clasifica como Tipos: H1, H2, H3 y H4 [20].

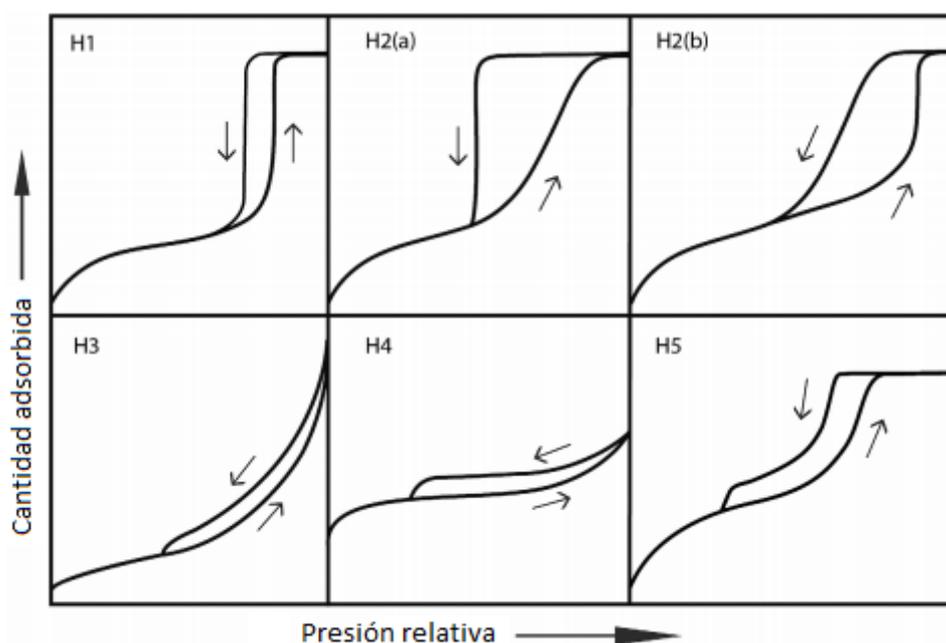


Figura 2. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC [20].

a) Tipo H1: corresponde a sólidos que poseen una distribución estrecha de mesoporos con aglomerados de forma esférica que tienen cierto grado de orden (formación de poros cilíndricos).

b) Tipo H2: se presenta en sólidos con mesoporosidad más compleja, con un amplio intervalo de tamaño de mesoporos. Este tipo de histéresis se divide en dos subgrupos H2(a) y H2(b). En el tipo H2(a) la caída casi vertical en la rama de desorción de la isoterma indica que la mayoría de los mesoporos se vacía a una sola presión relativa, lo que es propio de

materiales con poros en forma de cuello de botella y se atribuye al bloqueo de poros en un rango estrecho o a la evaporización inducida por cavitación. En el tipo H2(b) está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños de ancho de cuello es mucho mayor como ocurre por ejemplo en las espumas mesomoleculares de sílice.

c) Tipo H3: suele encontrarse en sólidos que están formados por estructuras laminares o con poros en forma de rendija.

d) Tipo H4: es debido también a poros en forma de rendija, pero en este caso hay, además, una importante contribución de microporos. Se encuentran en materiales con cristales agregados como zeolitas y carbonos micro-mesoporosos.

e) Tipo H5: este tipo no es muy usual, asociada a estructuras que contienen mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados, por ejemplo en las sílices hexagonales.

4.2.3 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido [21-22].

Para un sistema sólido-fluido constituido por uno o varios solutos (adsorbatos), un disolvente (generalmente agua) y un sólido (adsorbente), el comportamiento de las fases involucradas (isoterma de adsorción) se obtiene graficando a temperatura constante la capacidad de adsorción (q_e), expresada en mg.g^{-1} en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) en mg.L^{-1} . En este sistema existen cuatro clases de isotermas principales: C, L, H y S [21], las cuales se muestran en la figura 3.

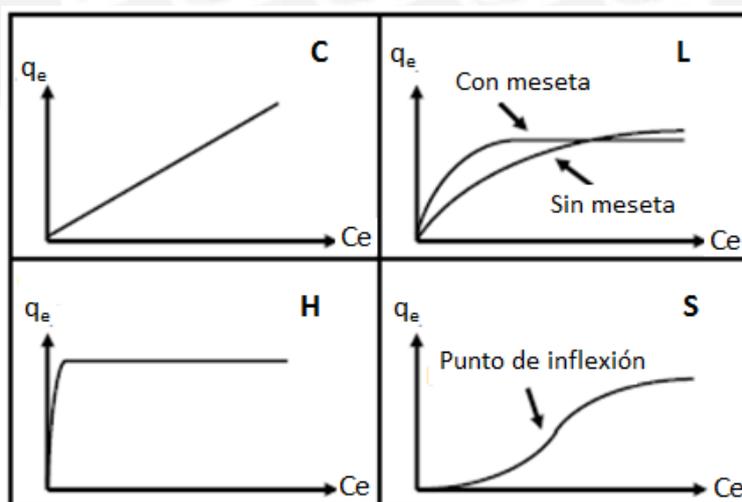


Figura 3. Tipos de isotermas en el sistema sólido-líquido [21].

a) Isotherma tipo C: se caracteriza por ser una recta lineal que pasa por el origen, el cual indica que la concentración del compuesto remanente en la solución y la cantidad de

adsorbato retenida o adsorbida es constante en el rango de concentraciones en el que se construye la isoterma.

b) Isotherma tipo L: la razón entre la concentración del soluto en la solución se incrementa al aumentar la concentración inicial de este, generando una curva cóncava, el cual sugiere una saturación progresiva del sólido. Puede formarse dos grupos: uno en el cual el sólido tiene una capacidad límite de adsorción (presenta una meseta) y el otro grupo en la que no se observa una capacidad límite de adsorción (no presenta una meseta), aunque muchas veces es difícil diferenciar a que grupo pertenece.

c) Isotherma tipo H: esta isoterma es un caso particular del tipo L, con una pendiente muy pronunciada mostrando que el adsorbente tiene una gran afinidad por el adsorbato. En este caso es a bajas concentraciones cuando se remueve la mayor cantidad del adsorbato en solución.

d) Isotherma tipo S: forma una curva sigmoidea con un punto de inflexión, como resultado de dos mecanismos opuestos, típico de compuestos orgánicos donde hay el fenómeno de adsorción cooperativa.

4.2.4 Modelos de isoterma

a) Isotherma de Langmuir: este modelo describe la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente, asume también una energía de adsorción uniforme para la superficie del sustrato e independiente de la cantidad adsorbida, no hay interacción con los sitios adyacentes, el sólido tiene una capacidad de adsorción limitada q_{max} el cual depende del nivel de saturación de la monocapa, [22-23]. Esta dada por la ecuación 1.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

En su forma linealizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (2)$$

Dónde:

q_e : Capacidad de adsorción o cantidad adsorbida en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentración en el equilibrio del adsorbato remanente en la solución ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_L : Constante de la isoterma de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

q_m : Capacidad teórica de adsorción de la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m, K_L : Son constantes calculados del intercepto y la pendiente de la gráfica: $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$.

La isoterma de Langmuir puede ser expresada por un parámetro de equilibrio adimensional R_L , el cual está determinado por la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Donde: C_0 es la concentración inicial de la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y K_L constante de Langmuir. El valor de R_L describe la naturaleza del proceso de adsorción: no favorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$).

b) Isotherma de Freundlich: asume que la adsorción se lleva a cabo en una fase heterogénea y con la formación de multicapa. Supone que los sitios de unión más fuertes están ocupados primero y que la fuerza de unión disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio. Se basa en la relación entre la cantidad adsorbida q_e y la concentración de soluto remanente C_e en la solución [22] representada mediante la ecuación 4 y en su forma lineal mediante la ecuación 5.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_e : Concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

$K_f, 1/n$: Constantes de Freundlich.

$K_f, 1/n$: Son calculados del intercepto y la pendiente de la gráfica $\log q_e$ vs. $\log C_e$.

c) Isotherma de Elovich: se basa en el principio cinético el cual asume que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente durante el proceso de adsorción [24]. Este modelo se expresa mediante la ecuación 6 y su forma lineal mediante la ecuación 7.

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (6)$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (7)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_E : Constante de equilibrio de Elovich ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) relacionada a la extensión de la superficie cubierta y a la energía de activación para la quimisorción.

q_m : Máxima capacidad de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Si la adsorción obedece a la ecuación de Elovich: q_m y K_E pueden ser calculado de la pendiente y el intercepto de la gráfica $\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs q_e .

d) Isotherma de Temkin: el modelo asume que el calor de adsorción de las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente con el cubrimiento debido a la interacción adsorbente-adsorbato y la adsorción es caracterizada por una distribución uniforme de las energías de ligadura [24], el modelo de Temkin es descrito por la ecuación 8 y su forma lineal mediante la ecuación 9.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (8)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (9)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción o cantidad del soluto adsorbido en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

R : Constante universal de los gases ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Temperatura absoluta (K).

K_T : Constante de equilibrio de Temkin ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentración del soluto en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

b : Variación de la energía de adsorción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Si la adsorción obedece la ecuación de Temkin, la energía de adsorción y la constante de Temkin pueden ser calculadas de la pendiente y el intercepto de la gráfica q_e vs. $\ln C_e$

e) Isotherma de Dubinin-Radushkevich (D-R): este modelo de isoterma explica el mecanismo de adsorción mediante una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea, es usada también para mostrar la naturaleza del proceso de adsorción: física o química [25]. El modelo está representado por la ecuación 10.

$$q_e = q_{\max} e^{-B_{DR} \cdot \varepsilon^2} \quad (10)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción o cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

B_{DR} : constante relacionado con la energía de adsorción,

q_{\max} : Capacidad de saturación teórica ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

ε : potencial de Polanyi, el cual es obtenido mediante la ecuación 11.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Donde, R ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T (K) es la temperatura de la solución. La forma lineal del modelo se expresa mediante la ecuación 12.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (12)$$

B_{DR} ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) y q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) se obtienen de la pendiente y el intercepto de la gráfica $\ln q_e$ vs. ε^2 . La energía de adsorción se puede determinar por la ecuación 13.

$$E = (2B_{DR})^{-1/2} \quad (13)$$

Este valor es útil para determinar el tipo de proceso de adsorción. La adsorción física, intercambio iónico y la adsorción química ocurren a los valores: $E < 8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $8-16 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $E > 16 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente [25].

f) Isotherma de Redlich-Peterson: es un modelo de tres parámetros que considera las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich en una sola, indicando que el

mecanismo de adsorción es una combinación de ambas isothermas, se expresa mediante la ecuación 14.

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (14)$$

Y su forma lineal mediante la ecuación 15.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha}{K_{RP}} C_e^\beta \quad (15)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentración del soluto remanente en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_{RP} ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) y α ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) ^{β} son las constantes de Redlich-Peterson, el valor de β varía entre 0 y 1 con dos comportamientos limitantes, cuando $\beta=1$ la ecuación 14 se reduce a la ecuación de Langmuir y cuando $\beta=0$ la ecuación se transforma en la ecuación de Henry [25].

4.3. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Los estudios cinéticos son importantes para entender la dinámica del proceso de adsorción. Se usarán los modelos cinéticos convencionales: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, modelo de Elovich y modelo de Difusión Intraparticular:

a) Modelo de pseudo primer orden: La ecuación de velocidad de primer orden sugerido por Lagergren [26], describe la velocidad de adsorción de solutos a partir de una solución líquida, se basa en la diferencia de concentración del soluto adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio sobre el adsorbente. Está representada por la ecuación 16 y su forma lineal mediante la ecuación 17.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

Integrando para las condiciones límites $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, se tiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (17)$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg.g^{-1}).

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg.g^{-1}).

k_1 : Constante de adsorción del modelo de pseudo primer orden (min^{-1}).

b) Modelo de pseudo segundo orden: Modelo cinético desarrollado por Ho y McKay [27]. Aplicado para el estudio de la adsorción de contaminantes de una solución acuosa en adsorbentes. El modelo se representa por la ecuación 18 y su forma lineal mediante la ecuación 19:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

Integrando para las condiciones límites $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, se tiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato al tiempo t (mg.g^{-1}).

q_e : Capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el equilibrio (mg.g^{-1}).

k_2 : La constante de adsorción del modelo de pseudo segundo orden ($\text{g}(\text{mg.min})^{-1}$).

Si es posible aplicar la cinética de segundo orden la gráfica de $\frac{t}{q_t}$ vs. t será una relación lineal donde se determinará q_e y k_2 a partir de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

c) Modelo de Elovich: Este modelo considera la formación de una quimisorción del adsorbato en la superficie del sólido sin productos de desorción, la velocidad de adsorción disminuye con el tiempo debido al cubrimiento de la superficie [25]. Está representada por la ecuación 20 y su forma lineal mediante la ecuación 21.

$$\frac{dq_t}{dt} = ae^{(-bq_t)} \quad (20)$$

Integrando para las condiciones límites $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, se tiene:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln ab - \frac{1}{b} \ln t \quad (21)$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg.g^{-1}).

a: Velocidad de adsorción inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}$), considerando $\frac{d}{dt} \rightarrow 0, q_t \rightarrow 0$.

b: Constante relacionado a la superficie cubierta ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

d) Modelo de difusión intraparticular: Fue propuesta por Weber and Morris [28]. Este modelo ha sido aplicado en tres diferentes formas: una de las cuales presenta la multi-linealidad, en que se considera que el proceso de adsorción se da en dos o tres etapas: el primero es la adsorción en la superficie externa o instantánea, el segundo paso es la adsorción gradual donde la difusión intraparticular es controlada por la velocidad y el tercer paso es donde se alcanza la condición de equilibrio, la difusividad intraparticular empieza a disminuir debido a la poca concentración del adsorbato en la solución. Las otras formas son cuando la ecuación es una línea recta que pasa por el origen y cuando la línea recta no necesariamente pasa por el origen, si el intercepto es positivo indica que la rápida adsorción se da en un periodo corto de tiempo [29]. Este modelo se representa por la ecuación 22.

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (22)$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción o cantidad adsorbida del soluto sobre el adsorbato al tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

k_{id} : Constante de adsorción de la difusión intraparticular ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$).

t : Tiempo del ensayo (min^{-1}).

C : Intercepto ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). k_{id} y C pueden ser obtenidos mediante el cálculo de la pendiente y el intercepto de la gráfica de q_t vs. $t^{0.5}$.

4.4. ARCILLAS

4.4.1 Arcillas Naturales

Las arcillas son filosilicatos que están formados por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O). Las capas tetraédricas poseen en su interior un catión (Si^{4+} o Al^{3+}) coordinados a cuatro oxígenos, estos a su vez comparten tres oxígenos con tetraedros adyacentes, formando infinitos hexágonos. Las capas octaédricas (O) contienen un catión central los cuales pueden ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , que están coordinados a seis oxígenos, a su vez estos están unidos a los octaedros vecinos por unión de sus bordes (figura 4) [30].

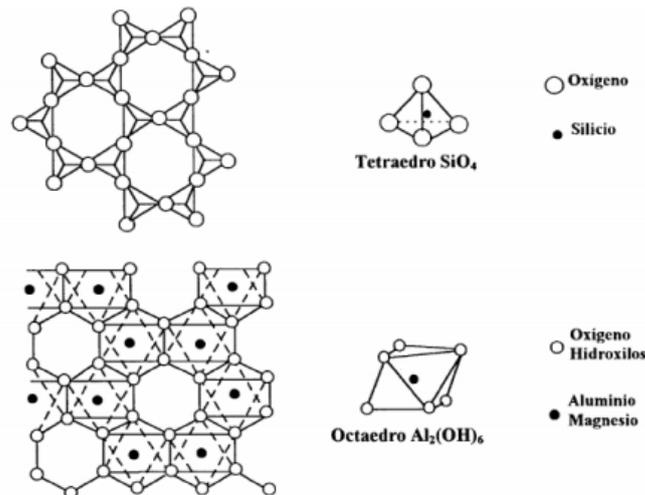


Figura 4. Capas tetraédricas (T) y octaédricas (O) de la arcilla [31].

a) Arcillas tipo 1:1 (T-O) Consiste en secuencias repetidas de 1 capa tetraédrica (T) y 1 octaédrica(O). La celda unitaria incluye seis sitios octaédricos y cuatro sitios tetraédricos, si los seis sitios octaédricos están ocupados, al material se le denomina trioctaédricos y si solo cuatro están ocupados son llamados dioctaédricos. Dentro de esta clasificación están las arcillas: Caolinita y Haloisita.

b) Arcillas tipo 2:1 (T-O-T) La estructura 2:1 está formada por una capa octaédrica(O) que se encuentra entre dos capas tetraédricas (T). Entre las arcillas del tipo 2:1 están la esmectita y la vermiculita. La superficie de estas arcillas está usualmente cargada negativamente debido a las sustituciones isomórficas que se producen en las capas, dicha carga negativa es compensada con los cationes de cambio que usualmente son metales alcalinos y alcalino térreos agrupados con moléculas de agua que se ubican en el espacio interlamina. Dentro del grupo de las esmecticas se encuentra la montmorillonita (Mt), cuya estructura se muestra en la figura 5. Dicha arcilla natural es ampliamente utilizada por su grado de expansión (hinchamiento), apreciable área superficial, alta capacidad de intercambio catiónico y de adsorción que posee con relación a otras arcillas naturales [32].

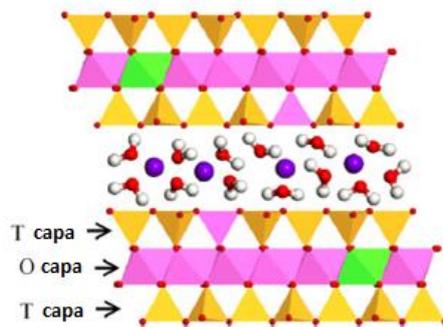


Figura 5. Estructura del tipo 2:1 de la Montmorillonita (T-O-T) [33].

El Si^{4+} y el Al^{3+} de las capas tetraédrica y octaédrica, respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de las arcillas. Así, un catión Si^{4+} de la capa tetraédrica puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} de la capa octaédrica puede ser sustituido por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} o Ni^{2+} . Esto provoca una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlamina (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , etc.), que son normalmente intercambiables [33] y su número constituye la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación y se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100g de arcilla, normalmente los valores están en el rango: 60 a 120 meq/100 g_{arcilla}

Este tipo de arcillas son ampliamente utilizadas en la industria, entre los usos más importantes son: arenas de moldeo, lodos de perforación, peletización, material de sellado, catalisis y como adsorbentes. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación, a la que son destinadas, justifica su utilización. La aplicación de las arcillas como adsorbentes se debe a que presenta las siguientes ventajas: es de bajo costo, ambientalmente amigable, es no tóxico, tiene buenas propiedades adsorptivas, de intercambio iónico y existe en gran cantidad en yacimientos o reservas minerales. Las arcillas, especialmente las esmectíticas, se han utilizado en su forma natural para la remoción de contaminantes, como metales pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) y colorantes (azul de metileno, verde de malaquita, congo red) [33].

Si bien las arcillas naturales poseen una buena capacidad de adsorción, esta se puede mejorar mediante modificaciones estructurales, tales como: pilaramiento con hidroxilaciones

metálicos, termoactivación, empleando surfactantes [34] y cationes amónicos cuaternarios, este último tratamiento forma las denominadas arcillas organofílicas [33].

4.4.2 Arcillas Organofílicas

En las arcillas naturales, los cationes presentes en la interlámina al estar rodeados de agua dan como resultado un ambiente hidrofílico en la superficie del mineral, haciendo que su capacidad de retención de moléculas orgánicas sea baja. Al realizarse el tratamiento de las arcillas con compuestos orgánicos, se produce un intercambio iónico de los cationes de cambio presentes en el espacio interlaminar por cationes amónicos cuaternarios, esto cambia su naturaleza hidrofílica a hidrofóbica incrementando su capacidad de adsorción hacia las moléculas orgánicas, como los compuestos fenólicos.

Por lo general las arcillas organofílicas se dividen en tres grupos, de acuerdo a los métodos de síntesis y la estructura molecular de los cationes amónicos: los del tipo I son aquellos sintetizados con cationes amónicos de cadena corta como el tetrametilamonio (TMA), mientras los del tipo II son aquellos sintetizados con cationes amónicos cuaternarios que contiene por lo menos una de las cadenas carbonadas largas conocidas también como cationes surfactantes, por ejemplo Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), por último, los del de tipo III, son aquellos en los que se usan surfactantes no iónicos o anfóteros (zwitterión), cationes poliméricos o los que usan más de un tipo de modificadores orgánicos (surfactantes + polímeros) [33].

En el presente trabajo de tesis se utilizará la arcilla organofílica modificada con el catión amónico Hexadeciltrimetilamonio $[C_{19}H_{42}N]^+$ de la sal amónica Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio $[C_{19}H_{42}N]^+Br^-$ (figura 6) perteneciente al tipo II, cuyos estudios previos muestran que la interlámina está totalmente ocupada por el catión amónico HDTMA.

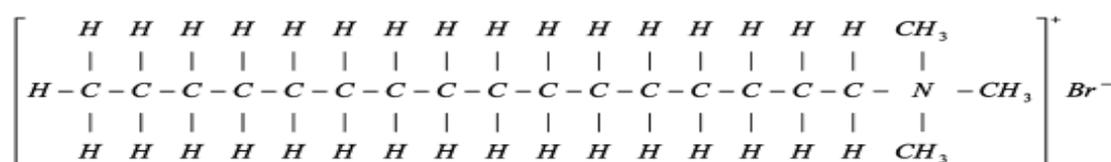


Figura 6. Estructura de la sal amónica Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio $[C_{19}H_{42}N]^+Br^-$ [35].

4.5. COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos están ampliamente distribuidos en el medio ambiente, son encontrados en los efluentes de diversas industrias principalmente en las de pesticidas, farmacéuticas y petroquímicas. Estos compuestos son considerados contaminantes orgánicos de gran importancia debido a que además de causar olor y sabor desagradables en el agua a muy bajas concentraciones, algunos compuestos como los clorofenoles y nitrofenoles presentan efectos tóxicos para la salud humana y afectan el equilibrio en los ecosistemas en contacto.

4.5.1 Compuestos fenólicos en estudio

En el presente trabajo de tesis se estudiará la adsorción de los siguientes adsorbatos: fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol, cuyas estructuras se muestran en la figura 7.

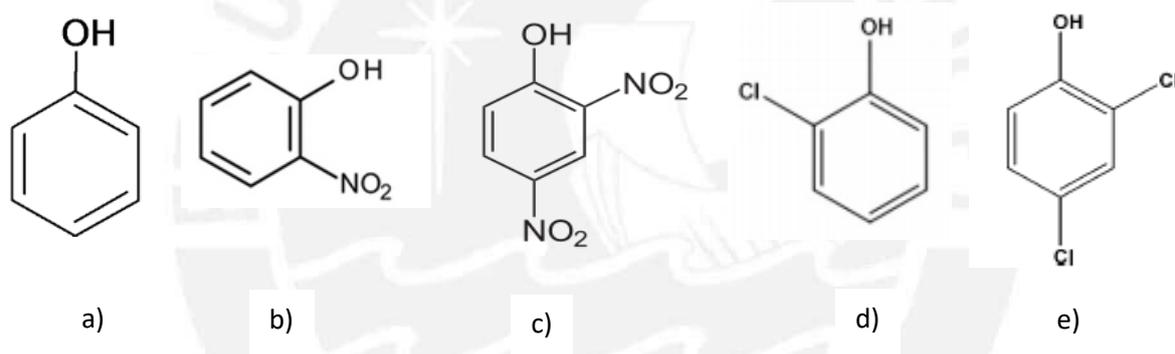


Figura 7. Estructura de los compuestos fenólicos: a) fenol, b) 2-NP, c) 2,4-DNP, d) 2-CP y e) 2,4-DCP [36].

a) Fenol: Es un sólido incoloro, de olor desagradable. Es un compuesto orgánico tóxico que tiene un largo tiempo de vida, dado que su tiempo de biodegradación natural es de 17 a 25 días hasta convertirse en CO₂ y H₂O [36]. El fenol es un derivado del benceno que es usado en la industria del petróleo, manufactura de nylon, resinas de epóxido y policarbonatos, herbicidas, preservativos para madera, fluidos hidráulicos, aditivos para aceite de lubricación, también se usa como desinfectante en productos de limpieza doméstica. Como consecuencia de su manufactura y uso, el fenol se puede encontrar en el aire y agua, depositándose en el suelo; una vez allí tiende a movilizarse hacia las aguas subterráneas. El fenol puede entrar al

organismo por inhalación, ingestión o por la piel al estar en contacto con estas sustancias. Según La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA, el fenol no es clasificable como cancerígeno en seres humanos [1,2]. Sin embargo, la Unión Europea lo clasifica como un mutágeno categoría 3, es decir, un compuesto a partir del cual se sintetizan otras sustancias que pueden causar cáncer. La EPA recomienda disminuir la concentración de fenol hasta un límite máximo permisible de $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [2].

b) 2-clorofenol (2-CP): Es un líquido incoloro a temperatura ambiente, posee un fuerte olor y sabor desagradable; su sabor se puede percibir en el agua aún a pequeñas concentraciones de partes por mil millones (ppb, por sus siglas en inglés) a partes por millón (ppm). Cantidades también muy pequeñas de clorofenoles pueden dar un sabor desagradable al pescado. Se producen durante la cloración de la pulpa de madera, en los procesos para la elaboración del papel, también son utilizados como intermedio en la síntesis de los congéneres más clorados, de ciertos colorantes y pesticidas. Estos pueden entrar al medio ambiente durante su producción o cuando se aplican como pesticidas. Una vez liberados en el medio ambiente se mezcla fácilmente con el agua, y en muy pocas cantidades se transporta al aire. La EPA recomienda disminuir la concentración del 2-clorofenol hasta un límite máximo permisible de $40\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [1].

c) 2-nitrofenol (2-NP): El 2-nitrofenol (también llamado o-nitrofenol) es un producto de la nitración del fenol que se usa como intermediario en síntesis orgánica, era usado también como indicador acido-base. Se encuentra presente en los efluentes de diferentes industrias como la petroquímica, de insecticidas y de herbicidas. El contacto humano con esta sustancia produce irritación en los ojos, piel y tracto respiratorio. Su ingesta puede producir dolores abdominales y vómitos. Estudios en animales mostraron que a dosis altas incrementa la formación de metahemoglobina. No posee efectos cancerígenos. La EPA recomienda disminuir la concentración de 2-nitrofenol hasta un límite máximo permisible de $60\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [1].

d) 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP): Es un sólido amarillo sin olor. Fue conocido como un medicamento que ayudaba a quemar grasas, pero se ha prohibido su uso debido a los efectos adversos que este producía, como hipertermia y taquicardia, siendo causa de numerosas muertes, principalmente en personas que habían ingerido $3\text{-}46\text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$ y las que habían inhalado aprox. $40\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ por periodos largos[37]. Así también estudios en animales mostraron que la exposición al 2,4-DNP afecta el sistema reproductivo. Su principal actividad es que inhibe la producción de adenosina trifosfato (ATP), ya que interrumpe la absorción de

fosfato inorgánico por la mitocondria previniendo la fosforilación de adenosina difosfato (ADP) a ATP. El 2,4-dinitrofenol es usado en la manufactura de colorantes, preservativo de madera, explosivos y revelador fotográfico. Puede pasar al medio ambiente debido a escapes de vertederos o de tanques de almacenaje o de derrames accidentales durante su manufactura o transporte.

Tiene efectos a corto plazo produciendo náusea, vómito, mareos, dolor de cabeza, pérdida de peso y a largo plazo, puede contribuir en la formación de cataratas, lesiones a la piel, efectos en el ensanchamiento de los huesos, en el sistema nervioso central y sistema cardiovascular. La agencia internacional de investigación en el cáncer (IARC), y la EPA no ha clasificado al 2,4-dinitrofenol como cancerígeno, pero recomienda disminuir la concentración de esta sustancia hasta un límite máximo permisible de $69\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [37].

e) 2,4-diclorofenol (2,4-DCP): se presenta como cristales incoloros de olor característico, Este compuesto se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión, es corrosiva para los ojos y la piel. La inhalación del vapor de 2,4-DCP y una exposición prolongada puede causar síntomas como mareos, vomito, edema pulmonar y afectar al sistema nervioso central. No es considerado cancerígeno pero se debe manipular con precaución. La EPA recomienda disminuir la concentración de 2,4-diclorofenol hasta un límite máximo permisible de $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [1].

En el Perú a través del Decreto Supremo DS N°-015-2015-MINAM, se estableció un límite máximo permisible para los compuestos fenólicos (sin hacer una distinción específica) de $0,003\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en aguas destinadas a la producción de agua potable [3].

En las Tabla 1-3 se muestran las características fisicoquímicas de los compuestos en estudio: Fenol, 2-nitrofenol (2-NP), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), 2-clorofenol (2-CP) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCP).

Tabla 1. Características fisicoquímicas del fenol [36].

Características	Fenol
Otros nombres	ácido fénico, hidroxibenceno
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O
Aspecto	Cristales blancos, incoloros
Densidad (g.cm ⁻³) (20°C)	1,547
Punto de fusión (°C)	40,89
Punto de ebullición (°C)	181,87
Masa molar (g.mol ⁻¹)	94,111
Solubilidad en agua (g.(100m L) ⁻¹) a 20°C	8,3
log P _{ow}	1,46
pKa (25°C)	9,98

Tabla 2. Características fisicoquímicas del 2-NP y 2,4-DNP [36].

Características	2-nitrofenol	2,4-dinitrofenol
Otros nombres	2-hidroxinitrobenzono o-nitrofenol	1-Hidroxi-2,4- dinitrobenzono
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅
Aspecto	cristales o agujas amarillas	cristales o agujas amarillas
Densidad(g.cm ⁻³) 20°C	1,485	1,684
Punto de fusión(°C)	44,8	114,8
Punto de ebullición(°C)	216	sublima
Masa molar (g.mol ⁻¹)	139,11	184,106
Solubilidad en agua (g.(100m L) ⁻¹) 20°C	0,135	0,034
log P _{ow}	1,79	1,67
pka (25°C)	7,22	4,09

Tabla 3. Características fisicoquímicas del 2-CP y 2,4-DCP [38].

Características	2-clorofenol	2,4-diclorofenol
Otros nombres	2-Cloro-1-hidroxibenceno, 2-Hidroxiclorobenceno o-clorofenol	1-Hidroxi-2,4-diclorobenceno
Fórmula molecular	C ₆ H ₄ ClOH	C ₆ H ₃ Cl ₂ OH
Aspecto	Líquido transparente	Cristales incoloros de olor característico.
Densidad(g.cm ⁻³) 20°C	1,2634	1,4
Punto de fusión(°C)	9,3	45
Punto de ebullición(°C)	174,9	210
Masa molar (g.mol ⁻¹)	128,6	163,01
Solubilidad en agua (g.(100m L) ⁻¹) 20 °C	2,85	0,45
log P _{ow}	2,17	3,06
pka (25°C)	8,94	7,68

V. METODOLOGÍA

5.1. REACTIVOS Y MATERIALES

- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Merck, 97% pureza)
- Fenol (Merck, 99,9%)
- 2-nitrofenol (JT Baker, 99,9%)
- 2,4-dinitrofenol (Merck, 99,9%)
- 2-clorofenol (Merck, 99%)
- 2,4-diclorofenol (Sigma Aldrich, 99%)
- NaCl (Merck, 99,5%)
- Ácido clorhídrico (Merck, 37% w/v)
- Hidróxido de sodio (Merck, 99%)
- Biftalato de potasio (Merck, 99,9%)
- Membrana de intercambio iónico (Spectra/pro^R MWCO:25000 width 34mm)
- Papel filtro N°42 (125mm diametro) (GE Healthcare life sciences)

5.2. EQUIPOS

- Agitador magnético orbital Innova-2000
- Agitador magnético (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164)
- Potenciómetro (SI analytics, modelo 850)
- Electrodo (SI analytics, modelo BlueLine 14pH)
- Estufa de secado (Ecocell MM group)
- Espectrómetro Infrarrojo (Perkin Elmer Spectrum, modelo 100 FT-IR)
- Difractómetro de rayos X (BRUKER, modelo D8-FOCUS)
- Equipo de Sorción de N₂ (Gemini VII, modelo 2390t)
- Microscopio Electrónico (SEM) (FEI Quanta, modelo 650)
- Espectrómetro de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) (FEI Quanta, modelo 650)
- Espectrofotómetro UV Visible (Agilent, modelo 8453)
- Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4)

5.3. PREPARACIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS

Las arcillas organofílicas se prepararon a partir de dos tipos de arcilla: la primera fue una arcilla bentonita cálcica natural (nombre comercial de la arcilla: FULASOFT-1) a la cual se

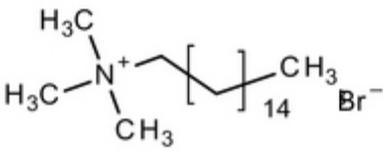
denominó FS, y la segunda fue una arcilla homoionizada con Na⁺, que se obtuvo utilizando la misma arcilla FS intercambiada con Na⁺ a la cual se denominó CP, ambas arcillas fueron proporcionada por la empresa Clariant Perú, sus características se muestran en la tabla 4. La sal amónica usada fue el bromuro de hexadeciltrimetilamonio cuyas características fisicoquímicas se presentan en la tabla 5. La preparación de las arcillas organofílicas se llevó a cabo tomando como base trabajos anteriores [14,39], en la figura 8 se presenta el diagrama de flujo del proceso seguido.

Tabla 4. Características fisicoquímicas de las arcillas de partida:

Características	CP	FS
Capacidad de hinchamiento (cm ³ /100g)	10	6
Contenido de sílice	3% máx.	3% máx.
C.E.C. ¹ (meq/100g)	100	70
pH	10	8
Humedad	13% máx.	13% máx.

¹C.E.C. es la capacidad de intercambio catiónico.

Tabla 5. Características de la sal de amonio cuaternario.

Características	Sal de amonio
Nombre	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
Aspecto	Sólido blanco
Estructura química	
Fórmula química	[C ₁₉ H ₄₂ N] ⁺ Br ⁻
Masa molar (g.mol ⁻¹)	346,46
pH	5-7
Solubilidad (g.L ⁻¹) a 20°C	55

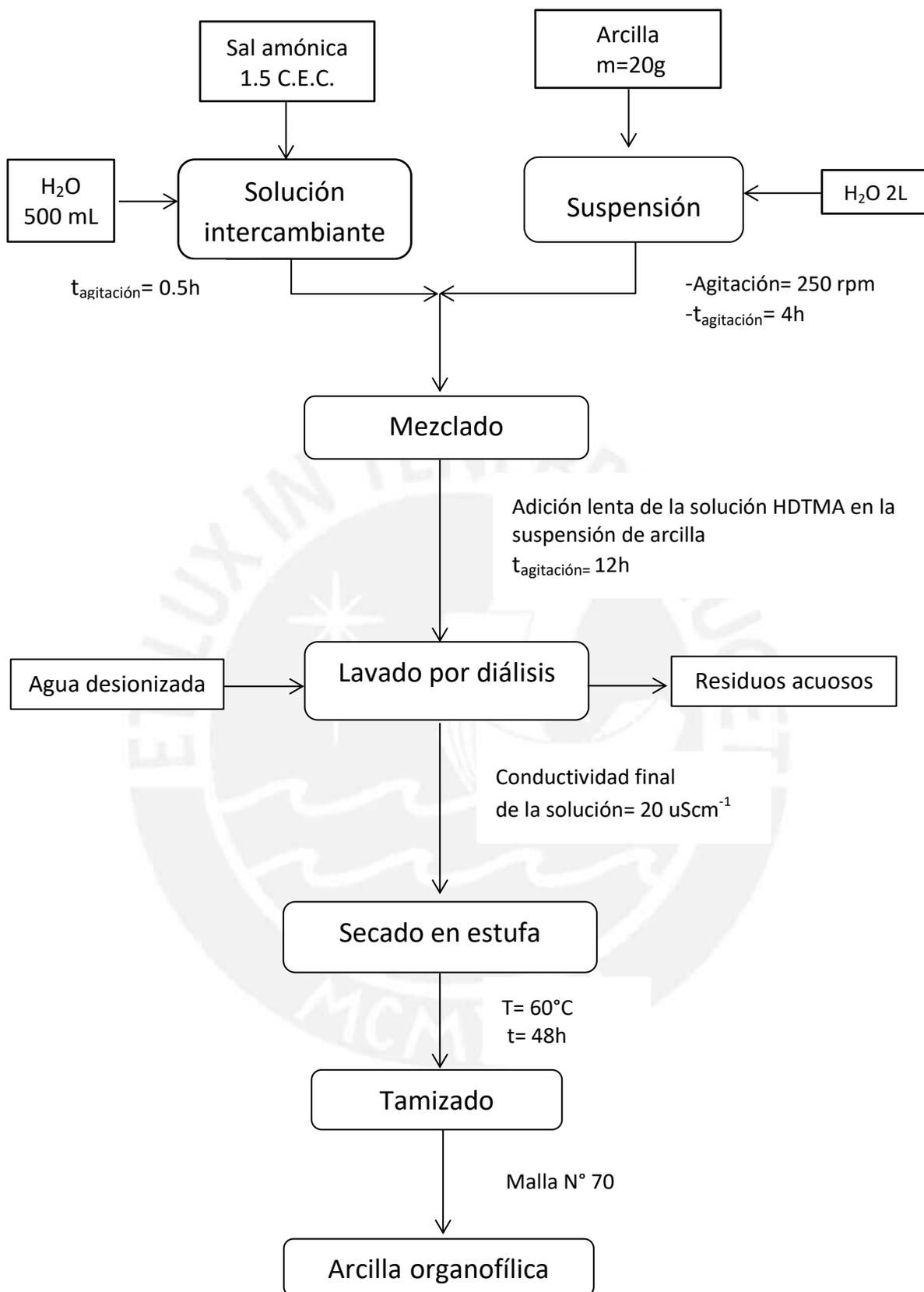


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso de preparación de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA y FS-HDTMA.

Las arcillas intercambiadas, llamadas también arcillas organofílicas, obtenidas se nombraron con la siguiente nomenclatura:

- FS-HDTMA: La arcilla FS intercambiada con HDTMA.
- CP-HDTMA: La arcilla CP intercambiada con HDTMA.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS:

La caracterización de las arcillas de partida y organofílicas se realizó utilizando las siguientes técnicas instrumentales las que permitieron obtener las características estructurales, texturales y morfológicas de cada adsorbente.

5.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) sirvió para realizar el análisis de la estructura cristalina de las arcillas organofílicas y las de partida. La determinación del espaciado basal d_{001} permitió conocer la distancia de separación entre las láminas y determinar la intercalación de los cationes en el espacio interlamilar. El análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo mediante la comparación de los difractogramas experimentales reportados en los perfiles de difracción con los obtenidos de la base de datos PDF-2 del Centro Internacional de Datos (ICDD) a través del software MATCH.

El análisis por DRX se realizó en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS, ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Se utilizó una masa de 1,5 g de muestra, un tubo de Cu con una longitud de onda $\text{Cu K}\alpha = 1,5406\text{\AA}$, un rango angular de análisis (2θ) entre 4° a 80° , un voltaje de 40kV, un amperaje de 40mA y utilizando un PSD Lynxeye como detector.

5.4.2 Adsorción-desorción de N_2 [40]

El análisis textural se realizó por la técnica de adsorción y desorción de N_2 . La adsorción de gases en un sistema gas-sólido es la técnica más empleada para la caracterización textural de cualquier adsorbente. El equipo utilizado fue un Gemini VII 2390t ubicado en el Laboratorio de Investigación en Físicoquímica de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Este análisis permitió determinar el área superficial (S_{BET}) y la distribución de poros de las arcillas en base a la isoterma de adsorción-desorción de N_2 , la cual se obtuvo al

graficar la cantidad adsorbida de N₂ versus la presión relativa (p/p₀) a una temperatura constante (77 K). A partir de dicha isoterma se calculó el área superficial específica mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (ecuación 23) en el rango de presiones relativas (P/P₀) de entre 0,01 a 0,3.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (23)$$

Donde: P y P₀ corresponden a la presión en equilibrio y la presión de saturación del gas N₂, respectivamente, V es el volumen adsorbido de N₂ (cm³.g⁻¹) a la presión P, V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa y C es la constante BET.

Con el volumen de la monocapa, se determinó el área superficial, usando el área ocupada por una molécula de gas (ecuación 24), para el caso del N₂ es de: 16,2 Å² en condiciones de P y T estándar (STP)

$$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{4.35 V_m (\text{cm}^3 \text{ at STP})}{m(\text{g})} \quad (24)$$

Donde: m: masa del adsorbente.

El volumen y el área microporosa se determinó utilizando el método t-plot (ecuación 25).

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{1/2} \quad (25)$$

Donde: t (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂ como una función de la presión relativa (p/p₀).

5.4.3 Acidez y basicidad total.

La acidez y basicidad total se determinó utilizando el método de titulación ácido-base propuesta por Boehm [41]. Utilizando soluciones de NaOH 0,05M para neutralizar los sitios ácidos y HCl 0,5M para neutralizar los sitios básicos. Ambas soluciones fueron previamente estandarizadas, para la solución de NaOH se empleó la sal de biftalato de potasio y esta a su vez sirvió para estandarizar la solución de HCl. En viales separados, se agregó en cada vial 20 mL de HCl 0,05M para determinar la basicidad total y una masa de adsorbente de 100mg. La mezcla se dejó agitar por 48h a temperatura ambiente, empleando un agitador múltiple (VELP *Scientific Multistiner* 15). Finalizado dicho tiempo, se filtró y la solución remanente se tituló con NaOH 0,05M. La titulación se llevó a cabo empleando un potenciómetro SI analytics,

modelo 850 con un electrodo SI analytics, modelo BlueLine 14pH. Un procedimiento similar se realizó para determinar la acidez total, en este caso se utilizó NaOH 0,05M y la valoración final se realizó con HCl 0,05M.

5.4.4 Determinación del Punto de Carga Cero

El Punto de Carga Cero (PZC, *point of zero charge*) se determinó en forma analítica, para lo cual se preparó soluciones ácidas y básicas en un rango de pH 1-12, para regular este pH se utilizó NaOH (0,1M) y HNO₃ (0,1M). En una serie de viales se colocó 0,05g de la arcilla en estudio (arcillas de partida y organofílicas), luego se adicionó en cada vial 20 mL de la solución ácida preparada anteriormente, el mismo procedimiento se repitió con la solución básica, se midió el pH inicial de cada solución, luego todos los viales se agitaron durante 24h a temperatura ambiente, empleando un agitador múltiple (VELP *Scientific Multistiner* 15). Una vez concluido dicho tiempo las muestras se centrifugaron y se midió el pH final de las soluciones [42]. La determinación del punto de carga cero se obtuvo al graficar la variación de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Se realizó una regresión en la sección lineal de la gráfica y el punto de intersección con el eje de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ proporcionó el valor de pH_{PZC} .

5.4.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitió estudiar la química superficial y los grupos funcionales presentes en las arcillas. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR, ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química-PUCP. Las muestras fueron molidas y mezcladas al 1% con KBr usando un mortero de ágata. La mezcla fue comprimida en una prensa hidráulica (127kg.cm⁻²) hasta obtener una pastilla delgada, la cual fue analizada en el espectrofotómetro en el rango espectral de 4000-400 cm⁻¹.

5.4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

El análisis morfológico de las arcillas CP, FS, CP-HDTMA Y FS-HDTMA se realizó a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y para la determinación de la composición elemental de las muestras se empleó la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Ambos ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 650, ubicado en el Laboratorio de Microanálisis de la PUCP. El equipo posee

tres modos de imágenes: alto vacío, bajo vacío y ESEM, con una magnificación de 6x a 100000x. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres sistemas de detección: electrones secundarios (*secondary electrons*, ETD), electrones retrodispersivos (*backscattered electrons*, CBS) y detección mixta (MIX).

5.4.7 Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico de las arcillas de partida y organofílicas fue aplicado para evaluar la estabilidad térmica del catión amónico HDTMA en la arcilla organofílica. El ensayo se realizó usando el equipo Shimadzu DTG-60 (Simultaneous DTA-TG), ubicado en el Laboratorio de Química Supramolecular y Nanotecnología, Instituto de Química de la Universidad de São Paulo. Equipado con un regulador de flujo: Shimadzu FC-60A, se utilizó una masa aproximada de 16mg, una rampa de calentamiento de 5°C/min, en el rango de 20 hasta 800°C y en una atmósfera de nitrógeno (Flujo: 50cm³.min⁻¹).

5.5. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS:

La determinación de la concentración inicial y remanente de los compuestos fenólicos, antes y después de la adsorción, se realizó mediante la técnica de UV-visible. La selección de esta técnica de análisis se realizó considerando que los adsorbatos son compuestos aromáticos que presentan enlaces π y poseen grupos hidroxilos y halógenos (con electrones no enlazantes), por lo que sus transiciones electrónicas se pueden observar claramente en la región UV-visible. Se utilizó el Espectrofotómetro UV-Visible Agilent, modelo 8453; ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química- PUCP, el cual tiene un rango de medición de 190-1100nm. Se midió la absorbancia en la longitud de onda correspondiente a la máxima absorbancia para cada compuesto y condición de estudio. La determinación de la concentración de los adsorbatos fue en base a curvas de calibración que fueron elaboradas a la longitud de onda máxima obtenida. La tabla 6 muestra los valores de la longitud de onda máxima de cada adsorbato y para diferentes pH de solución.

Tabla 6. Longitudes de onda usadas para la medida de la concentración remanente de los compuestos fenólicos en la solución

Compuesto fenólico	Longitud de onda máxima (nm)	
	pH 3	pH 9
Fenol	270	235
2-Nitrofenol	278	416
2,4-Dinitrofenol	261	360
2-Clorofenol	274	237
2,4-Diclorofenol	284	306

5.5.1. Cinética de adsorción:

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema batch, para ello se utilizó una serie de viales, cada vial contenía 50 mg del adsorbente, 20mL de la solución del adsorbato en estudio (100ppm). La mezcla fue mantenida en agitación a 300rpm por diferentes tiempos de contacto: 2, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 360min. Finalizado el tiempo establecido para cada vial, la mezcla fue filtrada y se midió la concentración del adsorbato remanente empleando la técnica de UV-Visible. La capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t) se obtuvo mediante la ecuación 26.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (26)$$

Dónde: q_t (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en un tiempo t, C_o (mg.L^{-1}) es la concentración inicial del adsorbato; C_t (mg.L^{-1}) representa la concentración del adsorbato en el tiempo t; V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa del adsorbente.

Los resultados cinéticos experimentales fueron correlacionados posteriormente con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular.

5.5.2. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción permitieron conocer el posible mecanismo de adsorción en condiciones de equilibrio. Cada punto de la isoterma de adsorción se obtuvo empleando el tiempo de equilibrio previamente determinado en los ensayos cinéticos. Para ello se utilizó una serie de viales, en cada uno se pesó 50 mg del material adsorbente y se adicionó 20mL del

adsorbato con diferentes concentraciones iniciales entre 100-1000mg.L⁻¹, la isoterma se obtuvo al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) vs. la concentración del adsorbato remanente en la solución en el equilibrio (C_e), para ello se varió la concentración inicial del adsorbato, manteniendo las otras condiciones constantes. La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) se obtuvo mediante la ecuación 27.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (27)$$

Dónde: q_e (mg.g⁻¹) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_o (mg.L⁻¹) es la concentración inicial del adsorbato; C_e (mg.L⁻¹) representa la concentración del adsorbato en el equilibrio, V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa del adsorbente.

Posteriormente, los resultados experimentales de la isoterma se correlacionaron con los modelos de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson para poder establecer el posible mecanismo de adsorción.

5.5.3. Evaluación de los diversos parámetros de adsorción:

a) Efecto del pH: el pH de la solución es un factor importante en la determinación de las propiedades de un adsorbente, ya que el pH influye en la disociación de los compuestos en la solución. Para evaluar este efecto se realizó la adsorción a distintos valores de pH iniciales manteniendo los otros parámetros constantes (concentración inicial de adsorbente, concentración del adsorbato, volumen del adsorbato y tiempo de contacto).

b) Efecto de fuerza iónica: Para estudiar el efecto de los iones en disolución en la adsorción de los adsorbatos de estudio, se llevó a cabo los ensayos variando la concentración inicial de adsorbato y la concentración de electrolito presente en la solución.

c) Cantidad de adsorbente: Este parámetro se evaluó variando la cantidad inicial de adsorbente con la finalidad de determinar la cantidad óptima requerida en la adsorción, manteniendo los otros parámetros constantes; para el análisis de este parámetro se utilizó el porcentaje de adsorción, el cual fue calculado mediante la ecuación 28.

$$\% \text{Adsorción} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100\% \quad (28)$$

Dónde: C_o (mg.L⁻¹) es la concentración inicial del adsorbato; C_t (mg.L⁻¹) representa la concentración del adsorbato en el tiempo t.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS:

6.1.1 Difracción de Rayos X (DRX):

El análisis DRX ha sido ampliamente usado para realizar el análisis de la estructura cristalina, el espaciado basal o espaciado d_{001} (figura 9) y con ello determinar el posible arreglo del catión amónico intercambiado en la arcilla, la atribución de los planos se realizó en base a la distancia interlaminar d_{001} de las arcillas de partida y organofílicas, calculada mediante la ley de Bragg (ecuación 29) [43], los difractogramas de cada arcilla se muestran en las figuras 10 y 11.

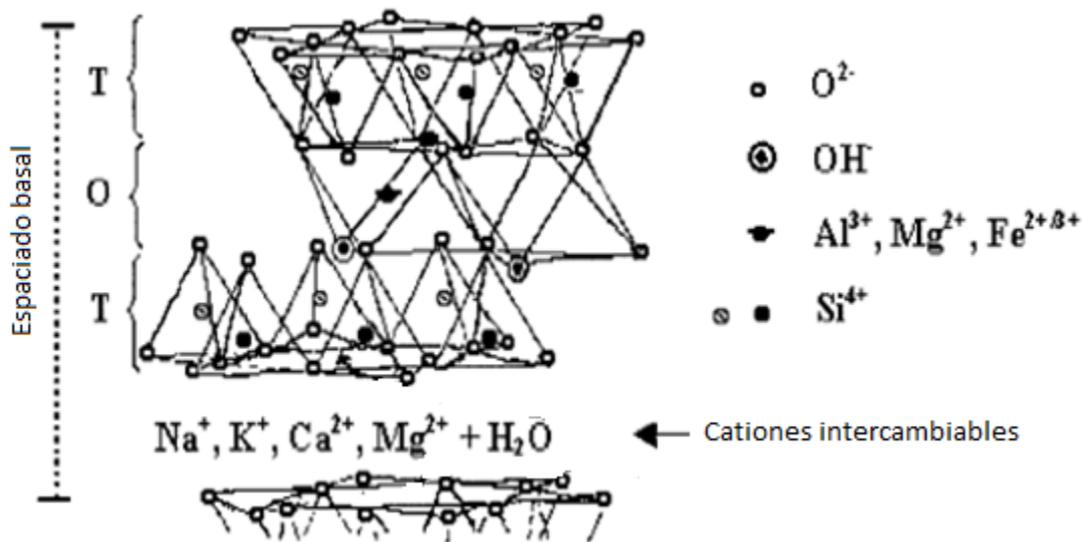


Figura 9. Estructura de la montmorillonita, capa tetraédrica (T), capa octaédrica(O)[44].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (29)$$

Donde, λ es la longitud de onda en Å del haz incidente y θ el ángulo de difracción (calculado a partir del difractograma). El valor de λ es 1,5406Å correspondiente a la fuente de $Cu K\alpha$.

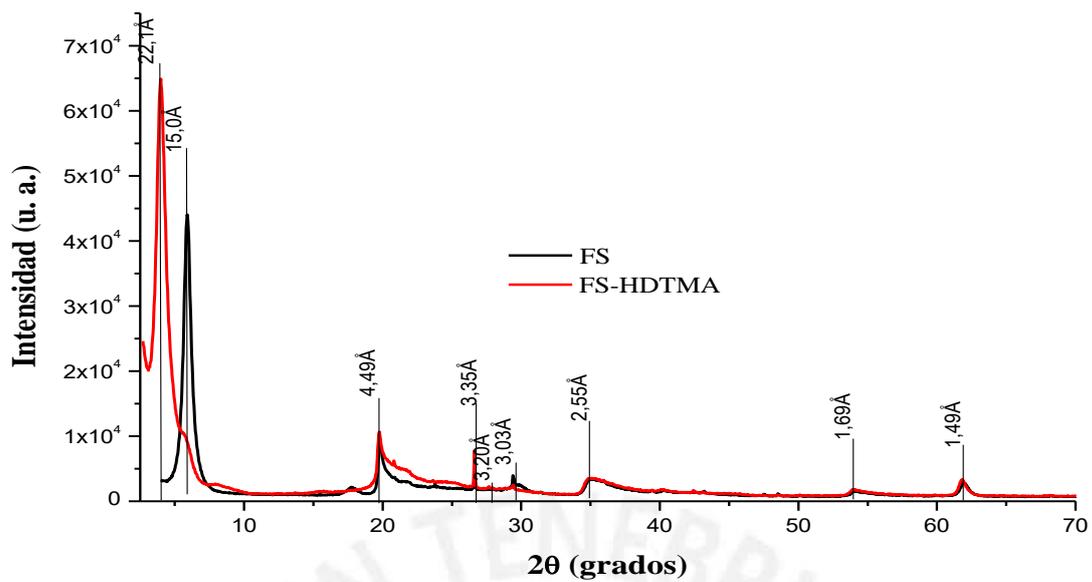


Figura 10. Difractograma de rayos X de las arcillas FS, FS-HDTMA.

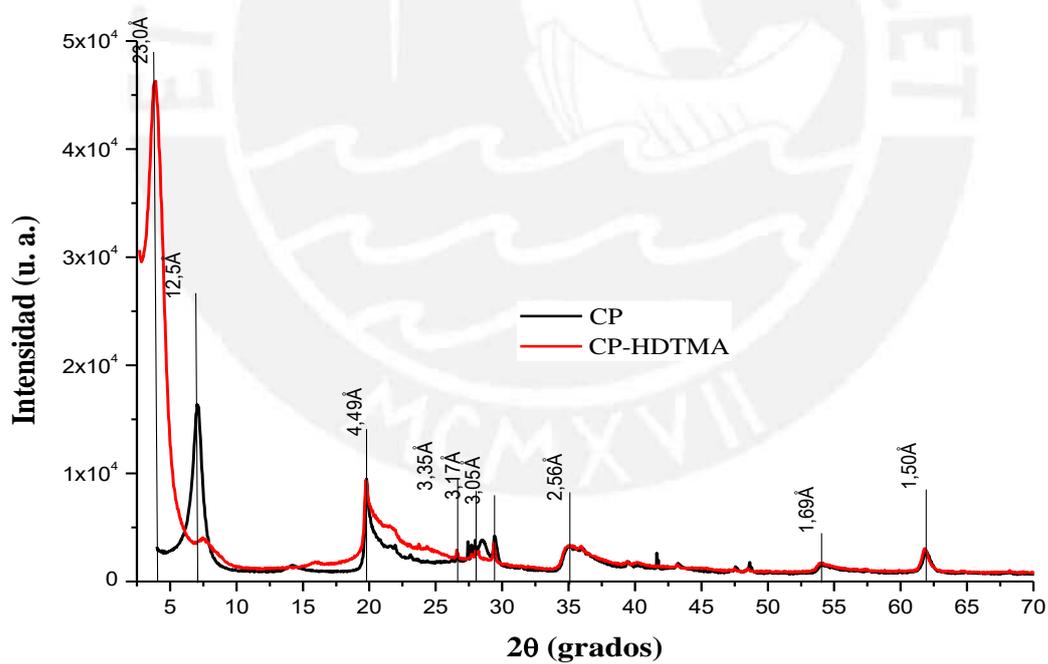


Figura 11. Difractograma de rayos X de las arcillas CP, CP-HDTMA.

Tabla 7. Espaciados basales d_{001} del difractograma de las arcillas de partida (FS, CP) y organofílicas (FS-HDTMA, CP-HDTMA).

Arcilla	2θ (°)	d_{001} (Å)
FS	5,89	15,0
FS-HDTMA	3,99	22,1
CP	7,07	12,5
CP-HDTMA	3,84	23,0

En relación con las arcillas de partida se puede observar que la arcilla homoiónica (CP) presenta los mismos picos que la arcilla cálcica (FS), exceptuando el espaciado d_{001} (primer pico de mayor intensidad del DRX), cuyo valor se reduce ligeramente de 15Å a 12,5Å por la sustitución de los cationes de cambio de la arcilla FS por Na^+ , este cambio en el espaciado d_{001} puede estar asociado al tamaño del radio iónico y al grado de hidratación de los cationes de cambio presentes inicialmente en la interlámina (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , entre otros) comparada con el sodio, a pesar de esto el proceso de homoionización no ha afectado la estructura de la arcilla, como se puede deducir al comparar los DRX de las arcillas FS y CP. En los difractogramas se observan pequeñas señales asociadas a la presencia de impurezas de cuarzo, feldespato y calcita en las arcillas, cuyos picos se muestran en el anexo 1.

Se puede observar que luego de la modificación de las arcillas con la sal de amonio HDTMA, los picos característicos de la arcilla se mantienen, adicionalmente el espaciado basal d_{001} se ve desplazado hacia ángulos más pequeños (tabla 7), mientras que el resto de los picos característicos de la montmorillonita mantiene el mismo patrón cristalográfico[45,46], indicando que se ha producido el proceso de intercambio de los cationes HDTMA por Na^+ y Ca^{2+} presentes en la zona interlamina de las arcillas de partida y no hubo modificación en el resto de la estructura. Como consecuencia de ello se ve afectado el grado de intercambio y la distribución de los cationes dentro de las láminas de la arcilla, reflejado en un incremento del espaciado basal (d_{001}) de 15Å a 22.1Å para FS-HDTMA, lo que representa una diferencia en el espaciado de 7,1Å; y de 12,5Å a 23 Å para CP-HDTMA, lo que indica una diferencia de separación de la láminas de 10,5Å, esto da indicio de un mayor intercambio iónico con la sal amónica en la arcilla CP-HDTMA. Este resultado también se refuerza por los datos de la C.E.C. de la arcilla CP que es de 100 meq/100g comparada con el valor de 70 meq/100g de la arcilla FS (tabla 4).

En el trabajo realizado por Bonczek et al. [47], ellos establecieron los diversos arreglos moleculares que puede presentar la arcilla modificada y que se muestra en la figura 12, el cual

depende de la proporción de C.E.C. intercambiado: monocapa (13-15Å), bicapa (17-18Å), pseudo-trimolecular (19-21,7Å) y *paraffin-type* (>22Å). Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que los espaciados basales obtenidos para las arcillas organofílicas fueron mayores a 22Å (tabla 7) se estima que el arreglo molecular en dichas arcillas sea *paraffin-type*.

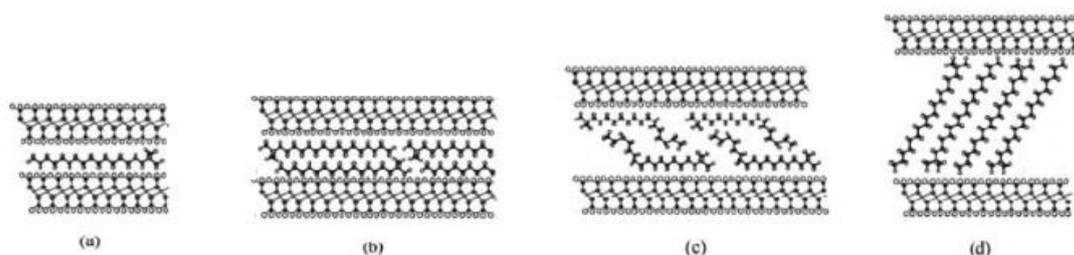


Figura 12. Diversos arreglos moleculares que pueden presentarse en las arcillas intercambiadas a) monocapa, b) bicapa, c) pseudo-trimolecular y d) *paraffin-type*. [47]

6.1.2 Adsorción-Desorción de N₂:

En las figuras 13a y 13b se presentan en forma comparativa las isotermas de las arcillas de partida y las organofílicas, respectivamente. Todas son del tipo IV(a) según la clasificación de la International Union Pure and Applied Chemistry (IUPAC)[20], correspondiente a materiales micro y mesoporoso, con un bucle de histéresis del tipo H4 para CP y FS, y del tipo H3 para las arcillas organofílicas (CP-HDTMA y FS-HDTMA), ambos tipos de histéresis son propios en materiales con poros en forma de rendija, pero además los que presentan el tipo H4 presentan una contribución debido a los microporos.

En la tabla 8, se resumen los parámetros texturales de las arcillas de partida y organofílicas. Como se puede apreciar la arcilla homioiónica CP presenta una menor área superficial ($S_{BET} = 14 \text{ m}^2/\text{g}$) que la arcilla FS ($S_{BET} = 70 \text{ m}^2/\text{g}$), esta última presenta además mayor micro y mesoporosidad, lo cual es característico en muchas arcillas naturales.

La incorporación del catión amónico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) a las arcillas CP y FS redundan en una reducción del área superficial hasta un valor de 5 y $4 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. El área microporosa inicial desaparece en ambas arcillas organofílicas, y esto causa un cambio en el bucle de histéresis del tipo H4 al tipo H3, el área mesoporosa se reduce de 12 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra CP-HDTMA, y de 56 a $4 \text{ m}^2/\text{g}$ para la arcilla FS-HDTMA. Finalmente, el diámetro promedio de poro se incrementa de 131Å a 158 Å para la arcilla CP-HDTMA, y de 87Å a 141Å para la arcilla FS-HDTMA, respectivamente.

Estos bajos valores en el área superficial eran de esperarse considerando que por efecto del intercambio iónico, el catión amónico HDTMA sustituye a los cationes de cambio de la arcilla, ocupando el espacio interlaminar y debido a que este catión amónico posee una cadena carbonada grande, la difusión del N₂ (gas de análisis) se ve reducida, el espacio libre en el interior en la arcilla disminuye y se expande el diámetro de los poros grandes (tabla 8 y figuras 14.a y 14.b).

Tabla 8. Parámetros texturales de las arcillas de partida y organofílicas.

Muestra	SBET(m ² /g)	S _{μp} (m ² /g)	S _{mp} (m ² /g)	dprom(Å)
FS	70	14	56	87
FS-HDTMA	4	*	4	141
CP	14	2	12	131
CP-HDTMA	5	*	5	158

*No detectado

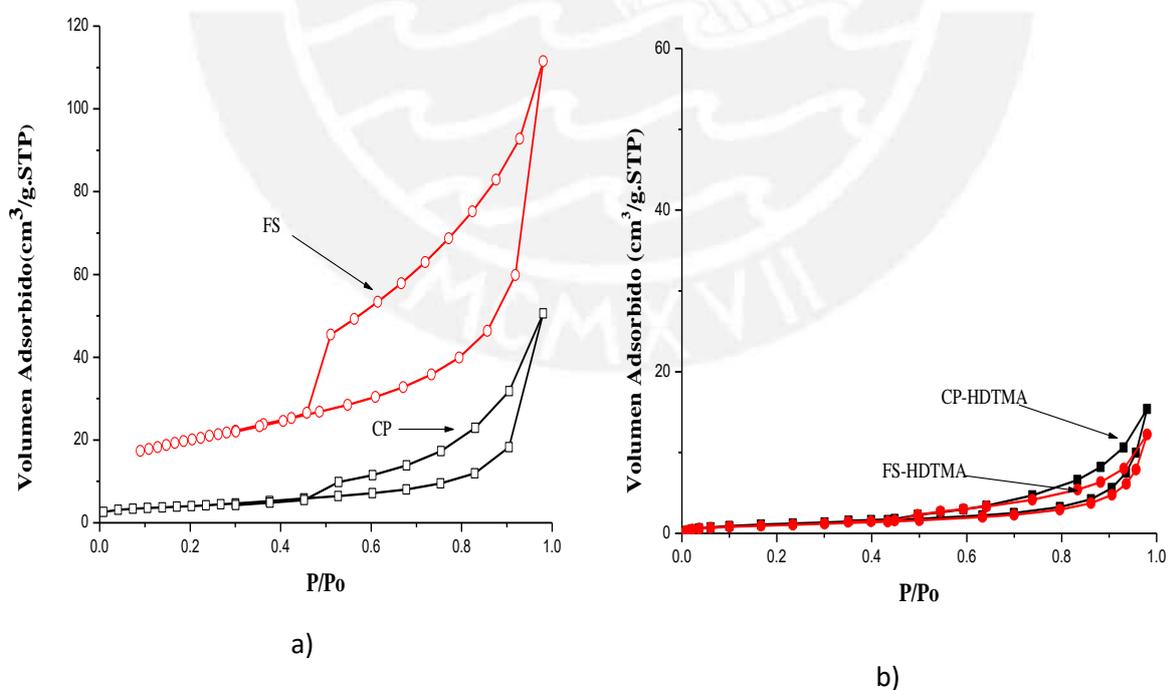


Figura 13. Isothermas comparativas de a) las arcillas CP y FS y b) las arcillas organofílicas CP-HDTMA y FS-HDTMA.

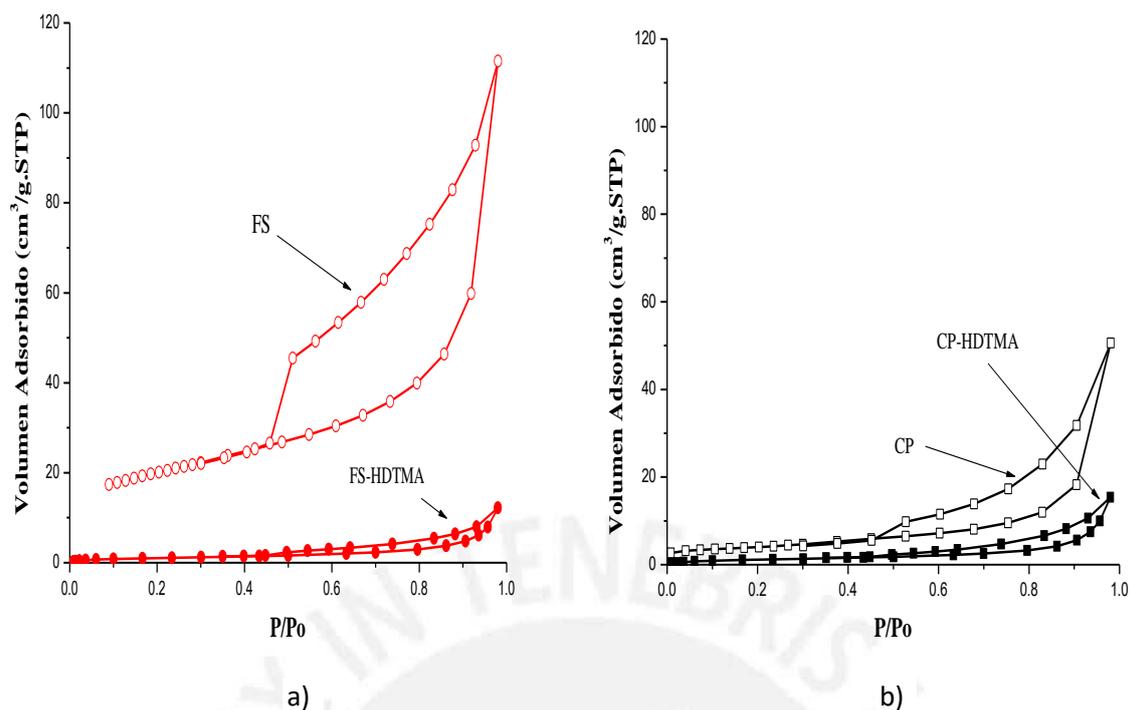


Figura 14. Isothermas de adsorción de N₂ de las arcillas organofílicas preparadas con: a) arcilla FS y b) arcilla CP.

La distribución de los tamaños de los poros fue determinado por el método BJH (Barret, Joyner and Halenda) considerando para el análisis la curva de desorción de la isoterma, como se puede apreciar la distribución de poro en la arcilla FS-HDTMA (figura 15.a) muestra que la mayor cantidad de mesoporos está entre 25Å a 175Å. Este comportamiento se puede explicar considerando que al inicio el catión HDTMA puede difundirse más fácilmente por la mayor área superficial que tiene la arcilla FS, hasta ocupar el espacio interlamilar, pero el volumen que ocupa no logra expandir mucho el diámetro de los poros como en la otra arcilla organofílica.

En forma comparativa la distribución de poros en la arcilla CP-HDTMA (figura 15.b) pasa por un máximo, esta forma de la curva indica que hay una mejor homogeneidad en el intercambio como era de esperar con la arcilla homoiónica CP, además el mayor volumen de la sal amónica HDTMA expande más el diámetro de los poros grandes presentando la mayor cantidad de los mesoporos entre 75Å a 250 Å.

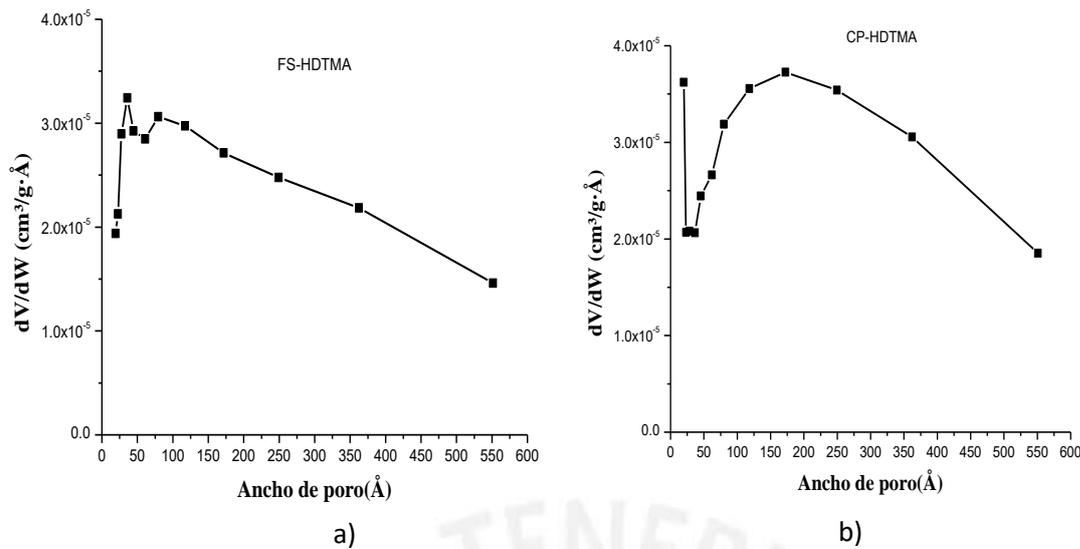


Figura 15. Distribución de tamaño de poros presentes en las arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA y b) FS-HDTMA.

6.1.3 Acidez y basicidad total:

En la tabla 9 se observa los resultados de acidez y basicidad total de las arcillas de partida y organofílicas. Como puede apreciarse la FS presenta mayor acidez comparada con las demás arcillas, por el contrario la CP presenta mayor basicidad lo cual está en concordancia con las características de una arcilla homoiónica (tabla 4). En la tabla 10 se presenta la variación de la acidez y la basicidad después del proceso de modificación de la arcilla, la arcilla FS disminuyó la acidez total en $0,192 \text{ mmolH}^+/\text{g}_{\text{arcilla}}$ y redujo la basicidad total en $0,272 \text{ mmol OH}^-/\text{g}_{\text{arcilla}}$, mientras que la arcilla CP incrementó la acidez total en $0,001 \text{ mmol H}^+/\text{g}_{\text{arcilla}}$ y redujo la basicidad total en $1.181 \text{ mmol OH}^-/\text{g}_{\text{arcilla}}$, esto estaría indicando el carácter ácido que presenta el catión HDTMA.

Los sitios ácidos y básicos de las arcillas están dados principalmente por la presencia de Al-OH, Si-OH en los bordes, los cuales a pH alto contribuyen a la carga negativa por desprotonación formando $>\text{Al-O}^-$ y $>\text{Si-O}^-$, en el caso del aluminio pasa de estar protonado (Al-OH_2^+ , sitio ácido) a pH bajo y a estar desprotonado (Al-O^-) a pH alto [48,49].

En general, de acuerdo a los resultados obtenidos, las arcillas de partida (FS Y CP) presentan mayor concentración de sitios básicos que de sitios ácidos. La arcilla CP al ser de característica muy básica no muestra un cambio significativo en su acidez; sin embargo, en la arcilla FS, la modificación con el surfactante HDTMA ocasiona que los sitios ácidos de las

arcillas se vean reducidos, posiblemente debido a que las moléculas de HDTMA que ocupan el espacio interlamilar bloquean el acceso a los sitios ácidos y básicos, ya que como se vio en el ítem. 6.1.2 las arcillas organofílicas tienen una menor área superficial que la de partida.

Tabla 9. Acidez y basicidad total de las arcillas.

Tipo de arcilla	Acidez (mmol H ⁺ /g arcilla)	Basicidad (mmol OH ⁻ /g arcilla)
CP	0.541	2.190
FS	0.639	1.166
CP-HDTMA	0.542	1.009
FS-HDTMA	0.447	0.895

Tabla 10. Variación de la acidez y basicidad total después del proceso.

Tipo arcilla	Variación luego de la modificación	
	Δ Acidez (mmol H ⁺ /g arcilla)	Δ Basicidad (mmol OH ⁻ /g arcilla)
CP	0.001	-1.181
FS	-0.192	-0.272

6.1.4 Punto de Carga Cero (PZC)

El punto de carga cero es el pH en el cual la carga neta en la superficie de la arcilla es cero, a pH < PZC se produce la protonación en los bordes (Al-OH₂⁺), mientras que a pH > PZC (en el rango alcalino), se lleva a cabo la desprotonación de Al-OH, Si-OH generando Al-O⁻, Si-O⁻, causando carga negativa sobre la superficie, la figura 16 muestra una representación esquemática de esta propiedad. La carga superficial de la arcilla depende de los cationes adsorbidos en la interlámina y del pH del medio. Los principales parámetros que contribuyen a la carga superficial son:

σ_o : Densidad de carga estructural permanente generado por la sustitución isomórfica.

σ_H : Carga neta de protón en la superficie generada por la adsorción/desorción de protones en la interfase arcilla-superficie(Al-O-, Si-O-) en los bordes.

Δq : densidad de carga neta de ion adsorbido en la superficie a lo que se suma la contribución de los protones e iones hidróxidos.

Relacionando los parámetros anteriores se cumple: $\sigma_o + \sigma_H + \Delta q = 0$ (*law of surface charge balance*) [49].

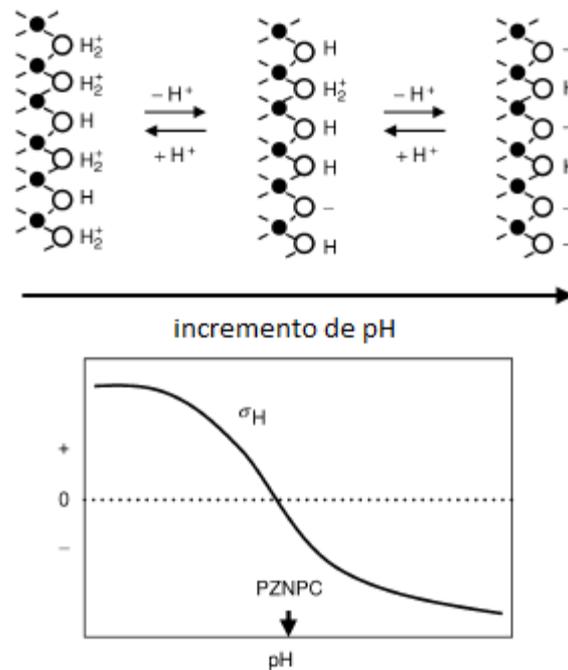


Figura 16. Representación de la carga neta de protón en la superficie σ_H el cual depende del pH [50].

Para la determinación del punto de carga cero, se siguió el procedimiento descrito en el ítem 5.4.4, los valores obtenidos de pH inicial, pH final y la diferencia de pH (ΔpH) de las soluciones para las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA se muestran en el anexo 2. En las figuras 17-20 se ha graficado los valores de ΔpH (pH final- pH inicial) vs. pH inicial de cada adsorbato, para determinar el PZC se realiza una aproximación lineal de los valores intermedios (pH 4-10 aprox.), el valor del pH_{PZC} es el punto de cruce de la regresión lineal de los puntos con el eje de pH inicial, estos cálculos se muestran en el anexo 2.

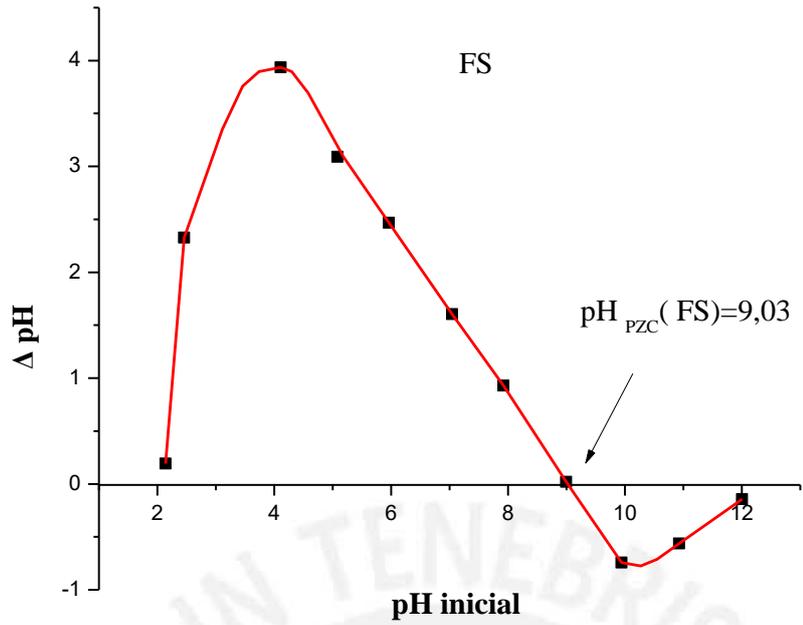


Figura 17. Gráfica ΔpH vs pH inicial el punto de intersección indica el pH_{pzc} de la arcilla FS.

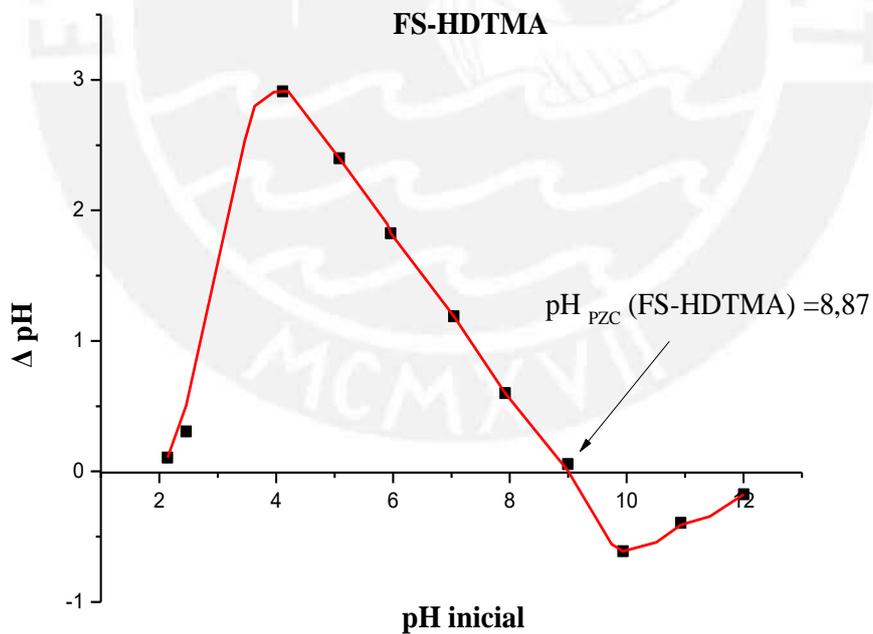


Figura 18. Gráfica ΔpH vs pH inicial el punto de intersección indica el pH_{pzc} de la arcilla FS-HDTMA.

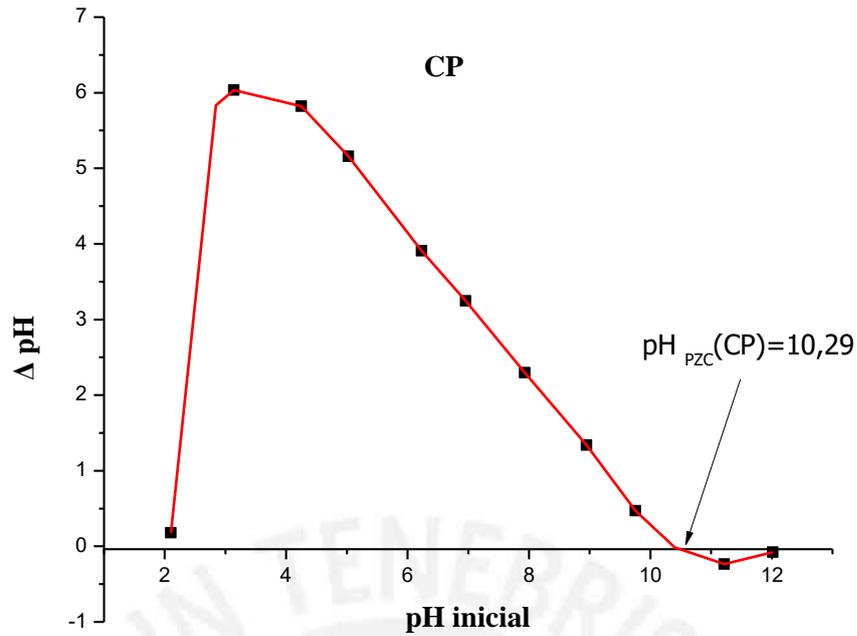


Figura 19. Gráfica ΔpH vs pH inicial el punto de intersección indica el pH_{PZC} de la arcilla CP.

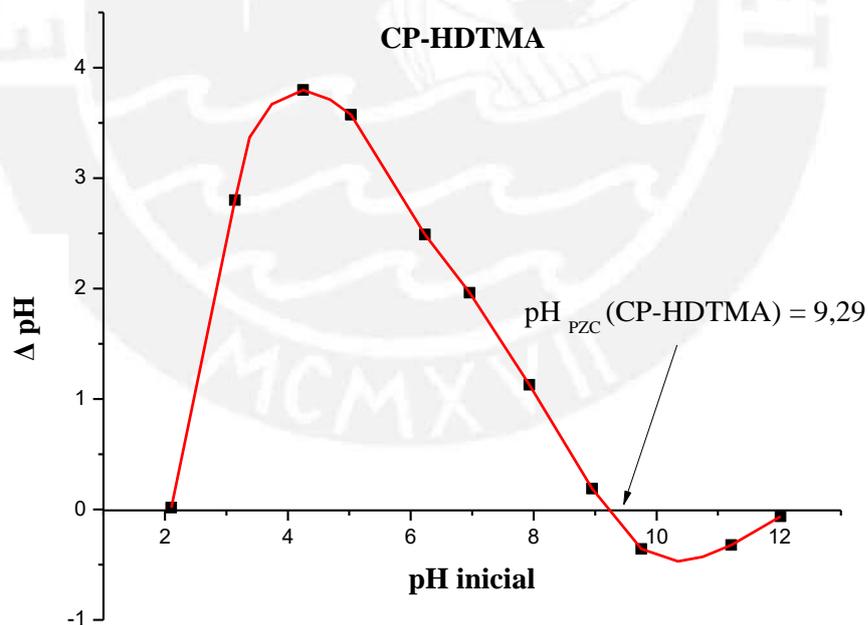


Figura 20. Gráfica ΔpH vs pH inicial el punto de intersección indica el pH_{PZC} de la arcilla CP-HDTMA.

De las figuras anteriores se observa que el PZC de la arcilla FS es $pH_{pzc}(FS) = 9,03$ desciende luego del intercambio a $pH_{pzc}(FS-HDTMA) = 8,87$. De manera similar, el PZC de la arcilla homoiónica CP es $pH_{pzc}(CP) = 10,29$ y en la arcilla organofílica el valor cambia a $pH_{pzc}(CP-HDTMA) = 9,29$. Este cambio puede deberse a que el HDTMA tiene un carácter ácido (pH 5-7). Cuando el $pH = pH_{pzc}$ la densidad de carga del material es cero, por lo que se espera que para $pH < pH_{pzc}$ la superficie de las arcillas tendrán una carga positiva y para $pH > pH_{pzc}$ la superficie estará cargada negativamente. En general, de acuerdo con los valores del punto de carga cero, todas las arcillas de partida y organofílicas tienen un carácter básico en su superficie, este resultado está en concordancia con los valores de la acidez y basicidad de las arcillas, donde para todos los casos se encontró que la concentración de los sitios básicos fueron mayores a los sitios ácidos.

6.1.5 Análisis mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Se utilizó este análisis para determinar los grupos funcionales presentes en la estructura de las arcillas de partida y en las organofílicas. En las figuras 21 y 22 se presentan los espectros FTIR de las arcillas FS, FS-HDTMA, CP, CP-HDTMA y del catión amónico HDTMA.

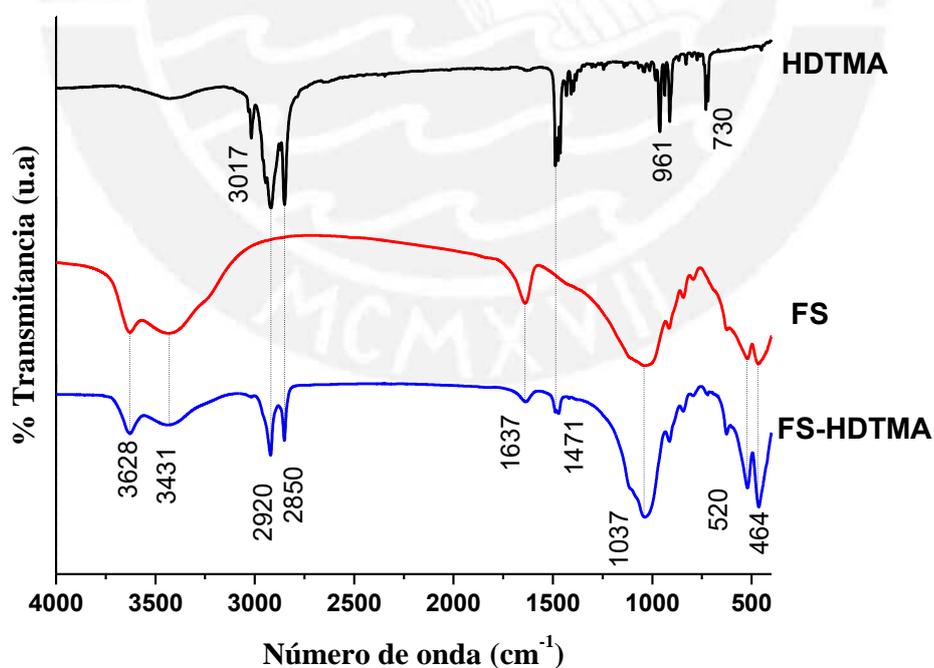


Figura 21. Espectros FTIR de la arcilla natural FS y de la arcilla organofílica FS-HDTMA.

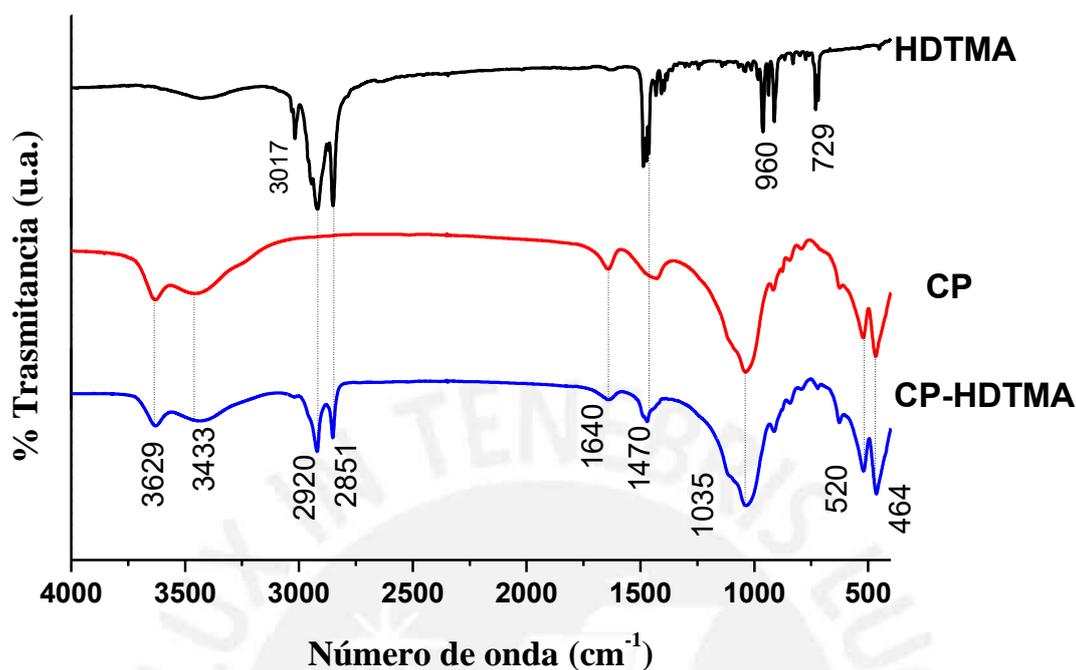


Figura 22. Espectros FTIR de la arcilla homioiónica CP y de la arcilla organofílica CP-HDTMA.

De las figuras 21 y 22 se puede observar las bandas de los grupos característicos pertenecientes al catión amónico HDTMA, a las arcillas de partida y organofílicas. La banda a 3629cm^{-1} se asocia a las vibraciones de tensión de los -OH estructurales de la capa octaédrica de la arcilla [51]; la señal a 3433cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los enlaces de hidrógeno O-H-O entre el agua interlamina y los oxígenos superficiales, ambas bandas se observan tanto en las arcillas de partida (FS y CP) como en las arcillas organofílicas (FS-HDTMA y CP-HDTMA); la banda a 3017cm^{-1} está asociada a vibración de tensión asimétrico de $\text{CH}_3\text{-R}$; las bandas a 2920cm^{-1} y 2851cm^{-1} representan la vibración antisimétrica de tensión de $\text{-CH}_2\text{-}$ y la vibración simétrica de tensión de $\text{-CH}_2\text{-}$ [52], respectivamente, las cuales se observan tanto en el catión amónico HDTMA y en las arcillas organofílicas; la banda 1640cm^{-1} representa la vibración de deformación del enlace O-H-O presente en la interlámina de las arcillas; la banda a 1470cm^{-1} representa la vibración de flexión asimétrica de -CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (aminas terciarias) que se observan tanto en las arcillas organofílicas como en el catión amónico HDTMA; la banda 1035cm^{-1} representa la vibración de tensión asimétrica Si-O en las arcillas de partida y en las organofílicas; la banda a 796cm^{-1} asociada a la sílice libre, va desapareciendo arrastrada por las señales a 520cm^{-1} y 464cm^{-1} que corresponden a la vibración de Al-O-Si y Si-O-Si

respectivamente[53], la señal a 960 cm^{-1} en el catión amónico HDTMA están asociadas a vibración de tensión de C-N, la señal a 730 cm^{-1} corresponde vibración por balanceo de $-(\text{CH}_2)_n-$ presentes cuando $n \geq 4$. Con los resultados de DRX, FTIR y de adsorción de N_2 mostrados anteriormente se puede confirmar la intercalación del catión amónico HDTMA en las arcillas de partida para obtener las arcillas organofílicas.

6.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).

Los análisis por SEM se llevaron a cabo con el objetivo de poder observar los posibles cambios morfológicos producidos por el proceso de intercalación de catión HDTMA en las arcillas de partida. A continuación se presentan las micrografías SEM de las arcillas FS (figura 23.a), FS-HDTMA (figura 23.b), CP (figura 24.a) y CP-HDTMA (figura 24.b) con 10 000X de aumento.

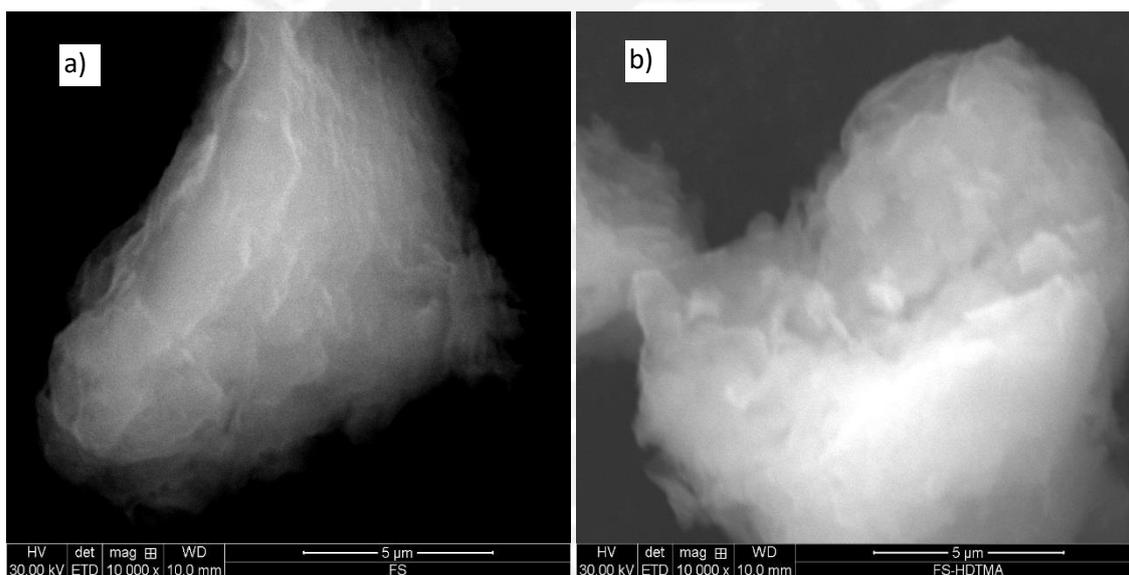


Figura 23. Micrografías SEM de las arcillas a) FS y b) FS-HDTMA con aumentos de 10 000X.

La arcilla natural FS (figura 23.a) muestra un aglomeramiento de las láminas constituyentes de la arcilla, por otro lado, después del proceso de homoionización la arcilla CP presenta una ligera dispersión de las láminas que no poseen una orientación definida (figura 24.a). Los estudios morfológicos han puesto de manifiesto que el método de preparación de las arcillas organofílicas influye poco en el estado de asociación de las láminas de la arcilla. Se puede apreciar que en la arcilla FS-HDTMA (figura 23.b) se mantiene la aglomeración de las láminas, mostrando una apariencia más uniforme que la arcilla FS, quizás debido a que el catión

HDTMA actúa como un elemento de unión interlaminar. En el caso de la arcilla CP-HDTMA (figura 24.b) se aprecia una mayor aglomeración y solapamiento de las láminas mostrando una superficie más compacta comparada con la arcilla de partida CP, esto se debe a que el exceso de HDTMA mayores a su C.E.C. se adsorben por interacciones de van del Waals [47,54].

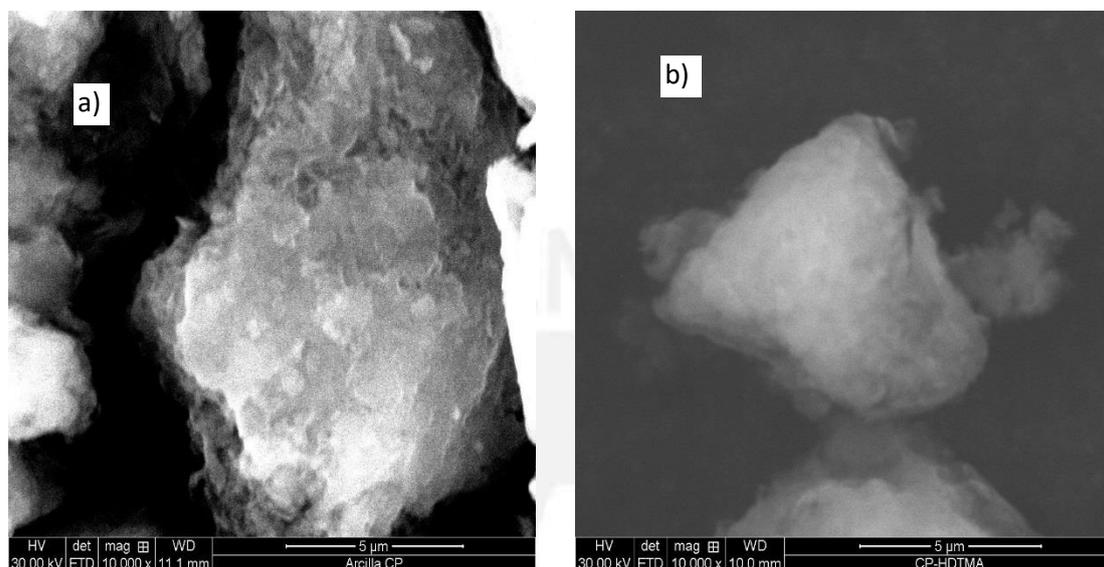


Figura 24. Micrografías SEM de las arcillas a) CP y b) CP-HDTMA con aumentos de 10 000X.

Tabla 11. Análisis EDX de la composición química de las arcillas de partida y organofílicas

	%Na	%Ca	%Al	%Si	%O	%C	%N	%Mg	%(Fe, K)
FS	0,59	1,64	11,33	28,06	53,98	--	--	3,75	0,65
FS-HDTMA	0,28	0,19	3,73	7,52	30,77	54,48	1,61	1,19	0,36
CP	5.25	3.3	10.4	23.74	53.59	--	--	2.87	1.33
CP-HDTMA	0,20	0,04	2,89	5,48	26,66	61,53	1,95	0,85	0,41

En la tabla 11, se presenta la composición química (expresado en porcentaje de peso), de las arcillas de partida FS, CP y las organofílicas FS-HDTMA y CP-HDTMA obtenidas mediante el análisis EDX. De acuerdo al análisis reportado, los posibles cationes de cambio en la arcilla natural FS son: Na⁺, Ca²⁺, K⁺, los otros elementos Al, Si, O, Mg y Fe son los constituyentes de las capas tetraédricas y octaédricas de la arcilla, como se indicó en el ítem 4.4. Como se puede

apreciar el mayor catión de cambio en este caso es el Ca^{2+} , razón por la cual la arcilla FS es considerada una arcilla bentonita cálcica. Por otro lado, la arcilla CP presenta entre los cationes de cambio un mayor contenido de Na^+ , debido al proceso de homoionización el cual no afectó la estructura ni los contenidos elementales de las capas de la arcilla (hecho que concuerda con los resultados de XRD anteriores), por los que se le considera que es una bentonita sódica. En ninguna de las arcillas de partida se registra datos de %C y %N.

Luego de la incorporación del catión amónico HDTMA en las arcillas de partida, se observa en las arcillas organofílicas la presencia de N y de un alto contenido de C (ambos elementos se asocian a la composición del HDTMA introducido en la zona interlamina), con la consiguiente reducción de los otros elementos principalmente de los cationes de cambio, dicho intercambio catiónico es mayor en la CP-HDTMA comparada con la otra arcilla organofílica, lo que evidencia que el intercambio iónico en una arcilla homoiónica es mucho mayor que en una arcilla natural.

6.1.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los cambios de peso experimentados en cada arcilla por efecto de la temperatura se midieron por termogravimetría para lo cual se graficó % de pérdida de masa vs. temperatura (TGA) y las temperaturas a las cuales se producían dichos cambios se determinaron por la derivada (DTG) de las curvas. En las figuras 25a y 26a se presenta los TGA de las arcillas de partida y organofílicas, y en las Figuras 25b y 26b se muestran los DTG correspondientes.

En los TGA de las arcillas de partida se observó dos descensos en el termograma con pérdidas de masa, la primera que se relaciona a la desorción de las moléculas de agua que se encuentran sobre la superficie de la arcilla (agua fisisorbida) y a las que se encuentran rodeando a los cationes de intercambio presentes en la interlámina (agua interlamina). Para la arcilla FS dicha pérdida de masa fue de 18,09% y ocurrió a temperatura de 75°C, en el caso de la CP la pérdida de masa fue algo menor (10,2%) a la temperatura de 78°C, esta variación puede deberse al área superficial de la arcilla de partida y a las condiciones ambientales. El segundo descenso ocurrió a altas temperaturas y se relaciona con la pérdida del agua reticular o deshidroxilación de los OH^- en los bordes de las arcillas [43, 55], en el caso de la FS dicha pérdida fue de 3,3% (637°C) y para la CP se cuantificó un descenso de 4,53% (633°C). El análisis de estos resultados indica que ambas arcillas de partida presentaron la misma resistencia térmica.

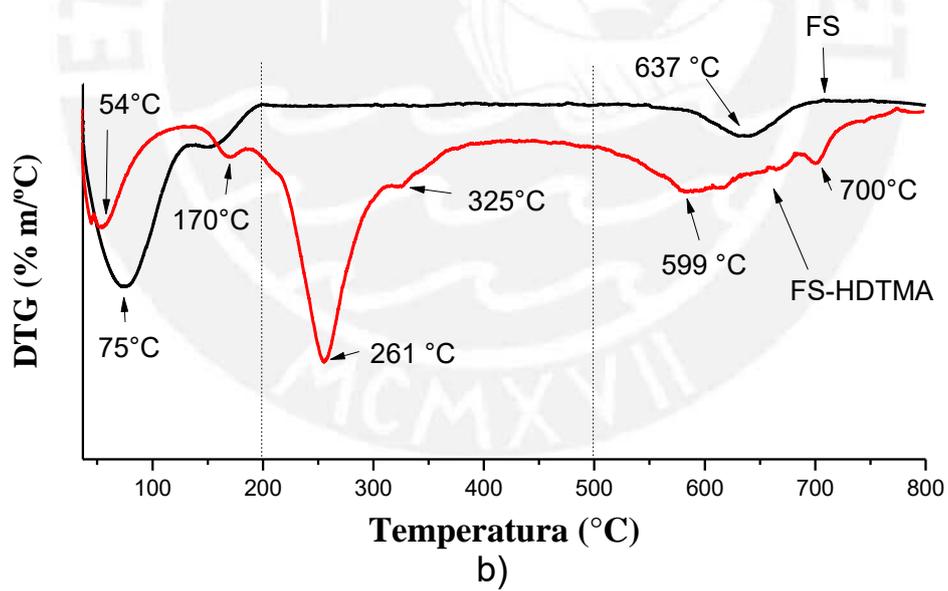
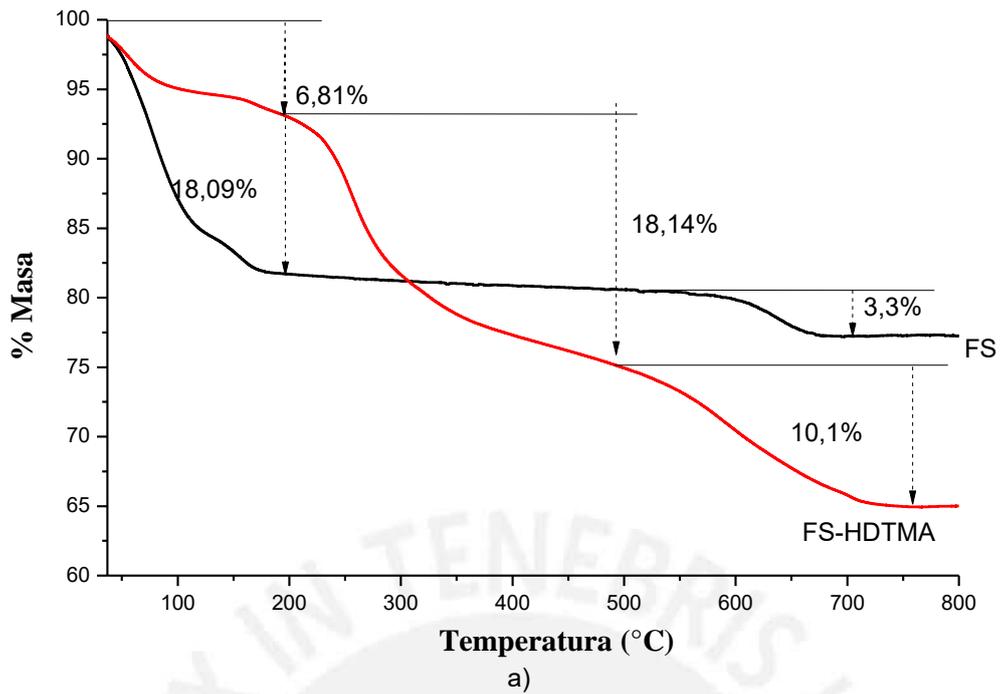


Figura 25. Curvas comparativas de los resultados del análisis a) TG y b) DTG de las arcillas FS y FS-HDTMA.

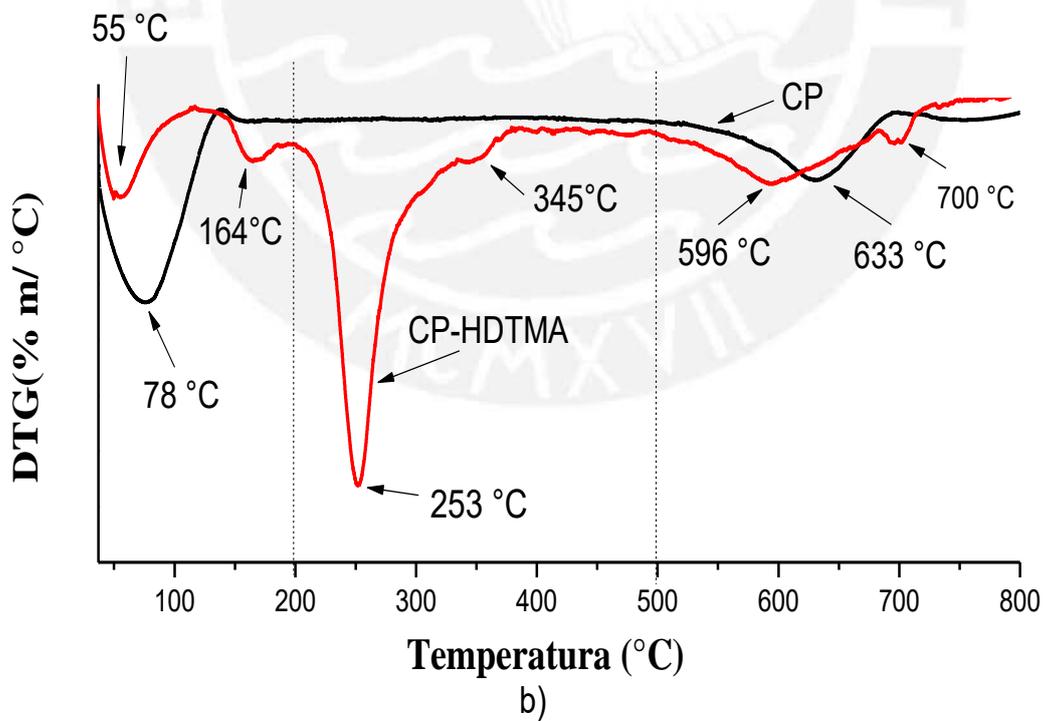
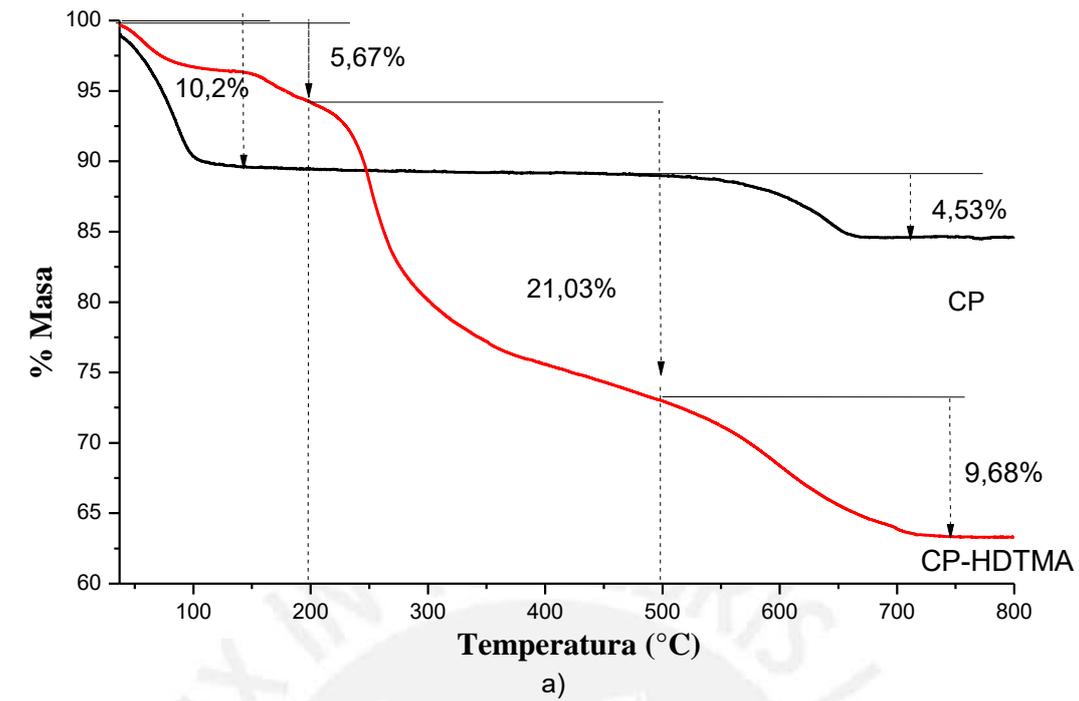


Figura 26. Curvas comparativas de los resultados del análisis a) TG y b) DTG de las arcillas CP y CP-HDTMA.

En el caso de las arcillas organofílicas, se observó cuatro descensos en el termograma, el primero, asociado con la pérdida del agua fisisorbida y el segundo relacionado con la deshidratación o pérdida del agua interlamilar. Para la FS-HDTMA estos cambios ocurrieron a las temperaturas de 54 y 170°C con una pérdida de masa de 6,81%, en el caso de la CP-HDTMA, la pérdida fue de 5,67% a las temperaturas de 55 y 164°C, respectivamente.

El tercer descenso en el termograma ocurrió en el rango de temperaturas entre 200-500°C y fue asociado con la pérdida de masa de la molécula pura de surfactante cuya descomposición se produce a 202°C [55]. Para el caso de la arcilla FS-HDTMA se registró una pérdida de 18.14% que se produjo principalmente a la temperatura de 261°C y otro a menor intensidad a 325°C. Un comportamiento similar se observó en la CP-HDTMA con una pérdida de masa de 21.03% que ocurrió a 253°C y 345°C. En concordancia con los trabajos realizados por Vásquez et al. [56] y Xie et al.[57] se puede establecer que a las temperaturas más bajas (261 y 253°C) se produjo la descomposición de las moléculas de HDTMA presentes en la superficie externa de la arcilla, mientras que a las temperaturas de 345°C y 325°C se asoció a la descomposición de las moléculas de HDTMA presentes en la interlámina de las arcillas.

Por último, el cuarto descenso en el termograma ocurrió en el rango de temperaturas de 500-800°C asociado con la deshidroxilación de las arcillas organofílicas. En esta etapa la arcilla FS-HDTMA presentó una pérdida de masa de 10,1% a la temperatura de 599°C, en el caso de la CP-HDTMA la pérdida fue de 9,68% a la temperatura de 596°C. Cabe indicar que el pico a 700°C se puede deber a un cambio térmico asociado con la destrucción de la red. Se puede observar también que la deshidroxilación de las arcillas organofílicas se produjo a temperaturas más bajas que las de partida, esto indicaría que la molécula de HDTMA está unida a la superficie del siloxano [55].

6.2 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

6.2.1 Curvas cinéticas y modelamiento

Se realizaron los ensayos cinéticos con la finalidad de determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio, las curvas cinéticas experimentales fueron representadas por la variación de la capacidad de adsorción (q_t) en el tiempo (t). Se trabajó para cada punto con una concentración inicial del adsorbato de 100ppm, un volumen de 20 mL y con una masa 50mg de material adsorbente, siguiendo la metodología indicada en ítem 5.5.1.

En las figura 27 y 28 se presentan las curvas cinéticas de adsorción de nitrofenoles y clorofenoles, respectivamente, en ambos casos se utilizó las arcillas organofílicas como adsorbatos. En todas las curvas cinéticas se puede observar una gran adsorción en los primeros minutos de contacto, lo que evidencia una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. La condición de equilibrio se alcanza luego de 1h de contacto para los adsorbatos 2,4-DNP Y 2,4-DCP y de 2h de agitación para el fenol, 2-NP y 2-CP. Considerando los valores reportados de la capacidad de adsorción (q_t) se observó en general el siguiente orden descendente:

adsorbatos disustituidos > adsorbatos monosustituidos > fenol

Mostrando la arcilla organofílica CP-HDTMA una mayor adsorción comparada con la arcilla organofílica FS-HDTMA. La cinética de adsorción de los nitro y clorofenoles utilizando las arcillas de partida (FS y CP) evidenciaron capacidades de adsorción muy bajas en todos los casos (anexo 3).

Por otro lado, la selectividad hacia un adsorbato varía para cada arcilla organofílica, como se puede apreciar en la tabla 12 donde se presenta la capacidad máxima de adsorción para cada adsorbente, de acuerdo a estos resultados la selectividad sigue el siguiente orden descendente. Con la arcilla FS-HDTMA:

2,4-DCP > 2-CP \approx 2,4-DNP > 2-NP > fenol

Para la arcilla CP-HDTMA:

2,4-DNP \approx 2,4-DCP > 2-NP \approx 2-CP > fenol

La FS-HDTMA presenta mayor selectividad hacia los clorofenoles antes que los nitrofenoles, en cambio la CP-HDTMA presentó mayor selectividad hacia los adsorbatos disustituidos antes que los adsorbatos monosustituidos, bajo las mismas condiciones de análisis. Sin embargo a concentraciones muy altas la arcilla CP-HDTMA presentó una mayor selectividad hacia los clorofenoles. Este comportamiento puede estar asociado con la

naturaleza del adsorbente, sus características físico-químicas y con los parámetros de adsorción que se mostrarán más adelante.

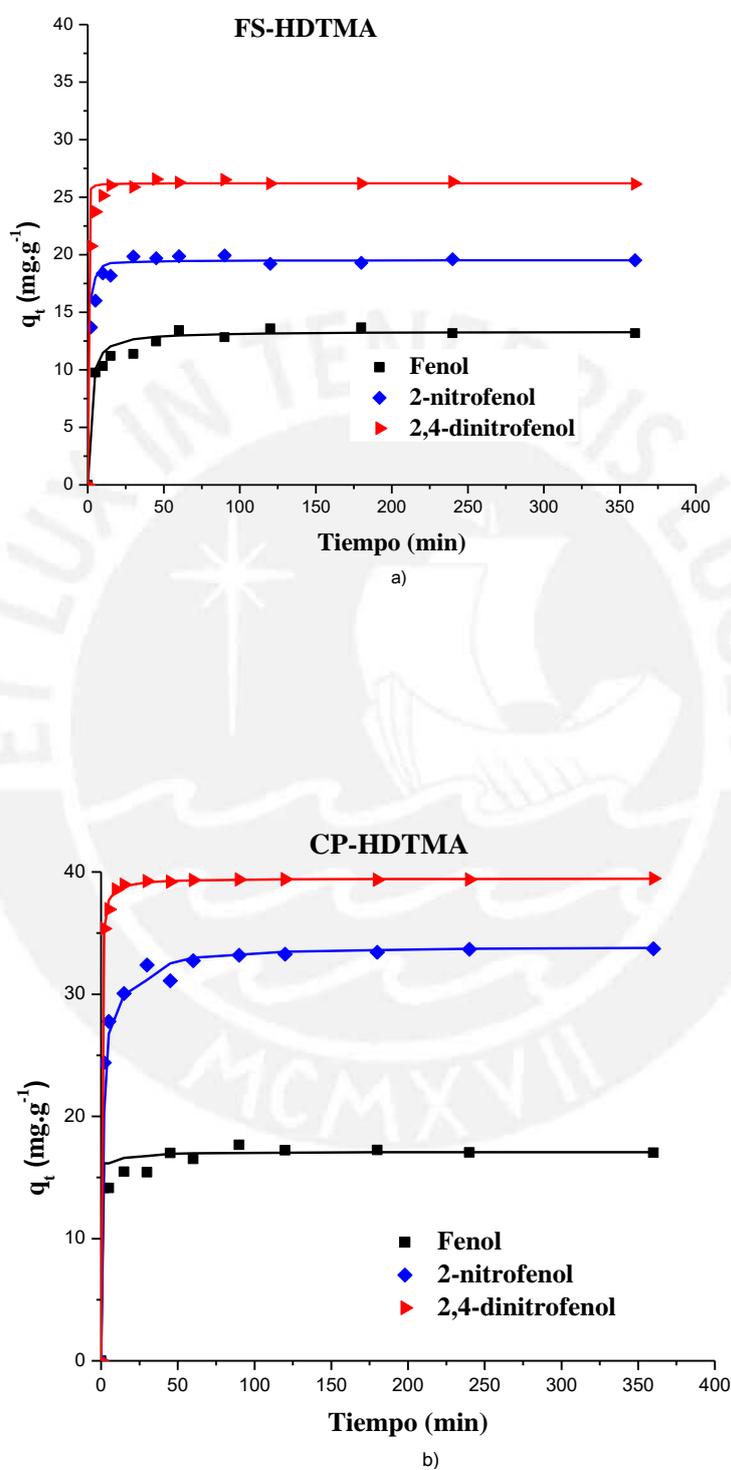


Figura 27. Cinéticas de adsorción de los nitrofenoles sobre los adsorbentes a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.

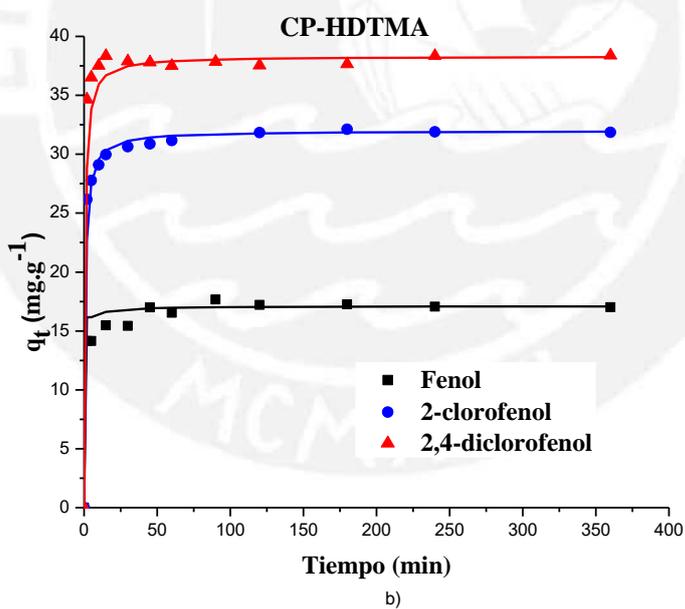
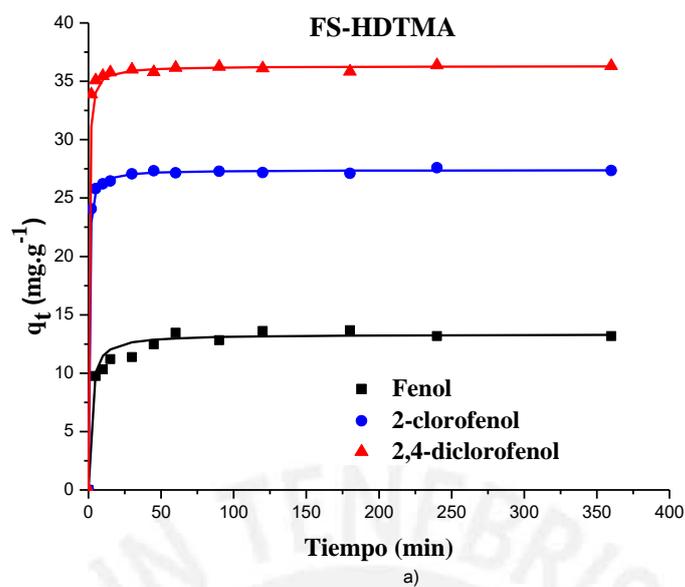


Figura 28. Cinéticas de adsorción de los clorofenoles sobre los adsorbentes a) FS-HDTMA
b) CP-HDTMA.

Tabla 12. Capacidades máximas de adsorción obtenidas con las arcillas organofílicas.

Adsorbato	Capacidad máxima de adsorción (mg.g ⁻¹)	
	FS-HDTMA	CP-HDTMA
Fenol	13,34	17,67
2-nitrofenol	19,34	33,69
2,4- dinitrofenol	26,21	39,41
2-clorofenol	27,41	31,99
2,4-diclorofenol	36,31	38,31

Los resultados cinéticos experimentales fueron correlacionados con los siguientes modelos: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular. En las tablas 13 y 14 se muestran los parámetros cinéticos determinados para cada modelo, los coeficientes de correlación (R^2) y también se presenta el test de chi cuadrado no lineal (X^2) [58]. Este último se utilizó como herramienta estadística para evaluar la precisión de los modelos cinéticos de adsorción, en donde los valores de X^2 de menor magnitud indican una buena aproximación entre el modelo y los resultados obtenidos experimentalmente. El valor de X^2 fue calculado usando la ecuación 30.

$$x^2 = \sum_{j=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{teórico})^2}{q_{teórico}} \quad (30)$$

Donde:

q_{exp} (mg/g) : es la capacidad de adsorción experimental

$q_{teórico}$ (mg/g): es la capacidad de adsorción aplicando el modelo

Tabla 13. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción de fenol, 2-nitrofenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4-dinitrofenol sobre la arcilla FS-HDTMA

Pseudo primer orden							
Adsorbato	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)		R^2	χ^2		
Fenol	5,27	0,03		0,65	47,34		
2-nitrofenol	7,91	0,08		0,65	61,98		
2,4-dinitrofenol	7,36	0,10		0,64	69,25		
2-clorofenol	1,23	0,02		0,70	936,32		
2,4-diclorofenol	1,41	0,01		0,28	1784,07		
Pseudo segundo orden							
Adsorbato	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		R^2	χ^2		
Fenol	13,34	0,05		0,99	0,38		
2-nitrofenol	19,54	0,12		0,99	0,73		
2,4-dinitrofenol	26,21	0,99		1,00	1,21		
2-clorofenol	27,41	0,09		1,00	0,08		
2,4-diclorofenol	36,31	0,08		1,00	0,29		
Elovich							
Adsorbato	$(1/b)\ln(ab)$ (mg.g ⁻¹)	$1/b$ (mg.g ⁻¹)	a (mg.g ⁻¹)	b (g.mg ⁻¹)	R^2	χ^2	
Fenol	8,59	0,93	9,57	1,08	0,84	0,24	
2-nitrofenol	14,74	0,96	15,73	1,04	0,72	0,62	
2,4-dinitrofenol	22,40	0,83	23,24	1,20	0,66	0,46	
2-clorofenol	24,70	0,54	25,25	1,84	0,78	0,09	
2,4-diclorofenol	34,36	0,38	34,74	2,65	0,76	0,04	
Difusividad intraparticular							
Adsorbato	kp_1 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	kp_2 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	kp_3 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
Fenol	4,36	0,56	0,03	1,00	0,93	0,11	0,08
2-nitrofenol	9,67	1,84	0,04	1,00	0,97	0,14	0,00
2,4-dinitrofenol	14,67	0,63	0,01	1,00	0,94	0,02	0,82
2-clorofenol	17,01	0,125	--	1,00	0,49	--	0,08
2,4-diclorofenol	23,96	0,087	--	1,00	0,49	--	0,03

Tabla 14. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular de la adsorción de fenol 2-nitrofenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4-dinitrofenol sobre la arcilla CP-HDTMA.

Pseudo primer orden							
Adsorbato	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	χ^2			
fenol	6,14	0,05	0,64	36,91			
2-nitrofenol	5,93	0,02	0,52	723,38			
2,4-dinitrofenol	1,46	0,02	0,46	1611,89			
2-clorofenol	6,66	0,04	0,85	361,57			
2,4-diclorofenol	1,79	0,02	0,11	1276,76			
Pseudo segundo orden							
Adsorbato	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	χ^2			
fenol	17,67	0,04	1,00	0,56			
2-nitrofenol	33,69	0,04	1,00	0,11			
2,4-dinitrofenol	39,41	0,15	1,00	0,06			
2-clorofenol	31,99	0,04	1,00	0,56			
2,4-diclorofenol	38,31	0,04	1,00	1,58			
Elovich							
Adsorbato	$(1/b)\ln(ab)$ (mg.g ⁻¹)	$1/b$ (mg.g ⁻¹)	a (mg.g ⁻¹)	b (g.mg ⁻¹)	R^2	χ^2	
fenol	13,91	0,669	14,60	1,49	0,69	0,23	
2-nitrofenol	25,52	1,65	27,22	0,61	0,83	0,54	
2,4-dinitrofenol	36,26	0,66	36,93	1,51	0,71	0,14	
2-clorofenol	26,31	1,10	27,43	0,91	0,91	0,11	
2,4-diclorofenol	35,74	0,48	36,22	2,10	0,56	0,14	
Difusividad intraparticular							
Adsorbato	kp_1 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	kp_2 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	kp_3 (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
fenol	6,32	0,83	0,003	1,00	0,94	0,00	0,07
2-nitrofenol	17,25	3,16	0,14	1,00	0,99	0,63	0,08
2,4-dinitrofenol	25,00	0,15	--	1,00	0,41	--	0,13
2-clorofenol	18,49	1,54	0,12	1,00	0,66	0,76	0,02
2,4-diclorofenol	24,50	0,11	--	1,00	0,34	--	0,09

a) Correlación de los resultados cinéticos para la adsorción de fenol

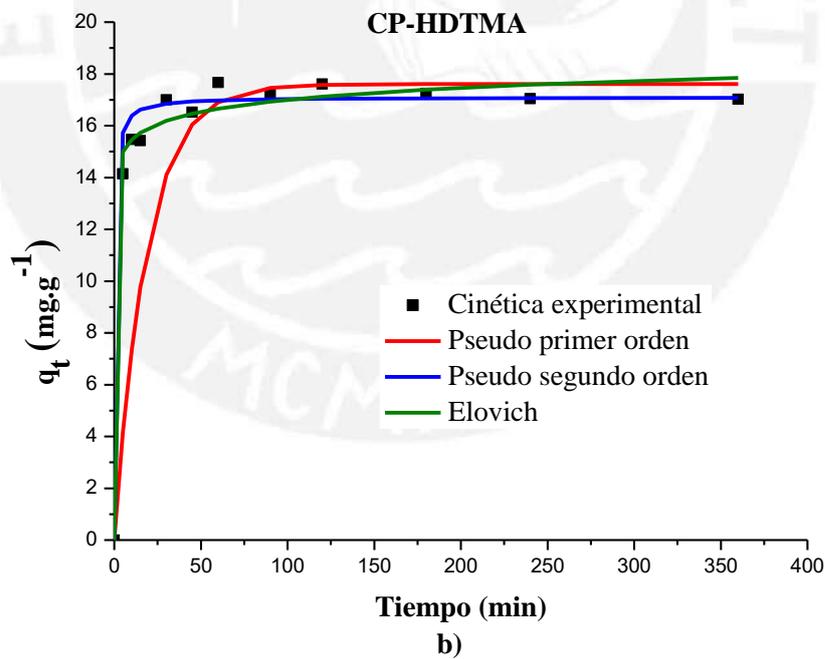
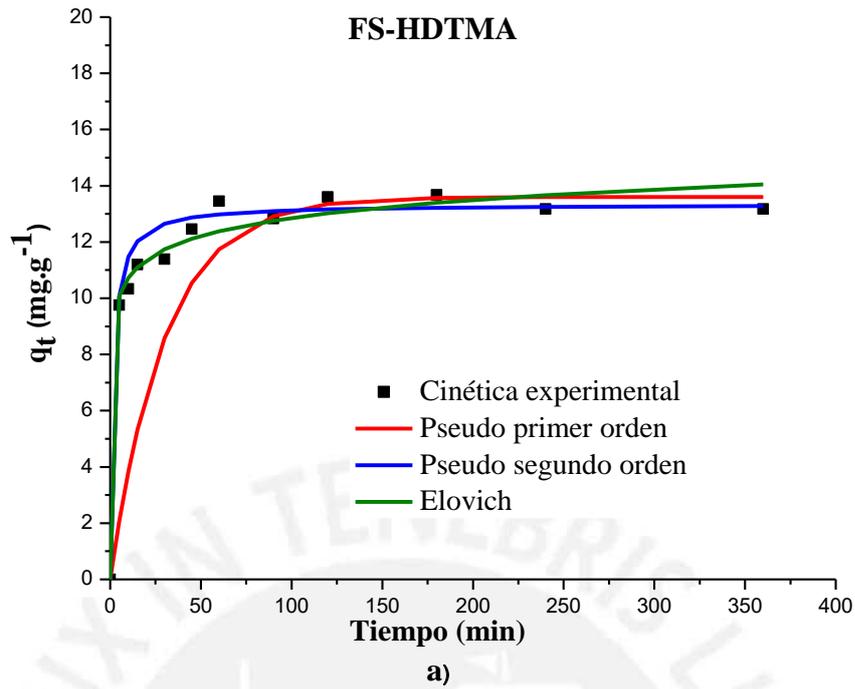


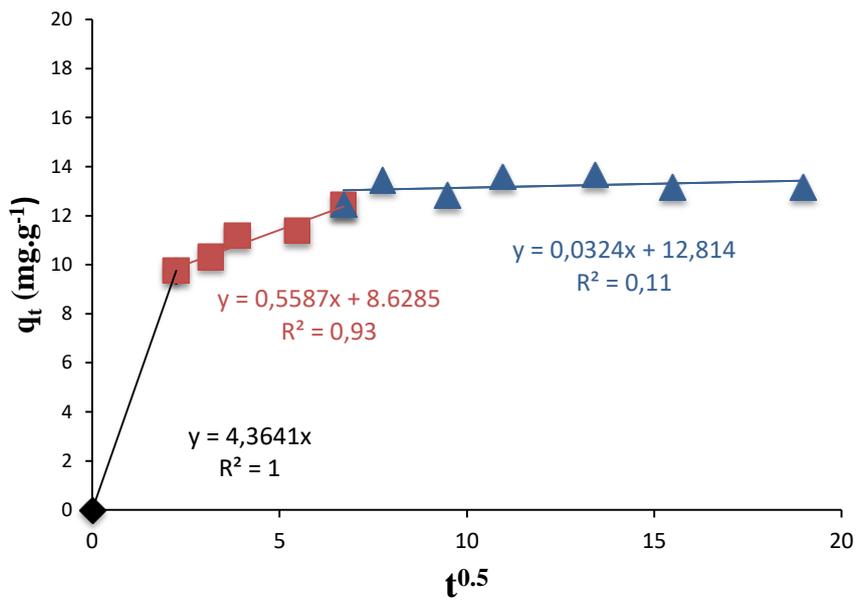
Figura 29. Correlación de la cinética de adsorción de fenol con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.

De las tablas 13 y 14, se observa que para el fenol con el modelo Pseudo primer orden no presenta una buena correlación pues se obtiene un $R^2 < 1$, una constante k_1 muy pequeña, valores de X^2 grandes lo que indicaría que la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e obtenidos por el modelo difiere de los valores q_e determinados experimentalmente, en cambio el modelo de Pseudo segundo orden se obtiene una buena correlación con un $R^2 = 1,00$ (CP-HDTMA) y $R^2 = 1,00$ (FS-HDTMA), valores de X^2 pequeños $X^2 = 0,4$ (CP-HDTMA), $X^2 = 0,38$ (FS-HDTMA), lo que indica que los valores calculados de la capacidad de adsorción (q_e) son muy cercanos a los valores experimentales obtenidos.

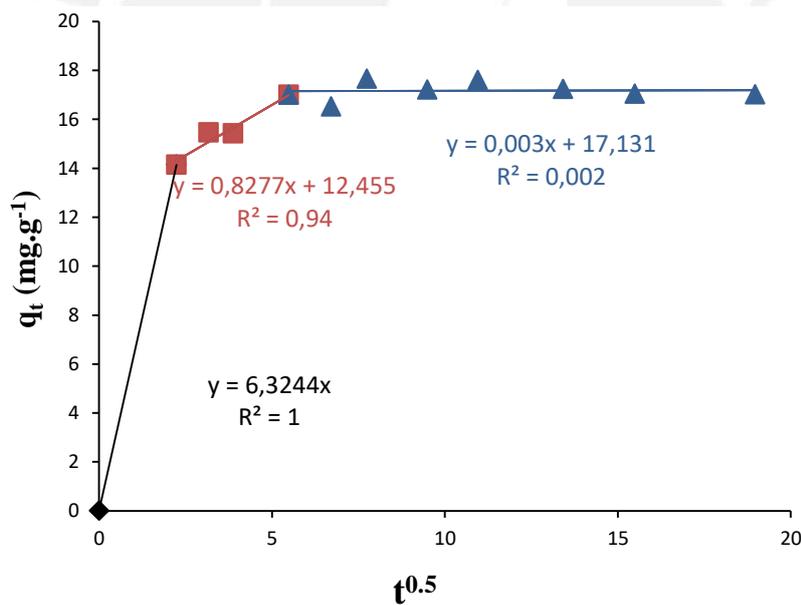
En el caso del modelo de Elovich se obtuvo valores de R^2 bajo a moderado pero con valores de X^2 pequeños ($R^2 = 0,69$ ($X^2 = 0,23$) y $R^2 = 0,84$ ($X^2 = 0,24$) para los adsorbentes CP-HDTMA y FS-HDTMA, respectivamente), lo cual indicaría que el modelo puede predecir los valores de q_t experimentales. En este caso los valores de a (constante de la velocidad de adsorción lineal) son bajos para el fenol comparado con los otros adsorbatos, lo cual concuerda con el mayor tiempo que se requiere para llegar al equilibrio, y los valores b^{-1} (correspondiente al número de sitios disponible para la adsorción) es bajo en el caso de la arcilla CP-HDTMA, mientras que para el FS-HDTMA es moderado comparado con los otros compuestos fenólicos. En la figura 29 se presenta la correlación gráfica de la cinética de adsorción de fenol con los modelos cinéticos antes mencionados utilizando los adsorbentes FS-HDTMA y CP-HDTMA.

El modelo de difusividad intraparticular permite identificar si éste es la etapa limitante del proceso, si esto se produce entonces se observa que la gráfica q_t vs. $t^{0.5}$ pasa por el origen. Por lo general el proceso de adsorción se da en dos o tres etapas, cada etapa asociada a un mecanismo de adsorción distinto. La primera etapa se relaciona con la adsorción instantánea o adsorción superficial externa, que depende de la transferencia de masa del adsorbato a través de la interface líquido-sólido. La segunda etapa está asociada al transporte del adsorbato dentro de la intercapa y el medio orgánico, en esta etapa la difusión es controlada por la velocidad, mientras que la tercera etapa se da cuando se alcanza la condición de equilibrio [29].

En el caso del fenol (figura 30), como el gráfico no es lineal en todo el rango, se puede decir que más de un proceso afectó la adsorción [59], para ambos adsorbentes FS-HDTMA y CP-HDTMA, el proceso de adsorción se da en tres tramos estando asociado con una rápida adsorción inicial, esto significa que la difusión intraparticular solo es limitante en la tercera etapa. Las constantes de velocidad para cada etapa se muestran en las tablas 13 y 14.



a)



b)

Figura 30. Correlación de la cinética de adsorción de fenol con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.

b) Correlación de los resultados cinéticos para la adsorción de 2-NP

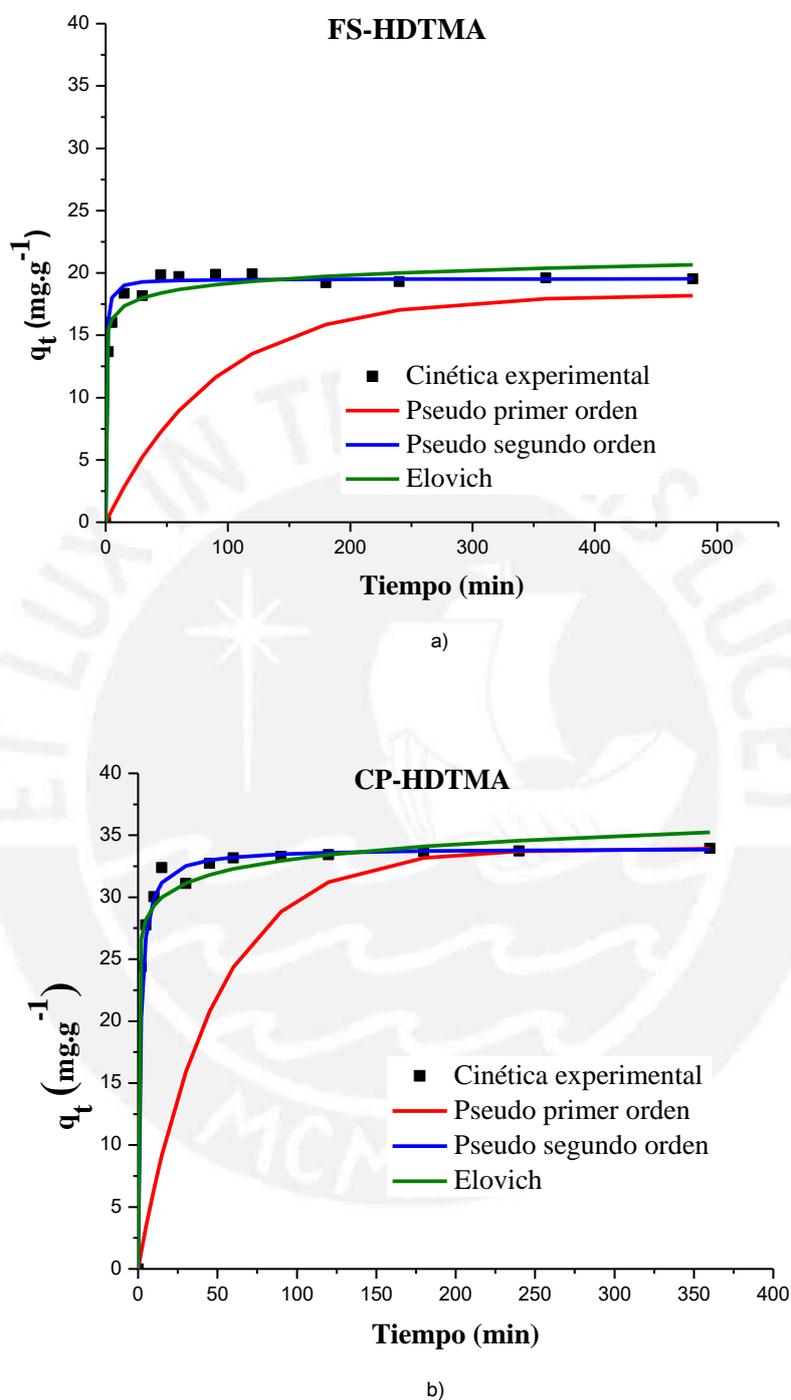
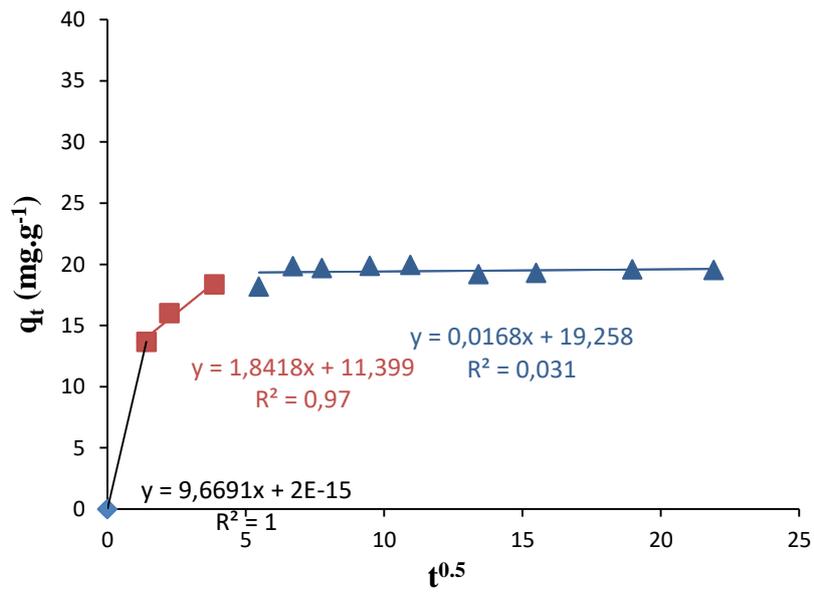
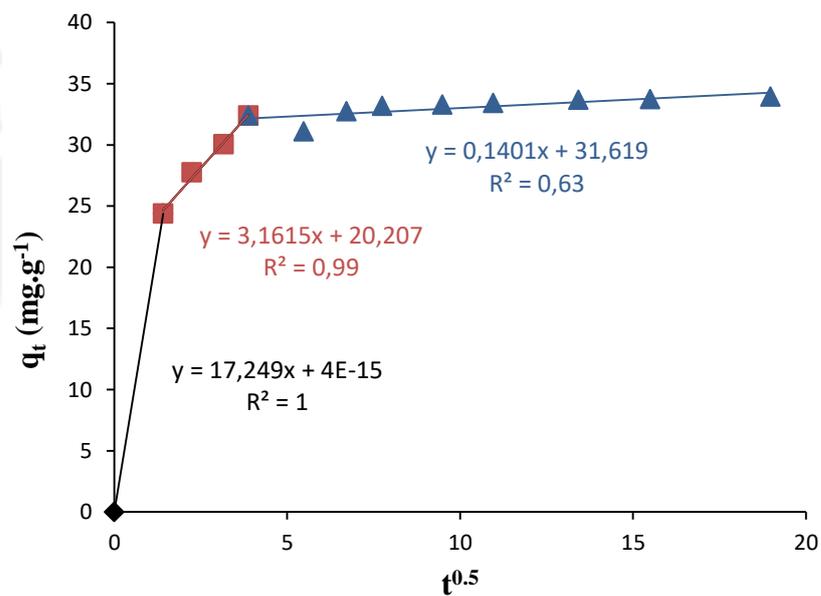


Figura 31. Correlación de la cinética de adsorción de 2-NP con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.



a)



b)

Figura 32. Correlación de la cinética de adsorción de 2-NP con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.

De las tablas 13 y 14 se observa que para el 2-NP con el modelo Pseudo primer orden no hay una buena correlación pues se obtiene un $R^2 < 1$, valores de X^2 grandes lo que indicaría que los valores q_e obtenidos por el modelo difiere de los valores q_e determinados experimentalmente, esto se observa también en la figura 31, para el adsorbato FS-HDTMA y CP-HDTMA, respectivamente. Por el contrario con el modelo de Pseudo segundo orden se obtiene una buena correlación con $R^2=1,00$ (FS-HDTMA) y $R^2=1,00$ (CP-HDTMA), con valores de $X^2=0,98$ y $X^2=0,73$ pequeños para CP-HDTMA y FS-HDTMA, respectivamente, el valor $q_{e,cal}$ obtenido por este modelo es muy cercano al obtenido experimentalmente $q_{e,exp}$. De acuerdo a este modelo se puede establecer que la adsorción de 2-NP depende principalmente de los sitios de adsorción disponibles.

En el caso del modelo de Elovich se tiene un R^2 moderado con 0,83 para CP-HDTMA ($X^2=0,54$) y $R^2=0,72$ para FS-HDTMA ($X^2=0,62$), a pesar de que los valores de X^2 son pequeños este modelo no pudo predecir adecuadamente los valores experimentales q_t .

Utilizando el modelo de difusividad intraparticular para el caso del 2-NP (figura 32), se observa que la gráfica q_t vs. $t^{0.5}$ no pasa por el origen y no es lineal en todo el rango, además para ambos adsorbentes FS-HDTMA y CP-HDTMA, el proceso de adsorción se da en tres tramos estando asociado con una rápida adsorción inicial, esto indica que la difusión no es el único factor limitante en el proceso de adsorción. Las constantes de velocidad para cada etapa se muestran en las tablas 13 y 14.

La correlación de los compuestos restantes: 2,4-DNP, 2-CP y 2,4-DCP se muestran en el anexo 4. En la tabla 15 y 16 se muestra los adsorbatos y el modelo que mejor describe el proceso de adsorción para cada uno de ellos.

Tabla 15. Modelo de mejor ajuste para cada uno de los adsorbatos en FS-HDTMA

Adsorbato	Modelo	Constantes		
		R^2	X^2	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
fenol	Pseudo segundo orden	0,99	0,38	0,05
2-nitrofenol	Pseudo segundo orden	0,99	0,73	0,12
2,4-dinitrofenol	Pseudo segundo orden	1,00	1,21	0,99
2-clorofenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,08	0,09
2,4-diclorofenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,29	0,08

Tabla 16. Modelo de mejor ajuste para cada uno de los adsorbatos en CP-HDTMA

Adsorbato	Modelo	Constantes		
		R ²	X ²	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
fenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,56	0,04
2-nitrofenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,11	0,04
2,4-dinitrofenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,06	0,15
2-clorofenol	Pseudo segundo orden	1,00	0,56	0,04
2,4-diclorofenol	Pseudo segundo orden	1,00	1,58	0,04

De lo descrito anteriormente se observa que para todos los adsorbatos analizados utilizando las arcillas FS-HDTMA y CP-HDTMA el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de adsorción, en donde se obtuvo un coeficiente de correlación R²=1,00 en la mayoría de los casos y los valores de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) obtenidos experimentalmente fueron similares al obtenido con el modelo. De acuerdo al modelo se puede establecer que el proceso de adsorción depende principalmente de los sitios activos disponibles.

Mediante la correlación de los datos cinéticos del 2,4-DNP se obtuvo una constante k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) más alto en comparación con los otros compuestos fenólicos, por lo que se puede establecer que la adsorción del 2,4-DNP fue más rápido en comparación con los demás adsorbatos.

Respecto a la correlación con el modelo de difusividad intraparticular utilizando la arcilla FS-HDTMA (tabla 13), se observa que para el fenol, 2-NP y 2,4-DNP el proceso de adsorción se lleva a cabo en tres etapas, mientras que para el 2-CP y 2,4-DCP en dos etapas. Por otro lado realizando el mismo análisis con la arcilla CP-HDTMA (tabla 14) en la adsorción del fenol y los compuestos monosustituídos se identificaron tres etapas y en el caso de los compuestos disustituídos dos etapas.

En todos los casos se tiene que la constante de velocidad de la primera etapa es la más alta (tablas 13 y 14), siendo mayor para los adsorbatos cuyo proceso de adsorción poseen dos etapas, además la presencia de dos tramos está asociado a una adsorción rápida. La primera etapa es atribuida al transporte de masa del adsorbato a través del interface líquido-sólido hacia la superficie externa contribuyendo a una adsorción instantánea. La segunda etapa está

asociada al transporte del adsorbato dentro de la interlamina y el medio orgánico, en esta etapa la difusión es controlada por la velocidad, la cual se ve reducida, respecto a la primera etapa, por la disminución de la concentración remanente en la solución.

En concordancia con esto con la arcilla FS-HDTMA se obtuvo una mayor capacidad de adsorción ($q_{em\acute{a}x.}$) con los clorofenoles, en tanto que con la arcilla CP-HDTMA se obtuvo la máxima capacidad de adsorción con los compuestos disustituidos.

Se observa tres tramos en los adsorbatos en el cual la velocidad de la primera etapa es menor respecto a las que presentan dos etapas, en este caso el tercer tramo asociada a la condición de equilibrio, y en donde la velocidad es menor en comparación con las anteriores etapas debido a la concentración extremadamente baja de adsorbato remanente en la solución. En general, la presencia de diferentes tramos indica que la velocidad inicial de adsorción es rápida y luego disminuyen con el tiempo, dado que las gráficas q_t vs. $t^{0.5}$ en la segunda y tercera etapa no pasan por el origen, muestra que la difusión solo es limitante en la segunda etapa, es decir que más de un mecanismo influyó en el proceso de adsorción.

6.2.2 Determinación de las isothermas de adsorción y modelamiento

Las isothermas de adsorción se obtuvieron graficando la capacidad de adsorción (q_e) en el equilibrio vs. la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e), a una temperatura constante. Las isothermas obtenidas se muestran en las Figuras 33 a 47 para los adsorbatos fenol, 2-NP, 2,4-DNP, 2-CP y 2,4-DCP, utilizando las dos arcillas organofílicas. No se graficaron las isothermas obtenidas con las arcillas de partida, dado que la capacidad de adsorción fue mínima para estos dos últimos materiales. Todas las isothermas fueron clasificadas según Giles [22] en base a cuatro grupos principales: L, S, H, y C, que proporcionan información de cómo el adsorbato está distribuido en la superficie del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio. Finalmente, se correlacionaron los valores experimentales de las isothermas con los modelos de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkim, Dubinin Radushkevich y Redlich Peterson. Los parámetros de cada modelo, coeficientes de correlación y el valor de Chi-cuadrado (X^2) se presentan en las tablas 17 y 18.

Tabla 17. Parámetros y coeficientes de correlación de las isothermas de la adsorción de los compuestos fenólicos utilizando el adsorbente FS-HDTMA para los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE FREUNDLICH							
Isoterma	R ²	χ ²	1/nF	log KF	n _F	K _F mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	
Fenol	0,96	11,1	0,94	-0,61	1,07	0,24	
2-nitrofenol	0,97	11,8	0,69	0,09	1,45	1,22	
2,4-dinitrofenol	1,00	1132,7	0,61	1,00	1,65	9,90	
2-clorofenol	0,97	18,4	0,70	0,41	1,43	2,55	
2,4-diclorofenol	0,96	407,4	0,50	0,96	2,01	9,04	
ISOTERMA DE LANGMUIR							
Isoterma	R ²	χ ²	1/q _m .KL	1/q _m	q _m (mg.g ⁻¹)	KL (L.g ⁻¹)	
Fenol	0,97	195,1	6,83	-0,01	-181,89	0,00	
2-nitrofenol	0,90	119,5	1,53	0,01	78,79	0,01	
2,4-dinitrofenol	0,96	10,9	1,19	0,01	128,60	0,01	
2-clorofenol	0,99	12,4	1,08	0,00	340,75	0,00	
2,4-diclorofenol	1,00	2,0	0,22	0,00	277,18	0,02	
ISOTERMA DE ELOVICH							
Isoterma	R ²	χ ²	- 1/q _m	ln(K _E q _m)	q _m (mg.g ⁻¹)	K _E (L.mg ⁻¹)	
Fenol	0,24	7,9	0,00	-1,61	336,75	0,00	
2-nitrofenol	0,39	30,6	-0,01	-1,09	170,47	0,00	
2,4-dinitrofenol	0,89	4,2	-0,01	-0,32	102,33	0,01	
2-clorofenol	0,90	13,9	-0,01	0,12	153,29	0,01	
2,4-diclorofenol	0,98	7,0	-0,01	1,88	115,47	0,06	
ISOTERMA DE TEMKIN							
Isoterma	R ²	χ ²	RT/b _T	(RT/b _T)lnK _T	b _T	K _T (L.g ⁻¹)	
Fenol	0,95	-15,5	30,73	-115,99	79,30	0,02	
2-nitrofenol	0,76	-11,5	31,22	-104,84	78,08	0,03	
2,4-dinitrofenol	0,93	15,4	36,91	-118,88	66,03	0,04	
2-clorofenol	0,97	-894	46,82	-129,52	52,06	0,06	
2,4-diclorofenol	1,00	2,3	58,42	-100,12	41,72	0,18	
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH							
Isoterma	R ²	χ ²	-B _{DR}	ln q _s	B _{DR}	q _s (mg.g ⁻¹)	E(J/mol)
Fenol	0,82	68,0	0,00	4,07	0,00	58,47	28,06
2-nitrofenol	0,50	184,6	0,00	4,11	0,00	60,66	63,65
2,4-dinitrofenol	0,68	46,0	0,00	4,43	0,00	84,31	41,49
2-clorofenol	0,78	115,9	0,00	4,70	0,00	110,39	69,15
2,4-diclorofenol	0,79	98,4	0,00	5,14	0,00	171,32	137,33
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON							
Isoterma	R ²	χ ²	α/K _{RP}	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	1/K _{RP}
Fenol	0,42	4,5	0,00	1,00	0,00	0,20	4,95
2-nitrofenol	0,88	5,7	97,64	0,01	-0,99	-0,01	-98,50
2,4-dinitrofenol	0,99	0,3	0,97	0,27	-0,88	-0,91	-1,10
2-clorofenol	0,98	1,9	0,00	1,00	0,00	1,05	0,96
2,4-diclorofenol	1,00	0,7	0,01	0,86	0,04	5,56	0,18

Tabla 18. Parámetros y coeficientes de correlación de las isoterma de la adsorción de los compuestos fenólicos utilizando el adsorbente CP-HDTMA para los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson.

ISOTERMA DE FREUNDLICH							
Isoterma	R ²	χ ²	1/nF	log KF	n _F	K _F mg·g ⁻¹ (L·mg ⁻¹) ^{1/n}	
Fenol	0,98	11,4	0,91	-0,36	1,10	0,44	
2-nitrofenol	0,96	11,2	0,35	1,05	2,83	11,31	
2,4-dinitrofenol	0,83	15,5	0,23	1,42	4,37	26,25	
2-clorofenol	0,97	24,8	0,59	0,80	1,69	6,34	
2,4-diclorofenol	0,93	27,9	0,44	1,41	2,30	25,59	
ISOTERMA DE LANGMUIR							
Isoterma	R ²	χ ²	1/q _m ·KL	1/q _m	q _m (mg·g ⁻¹)	KL (L·g ⁻¹)	
Fenol	0,99	48,4	3,71	0,00	-1376	0,00	
2-nitrofenol	0,86	108,6	0,13	0,01	75,04	0,10	
2,4-dinitrofenol	0,65	54,8	0,04	0,01	86,54	0,28	
2-clorofenol	1,00	7,4	0,41	0,00	209	0,01	
2,4-diclorofenol	0,99	3,2	0,12	0,00	285	0,03	
ISOTERMA DE ELOVICH							
Isoterma	R ²	χ ²	- 1/q _m	ln(K _E q _m)	q _m (mg·g ⁻¹)	K _E (L·mg ⁻¹)	
Fenol	0,51	6,7	0,00	-1,12	351	0,00	
2-nitrofenol	0,69	208,7	-0,02	1,08	40,64	0,07	
2,4-dinitrofenol	0,59	291,0	-0,03	2,20	31,91	0,28	
2-clorofenol	0,95	24,1	-0,01	1,01	114	0,02	
2,4-diclorofenol	0,95	34,1	-0,01	2,70	97,71	0,15	
ISOTERMA DE TEMKIN							
Isoterma	R ²	χ ²	RT/b _T	(RT/b _T)lnK _T	b _T	K _T (L·g ⁻¹)	
Fenol	0,95	-24,7	40,85	-147	59,66	0,03	
2-nitrofenol	0,79	648,9	19,52	-21,43	124	0,33	
2,4-dinitrofenol	0,72	29,6	16,14	7,32	151	1,57	
2-clorofenol	0,97	-318,5	46,48	-94,21	52,43	0,13	
2,4-diclorofenol	1,00	0,35	54,95	-52,27	44,35	0,39	
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH							
Isoterma	R ²	χ ²	-B _{DR}	ln q _s	B _{DR}	q _s (mg·g ⁻¹)	E(J/mol)
Fenol	0,75	2,3	0,00	4,33	0,00	75,61	35,53
2-nitrofenol	0,53	122	0,00	4,32	0,00	75,20	407
2,4-dinitrofenol	0,48	52,7	0,00	4,49	0,00	88,86	577
2-clorofenol	0,69	165	0,00	4,81	0,00	123	147
2,4-diclorofenol	0,80	97,7	0,00	5,22	0,00	184	231
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON							
Isoterma	R ²	χ ²	α/K _{RP}	β	α(L·mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L·g ⁻¹)	1/K _{RP}
Fenol	0,72	3,2	0,00	1,00	0,00	0,33	3,05
2-nitrofenol	0,99	-340	0,61	0,35	-0,67	-1,09	-0,92
2,4-dinitrofenol	0,99	3416	0,36	0,40	-0,66	-1,85	-0,54
2-clorofenol	0,99	1,8	0,01	0,94	0,01	2,37	0,42
2,4-diclorofenol	1,00	1,7	0,01	0,87	0,09	11,58	0,09

a) Isotherma de adsorción de fenol

En la figura 33 se presenta las isothermas de adsorción experimentales del fenol para las arcillas CP-HDTMA Y FS-HDTMA, por la forma ligeramente cóncava de las curvas se asoció al tipo L para ambos materiales, donde se aprecia que la concentración del adsorbato en la solución se incrementa con el aumento del valor de q_e , pero no se observa la formación de una meseta (condición de equilibrio), por lo que se asume que con ninguna de las dos arcillas se ha alcanzado una capacidad límite de adsorción. Se puede apreciar además que la capacidad de adsorción de la arcilla CP-HDTMA es mayor comparada con la FS-HDTMA. En la tabla 17 se muestran los parámetros y coeficientes de correlación de las isothermas, para la arcilla FS-HDTMA obtiene una mejor correlación con la isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación alto ($R^2=0,97$) y un valor de Chi cuadrado bajo ($X^2=11$) comparada con la obtenida con el modelo de Langmuir. Siguiendo el mismo procedimiento, para el caso de la arcilla CP-HDTMA (tabla 18) se logró una mejor correlación con el modelo de Freundlich ($R^2=0,98$, con un valor bajo de $X^2=11$), lo que indica que hay una buena aproximación entre el modelo y los resultados experimentales. De acuerdo con este modelo y para ambos adsorbentes FS-HDTMA Y CP-HDTMA se obtuvo un valor de $1/n_f < 1$ lo que sugiere que la adsorción fue favorable para el fenol, sin embargo, al estar el valor de n_f entre 1-2 esto indicaría una moderada capacidad de adsorción [24], lo que es concordante con los resultados.

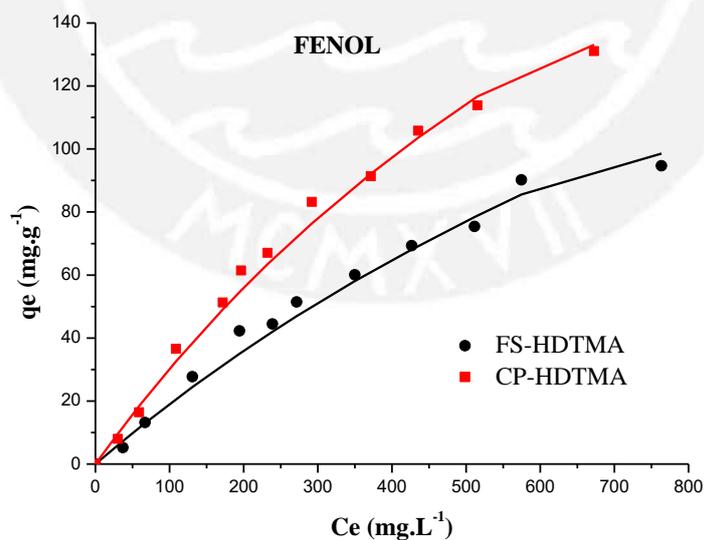


Figura 33. Isothermas de adsorciones experimentales de fenol utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, V= 20 mL, Co entre 100-1000ppm, pH entre 8-9.

b) Isotherma de adsorción de 2-NP

En la figura 34 se presenta las isothermas de adsorción experimentales del 2-NP. Para ambas arcillas organofílicas la forma de la curva se relaciona con una isoterma de tipo C, el comportamiento lineal que se observó es más pronunciado en la FS-HDTMA, aunque el material presenta menor adsorción del 2-NP comparado con la CP-HDTMA. En la tabla 17 se muestran los parámetros de correlación con los diferentes modelos. Para la arcilla FS-HDTMA se observó una mejor correlación con el modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación $R^2=0,97$ y un valor de Chi cuadrado ($X^2=11$) más bajo que con el modelo de Langmuir ($R^2=0,86$, $X^2=119$). Lo mismo sucede al analizar la CP-HDTMA (tabla 18), los resultados experimentales se correlacionaron mejor con la isoterma de Freundlich ($R^2= 0,96$ y $X^2=11$). Analizando los parámetros del modelo, se obtuvo que el valor de $1/n_F < 1$ indicando que la adsorción fue favorable para el 2-NP en ambas arcillas, sin embargo, para la FS-HDTMA el valor de n_F está entre 1-2 lo que indicaría una capacidad de adsorción moderada. Para el caso de la CP-HDTMA el valor de $n_F > 2$, esto sumado a un valor alto de K_F indicaría una alta capacidad de adsorción sobre una superficie heterogénea, en donde se asume además que los sitios de unión más fuertes serían los primeros en ocuparse y que la fuerza de adsorción disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio.

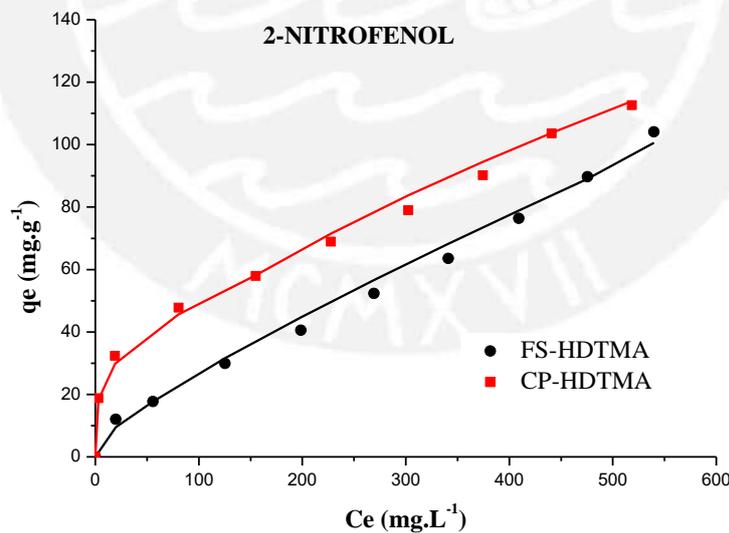


Figura 34. Isothermas de adsorción experimentales de 2-NP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, V= 20 mL, Co entre 100-1000ppm, pH 6-7.

c) Isotherma de adsorción de 2,4-DNP

En la figura 35 se presenta las isothermas de adsorción experimentales del 2,4-DNP para las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA, por la forma de la curva ambas se asemejan al tipo C, como en el caso de la adsorción del 2-NP aunque la adsorción fue mayor con este adsorbato y se reportó mayores valores de q_e para la CP-HDTMA comparada con la otra arcilla. En la tabla 17 se muestran los parámetros de correlación con los diferentes modelos donde se observa que para la arcilla FS-HDTMA se obtiene una buena correlación con diferentes modelos: 1) isoterma de Langmuir con un coeficiente de correlación $R^2=0,96$ y un valor de Chi cuadrado bajo ($X^2=10,8$). 2) isoterma de Elovich con un valor de chi-cuadrado más bajo ($R^2=0,90$, $X^2=4,2$), este modelo implica una adsorción en multicapa. 3) isoterma de Redlich-Peterson ($R^2=0,99$, $X^2=0,29$), con un valor de $\beta=0,27$ que es más cercano a cero (condiciones ideales de Henry), este último modelo posee característica tanto de la isoterma de Langmuir como de Freundlich. Al haber varios modelos no se puede establecer con claridad el proceso de adsorción en este caso.

Los resultados experimentales de la arcilla CP-HDTMA mostraron una mejor correlación con la isoterma de Freundlich con un $R^2= 0,83$ y un valor de $X^2=15,5$ tal como se observa en la tabla 18. De acuerdo con el modelo, la adsorción se da en una superficie heterogénea con formación de multicapa, donde el valor obtenido de $1/n_f < 1$ indica que la adsorción es favorable para el 2,4-DNP en CP-HDTMA, un valor de n_f entre 2 a 10 sumado a un K_f alto indican una alta capacidad de adsorción [24]. Por otro lado, con el modelo de Redlich Peterson, si bien presentó una buena correlación ($R^2=0,99$) el valor de chi-cuadrado fue muy elevado, lo que indica que el modelo no predice correctamente los resultados experimentales.

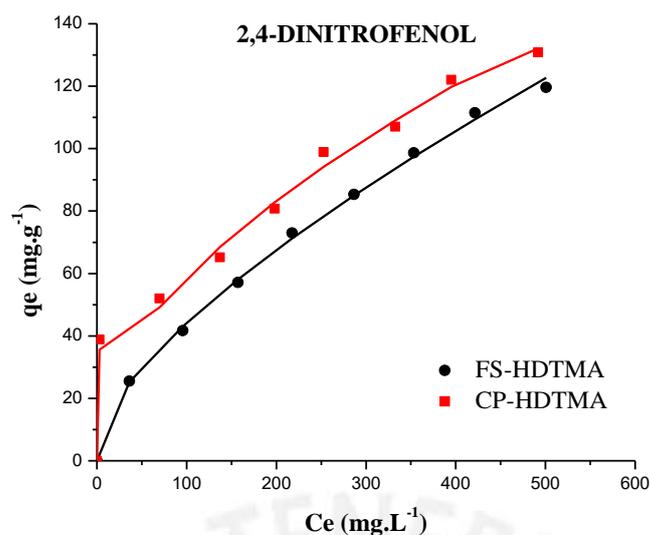


Figura 35. Isotermas de adsorción experimentales de 2,4-DNP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, V= 20 mL, Co entre 100-800ppm, pH entre 3-4.

d) Isoterma de adsorción de 2-CP

En la figura 36 se presenta las isotermas de adsorción experimentales del 2-CP para las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA, por la forma cóncava de la curva éstas se asemejan a la isoterma del tipo L, lo que sugiere una saturación progresiva del sólido sin alcanzar una capacidad límite (por formación de una meseta). En la tabla 17 se muestra los parámetros de correlación obtenidos para la arcilla FS-HDTMA con los modelos, donde se observa una buena correlación con la isoterma de Langmuir con un alto coeficiente de correlación ($R^2=0,99$) y un valor pequeño de Chi cuadrado ($X^2=12,4$). Otro modelo que presentó una buena correlación fue el modelo de Redlich-Peterson ($R^2=0,98$, $X^2=1,9$). Adicionalmente, el valor $\beta=1$ en la isoterma confirman el ajuste con el modelo de Langmuir, el valor del parámetro adimensional de Langmuir (R_L), calculado se encontró entre 0-1 indicando una adsorción favorable, y de acuerdo con el modelo este comportamiento está relacionado a una retención homogénea, donde todos los sitios poseen una energía uniforme para la superficie del adsorbente e independiente de la cantidad adsorbida [60].

Para el caso de la arcilla CP-HDTMA (tabla 18) uno de los modelos que describe la adsorción es la isoterma de Langmuir ($R^2= 1,0$ y $X^2=7,4$). Otra buena correlación se obtuvo con el modelo de Redlich-Peterson ($R^2=0,99$, $X^2=1,8$), adicionalmente un valor de $\beta=0.94$

cercano a 1 corrobora el ajuste hacia la isoterma de Langmuir indicando una adsorción homogénea donde todos los sitios de adsorción poseen una energía uniforme.

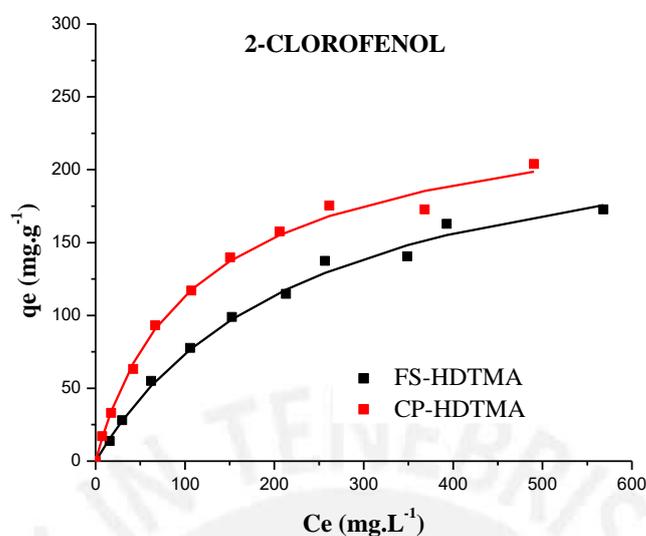


Figura 36. Isotermas de adsorción experimental de 2-CP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, V= 20 mL, Co entre 50-1000ppm, pH entre 6-7.

e) Isoterma de adsorción de 2,4-DCP

En la figura 37 se presenta las isotermas de adsorción experimentales del 2,4-diclorofenol para las arcillas FS-HDTMA y CP-HDTMA, por la concavidad de la curva éstas se asemejan a una isoterma del tipo L. En la tabla 17 se muestran los parámetros de correlación para la arcilla FS-HDTMA con los diferentes modelos, donde se observa que se obtiene una buena correlación con la isoterma de Langmuir con un alto coeficiente de correlación ($R^2=1,0$) y un valor de Chi cuadrado bajo ($X^2=2,0$), también se obtuvo un buen ajuste con el modelo de Redlich-Peterson ($R^2=1,0$ y $X^2=0,7$), de acuerdo con este modelo indicaría que el mecanismo de adsorción es una combinación tanto de la isoterma de Langmuir como la de Freundlich [61]. Además al obtener un valor de $\beta=0,86$ cercano a la unidad corrobora la aproximación de los resultados experimentales hacia la isoterma de Langmuir [57].

Para el caso de la CP-HDTMA (tabla 18), la mejor correlación se obtuvo con el modelo de Redlich-Peterson ($R^2=1,0$ y $X^2=1,7$). También se obtuvo una buena aproximación con la isoterma de Temkin ($R^2=1,0$, $X^2=0,35$), al igual que con la isoterma de Langmuir ($R^2=0,99$, $X^2=3,2$), resultados que indican que los centros de adsorción poseen una energía homogénea y que disminuye linealmente con el cubrimiento debido a la interacción adsorbato-adsorbente

[56]. Adicionalmente, al tener una buena correlación con la isoterma de Redlich-Peterson indicaría que el proceso de adsorción involucra características de las isothermas tanto de Langmuir como la de Freundlich, por lo anterior se puede establecer que la adsorción se da en una superficie con cierto grado de heterogeneidad pero con una distribución homogénea de energía ($\beta=0.87$). Del análisis de las isothermas se puede establecer un comportamiento similar entre los nitrofenoles y lo mismo sucede con los clorofenoles.

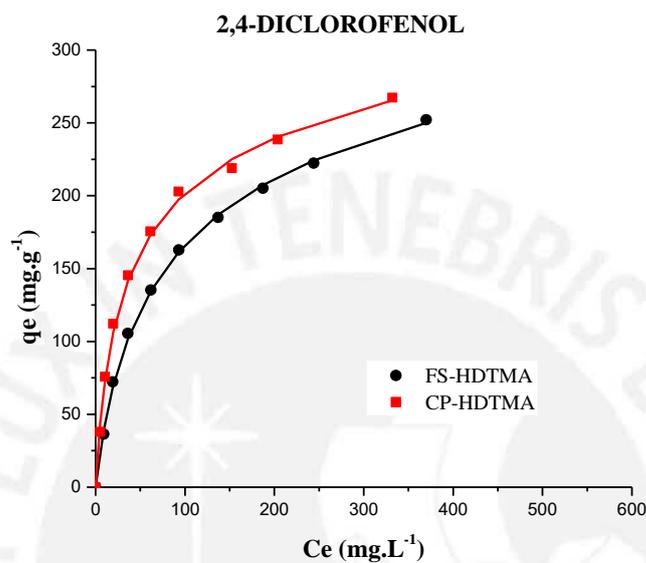


Figura 37. Isothermas de adsorción experimentales de 2,4-DCP utilizando las arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, V= 20 mL, Co entre 100-1000ppm, pH entre 6-7.

6.2.3 Evaluación de los parámetros de adsorción

a) Efecto de pH:

El efecto de los diferentes valores de pH de la solución durante el proceso de adsorción pueden ser atribuidos a la dependencia de la ionización de los compuestos fenólicos (fenol, 2-NP, 2,4-DNP, 2-CP y 2,4-DCP) hacia las distintas condiciones de pH, el cual depende de la acidez de los compuestos fenólicos en estudio, es decir, la capacidad que tienen estos adsorbatos para desprotonarse. La acidez de los compuestos fenólicos se mide en base a su pKa (Tabla 19), mientras menor sea el pKa, mayor será la capacidad de disociación del ácido.

Tabla 19. Valores de pKa de los compuestos fenólicos en estudio.

Compuestos fenólicos	pKa(25°C)
Fenol	9.99
2-Nitrofenol	7.23
2,4-Dinitrofenol	4.07
2-Clorofenol	8.94
2,4-Diclorofenol	7.85

El pKa se puede usar cuantitativamente para determinar la proporción o fracción de las especies protonada y desprotonada en diferentes condiciones de pH. La fracción del ión desprotonado (ϕ) [62] en solución se puede calcular mediante ecuación 31:

$$\phi_{\text{ión}} = \frac{1}{(1 + 10^{(pKa-pH)})} \quad (31)$$

Cuando el $pH > pKa$, la fracción de los iones desprotonados es mayor que la de la especie neutra, pues se produce la desprotonación de las especies. De la misma manera cuando el comportamiento se invierte, esto indica que la especie en estado neutro o protonada se encuentra en mayor proporción, lo mencionado anteriormente se puede apreciar en la figura 38, en el cual se muestra la variación de la fracción de especie protonada y desprotonada con el pH de la solución para los cuatro adsorbatos de estudio. Se puede apreciar que cuando $pH = pKa$ la concentración de ambas especies es la misma. Cuando $pH < pKa$, la especie que predomina es la neutra. Por el contrario, cuando $pH > pKa$ la especie que se encuentra en mayor proporción es la desprotonada. Por lo tanto, dependiendo de la especie que se encuentra en solución, la adsorción se ve favorecida o disminuida.

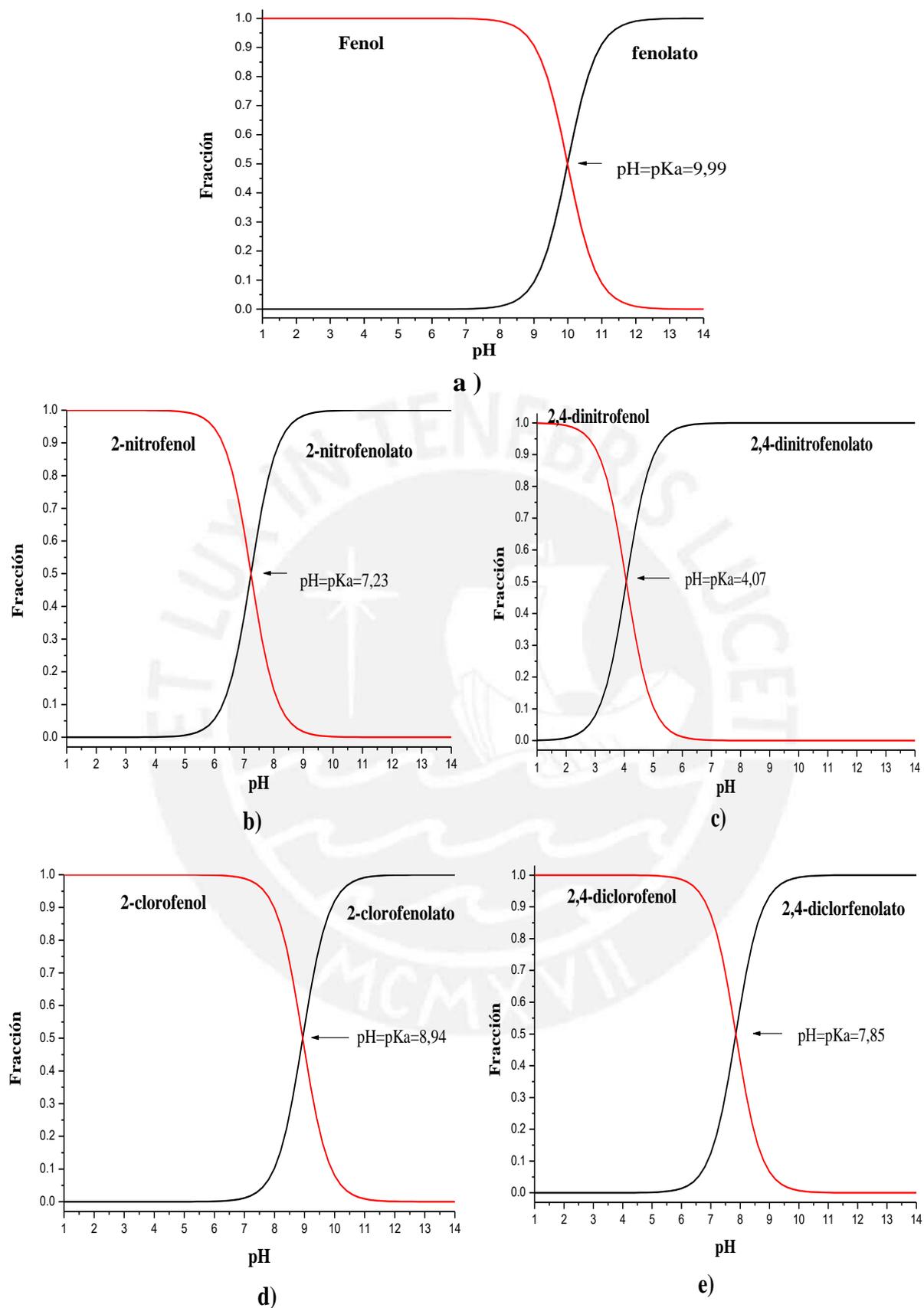


Figura 38. Variación de la fracción de las especies protonada y desprotonada en a) fenol, b) 2-NP, c) 2,4-DNP, d) 2-CP, e) 2,4-DCP en el rango de pH entre 1 y 14.

a.1) Fenol

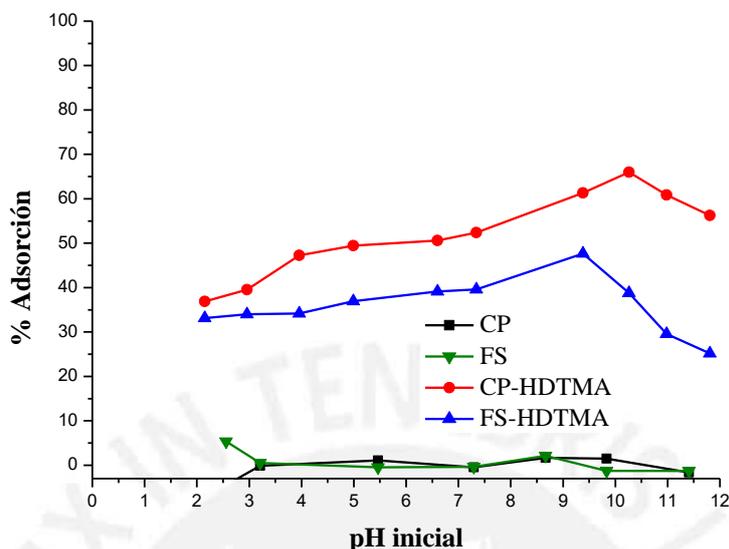


Figura 39. Efecto del pH en la adsorción del fenol utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, $t_{\text{agitación}} = 5\text{h}$, $V = 20\text{ mL}$, $C_{\text{inicial-fenol}} = 100\text{ppm}$.

En la figura 39 se observa la variación del porcentaje de adsorción del fenol a distintos valores de pH inicial. Para las arcillas CP-HDTMA ($\text{pH}_{\text{PZC}}=9,29$) y FS-HDTMA ($\text{pH}_{\text{PZC}}=8,87$), la adsorción se incrementa conforme aumenta el pH inicial mostrando un valor máximo en el rango básico entre 8,5-10, en cambio para las arcillas de partida (CP y FS) no hay una buena adsorción en todo el rango de pH estudiado.

Para el caso de la CP-HDTMA se observa que el valor máximo en la adsorción se obtiene cerca de un $\text{pH} \approx 10,5$ este efecto puede estar asociado al pKa del fenol que es 9,99, alrededor de ese valor coexisten tanto fenoles como iones fenolatos, como se observa en la figura 38a, por debajo del $\text{pH}_{\text{PZC}}=9,29$ la arcilla está cargada positivamente donde la adsorción se estaría dando por atracción electrostática entre las especies desprotonadas y la superficie de la arcilla, y por interacciones de van de Waals entre las especies protonadas y cadena carbonada de los cationes amónicos. Para el caso de la arcilla FS-HDTMA, se observa en todo el rango de pH una menor adsorción comparada con la CP-HDTMA, con la formación de un máximo aproximadamente a $\text{pH} \approx 9$, esto podría estar relacionado con el punto de carga cero de la arcilla ($\text{pH}_{\text{PZC}}=8,87$). Tomando en cuenta este hecho, a pH ácido se estaría dando la adsorción por partición y atracción electrostática. Donde la adsorción se produciría por procesos competitivos tanto de los iones fenolatos atraídos hacia la superficie cargada

positivamente de la arcilla y de los fenoles atraídos hacia la superficie orgánica (cadenas carbonadas) del HDTMA. A pH muy básicos, mayores al pH_{PZC} la superficie del adsorbente estaría cargada negativamente, predominando un proceso de repulsión electrostática entre la superficie de la arcilla y los iones fenolatos.

a.2) 2-nitrofenol

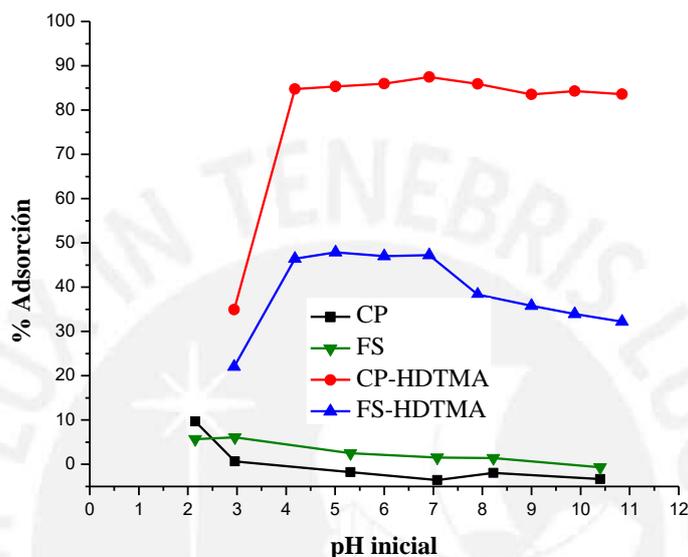


Figura 40. Efecto del pH en la adsorción del 2-NP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, $t_{\text{agitación}} = 5\text{h}$, $V= 20\text{ mL}$, $C_{\text{inicial-2-NP}} = 100\text{ppm}$.

En la figura 40 se observa la adsorción de 2-NP para distintos valores de pH inicial. El porcentaje de adsorción del 2-NP es mayor comparada con la del fenol. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el grupo nitro es un grupo sustractor, generando un momento dipolar en la estructura que favorece la atracción electrostática entre el ion 2-nitrofenolato y el grupo $-N(\text{CH}_3)_3^+$ de los cationes amónicos intercambiados en la arcilla.

Con las arcillas organofílicas la adsorción se incrementó a $pH_{\text{inicial}} > 4$, para la arcilla CP-HDTMA ($pH_{PZC}=9,29$) se obtuvo un valor máximo constante de $\approx 85\%$, mientras para FS-HDTMA ($pH_{PZC}=8,87$) se obtuvo una adsorción máxima de 45% en el rango de pH 4-7, luego del cual la adsorción se redujo. Teniendo en cuenta que el $pK_{a2-NP} = 7,23$, a $pH < 7,23$ predomina la especie 2-NP neutra la cual es atraída hacia la superficie orgánica de la arcilla organofílica (adsorción hidrofóbica) formada por los cationes HDTMA, los cuales se encuentran en mayor cantidad en la CP-HDTMA con relación a la FS-HDTMA. A $pH > 7,23$, la proporción de iones 2-nitrofenolato se incrementa con respecto a la especie 2-NP (figura 38b), favoreciendo la

atracción electrostática entre el ion 2-nitrofenolato y el grupo $-N(CH_3)_3^+$ de los cationes. Sin embargo, al incrementarse el pH, la superficie de la arcilla FS-HDTMA puede cargarse negativamente en forma más rápida que la CP-HDTMA ($pH_{pZC}(FS-HDTMA)=8,87$), por lo que la disminución en el porcentaje de adsorción en esta arcilla organofílica podría deberse a repulsiones electrostática entre la superficie de la arcilla y los iones 2-nitrofenolatos. Para las arcillas de partida (CP y FS) la adsorción es bastante baja en el rango de pH estudiado.

a.3) 2,4-Dinitrofenol

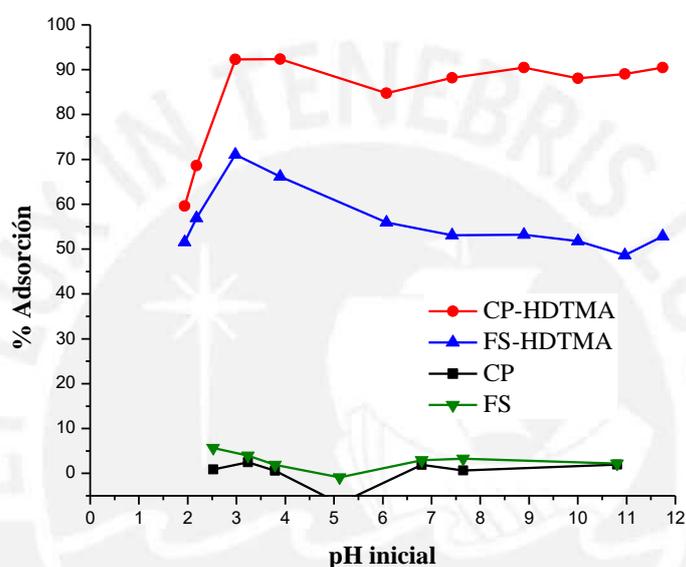


Figura 41. Efecto del pH en la adsorción del 2,4-DNP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, $t_{agitación} = 5h$, $V = 20mL$, $C_{inicial-2,4-DNP} = 100ppm$.

En la figura 41 se muestra el porcentaje de adsorción de 2,4-DNP que se obtuvo para distintos valores de pH inicial, donde se observa que para ambas arcillas organofílicas la adsorción del 2,4-DNP fue mayor comparada con la obtenida para el 2-NP. Como se indicó anteriormente, esto puede explicarse teniendo en cuenta que la sustitución del grupo nitro en la estructura del anillo bencénico genera un momento dipolar en la estructura. La adición de un segundo grupo nitro ocasiona un mayor incremento en la polaridad, favoreciendo de esta manera la adsorción.

Para la arcilla FS-HDTMA la máxima adsorción (70%) se logró en el rango de pH 3-4 luego del cual la adsorción se redujo hasta un 60%. Para la CP-HDTMA se obtuvo una adsorción máxima (95%) a pH entre 3-5, valor que se mantuvo moderadamente constante a pH más altos.

Para explicar este comportamiento se debe considerar $pK_{a,2,4-DNP} = 4,04$ y que en este rango de pH ácido la superficie de la arcilla organofílica esta positivamente cargada (pH_{PZC} (FS-HDTMA)=8,87 y pH_{PZC} (CP-HDTMA) =9,29). Cuando el $pH < pK_a$ predomina el 2,4-DNP neutro y para $pH > pK_a$ predomina la especie disociada (2,4-dinitrofenolato) como se muestra en la figura 38c. Por tanto, a $pH < pK_a$ estaría predominando la adsorción hidrofóbica, debido a las interacciones de partición entre el 2,4-DNP en su estado neutro con la cadena carbonada del catión amónico presentes en la interlámina y en la superficie de la arcilla (lo cual crea un ambiente con mayor hidrofobicidad que favorece la afinidad por el compuesto orgánico). Para valores de $pK_a < pH < pH_{PZC}$ la adsorción de 2,4-DNP se ve favorecida por la interacción electrostática entre las especies disociadas y la superficie de la arcilla cargada positivamente así como interacciones de van de Waals. Para valores de $pH > pH_{PZC}$ la adsorción se ve disminuida (principalmente en la FS-HDTMA) debido a la posible repulsión electrostática entre la especie 2,4-dinitrofenolato y la superficie cargada negativamente de las arcillas organofílicas. En este caso para las arcillas de partida (CP y FS) tampoco se observó un incremento en el porcentaje de adsorción comparado con el 2-NP en el rango de pH estudiado.

a.4) 2-Clorofenol

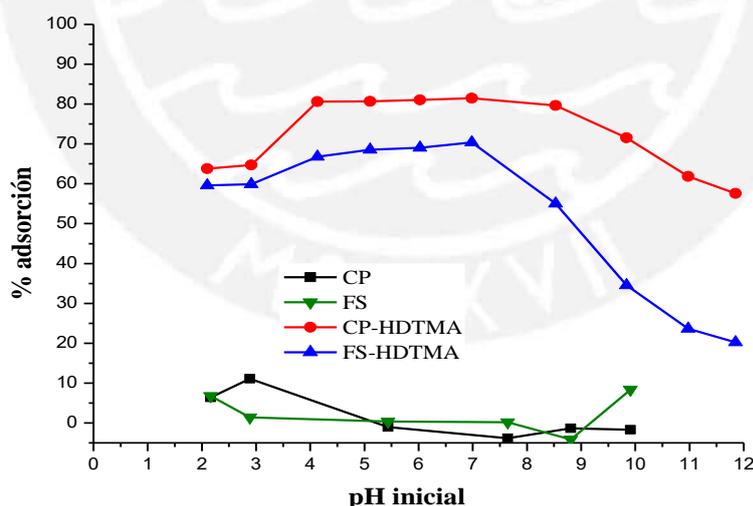


Figura 42. Efecto del pH en la adsorción del 2-CP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa= 50mg, $t_{agitación} = 5h$, $V = 20 mL$, $C_{inicial-2-CP} = 100ppm$.

En la figura 42 se observa la variación del porcentaje de adsorción del 2-CP a distintos valores de pH inicial, donde se observa que para la arcilla FS-HDTMA la máxima adsorción

(≈70%) se obtuvo a pH alrededor de 7,5 en el rango de pH=4-8 y para la arcilla CP-HDTMA se obtuvo un 80% de adsorción a pH entre 4-9, luego del cual hay una reducción del mismo, siendo más pronunciado este descenso para la arcilla FS-HDTMA. Para explicar este comportamiento se considera que el 2-CP posee una constante de partición $\log P_{ow}$ mayor que el fenol, dándole un comportamiento más hidrofóbico. Cuando el $pH < pK_{a(2-CP)} = 8,94$ predomina el 2-CP neutro como se muestra en la figura 38d, de esta misma figura también se observa que la fracción de las especies disociadas se incrementa a partir del $pH=6,5$. Por tanto, en el proceso de adsorción a $pH < pK_a$ estarían involucradas interacciones electrostáticas y por partición, sin embargo, predominaría la adsorción por partición debido al mayor carácter hidrofóbico del 2-CP neutro por lo que habría mayor afinidad de esta especie por la cadena carbonada del catión HDTMA que le da un carácter más apolar a la arcilla organofílica.

Cuando el $pH > pK_a$ predomina la especie disociada (2-clorofenolato), pero también $pH > pH_{pzc}$ por lo que la superficie de la arcilla organofílica está cargada negativamente ($pH_{pzc}(FS-HDTMA) = 8,87$ y $pH_{pzc}(CP-HDTMA) = 9,29$), y se producen repulsión electrostática entre el 2-clorofenolato y la superficie de las arcillas, reduciendo la adsorción. En este caso para las arcillas de partida (CP y FS) también se observó una baja adsorción en el rango de pH estudiado.

a.5) 2,4-Diclorofenol

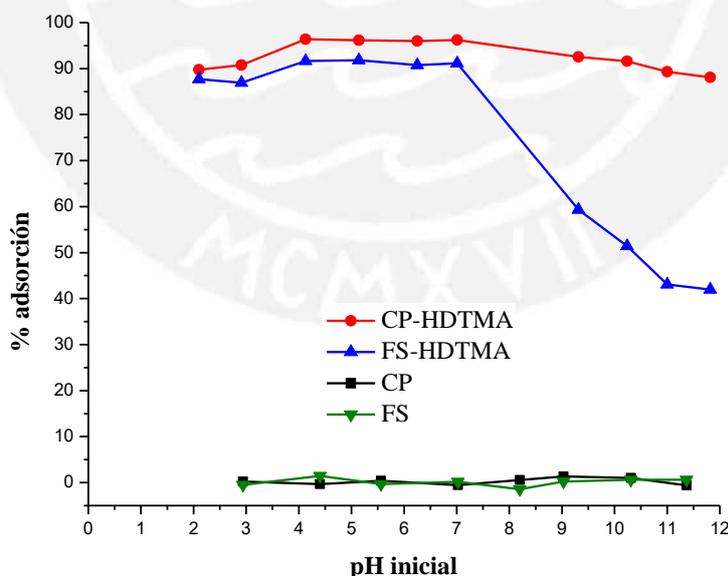


Figura 43. Efecto del pH en la adsorción del 2,4-DCP utilizando las arcillas FS, FS-HDTMA, CP y CP-HDTMA. Condiciones del ensayo: masa=50mg, $t_{agitación} = 5h$, $V = 20mL$, $C_{inicial-2,4-DCP} = 100ppm$.

La adsorción de 2,4-DCP a distintos pH iniciales varía según se muestra en la figura 43, donde se observa una mayor adsorción del 2,4-DCP en las arcillas organofílicas comparada con la obtenida con 2-CP. La máxima adsorción (95% para la CP-HDTMA y 90% para la FS-HDTMA) se obtuvo en el rango de pH = 4-8, luego del cual hubo una reducción en la adsorción que es más pronunciada para la FS-HDTMA. Este incremento en la adsorción se asocia al mayor carácter hidrofóbico del 2,4-diclorofenol, como ya se indicó anteriormente la sustitución del grupo -Cl en la estructura del anillo bencénico causa un aumento del carácter hidrofóbico (constante de partición $\log P_{ow}$, mayor), favoreciendo de esta manera la adsorción por partición.

Cuando el pH de la solución está por debajo del $pK_{a_{2,4-DCP}} = 7,85$ predomina la especie 2,4-DCP neutra, la cual sería fuertemente atraída por la cadena carbonada del catión HDTMA que le da un carácter más hidrofóbico a la arcilla organofílica. Adicionalmente, en la figura 38e también se observa que la fracción de especies disociadas se incrementa a partir del pH 4, valor que coincide con el pH al cual se ve incrementada la adsorción; en el rango de máxima adsorción el $pH < p_{H_{PZC}}$ de la arcilla ($p_{H_{PZC}}$ (FS-HDTMA) =8,87) y $p_{H_{PZC}}$ (CP-HDTMA)=9,29) donde la superficie de la arcilla está cargada positivamente, por tanto se podría indicar que la adsorción se estaría dando por interacción electrostática entre las especies disociadas (2,4-diclorofenolato) y la superficie de la arcilla organofílica, pero también hay una importante contribución de adsorción por partición principalmente en la arcilla FS-HDTMA.

Cuando el $pH > pK_a$ predomina la especie 2,4-diclorofenolato, se observó una reducción en la adsorción debido a la repulsión electrostática entre la especie totalmente disociada (2,4-diclorofenolato) y la superficie cargada negativamente de las arcillas. En este caso para las arcillas de partida (CP y FS) tampoco se observó una buena adsorción en el rango de pH estudiado.

De lo descrito anteriormente se tiene que en todos los casos para la arcilla organofílica FS-HDTMA la adsorción se dio predominantemente por partición (región donde predominan las especies neutras) con una fuerte disminución en el % adsorción a pH altos, sin embargo también hubo una contribución por interacciones electrostáticas. En el caso de la arcilla organofílica CP-HDTMA el proceso de adsorción se dio por una combinación de interacciones electrostáticas y de partición.

b) Efecto de fuerza iónica:

Con la finalidad de estudiar el efecto que tienen los electrolitos presentes en la solución en la adsorción de los adsorbatos de estudio, se realizaron ensayos utilizando 50mg de adsorbente, 20mL del adsorbato a una concentración de 100ppm y se utilizó NaCl en

proporciones de 0%, 10% y 20% (w/v) en cada ensayo. En las figuras del 44 al 48 se presentan las isothermas obtenidas sobre el efecto de la fuerza iónica para los adsorbatos fenol; 2-NP; 2,4-DNP; 2-CP y 2,4-DCP, respectivamente, utilizando las arcillas organofílicas FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes.

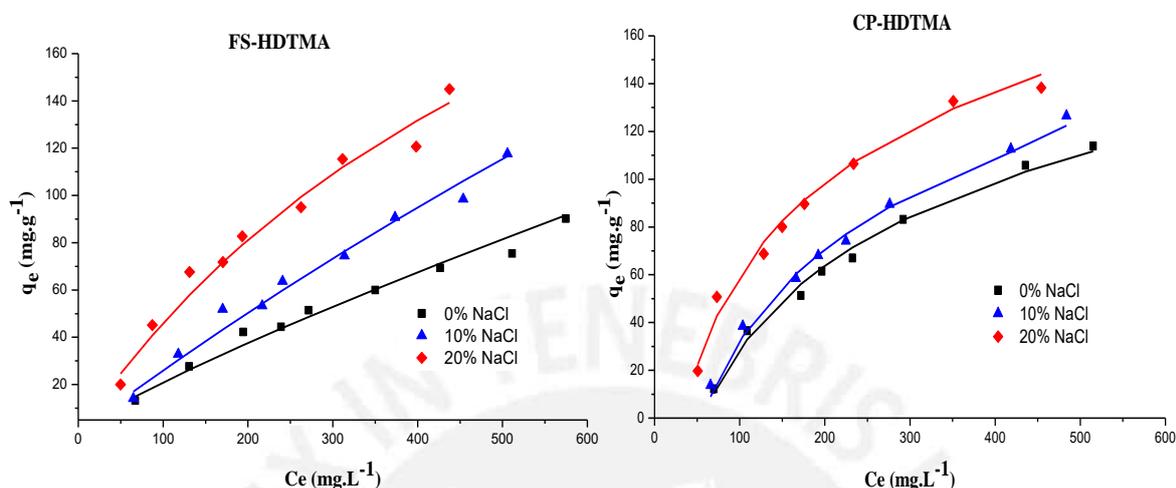


Figura 44. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del fenol utilizando FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes.

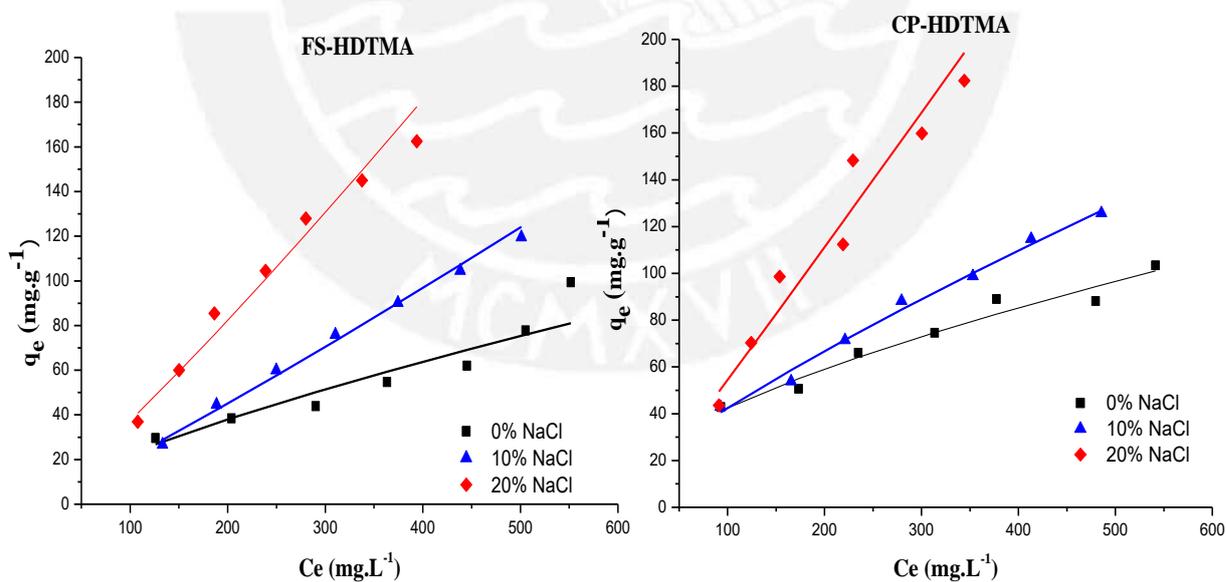


Figura 45. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2-NP utilizando FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes.

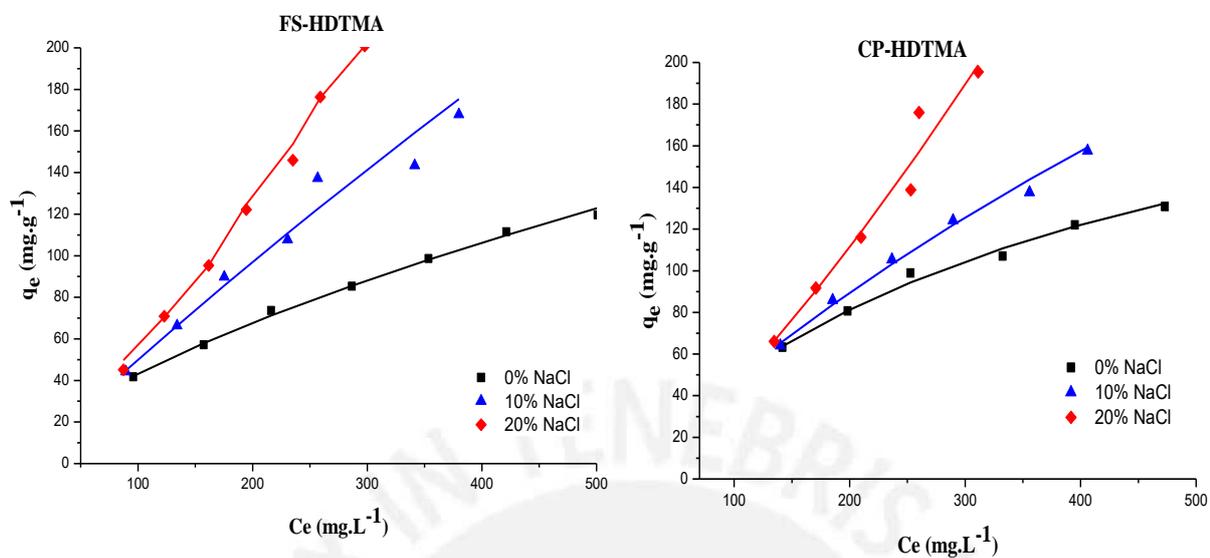


Figura 46. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2,4-DNP utilizando FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes

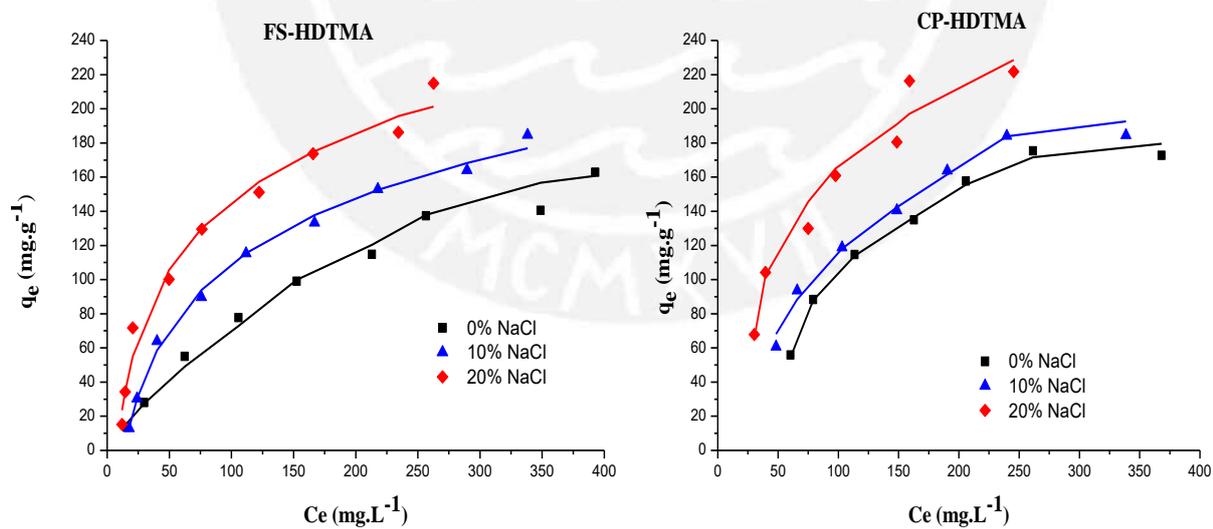


Figura 47. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2-CP utilizando FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes

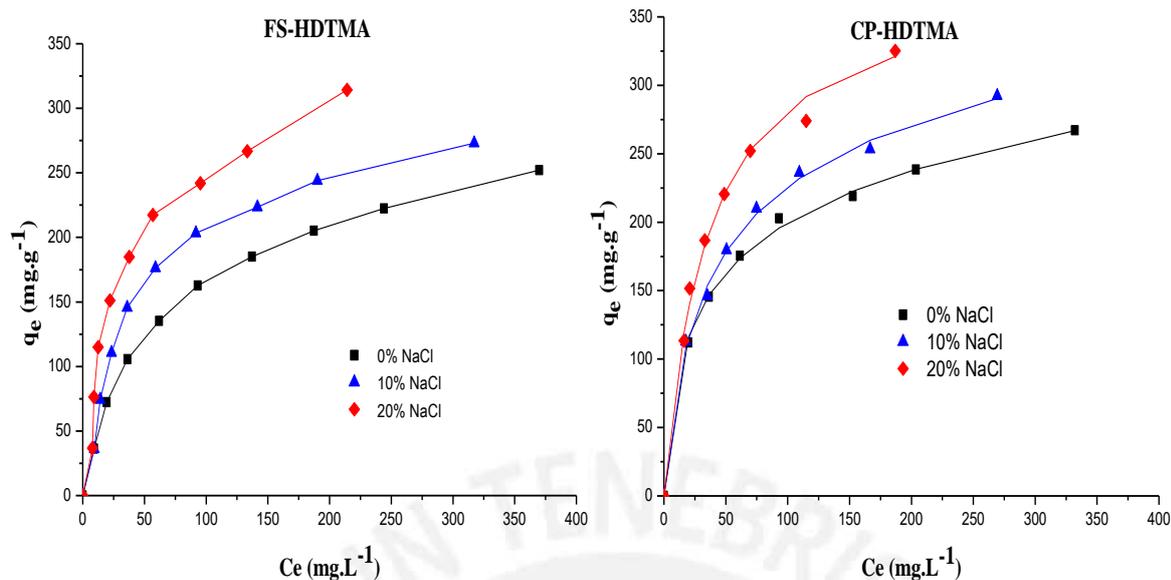


Figura 48. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del 2,4-DCP utilizando FS-HDTMA y CP-HDTMA como adsorbentes

En todas las figuras 44-48 se observa que el tipo y la forma de la isoterma no varía con la adición de la sal; además la capacidad de adsorción (q_e) se incrementa con el aumento de la concentración de electrolitos presentes en la solución, es decir cuanto mayor es la cantidad de sal disuelta en la solución (%(W/V) NaCl) se produce un incremento en la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos estudiados. Comparando ambos adsorbentes y para el mismo adsorbato, el valor de q_e es generalmente mayor en la CP-HDTMA. Dicho incremento en q_e debido a la presencia de electrolitos en la solución se puede explicar mediante el efecto de *salting out* que se produce al adicionar la sal en la solución.

Es conocido que la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua es dependiente de la concentración de electrolito presente en la solución acuosa [63]. El efecto de *salting out* es parecido a la partición de compuestos no iónicos en dos fases (polar –no polar), al añadir la sal (por ejemplo: NaCl) a la solución sus iones atraen fuertemente a las moléculas de agua por medio de fuerzas intermoleculares formando esferas de hidratación, reduciendo el volumen de solución acuosa, este proceso es conocido como electrostricción [64]. Las moléculas de agua que son atraídas por los electrolitos ya no están disponibles para la disolución del compuesto orgánico (adsorbato) disminuyendo de esta manera la solubilidad del compuesto, por tanto, mientras más sal es añadida se tendrá menos moléculas de agua disponibles para disolver el compuesto orgánico, favoreciendo la difusión de las moléculas orgánicas hacia la

parte hidrofóbica (superficie de las arcillas organofílicas) incrementando la adsorción de los mismos. La ecuación 32 describe la influencia de la sal en la adsorción:

$$\frac{[NaCl] \log Q_o - \log Q_s}{[NaCl]} = K_s \quad (32)$$

Donde: Q_o = Cantidad adsorbida del adsorbato en agua destilada (ug/g), Q_s = Cantidad adsorbida del adsorbato asociado al contenido de sal empleada en el ensayo (ug/g), $[NaCl]$ = concentración de NaCl usada en el proceso de adsorción ug/g y K_s : Constante de *Salting out*. Este modelo matemático es utilizado también para predecir la adsorción de contaminantes orgánicos en aguas salinas (mar, sedimentos).

c) Cantidad de adsorbente

Con la finalidad de determinar la masa más adecuada de adsorbente que permita obtener un mayor porcentaje de adsorción de los compuestos fenólicos se realizó diferentes ensayos variando la cantidad de adsorbente en: 20, 40, 60, 80, 100 y 120mg, manteniendo constante los siguientes parámetros: $[]_{\text{adsorbato}} = 100\text{ppm}$, agitación 300rpm y tiempo de contacto= 5h.

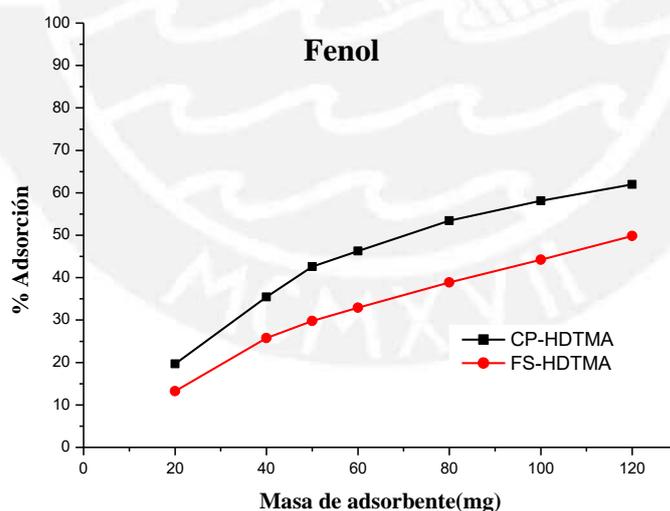


Figura 49. Influencia de la masa del adsorbente en el porcentaje de adsorción del fenol.

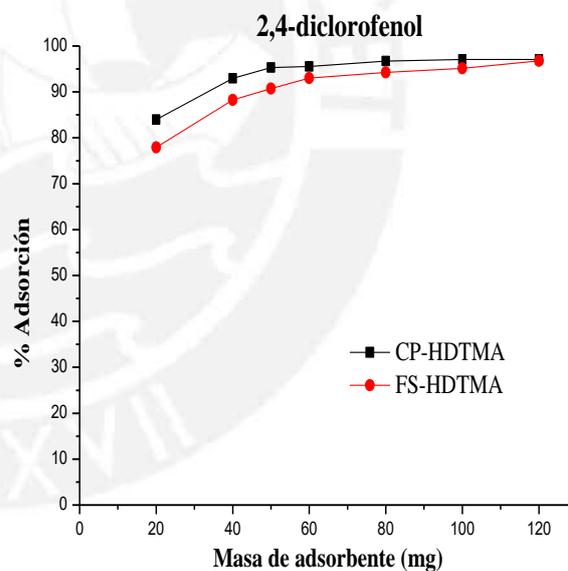
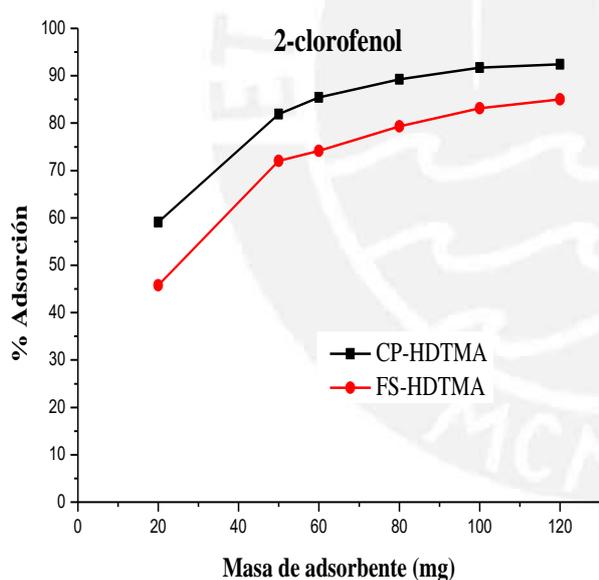
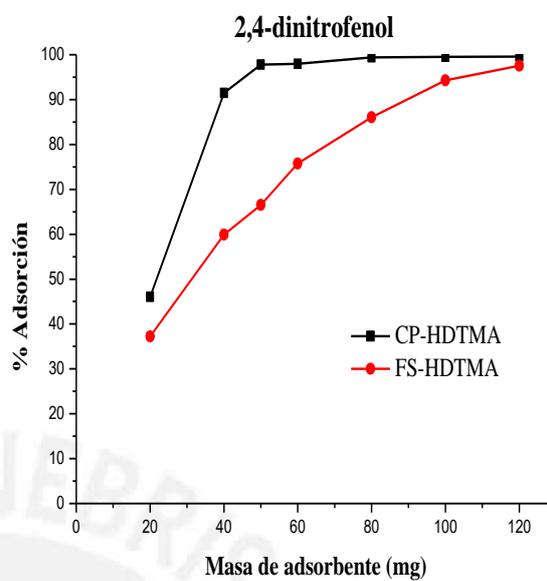
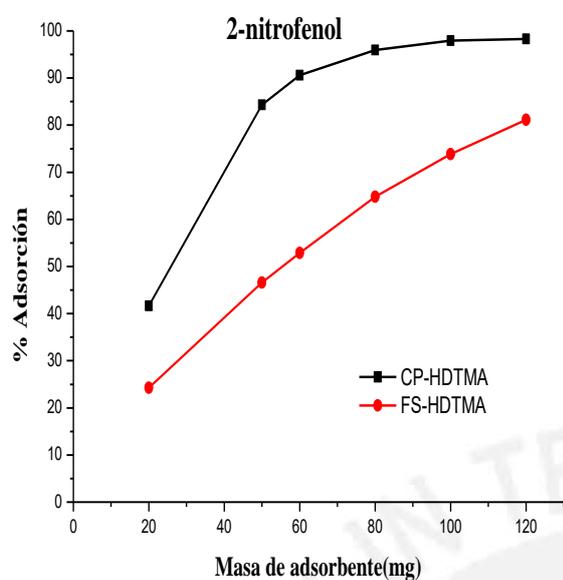


Figura 50. Influencia de la masa de adsorbente en el porcentaje de adsorción de los compuestos fenólicos: a) 2-NP, b) 2,4-DNP, c) 2-CP y d) 2,4-DCP.

En las figuras 49 y 50 se observa que el porcentaje de adsorción obtenido de los diferentes adsorbatos se incrementa conforme aumenta la cantidad de la arcilla organofílica utilizada, presentando en todos los casos mayor adsorción y estabilidad en la arcilla CP-HDTMA comparada con la FS-HDTMA. Este comportamiento estaría asociado a la mayor disponibilidad de sitios activos presentes en el adsorbente, cabe indicar que el incremento del porcentaje de adsorción se da de manera no lineal con la masa de adsorbente y esta tendencia según el estudio realizado por Yapar et al. [65] es debido al efecto de interacción intraparticular.

Para el fenol los % adsorción no son muy elevados siendo de 62% utilizando 120 mg del CP-HDTMA y de 49.8% para la misma cantidad pero de arcilla FS-HDTMA.

Para el 2-nitrofenol y el 2-clorofenol utilizando 100 mg del adsorbente CP-HDTMA se obtuvieron valores máximos y casi constantes de 98% y 91,7 %, respectivamente. En cambio se requirió más cantidad de arcilla FS-HDTMA (120 mg) para obtener valores máximos de 81,2 % de 2-NP y 85% de 2-CP.

En el caso de los compuestos fenólicos disustituídos, se requirió menos cantidad (60mg) de la arcilla CP-HDTMA para obtener 98% de 2,4-DNP y 95,2 % de 2,4-DCP. Mientras que con 60 mg de la arcilla FS-HDTMA se obtuvo 90,7% de 2,4-DCP.

Del análisis de estos resultados se puede establecer que para el caso del mejor adsorbente CP-HDTMA se requiere una masa 100mg para obtener una mayor adsorción del fenol, 2-CP y 2-NP, excepto para el 2,4-DNP y el 2,4-DCP en que solo se requiere una masa óptima de 60 mg.

6.2.4 Diferencia en la adsorción entre las arcillas organofílicas FS-HDTMA y CP-HDTMA.

En base a los resultados presentados se puede indicar que en todos los casos se obtuvo una mayor adsorción utilizando el adsorbente CP-HDTMA, el cual se preparó a partir de la arcilla homoiónica CP (intercambiada con Na⁺). Dado que esta arcilla presentó una mayor capacidad de intercambio catiónico respecto a la arcilla FS (arcilla cálcica natural), esto le permitió una mayor intercalación del catión amónico HDTMA en la interlamina de la arcilla, esto se vio reflejado en los análisis XRD donde los resultados muestran que la arcilla organofílica CP-HDTMA presentó una variación de espaciado basal ($\Delta d_{001}=10.5\text{\AA}$) mayor a la obtenida con la FS-HDTMA ($\Delta d_{001}=7\text{\AA}$). Adicionalmente, de los análisis termogravimétricos realizados a la CP-HDTMA se obtuvo una pérdida de masa mayor (21.03%) que con la FS-

HDTMA (18.14%) en el rango entre 200-500°C, en donde se descompone el catión amónico presente en la interlámina y en la superficie de la arcilla organofílica. Estos resultados indican que la CP-HDTMA presentó mayor cantidad de HDTMA, si bien su intercalación en la arcilla se dio principalmente por una fuerte interacción electrostática de la parte polar ($-N(CH_3)_3^+$) del catión HDTMA con la superficie cargada negativamente de la arcilla, la parte apolar (cadena carbonada) puede tener diferentes orientaciones, según investigaciones realizadas [66-68], algunas pueden estar sobre la superficie de siloxano y otras pueden estar orientadas hacia el espacio interlaminar formando agregados con características hidrofóbicas. En un estudio realizado por Champera et al. [69] sobre la estructura superficial de las arcillas organofílicas mostró que cuando existe una mayor intercalación de catión amónico HDTMA, la parte polar ($-N(CH_3)_3^+$) del catión se encuentra también orientado hacia la solución originando sitios de naturaleza polar y mostrando una distribución de los cationes amónicos más desordenada, como se observa en la figura 51.

En el estudio sobre la hidrofobicidad realizado por Shah et al. [70], estos investigadores observaron una disminución en el ángulo de contacto en las arcillas que poseían mayor intercalación de HDTMA respecto a sus homólogas que presentaron una menor intercalación del catión amónico, esta disminución fue un indicador de la menor hidrofobicidad que presentaba la superficie de estas arcillas. En concordancia con esto último, en este trabajo de tesis el adsorbente FS-HDTMA al tener una menor intercalación del catión HDTMA presentaría una característica más hidrofóbica que la CP-HDTMA. Estos resultados se han podido corroborar con el estudio del efecto de pH, en donde el porcentaje de adsorción de la arcilla FS-HDTMA se incrementó en el rango de pH donde predominaba la existencia de compuestos fenólicos neutros indicando que la adsorción fue mayoritariamente hidrofóbica comparada con la arcilla organofílica CP-HDTMA. La adsorción en esta última se vio favorecida tanto por atracciones electrostáticas como por adsorción hidrofóbica, en el rango de pH donde estaban presentes tanto las especies neutras como las ionizadas, aumentando de esta manera su capacidad de adsorción hacia los cloro y nitrofenoles.

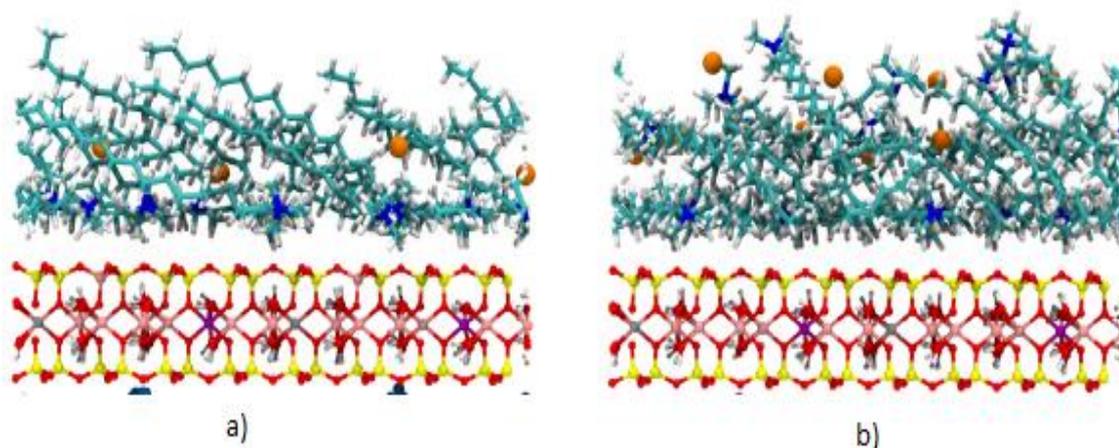


Figura 51. Simulación computacional del ordenamiento del catión amónico HDTMA sobre las arcillas organofílicas conteniendo una concentración de a) 133% CEC y b) 200% CEC de HDTMA. Donde, los puntos azules representan N y las esferas anaranjadas son los iones Cl⁻ que compensan la carga positiva. Adaptado de Schamepa et al. [69].

6.2.5 Influencia del grupo sustituyente (-NO₂ y -Cl) en la estructura del anillo bencénico

El efecto que tiene el tipo de grupo sustituido en la capacidad de adsorción, depende principalmente de las características del material adsorbente. Para el caso de la arcilla organofílica CP-HDTMA, a bajas concentraciones del adsorbato (C_e) no se observó una diferencia significativa en la capacidad de adsorción (q_e) entre los nitro y los clorofenoles, como se puede apreciar en las isothermas de las figuras 33-37; sin embargo, a elevadas concentraciones del adsorbato se pudo apreciar que la adsorción de los clorofenoles fue comparativamente mayor que la de los nitrofenoles. En el caso de la FS-HDTMA, la capacidad de adsorción hacia los clorofenoles fue mayor que la de los nitrofenoles tanto en altas como en bajas concentraciones del adsorbato. Este comportamiento indicaría que en ambas arcillas organofílicas predomina la interacción hidrofóbica entre el medio orgánico generado por las cadenas carbonadas del HDTMA y el compuesto fenólico. La mayor capacidad de adsorción hacia los clorofenoles estaría en relación directa a la hidrofobicidad que estos presentan, ya que estos compuestos poseen una constante de partición ($\log P_{ow}$) mayor que los nitrofenoles, como se puede observar en las tablas 1-3, lo cual favorecería la interacción con la superficie hidrofóbica del material adsorbente. La sustitución del H por un grupo -Cl genera un efecto inductivo en el anillo aromático, mientras que cuando la sustitución es con un grupo -NO₂ generaría un efecto resonante o mesomérico (-M) en el fenol, por ser el -NO₂ un fuerte extractor de electrones, esto produciría un momento dipolar más elevado en los

nitrofenoles dándole un comportamiento menos hidrofóbico comparado con los clorofenoles [71,72]. Adicionalmente, en el proceso de adsorción se ven involucrados tanto los mecanismos de partición como de atracción electrostática, siendo más predominante la interacción hidrofóbica, por esta razón los clorofenoles serán más atraídos hacia la superficie de la arcilla organofílica contribuyendo de esta manera a una mayor adsorción.

6.2.6 Influencia de la cantidad de grupos mono y disustituidos en la estructura del anillo bencénico

a) Nitrofenoles:

En relación a la capacidad de adsorción de los nitrofenoles, el orden de adsorción para ambos adsorbentes (CP-HDTMA y FS-HDTMA) siguió el siguiente comportamiento ascendente: fenol < 2-NP < 2,4-DNP, en donde la capacidad de adsorción se vio incrementada con el aumento de grupos -NO_2 sustituidos. Para poder explicar este comportamiento, se analizará las características fisicoquímicas de los nitrofenoles. La constante de partición $\log P_{ow}$, parámetro relacionado a la capacidad de adsorción y movilización hacia zonas hidrofóbicas varía en el siguiente orden: fenol (1,46) < 2,4-dinitrofenol (1,67) < 2-nitrofenol (1,79), con respecto al fenol la constante de partición del 2-NP y 2,4-DNP es mayor, sin embargo el $\log P_{ow}$ del 2,4-DNP es ligeramente menor que del 2-NP, esto indicaría que dicha constante no es el único parámetro que determina el proceso de adsorción. Analizando su momento dipolar (figura 52) se obtuvo el siguiente orden: fenol (1,38) < 2-NP (3,74) < 2,4-DNP (4,88), este parámetro está relacionado con el efecto resonante de las estructuras [73,74], por tanto, una mayor cantidad de grupos -NO_2 sustituidos en el anillo bencénico favorecería la interacción electrostática del compuesto fenólico con la parte polar ($\text{-N(CH}_3)_3^+$) expuesta del catión amónico HDTMA que se encuentre ubicado sobre la arcilla, como se puede observar en la Figura 51.

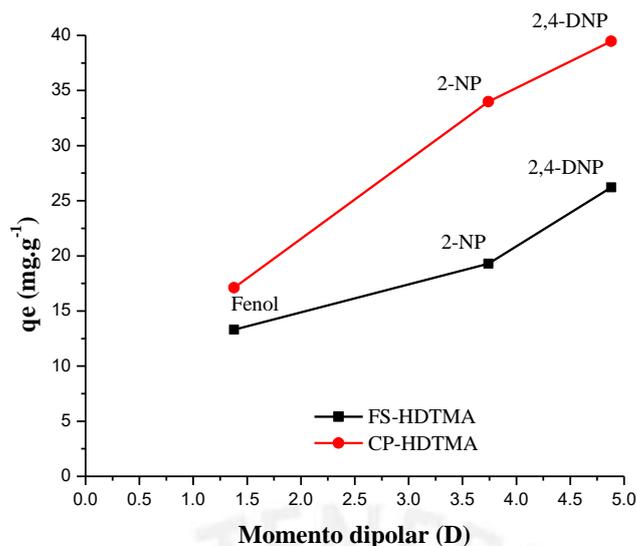


Figura 52. Variación de la capacidad de adsorción de los nitrofenoles en función a su momento dipolar (D).

b) Clorofenoles:

En el estudio de la capacidad de adsorción de los clorofenoles se observó para las dos arcillas organofílicas, el siguiente orden ascendente: fenol < 2-CP < 2,4-DCP, nuevamente la adsorción se vio favorecida con el aumento de los grupos cloro sustituidos en el fenol, la capacidad de adsorción sigue un orden inverso a su solubilidad como se muestra en la figura 53 y aumenta conforme se incrementa la constante de partición (figura 54), como se indicó anteriormente la constante $\log P_{ow}$ está relacionada con la capacidad de adsorción y movilización hacia zonas hidrofóbicas como tejidos grasos, suelos y sedimentos. La adición de grupos cloro al fenol reduce su energía de interacción con el agua [73], por esta razón el compuesto disustituido 2,4-diclorofenol posee una menor solubilidad y una constante de partición mayor, dándole una característica más hidrofóbica y favoreciendo una mayor adsorción en las arcillas organofílicas en relación con el 2-CP y el fenol.

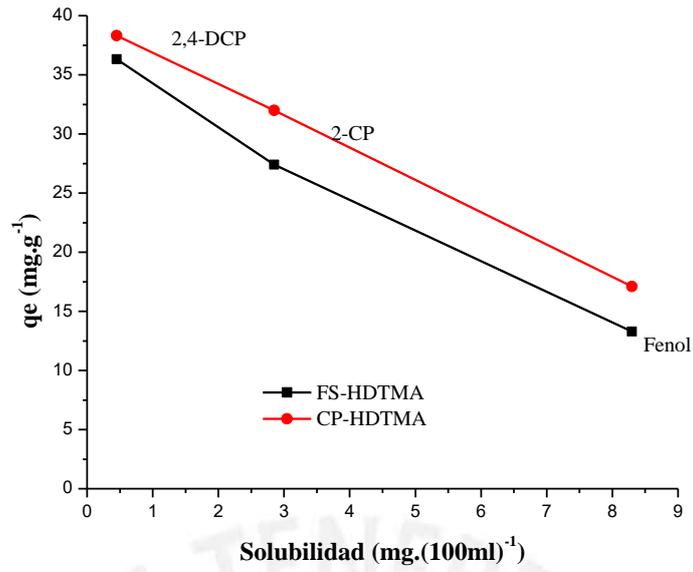


Figura 53. Variación de la capacidad de adsorción de los clorofenoles en función a su solubilidad

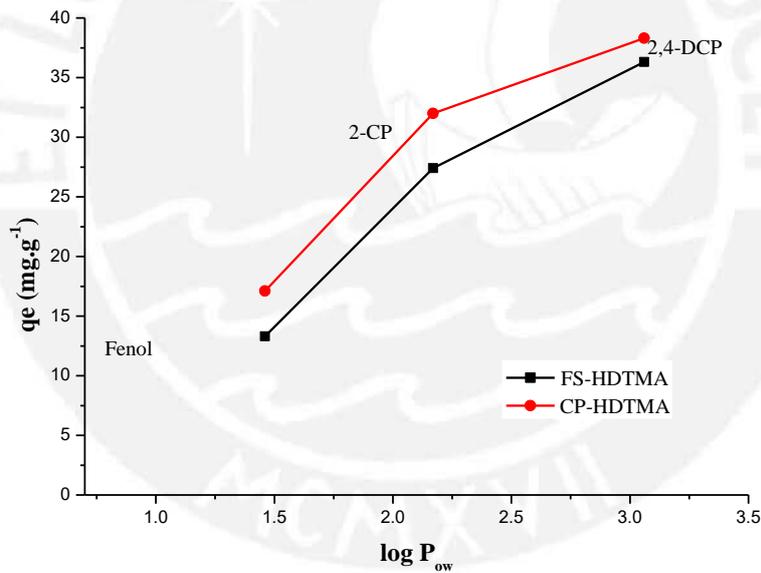


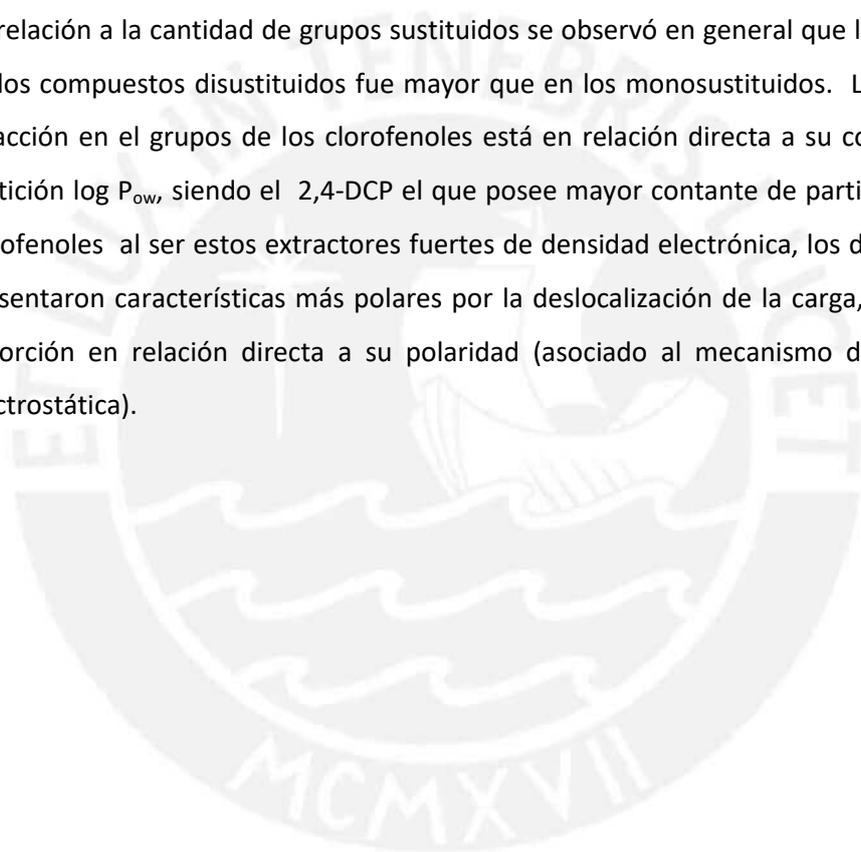
Figura 54. Variación de la capacidad de adsorción de los clorofenoles en función a la constante de partición ($\log P_{ow}$)

VII.- CONCLUSIONES

- Se obtuvieron dos arcillas organofílicas: FS-HDTMA a partir de una arcilla bentonita cálcica natural y CP-HDTMA preparada a base de la arcilla homoionica CP (obtenida de la FS intercambiada con Na^+). Ambas arcillas organofílicas presentaron altas capacidades de adsorción hacia los nitro y clorofenoles.
- La caracterización de las arcillas organofílicas por XRD mostró que la modificación de las arcillas incrementó la distancia interlaminar (d_{001}) en 10.5 Å para la arcilla CP-HDTMA y en 7Å para la arcilla FS-HDTMA, evidenciando una mayor incorporación del catión HDTMA en la CP-HDTMA con respecto a la FS-HDTMA. Este hecho también se pudo corroborar por la mayor pérdida de masa obtenida en el rango de 200-500°C (descomposición del HDTMA) para la CP-HDTMA en los análisis TGA y por la presencia de grupos funcionales asociados al catión HDTMA en los análisis FTIR.
- El análisis textural permitió establecer que se trata de materiales principalmente mesoporos. Se encontró además que el área superficial se había reducido en ambas arcillas hasta valores de 5 m^2/g , debido a que parte del catión amónico podía estar rellenando el espacio interlaminar disponible y parte podía estar cubriendo la superficie externa, afectando de esta manera la difusión del adsorbato.
- Los análisis de acidez, basicidad total y la determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de las arcillas naturales (FS, CP) mostraron que estas arcillas eran básicas. El proceso de intercalación con el catión amónico HDTMA redujo ligeramente la basicidad de la superficie del material ($\text{pH}_{\text{PZC}}(\text{CP-HDTMA})= 9,29$ y $\text{pH}_{\text{PZC}}(\text{FS-HDTMA})=8,87$), esto influyó posteriormente en la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos.
- En los ensayos cinéticos las arcillas organofílicas mostraron una fuerte interacción adsorbato-adsorbente desde los primeros minutos de contacto. En base a la capacidad de adsorción (q_t) se observó en general el siguiente orden descendente:
adsorbatos disustituídos > adsorbatos monosustituídos > fenol
mostrando la CP-HDTMA una mayor adsorción comparada con la FS-HDTMA. Las arcillas de partida mostraron en todos los casos una adsorción muy baja.
- Para todos los compuestos fenólicos analizados, utilizando ambos adsorbentes CP-HDTMA y FS-HDTMA, el modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor describió la cinética de adsorción, indicando que la adsorción depende principalmente de los sitios de adsorción disponibles.

- Del análisis de las isotermas se puede establecer un comportamiento similar entre los nitrofenoles y lo mismo sucede con los clorofenoles. Las isotermas obtenidas con el 2-NP y 2,4-DNP fueron del tipo C, mostrando un comportamiento casi lineal. En tanto que la adsorción del fenol, 2-CP y 2,4-DCP mostraron isotermas del tipo L, evidenciando una saturación progresiva sin alcanzar una capacidad límite. En todos los casos se evidenció una mayor adsorción con la CP-HDTMA en relación con la FS-HDTMA.
- De la correlación de los resultados experimentales con los diferentes modelos, se obtuvo que las isotermas del fenol, 2-NP y 2,4-DNP en general se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, lo que indicaría una alta capacidad de adsorción sobre una superficie heterogénea y en que la fuerza de adsorción disminuye con el aumento del grado de ocupación del sitio. En el caso de las isotermas del 2-CP y 2,4-DCP en general se correlacionaron mejor con los modelos de Langmuir y de Redlich-Perterson. Estos resultados indican que la adsorción se llevó a cabo sobre una superficie energéticamente homogénea, e independiente de la cantidad adsorbida.
- El pH de la solución tiene un efecto importante en la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos estudiados, el cual va a depender del pKa, es decir, la desprotonación y protonación de dichos compuestos. Además el pH influye en la carga superficial del adsorbente. La mayor capacidad de adsorción se encontró en el rango de pH de 8.5-10 para el fenol; 4-7 para 2-NP; 4-8 para 2-CP; 3-4 para 2,4-DNP y 4-8 para 2,4-DCP. En todos los casos la arcilla organofílica FS-HDTMA presentó una característica de mayor hidrofobicidad, con esta arcilla la retención del adsorbato se dio predominantemente por un mecanismo de adsorción por partición aunque también hubo adsorción por atracción electrostática pero en menor magnitud. En el caso de la arcilla organofílica CP-HDTMA el proceso de adsorción se llevó a cabo por combinación de los mecanismos tanto de partición como de atracción electrostática, lo cual contribuyó a una mayor capacidad de adsorción.
- La naturaleza de la arcilla de partida también tuvo un efecto importante en la adsorción. La arcilla CP tuvo una mayor homogeneidad y capacidad de cambio catiónico (CEC) que la arcilla natural FS, esto permitió un mayor incremento en el intercambio con el catión HDTMA, evidenciado por los ensayos de XRD y TGA, lo que se reflejó en una mayor capacidad de adsorción observada en la arcilla organofílica CP-HDTMA.

- En el estudio del efecto de la fuerza iónica se observó que el incremento de la fuerza iónica mejora la capacidad de adsorción. Al incrementar la concentración de electrolitos de 0 a 20% se favoreció en todos los casos la difusión del adsorbato hacia la superficie del adsorbente, este comportamiento fue explicado por el efecto de *salting out*. Adicionalmente, no hubo cambio en el tipo de isoterma y la adsorción utilizando la arcilla CP-HDTMA fue mayor comparada con la FS-HDTMA.
- También se observó una influencia en el tipo y cantidad de grupos sustituyentes en el anillo bencénico, así se determinó que los clorofenoles presentaban un carácter más hidrofóbico que los nitrofenoles, esto se evidenció por una mayor adsorción hidrofóbica, dicho efecto fue mayor con la arcilla FS-HDTMA que con la CP-HDTMA. En relación a la cantidad de grupos sustituidos se observó en general que la adsorción de los compuestos disustituidos fue mayor que en los monosustituidos. La fuerza de atracción en el grupos de los clorofenoles está en relación directa a su constante de partición $\log P_{ow}$, siendo el 2,4-DCP el que posee mayor constante de partición; en los nitrofenoles al ser estos extractores fuertes de densidad electrónica, los disustituidos presentaron características más polares por la deslocalización de la carga, estando la adsorción en relación directa a su polaridad (asociado al mecanismo de atracción electrostática).



VIII. - BIBLIOGRAFÍA:

- [1] ATSDR: Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades. (<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/indexAZ.asp#F>). Fecha de consulta: 25/04/16.
- [2] EPA, United States Environmental Protection Agency, Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act (CWA). (<http://www2.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>). Fecha de consulta: 22/04/16.
- [3] Ministerio del Ambiente (MINAM), Perú, 2015. Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM. (<http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2015/12/Decreto-Supremo-N%C2%B0-015-2015-MINAM.pdf>). Fecha de consulta: 22/04/16.
- [4] Ministerio del Ambiente (MINAM), Perú, 2008. Decreto Supremo N° 037-2008-PCM. (<http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wpcontent/uploads/sites/22/2015/01/DSN%C2%B0-037-2008-LMP-Efluente-para-Subsector-Hidrocarburos.pdf>). Fecha de consulta: 20/06/16.
- [5] Zhang, Y.; Yang, B.; Han, Y.; Jiang, C.; Wu, D. y Ma, J. (2016). Novel iron metal matrix composite reinforced by quartz sand for the effective dechlorination of aqueous 2-chlorophenol. *Chemosphere*, **146**, 308-314.
- [6] Kumar, P.; Srivastava, A. y Pal, V. (2014). Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, **266**, 42–59.
- [7] Nezamzadeh-Ejhieh, A. y Khorsandi, S. (2014). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 937–946.
- [8] Ahmanuzzaman, Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **143**, 48-67.
- [9] Jian, L.; Xiang, M.; Chang, H. y Du, J. (2009). Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*, **100**, 1168–1173.
- [10] Gammoudi, S.; Frini-Srasra, N. y Srasra, E. (2012). Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, **69**, 99–107.

- [11] Messabeb-Ouali, A.; Benna-Zayani, M.; Kbir-Ariguib, N. y Trabelsi-Ayadi, M. (2009). Physicochemical characterization of organophilic clay. *Physics Procedia*, **2**, 1031-1037.
- [12] He, H.; Ma, L.; Zhu, J.; Frost, R.; Theng, B. y Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, **100**, 22–28.
- [13] Park, Y.; Ayoko, G.; Kurdi, R.; Horvath, E.; Kristof, J.; Frost, R. y Kristof, J. (2013). Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **406**, 196–208.
- [14] Park, Y.; Ayoko, G. y Frost, R. (2011). Characterization of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid and Interface Science*, **360**, 440–456.
- [15] Akçay, M. y Akçay, G. (2004). The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **B113**, 189-193.
- [16] Rawajfih, Z. y Nsour, N. (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenol sorption onto surfactant-modified bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 39-49.
- [17] Koyuncu, H.; Yildiz, N.; Salgin, U.; Koroglu, F. y Calimi, A. (2011). Adsorption of o-,m- and p-nitrophenols onto organoclays modified bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 1332-1339.
- [18] Zhang, L.; Zhang, B.; Wu, Tao.; Sun, D. y Li, Y. (2015). Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **484**, 118–129.
- [19] Huang, L.; Zhou Y.; Gou, X. y Chen, Z. (2015). Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Pb(II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **22**, 280–287.
- [20] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez, F.; Rouquerol, J. y Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*. **87**(9-10), 1051–1069.
- [21] Limousin, G.; Gaudet, J.; Charlet, J.; Sznknect, S.; Barthe`s, V. y Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **22**, 249–275.

- [22] Giles, C.; Smith, D. y Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I.Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**, 755–765.
- [23] Dada, A.; Olalekan, A.; Olatunya, A. y Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **3**(1), 38-45.
- [24] Hamdaoui, O. y Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 381–394.
- [25] Gunay, A.; Arslankaya. E. y Tosun. I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 362–371.
- [26] Lagergren S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, **24**(4), 1–39.
- [27] Ho, Y. y McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451–465.
- [28] Weber, W. y Morris, J. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers*, **89**, 31–60.
- [29] Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, **153**, 1–8.
- [30] Theng, B. (2012). The Clay Minerals, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, *Developments in Clay Science*, **4**, 3–45.
- [31] Picasso, G. y Sun Kou, M.R. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Revista de la Sociedad Química del Perú. Perú*, **74**(1), 57-74.
- [32] Xi, Y.; Frost, R.; He, H.; Klopogge, T.; Bostrom. T.(2005). Modification of Wyoming Montmorillonite Surfaces Using a Cationic Surfactant. *Langmuir*, **21**, 8675-8680.

- [33] Zhu, R.; Chena, Q.; Zhoua, Q.; Xi, Y.; Zhua, J.; He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, **123**, 239–258.
- [34] Xue, G.; Gao, M.; Gu, Z.; Luo, Z.; Hu, Z. (2013). The removal of p-nitrofenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chemical Engineering Journal*, **218**, 223–231.
- [35] Zhao, Q.; Susan, E.; Burns, S. (2012). Molecular Dynamics Simulation of Secondary Sorption Behavior of Montmorillonite Modified by Single Chain Quaternary Ammonium Cations. *Environmental Science Technology*, **46**, 3999–4007.
- [36] Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, 2nd ed.; Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [37] Grundlingh, J.; Dargan, P.; El-Zanfaly, M.; Wood, D. (2011). 2,4-Dinitrophenol (DNP): A Weight Loss Agent with Significant Acute Toxicity and Risk of Death. *American College of Medical Toxicology*, **7**, 205–212.
- [38] Ademola, O. (2011). Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*, **83**, 1297–1306.
- [39] Lazo Cannata, J.C. (2011). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol. Tesis de la Maestría en Ingeniería y Ciencias de los materiales. Escuela de Pos-Grado. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [40] Webb, P.; Orr, C., contributors Camp R. W.; Olivier, J. y Yunes, S. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, Estados Unidos: Micromeritics.
- [41] Zaghouane-Boudiaf, H. y Boutahala, M. (2011). Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **170**, 120–126.
- [42] Leyva, R.; Jacobo, A.; Torres O.; Guerrero, R.; Berber, M. y Alonso, P. (2008). Adsorption of chromium (VI) from water solution onto organobentonite. *Journal environment engineering management*, **18**(5), 311-317.

- [43] Sáenz, C.; Ibarz, E.; Crespo, C. y Sacristán, J. (2015). Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. *Applied Clay Science*, **111**, 1-9.
- [44] Volzone, C. y Ortiga, J. (2004). Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions. *Process safety and Environmental Protection*, **82**, 170–174.
- [45] Wu, H.; Xie, H.; He, G.; Guan, Y. y Zhang, Y. (2016). Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*. **119**, 161–169.
- [46] Yuan, P.; Fan, M.; Yang, D.; He, H.; Liua, D.; Yuan, A.; Zhu, J. y Chen T. (2009). Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 821–829.
- [47] Bonczek, J.; Harris, W. y Nkedi-kizza, P. (2002). Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 11–17.
- [48] Hamdi, N. y Srasra, E. (2014). Acid-base properties of organosmectite in aqueous suspension. *Applied Clay Science*, **99**, 1–6.
- [49] Kriaa, A.; Hamdi, N.; Srasra, E. y Russ J. (2007). Acid–Base Chemistry of Montmorillonitic and Beidellitic-Montmorillonitic Smectite. *Russian Journal of Electrochemistry*, **43**(2), 167–177.
- [50] Chorover, J.(2005). Zero-Charge Points. Elsevier Ltd, University of Arizona, Tucson, AZ, USA.
- [51] Harris, D.; Bonagamba, T. y Schmidt-Rohr, K. (1999). Conformation of Poly(ethylene oxide) Intercalated in Clay and MoS₂ Studied by Two-Dimensional Double-Quantum NMR. *Macromolecules*, **32**, 6718-6724.
- [52] Frost, R.; Zhoua, Q.; He, H. y Xi, Y. (2008). An infrared study of adsorption of *para*-nitrophenol on mono-,di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. *Spectrochimica Acta, Part A* **69**, 239–244.
- [53] Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z. y Yang, S. (2015). The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol. *Chemical Engineering Journal*, **268**,125–134.

- [54] Lee, S.; Cho, W.; Hahn, P.; Lee, M.; Lee, Y. y Kim, K. (2005). Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science*, **30**, 174 – 180.
- [55] Zhou, Q.; Frost, R.; He, H. y Xi, Y. (2007). Changes in the surfaces of adsorbed *para* nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **307**, 50–55.
- [56] Vazquez, A.; López, M.; Kortaberria, G.; Martín, L. y Mondragon, I. (2008). Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, **41**, 24–36.
- [57] Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.; Vaia, R.; Hunter, D. y Singh, A. (2001). Thermal characterization of organically modied Montmorillonite. *Thermochimica Acta*, **367-368**, 339-350.
- [58] Foo, K. y Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2–10.
- [59] Zaghouane, H.; Boutahala, M.; Sahnoun, S.; Tiar, C., y Gomri, F. (2014). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. *Applied Clay Science*, **90**, 81–87.
- [60]. Kumar K.; Porkodi, K. y Rocha, F. (2008). A Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **150**,158–165.
- [61] Hamdaouia, Q. y Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401–411.
- [62] Lazo, J.; Nieto, A.; Jacoby, A.; Paredes, A.; Sun-Kou, M. y Valverde, J. (2011). Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*, **80**, 217–224.
- [63] Jaoui, M.; Achard, C. y Rogalski, M. (2002). Solubility as a Function of Temperature of Selected Chlorophenols and Nitrophenols in Aqueous Solutions Containing Electrolytes or Surfactants. *Journal Chemical Engineering*, **47**, 297-303.

- [64] El-Nahhal, Y. (2002) Adsorptive of Chlorpyrifos on Organoclay Complexes: Influence of Salt Concentration. In: Ottner, F. and Gier, S., Eds., *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e. V*, Band 9, Beitrage zur Jahrestagung, Wien, 17-30.
- [65] Yapar, S.; Ozbudak, V.; Dias, A. y Lopes, A. (2005). Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **B121**, 135–139.
- [66] Heinz, H.; Vaia, R.; Krishnamoorti, R. y Farmer, B. (2007). Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity. *Chemistry of Materials*, **19**, 59-68.
- [67] Zhu, R. L.; Chen, W. X.; Shapley, T. V.; Molinari, M.; Ge, F.; Parker, S. C. (2011). Sorptive characteristics of organomontmorillonite toward organic compounds: A combined LFERs and molecular dynamics simulation study. *Environment Science Technology*. **45** (15), 6504–6510.
- [68] He, H.; Galy, J. y Gerad, J. (2005). Molecular simulation of the interlayer structure and the mobility of alkyl chains in HDTMA+/Montmorillonite Hybrids. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 13301-13306.
- [69] Schampera, B.; Tunega, D.; Šolc, R.; Woche, S.; Mikutta, R.; Wirth, R.; Dultz, S. y Guggenberger, G. (2016). External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **478**, 188–200.
- [70] Shah, k.; Kumar, M.; Shukla, A.; Imae, T. y Shah, D. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **407**, 493–499.
- [71] Koubaissy, B.; Joly, G.; Batonneau, I. y Magnoux, P. (2011). Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50** (9), 5705–5713.
- [72] Han, J., Deming, R. y Tao, F. (2004). Theoretical study of molecular structure and properties of the complete series of chlorophenols. *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 7736-7743.
- [73] Juang, R.; Lin, S. y Tsao, H. (2002). Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**, 234–241.

[74] Li, Z. y Bowman, R. (2001). Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Reserch*, **35**(16), 3771–3776.



IX.- ANEXOS:

ANEXO 1: Datos de los espaciados basales característicos de las arcillas.

Espaciados basales encontrados en las arcillas naturales (FS y CP), los cuales corroboran que se trata de arcillas montmorillonita, además se observa que a excepción del espaciado basal d001 los otros picos característicos no han sido modificados luego de la modificación de las arcillas.

Tabla 1. Espaciados basales del Difractograma característicos de la arcilla natural FS.

Arcilla	2θ (°)	d (Å)	Espaciados basales (d)
Montmorillonita	5,89	15,0	001
$(M^{+}_{y}.nH_{2}O)(Al^{3+}_{2-y}Mg^{2+}_{y})Si^{4+}_{4}O_{10}(OH)_{2}$	19,76	4,49	100
	35,63	2,55	110
	54,08	1,69	--
	61,97	1,49	0010
Cuarzo SiO ₂	26,6	3,35	101
Feldespato(Antorita, Albita)			
$(Ca,Na)(Al,Si)_{4}O_{8}$	28,3	3,17	--
Calcita CaCO ₃	29,48	3,03	--

Tabla 2. Espaciados basales del Difractograma característicos de la arcilla natural CP.

Arcilla	2θ (°)	d (Å)	Espaciados basales (d)
Montmorillonita	5,89	12,5	001
$(M^{+}_{y}.nH_{2}O)(Al^{3+}_{2-y}Mg^{2+}_{y})Si^{4+}_{4}O_{10}(OH)_{2}$	19,76	4,49	100
	35,63	2,56	110
	54,08	1,69	--
	61,97	1,50	0010
Cuarzo SiO ₂	26,5	3,35	101
Feldespato(Antorita, Albita)			
$(Ca,Na)(Al,Si)_{4}O_{8}$	27.84	3,20	--
Calcita CaCO ₃	29,42	3,05	--

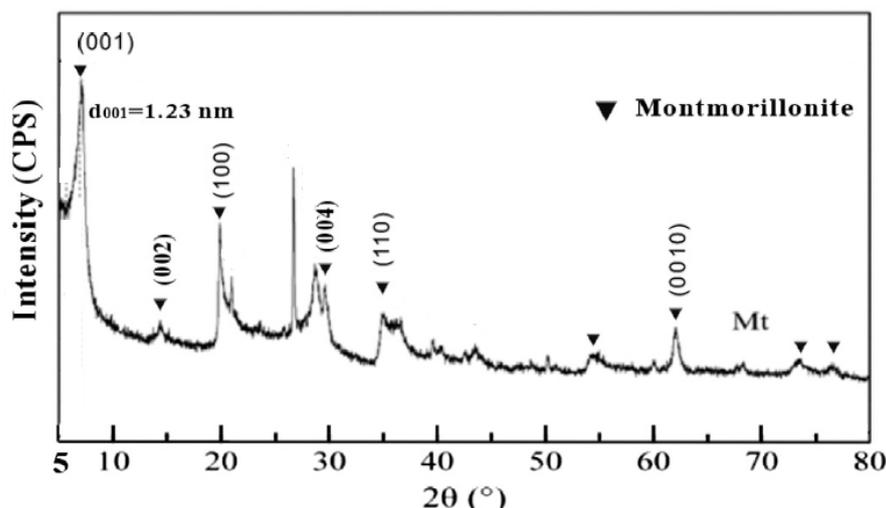


Figura 1. Gráfica característica de una arcilla Montmorillonita con sus respectivos planos de difracción.

ANEXO 2: Cálculo de la determinación analítica del punto de carga cero (PZC).

Se determina graficando la diferencia de pH (pH final- pH inicial) vs. el pH inicial, a partir de esta gráfica, se determina el valor del pH_{PZC} como el punto de cruce de la regresión lineal de los puntos.

a) Arcilla CP:

Tabla 3. Datos de pH inicial, pH final y ΔpH , de la arcilla CP.

pH inicial	pH final	ΔpH
2,103	2,28	0,177
3,141	9,174	6,033
4,252	10,072	5,82
5,027	10,185	5,158
6,232	10,139	3,907
6,96	10,205	3,245
7,932	10,228	2,296
8,95	10,288	1,338
9,754	10,224	0,47
11,218	10,982	-0,236
12,017	11,941	-0,076

A continuación se graficó el pH inicial vs la diferencia de pH, se realizó una regresión lineal en la sección lineal de la gráfica. El punto de intersección con el eje x da el valor de pH_{PZC} .

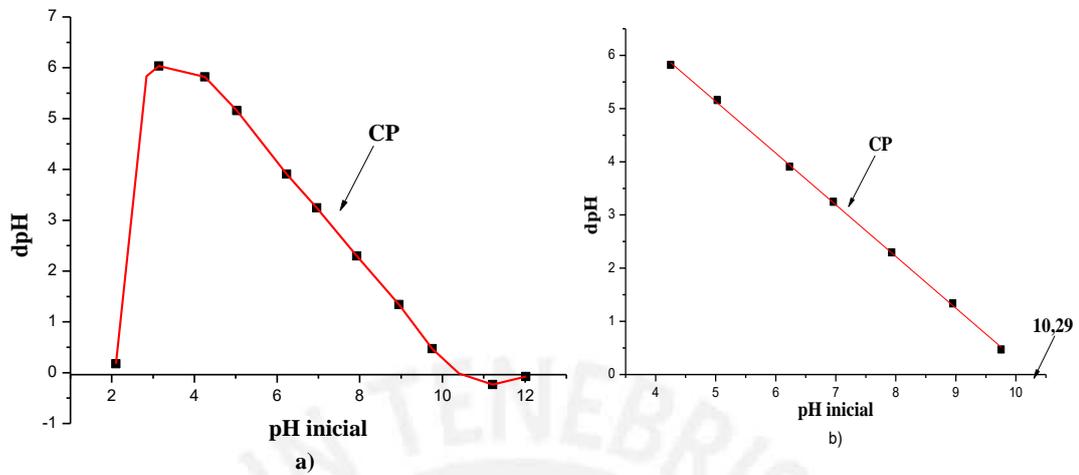


Figura 2. a) Gráfica dpH vs. pH inicial de la arcilla CP y b) Regresión lineal de los puntos intermedios.

$$y = -0,9714x + 9,991$$

$$R^2 = 0,9995$$

El punto de intersección con el eje x ($Y=0$) da el valor de pH_{PZC} :

$$0 = -0,714x + 9,991$$

$$pH_{PZC} = x = 10,29$$

El pH_{PZC} de la arcilla CP es 10,29.

b) Arcilla CP-HDTMA:

Tabla 4. Datos de pH inicial, pH final y ΔpH , de la arcilla CP-HDTMA.

pH inicial	pH final	ΔpH
2,103	2,12	0,017
3,141	5,941	2,8
4,252	8,05	3,798
5,027	8,601	3,574
6,232	8,722	2,49
6,96	8,921	1,961
7,932	9,06	1,128
8,95	9,139	0,189
9,754	9,396	-0,358
11,218	10,895	-0,323
12,017	11,955	-0,062

A continuación se graficó el pH inicial vs la diferencia de pH, se realizó una regresión lineal en la sección lineal de la gráfica.

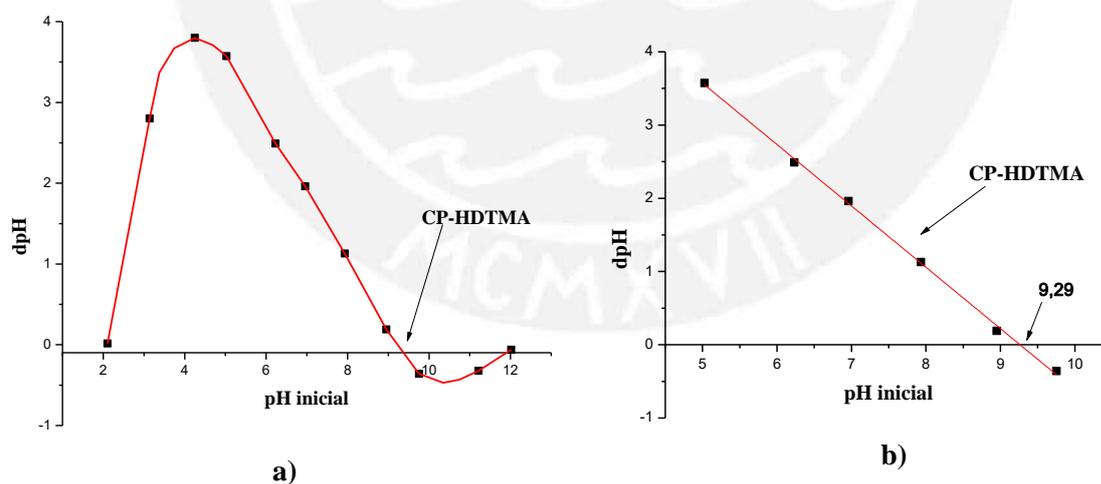


Figura 3. a) Gráfica dpH vs. pH inicial de la arcilla CP-HDTMA y b) Regresión lineal de los puntos intermedios.

$$y = -0,8376x + 7,759$$

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de pH_{PZC} :

$$pH_{PZC} = x = 9,29$$

El pH_{PZC} de la arcilla CP-HDTMA es 9,29.

c) Arcilla FS:

Tabla 5. Datos de pH inicial y ΔpH , de la arcilla FS.

pH inicial	pH final	ΔpH
2,005	2,057	0,052
2,539	2,778	0,239
4,105	8,58	4,475
5,532	8,895	3,363
7,075	8,781	1,706
7,812	8,971	1,159
10,76	10,338	-0,423

A continuación se graficó el pH inicial vs la diferencia de pH, se realizó una regresión lineal en la sección lineal de la gráfica.

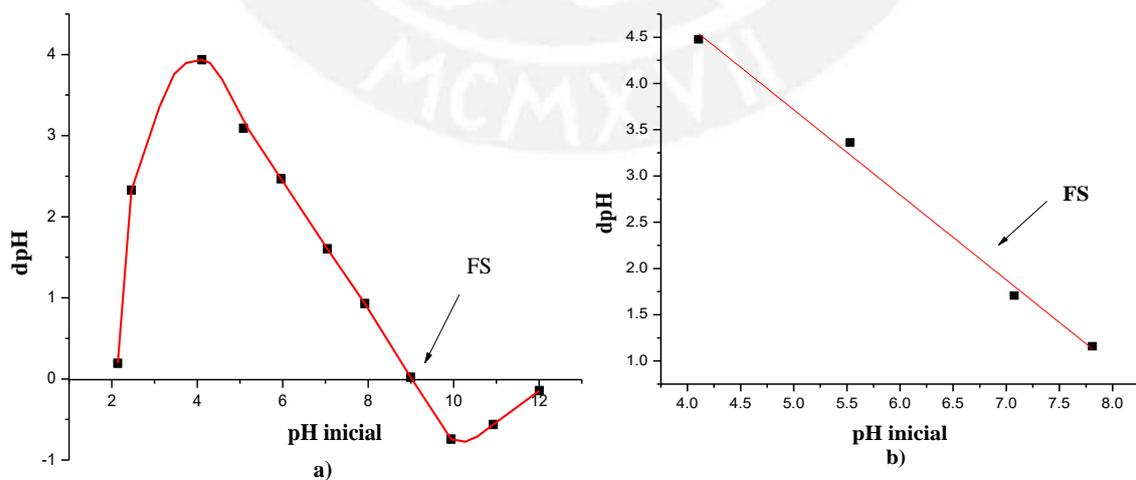


Figura 4. a) Gráfica dpH vs. pH inicial de la arcilla FS y b) Regresión lineal de los puntos intermedios.

$$y = -0,9196x + 8,3135$$

$$R^2 = 0,9952$$

El punto de intersección con el eje x (Y=0) da el valor de pH_{PZC} :

$$0 = -0,9196x + 8,3135$$

$$pH_{PZC} = x = 9,03$$

El pH_{PZC} de la arcilla FS es 9,03.

d) Arcilla FS-HDTMA:

Tabla 6. Datos de pH inicial y ΔpH , de la arcilla FS-HDTMA.

pH inicial	pH final	ΔpH
2,005	2,0295	0,0245
2,539	2,638	0,099
4,105	8,568	4,463
5,532	9,111	3,579
7,075	8,981	1,906
7,812	8,96	1,148
10,76	10,553	-0,247

A continuación se graficó el pH inicial vs la diferencia de pH, se realizó una regresión lineal en la sección lineal de la gráfica. El punto de intersección con el eje x da el valor de pH_{PZC} .

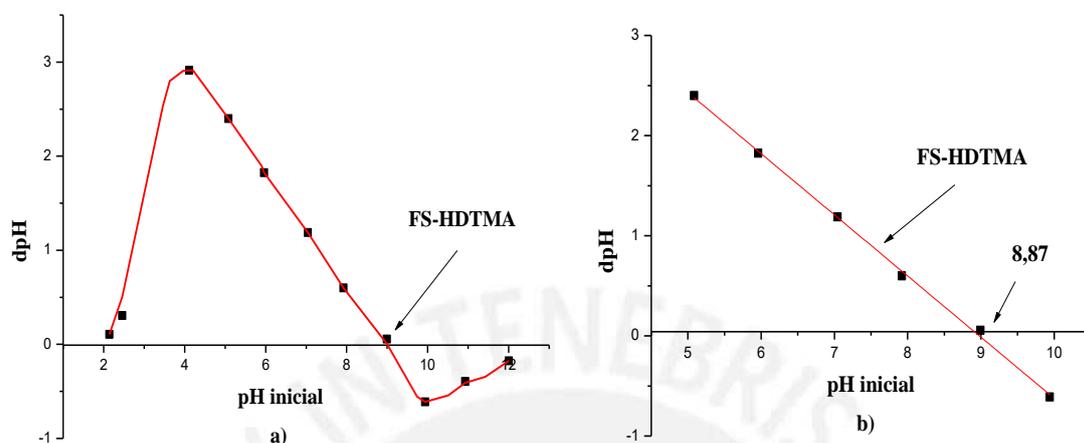


Figura 5 a) Gráfica dpH vs. pH inicial de la arcilla FS-HDTMA y b) Regresión lineal de los puntos intermedios.

$$y = -1,069x + 9,4869$$

$$R^2 = 0,9998$$

El punto de intersección con el eje x ($Y=0$) da el valor de pH_{PZC}

$$0 = -1,069x + 9,4869$$

$$pH_{PZC} = x = 8,87$$

El pH_{PZC} de la arcilla FS-HDTMA es 8,87.

ANEXO 3.- Cinéticas de adsorción de las arcillas naturales.

En la figura 6 se muestra los ensayos de adsorción realizados a las arcillas naturales para los diversos adsorbatos, estas mostraron que no presentan una buena capacidad de adsorción.

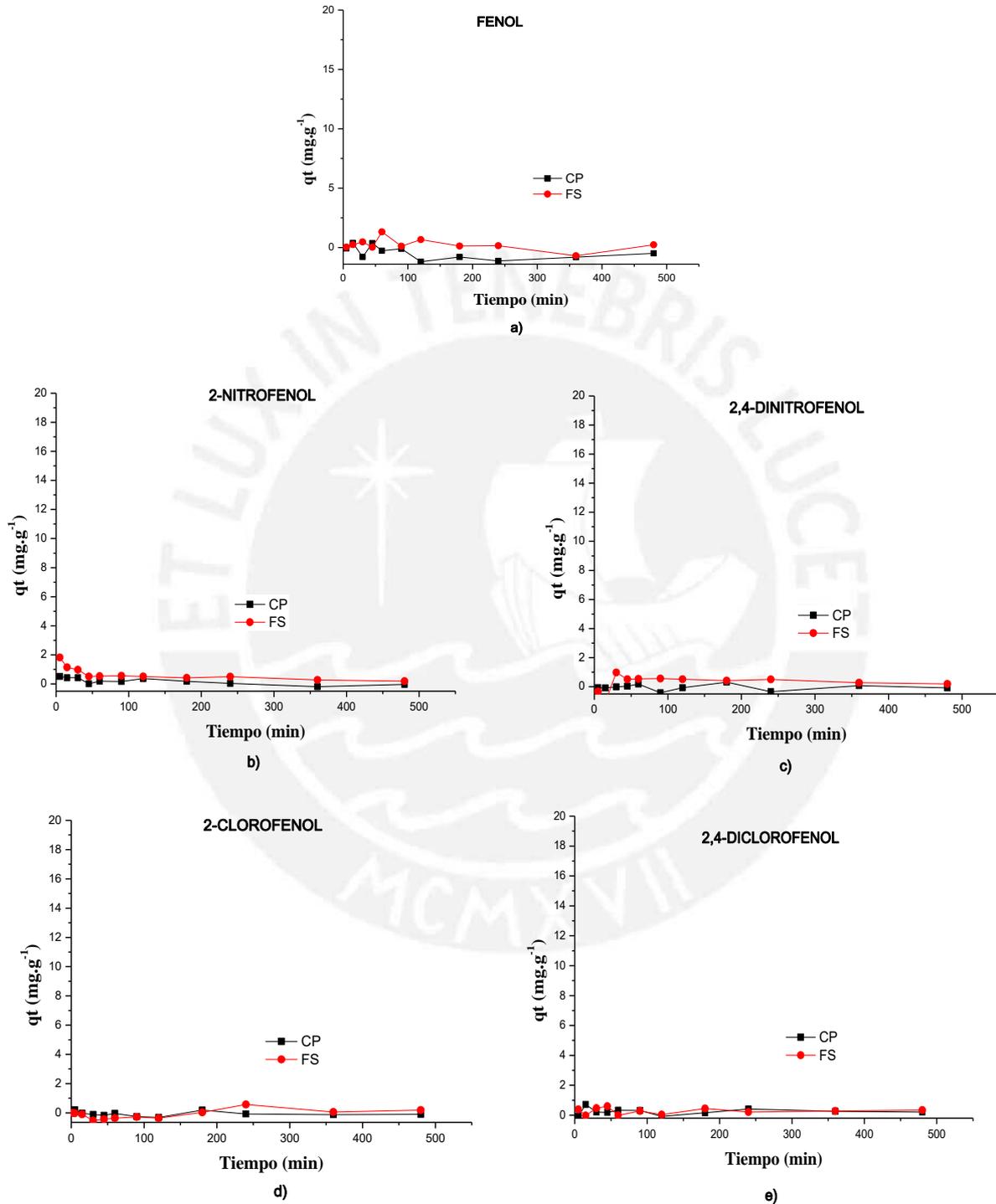
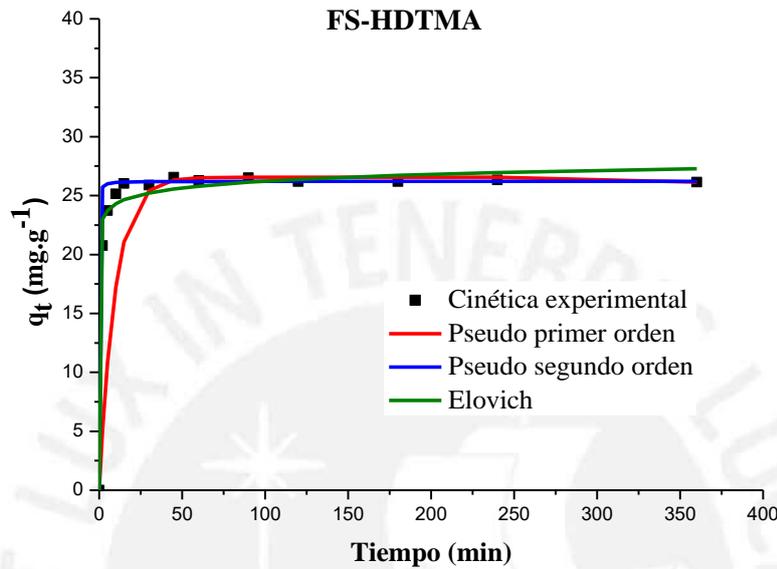


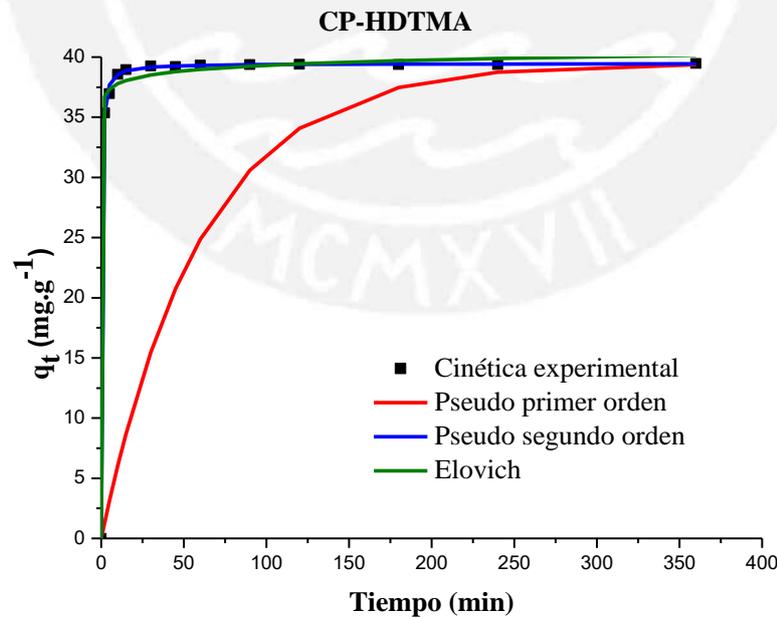
Figura 6. Cinéticas de adsorción de las arcillas naturales para los distintos compuestos a) fenol, b) 2-nitrofenol, c) 2-clorofenol, d) 2,4-dinitrofenol y e) 2,4-diclorofenol.

ANEXO 4.- Descripción de las cinéticas de adsorción restantes: 2,4-dinitrofenol, 2-clorofenol y 2,4-diclorofenol.

a) Correlación de los resultados cinéticos para la adsorción de 2,4-DNP

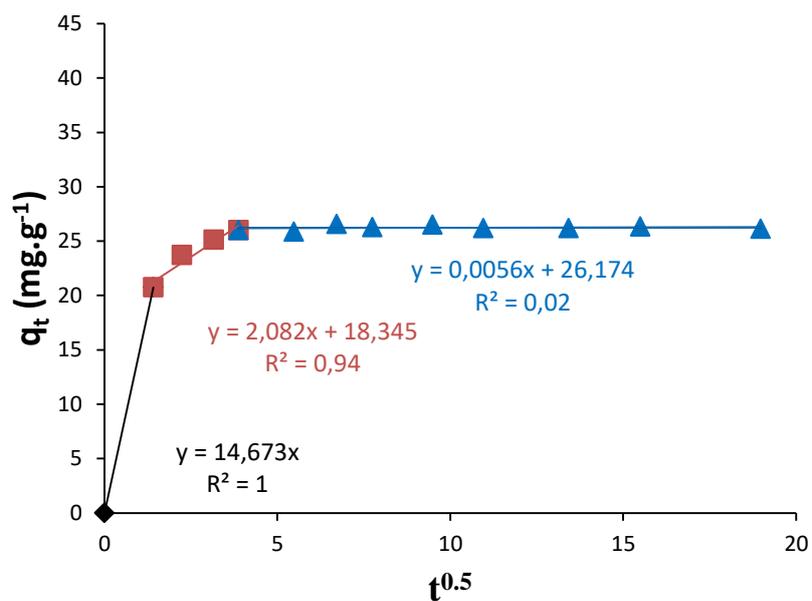


a)

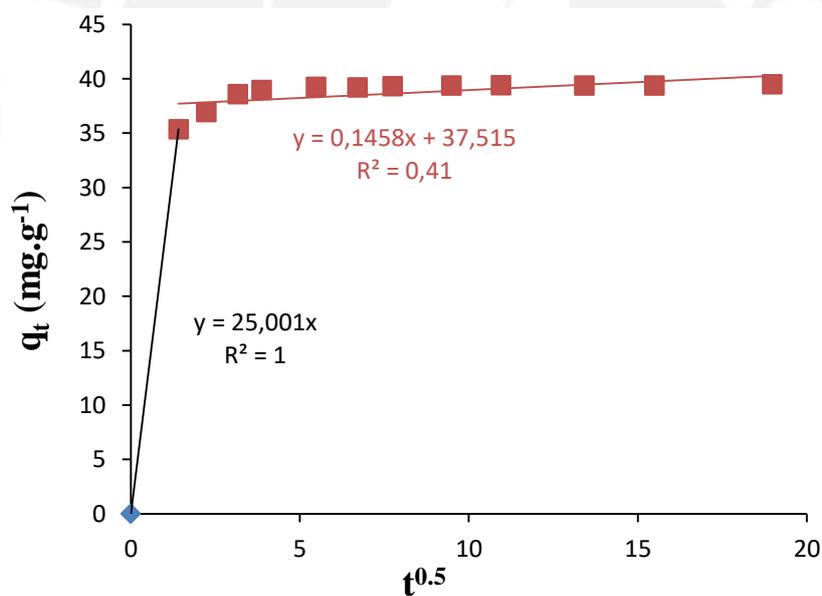


b)

Figura 7. Correlación de la cinética de adsorción de 2,4-DNP con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.



a)



b)

Figura 8. Correlación de la cinética de adsorción de 2,4-DNP con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA

De las tablas 13 y 14 se observa que la correlación de los resultados del 2,4-DNP con el modelo de Pseudo primer orden tampoco es aceptable pues se obtiene un $R^2 < 1$, valores de X^2 grandes y los valores $q_{e,cal}$ obtenidos con el modelo difieren de los valores q_e experimentales, lo cual se muestra también en las figuras 7a y 7b. Por el contrario, con el modelo de Pseudo segundo orden se obtiene una buena correlación con un $R^2 = 1,00$, valores pequeños de X^2 (CP-HDTMA ($X^2 = 0,06$) y FS-HDTMA ($X^2 = 1,21$)), lo que indica que este modelo es capaz de predecir los resultados experimentales de la adsorción de 2,4-DNP. En el caso del modelo de Elovich se tiene un $R^2 = 0,71$ para CP-HDTMA y $R^2 = 0,63$ para FS-HDTMA valores bajos en ambos casos, valores de X^2 pequeños (0,14 y 0,46), indicando que este modelo no puede predecir los valores q_e con buena precisión. Para el 2,4-DNP el modelo de difusión intraparticular da forma a una gráfica que no es lineal en todo el rango, lo que indicaría que más de un proceso afectó la adsorción [59]. Para la adsorción del FS-HDTMA (Figura 8a) se observa tres etapas, en el caso de la CP-HDTMA se presenta dos etapas asociadas con una rápida adsorción inicial, esto indica que la difusión no es el único factor limitante en el proceso de adsorción. Las constantes de velocidad de la primera, segunda y tercera etapa fueron $14,67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$, $0,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ y $0,01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$, respectivamente para la arcilla FS-HDTMA, mientras que para la arcilla CP-HDTMA las constantes de velocidad de las dos etapas fueron $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$, $0,14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$.

b) Correlación de los resultados cinéticos para la adsorción de 2-CP

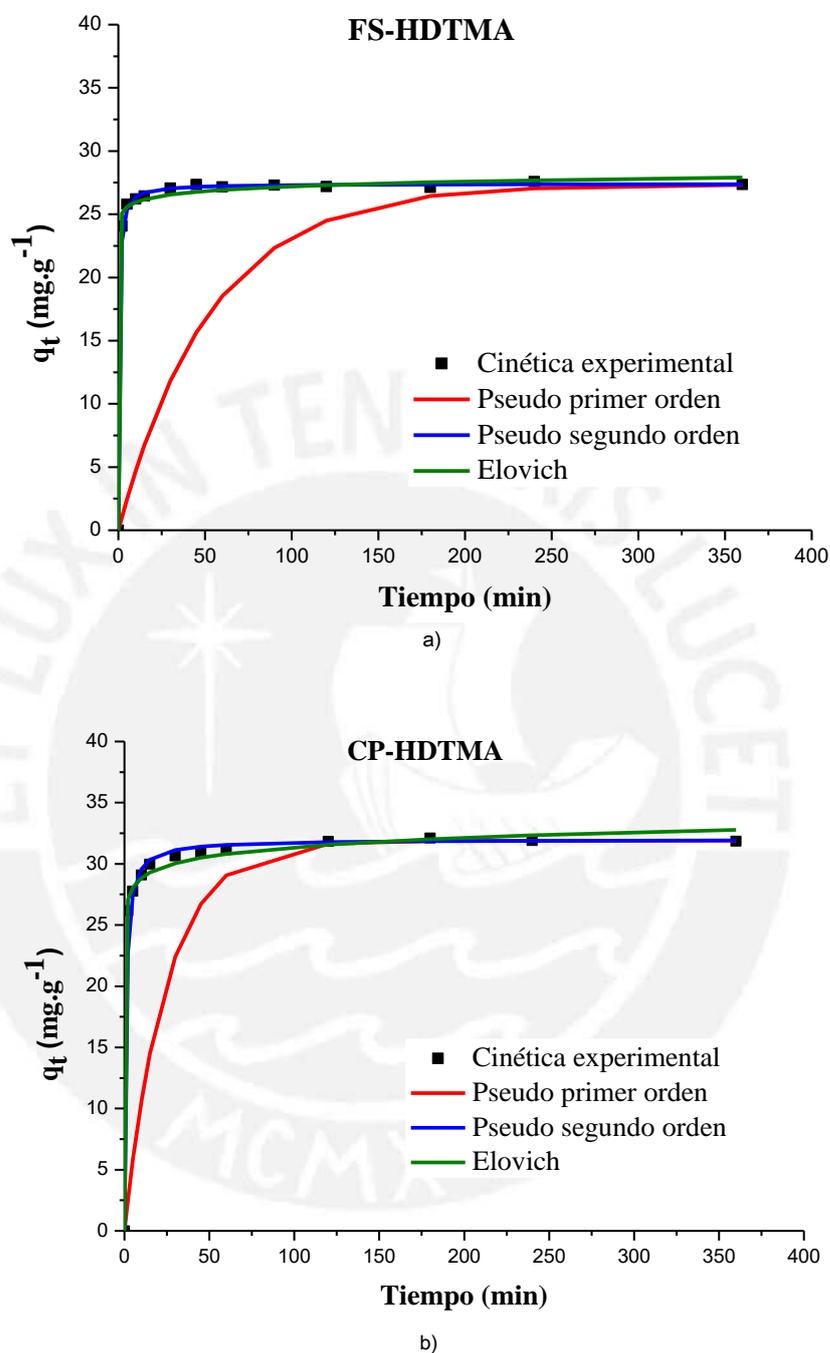
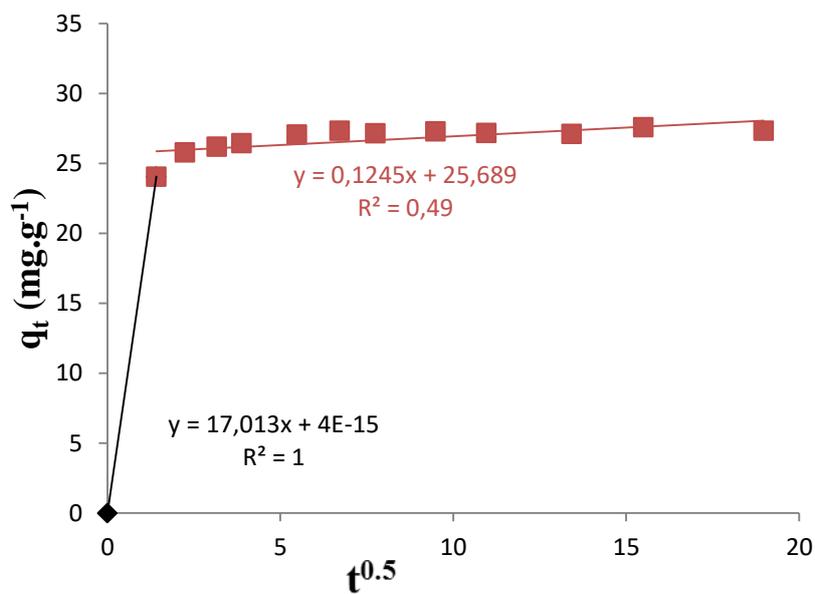
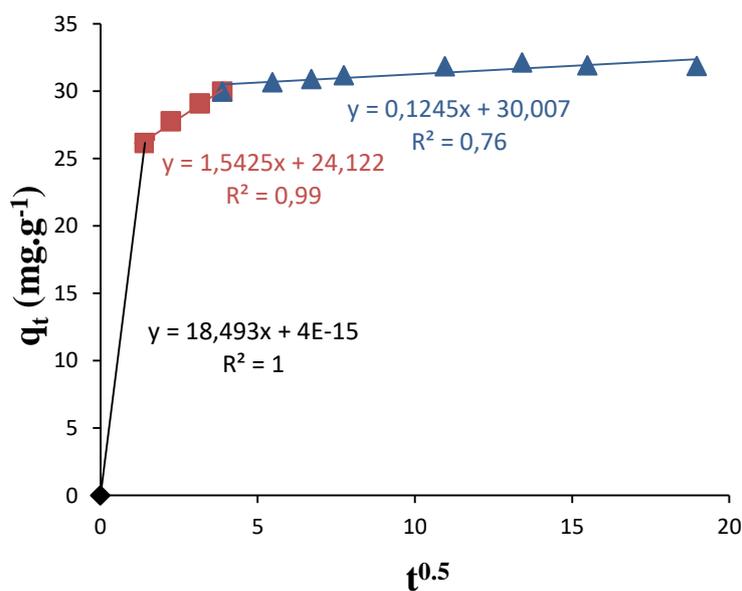


Figura 9. Correlación de la cinética de adsorción de 2-CP con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.



a)



b)

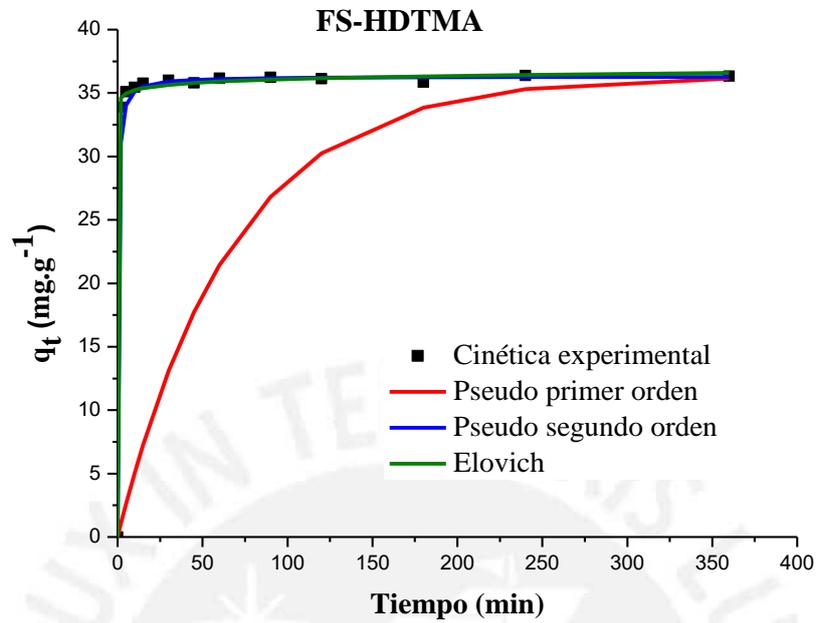
Figura 10. Correlación de la cinética de adsorción de 2-CP con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA

De las tablas 13 y 14 se observa que para el 2-CP con el modelo Pseudo primer orden no hay una buena correlación de los resultados con el modelo ($R^2 < 1$, valores de X^2 grandes), esto se observa para las dos arcillas CP-HDTMA Y FS-HDTMA. Por el contrario con el modelo de Pseudo segundo orden se observa una buena correlación con un $R^2=1.00$, con valores pequeños de $X^2=0.56$ y $X^2=0.08$ para CP-HDTMA y FS-HDTMA, respectivamente, indicando el modelo predice satisfactoriamente los valores q_t , además el valor q_e , determinado por este modelo es muy cercano al obtenido experimentalmente $q_{e,exp}$.

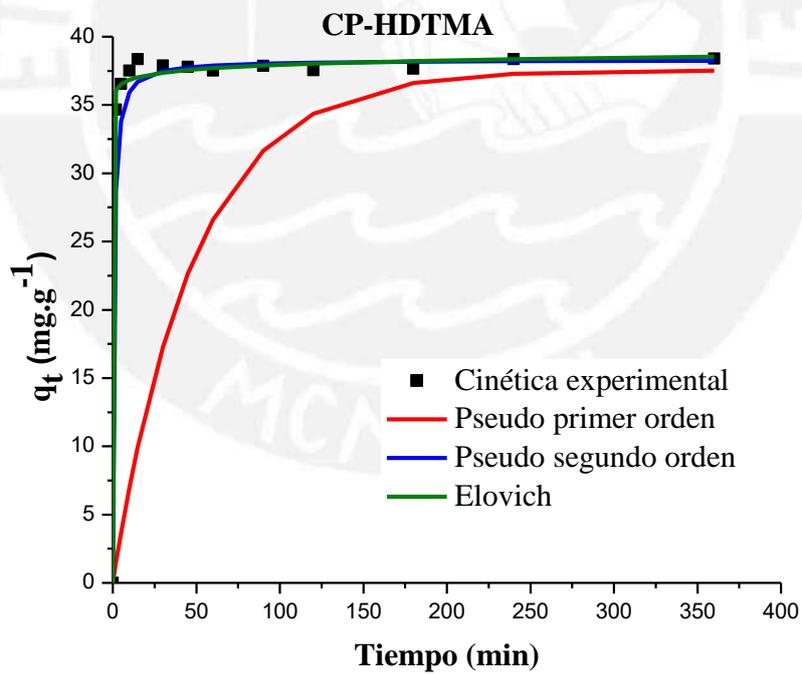
En el caso del modelo de Elovich se tiene un $R^2=0.9134$ para CP-HDTMA, valor de X^2 pequeño ($X^2=0.11$), indica que este modelo puede predecir satisfactoriamente los valores q_e . Los valores de la constante de velocidad inicial (a) es moderado similar al 2-NP y menor que los compuestos disustituidos, mientras que el número de sitios disponibles (b^{-1}) es mayor comparado con los otros compuestos pero menor que el obtenido con 2-NP. Para el adsorbente FS-HDTMA se tiene un coeficiente de correlación de $R^2=0.7804$ moderado, pero un valor pequeño de chi-cuadrado ($X^2=0.09$), a pesar de ello, este modelo no predecir con buena exactitud los valores experimentales. En la figura 9 se puede observar el ajuste de los resultados experimentales con los diferentes modelos cinéticos.

Para el 2-CP también se ha aplicado el modelo de difusión intraparticular (figura 10) en el cual se han identificado dos etapas en la adsorción para FS-HDTMA. Las constantes de velocidad de la primera y segunda etapa fueron $17,01 \text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ y $0,12 \text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ respectivamente, mientras que para la arcilla CP-HDTMA se han identificado tres etapas estando asociado con una rápida adsorción inicial. Se obtuvo los siguientes valores para las constantes de velocidad: $18,49 \text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$, $1,54 \text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ y $0,12 \text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$.

c) Correlación de los resultados cinéticos para la adsorción de 2,4-DCP.

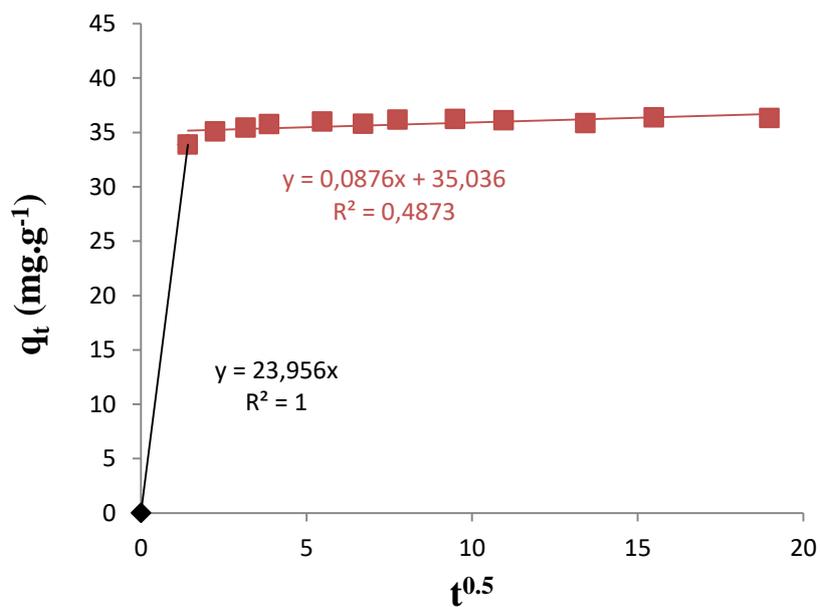


a)

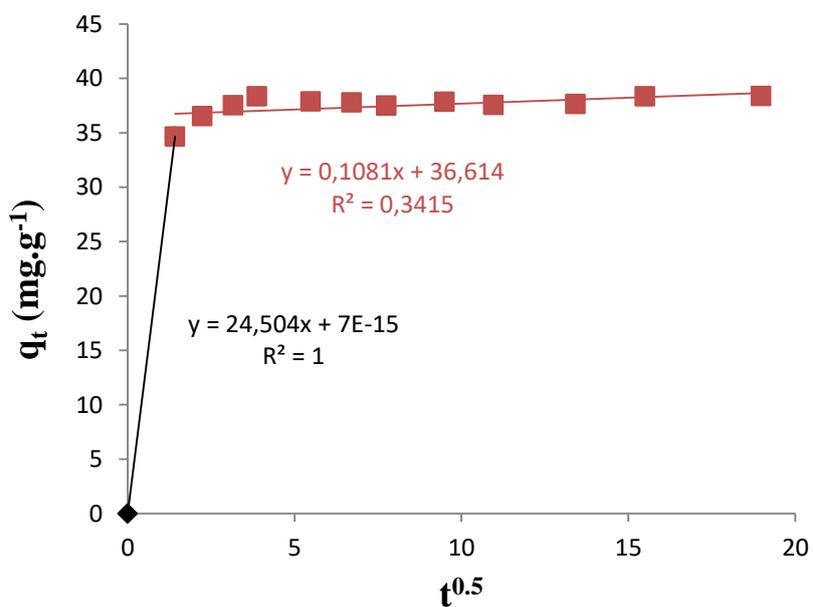


b)

Figura 11. Correlación de la cinética de adsorción de 2,4-DCP con los diferentes modelos cinéticos utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.



a)



b)

Figura 12. Correlación de la cinética de adsorción de 2,4-DCP con el modelo de difusividad intraparticular utilizando las arcillas a) FS-HDTMA y b) CP-HDTMA.

De las tablas 13 y 14 se observa que para el 2,4-DCP con el modelo Pseudo primer orden tampoco hay una buena correlación pues se obtiene un $R^2 < 1$, valores de X^2 grandes para ambas arcillas CP-HDTMA y FS-HDTMA, lo cual se observa también en las Figuras 11a y 11b. Mientras que con el modelo de Pseudo segundo orden se obtiene una buena correlación con un $R^2=1,00$ y con valores pequeños de chi-cuadrado ($X^2=0,29$ y $X^2=1,58$ para CP-HDTMA y FS-HDTMA, respectivamente), esto se confirma al comparar el valor q_e calculado por este modelo el cual es muy cercano al q_e obtenido experimentalmente.

En el caso del modelo de Elovich se tiene un $R^2=0,56$, $R^2 < 1$ el cual indica que para el adsorbente CP-HDTMA no hay una buena correlación con este modelo; lo mismo sucede para FS-HDTMA donde se obtuvo $R^2=0,76$ ($X^2=0,04$).

Para el 2,4-DCP el modelo de difusión intraparticular (figura 12) muestra un gráfico que no es lineal en todo el rango, ello indica que más de un proceso afectó la adsorción, en este caso se observa que para ambos adsorbentes el proceso de adsorción se da en dos etapas estando asociado con una rápida adsorción inicial. Las constantes de velocidad de la primera y segunda etapa fueron $23,96 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$, $0,088 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$, respectivamente para la arcilla FS-HDTMA, y para la CP-HDTMA los valores fueron $24,50 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ y $0,11 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$.

