

ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN ARCILLAS DEL ESTADO DE PUEBLA, MÉXICO

Miguel Á. HERNÁNDEZ^{1,3}, José A. VELASCO^{1,3}, Fernando ROJAS², Eduardo CAMPOS REALES^{1,3}, Víctor H. LARA², Jorge A. TORRES^{1,3} y Martha A. SALGADO⁴

¹ Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla. Edif. 76, Complejo de Ciencias, C. U., San Manuel, Puebla 72570 Puebla, México

² Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F.

³ Posgrado de Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México

⁴ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, México

(Recibido enero de 2002, aceptado octubre de 2003)

Palabras clave: compuestos orgánicos volátiles, modelo de adsorción de Freundlich, calores isostéricos de adsorción, arcilla natural

RESUMEN

Las isotermas de adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COV) tales como: benceno, tolueno, p-xileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano sobre una arcilla del estado de Puebla, México, conocida como NaBeCaLita, han sido determinadas utilizando la técnica de cromatografía de gases a diferentes temperaturas. Se usó el modelo de adsorción de Freundlich para procesar los datos procedentes de las isotermas de adsorción de cada material adsorbible sobre NaBeCaLita a las temperaturas estudiadas. Los calores isostéricos de adsorción se estimaron por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron. De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontraron las siguientes secuencias decrecientes con respecto a la cantidad adsorbida de estos COV sobre NaBeCaLita: (i) para los compuestos cíclicos como benceno, tolueno y p-xileno (BTX) el orden fue: p-xileno > tolueno > benceno; (ii) para los compuestos clorados el orden fue: cloroformo > tetracloruro de carbono > clorobenceno; (iii) para los n-alcanos se tuvo el orden siguiente: n-nonano > n-octano > n-heptano > n-hexano. Comparando todos los COV utilizados, el p-xileno y el n-nonano despliegan mayor adsorción sobre NaBeCaLita.

Keywords: VOCs, Freundlich adsorption model, VOCs isosteric heat of adsorption, natural clay

ABSTRACT

Adsorption of volatile organic compounds (VOCs) of different adsorptives such as: benzene, toluene, p-xylene, carbon tetrachloride, chlorobenzene, chloroform, n-hexane, n-heptane, n-octane and n-nonane on a clay specimen of the state of Puebla, México, labeled as NaBeCalite have been determined through the gas chromatographic technique at different temperatures. The Freundlich adsorption model has been used to process all isotherm data in the ranges of temperatures studied. The isosteric heats of adsorption have been estimated through the Clausius-Clapeyron equation; these curves exhibit the following decreasing order with respect to the VOC adsorbed amount: (i) for cyclic compounds such as benzene, toluene and p-xylene (BTX compounds) the order is: p-xylene > toluene > benzene; (ii) for chloro compounds the corresponding sequence is chloroform > carbon tetrachloride > chlorobenzene; (iii) finally for n-alkanes, the decreasing adsorption sequence is: n-nonane > n-octane > n-heptane > n-hexane. These results indicate a selective adsorption of p-xylene and n-nonane on NaBeCalite with respect to the remaining adsorptives.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia el equilibrio de adsorción y el grado de interacción, expresado en términos del cálculo de calores isostéricos de adsorción, entre las moléculas de una serie de compuestos orgánicos volátiles que se adsorben sobre un substrato arcilloso denominado NaBeCaLita. La estructura mesoporosa de este adsorbente, que existe en proporciones elevadas en la zona de Tehuacán, Puebla, presenta distribución homogénea de tamaño.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son una categoría de sustancias contaminantes que han adquirido gran importancia en los últimos años. El término COV (ó VOCs, volatile organic compounds por sus siglas en Inglés) incluye a gran número de especies químicas que son tóxicas para la salud o bien son la principal fuente de reacciones fotoquímicas en la atmósfera produciendo riesgos ambientales diversos. Sin embargo, este tipo de compuestos tienen alto valor comercial debido a sus múltiples usos en la vida diaria. Los COV se definen como “*compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno*”. Las principales fuentes de COV están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados, es decir, vapores procedentes de automóviles debido a una combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), emanaciones de industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas que son emitidos desde tanques de almacenamiento, escape de disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno); vapores procedentes de adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano); aplicación de aerosoles; emisiones de industrias de plásticos (compuestos clorados) (Choung y Lee 2001).

El incremento en la conciencia ambiental ha conducido a una regulación más estricta para controlar las emisiones de los COV. Bajo estas circunstancias se han establecido normas que regulan la emisiones de los COV, que son despedidos por la industria y además se ha exigido el control sobre este tipo de emanaciones. Existen muchas técnicas disponibles para hacerlo (basadas en la destrucción y recuperación) que presentan muchas ventajas pero también limitaciones.

La adsorción es uno de los métodos más efectivos para el control de las emisiones de los COV. El diseño de los procesos de adsorción-separación y de purificación requiere, en primera instancia, del conocimiento de los datos termodinámicos concernientes al equilibrio de adsorción para el sistema particular bajo estudio. Para aplicaciones concretas, el equilibrio de adsorción tiene que ser evaluado sobre un amplio intervalo de temperaturas.

Esta información es posteriormente usada para calcular el tiempo de operación a nivel específico de concentración del material que se va a adsorber y así derivar las condiciones de operación. Por otra parte, las isotermas de adsorción de las especies puras bajo estudio es una información fundamental para determinar si los adsorbentes a ser utilizados son adecuados o no para una remoción efectiva de COV (Tien 1994).

En trabajos reportados anteriormente se ha demostrado que la capacidad de adsorción de algunos contaminantes atmosféricos en medios porosos de origen natural (arcillas y zeolitas naturales y modificadas de la zona de Tehuacán, Puebla, México) es factible y depende, entre otras cosas, de la porosidad controlada y de las propiedades texturales adecuadas de los materiales porosos propuestos. Se ha demostrado que existe una buena correlación entre las propiedades moleculares de las moléculas contaminantes (*e.g.* diámetro cinético, polaridad), con las propiedades texturales de los materiales propuestos para realizar los procesos de adsorción deseados (Hernández *et al.* 1999).

MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema poroso de origen natural que fue seleccionado para el presente estudio fue la arcilla NaBeCaLita procedente de la zona de Tehuacán, Puebla, México.

Los compuestos orgánicos volátiles utilizados fueron reactivos de alta pureza (99 %, grado cromatográfico) suministrados por Aldrich (benceno, tolueno, p-xileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano).

Análisis por cromatografía de gases

Las propiedades de adsorción de los diversos compuestos adsorbibles en el sólido seleccionado fueron evaluadas usando un cromatógrafo de gases GC-14A de SHIMADZU, que tiene un detector de conductividad térmica (TCD). Las columnas cromatográficas fueron de vidrio (diámetro interno de 5 mm y longitud de 50 cm), empacadas con las muestras a estudiar (1.5 gramos). He (99.998 % grado cromatográfico, suministrado por INFRA), fue usado como gas de arrastre a una velocidad de 30 cm³ min⁻¹. Antes de realizar las corridas cromatográficas las columnas adsorbentes fueron deshidratadas a temperaturas del orden de 573 K durante 15 horas con el fin de eliminar vapores de agua retenidos, bajo un flujo regulado de He. Los tiempos de retención fueron medidos en cada muestra a distintas temperaturas y a partir de éstos fueron determinadas las isotermas de adsorción. El calor de adsorción (q_{st}) fue obtenido utilizando las isotermas de adsorción de los distintos compuestos orgánicos volátiles a las diversas temperaturas a las que se realizó la adsorción de cada COV. La técnica cromatográfica para medir isotermas de adsorción puede

ser usada para altas temperaturas, así como para tiempos de contacto adsorbente-adsorbato relativamente cortos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción (presión, p , Torr) *versus* cantidad de sustancia adsorbida, (a , mmol por gramo de arcilla) de los compuestos conocidos como BTX (benceno, tolueno y p-xileno) fueron obtenidas usando la técnica de cromatografía de gases en el intervalo de temperaturas de 398-498 K. El intervalo de presión fue de 0-100 Torr.

Las isothermas de adsorción de los compuestos clorados (tetracloruro de carbono, cloroformo y clorobenceno) y de los hidrocarburos lineales, (n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano), fueron estudiadas en condiciones similares de p y T a las de los compuestos BTX.

Todos los datos de adsorción para los compuestos estudiados fueron graficados convenientemente por medio de la ecuación de adsorción de Freundlich (Vasant y Kshudiram 2000):

$$a_i = k p^{1/n} \quad \forall n > 1 \quad (1)$$

donde a_i es la cantidad adsorbida, k es la constante de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el exponente de la presión del compuesto adsorbido (para todos los compuestos adsorbidos, el gráfico $\log a_i$ versus $\log p$ fue lineal).

Los parámetros de Freundlich (k y n) para la adsorción de los compuestos adsorbidos en el presente trabajo es-

TABLA I. PARÁMETROS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE BENCIENO, TOLUENO Y P-XILENO EN NaBeCaLita

Compuesto adsorbido	T K	$k \times 10^3$ mmol g ⁻¹ Torr ⁻¹	n	N	R
Benceno	398	9.981	2.009	12	0.999
	423	9.155	2.191	13	0.998
	448	9.444	2.313	9	0.999
	473	9.486	2.339	11	0.999
	498	10.651	2.454	10	0.999
		Promedio = 2.261			
Tolueno	398	10.09	1.975	9	0.999
	423	7.17	1.961	12	0.999
	448	8.44	2.287	9	0.999
	473	8.99	2.335	9	0.999
	498	8.58	2.276	10	0.999
		Promedio = 2.166			
p-Xileno	398	8.380	1.563	11	0.999
	423	7.151	1.857	11	0.999
	448	8.020	2.102	9	0.999
	473	7.082	2.027	12	0.999
	498	6.350	1.952	13	0.999
		Promedio = 1.900			

Donde k y n son los parámetros de la ecuación de adsorción de Freundlich, N es el número de datos experimentales y R es el coeficiente de correlación lineal

TABLA II. PARÁMETROS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS EN NaBeCaLita

Compuesto adsorbido	T K	$k \times 10^3$ mmol g ⁻¹ Torr ⁻¹	n	N	R
Clorobenceno	398	7.090	1.574	12	0.999
	423	8.780	2.018	10	0.999
	448	5.550	1.844	11	0.999
	473	5.590	1.948	11	0.999
	498	5.130	1.909	9	0.999
		Promedio = 1.858			
Cloroformo	398	11.600	2.106	11	0.999
	423	10.991	2.304	9	0.999
	473	7.790	2.095	11	0.999
	498	4.200	1.757	12	0.998
		Promedio = 2.065			
Tetracloruro de carbono	398	7.420	1.891	12	0.998
	423	8.900	2.334	7	0.999
	448	8.890	2.279	12	0.999
	473	4.030	1.748	13	0.998
		Promedio = 2.063			

Con el mismo pie de la **tabla I**

tán listados en las **tablas I, II y III**. En estas tablas están incluidos también el número de datos experimentales (N) con sus respectivos coeficientes de correlación lineal (R), para cada temperatura y compuesto adsorbido.

Es de enfatizar que los datos experimentales de

TABLA III. PARÁMETROS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE HIDROCARBUROS LINEALES EN NaBeCaLita

Compuesto adsorbido	T K	$k \times 10^3$ mmol g ⁻¹ Torr ⁻¹	n	N	R
Hexano	398	13.473	2.363	11	0.999
	423	12.611	2.545	11	0.999
	448	13.068	2.679	9	0.999
	473	7.210	2.249	10	0.999
	498	5.450	1.962	12	0.998
		Promedio = 2.359			
Heptano	398	7.183	1.921	11	0.998
	448	8.572	2.396	7	0.999
	498	6.313	2.142	11	0.999
		Promedio = 2.153			
Octano	398	5.920	1.666	10	0.999
	448	6.483	2.114	10	0.999
	473	8.053	2.496	6	0.999
	498	6.090	2.185	11	0.999
		Promedio = 2.115			
Nonano	398	5.824	1.486	10	0.999
	423	3.619	1.522	14	0.999
	448	5.955	1.953	12	0.999
	473	5.695	2.000	11	0.998
	498	6.730	2.271	13	0.998
		Promedio = 1.846			

Con el mismo pie de la **tabla I**

adsorción de los COV sobre la arcilla empleada como adsorbente no se ajustaron al modelo de adsorción de Langmuir, lo que indica heterogeneidad energética entre los sitios de adsorción del sustrato. Esto es consistente con el hecho de que los datos de adsorción para los compuestos bajo estudio proporcionan gráficos consistentes con la ecuación de adsorción de Freundlich (que se ajusta normalmente a una adsorción sobre superficies heterogéneas).

Los calores isotéricos de adsorción (q_{st} , kJ mmol⁻¹) a diferentes grados de llenado (a , mmol por gramo de arcilla) fueron evaluados a partir de los datos de las isothermas de adsorción obtenidos mediante una ecuación tipo Clausius-Clapeyron:

$$\log p = E - q_{st} / (2.303RT) \quad (2)$$

donde p y T son la presión de equilibrio y la temperatura, respectivamente, R es la constante universal de los gases y E es una constante (Golden y Sircar 1994).

La **figura 1** muestra las isothermas de adsorción de los compuestos BTX sobre la arcilla NaBeCalita. En esta figura se observa que las isothermas de los compuestos BTX correspondientes a 398 K presentan mayor capacidad de adsorción con respecto a las demás temperaturas y que, prácticamente, no existe separación entre las isothermas de estas sustancias a temperaturas ma-

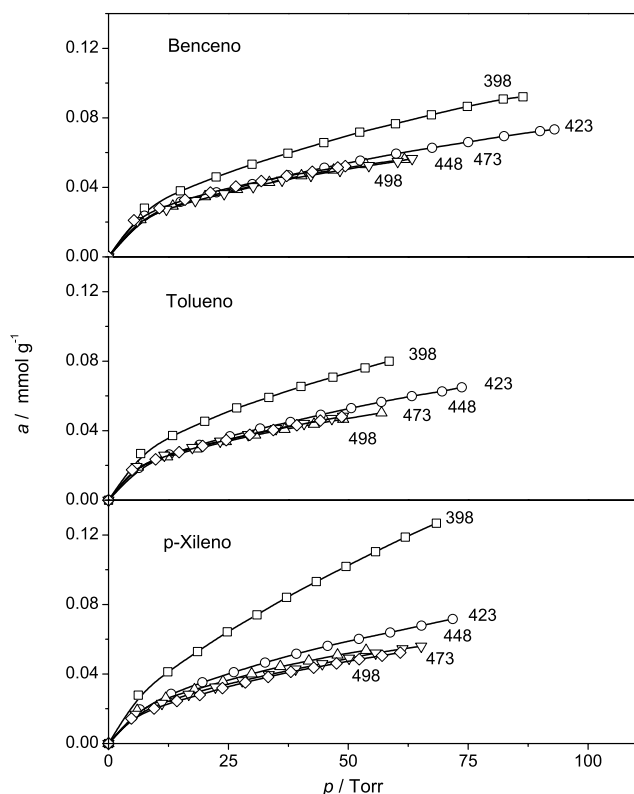


Fig. 1. Isothermas de adsorción de compuestos aromáticos BTX (benceno, tolueno, p-xileno) sobre arcilla NaBeCaLita

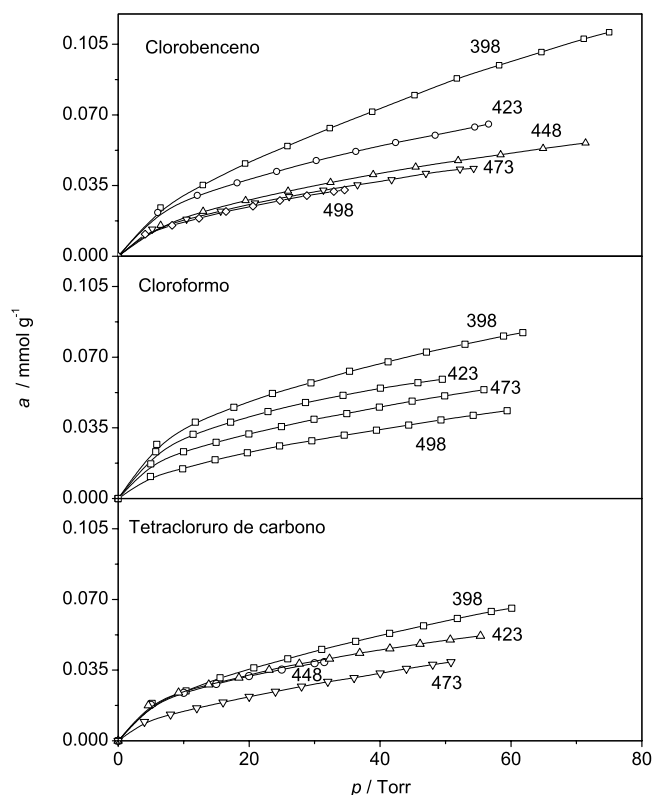


Fig. 2. Isothermas de adsorción de compuestos clorados en arcilla NaBeCaLita

yores a 398 K. De esta figura es claro que el p-xileno exhibe adsorción preferencial sobre la arcilla NaBeCalita que el tolueno y el benceno.

Las isothermas de adsorción de los compuestos clorados en la arcilla NaBeCalita se muestran en la **figura 2**, en la que se observa que la isoterma del clorobenceno correspondiente a 398 K de temperatura de presenta mayor capacidad de adsorción, con respecto a las demás temperaturas, indicando que, prácticamente, no existe separación del clorobenceno a temperaturas mayores a 423 K. Con relación con el comportamiento del cloroformo y del tetracloruro de carbono, este último efecto no es tan manifiesto como con los hidrocarburos BTX sobre el mismo adsorbente.

En la **Figura 3** se muestran las isothermas de adsorción de los alcanos lineales en la arcilla NaBeCalita. Se observa que la isoterma correspondiente al n-nonano a la temperatura de 398 K presenta mayor capacidad de adsorción con respecto a las demás temperaturas y a los demás n-alcanos adsorbidos.

La **figura 4a** muestra la dependencia del calor isotérico de adsorción q_{st} del benceno, tolueno y p-xileno a distintos grados de llenado de la arcilla con adsorbato. El calor isotérico de adsorción de BTX en la arcilla NaBeCaLita exhibe el siguiente orden: p-xileno > tolueno > benceno. Este comportamiento es consistente al esperado confor-

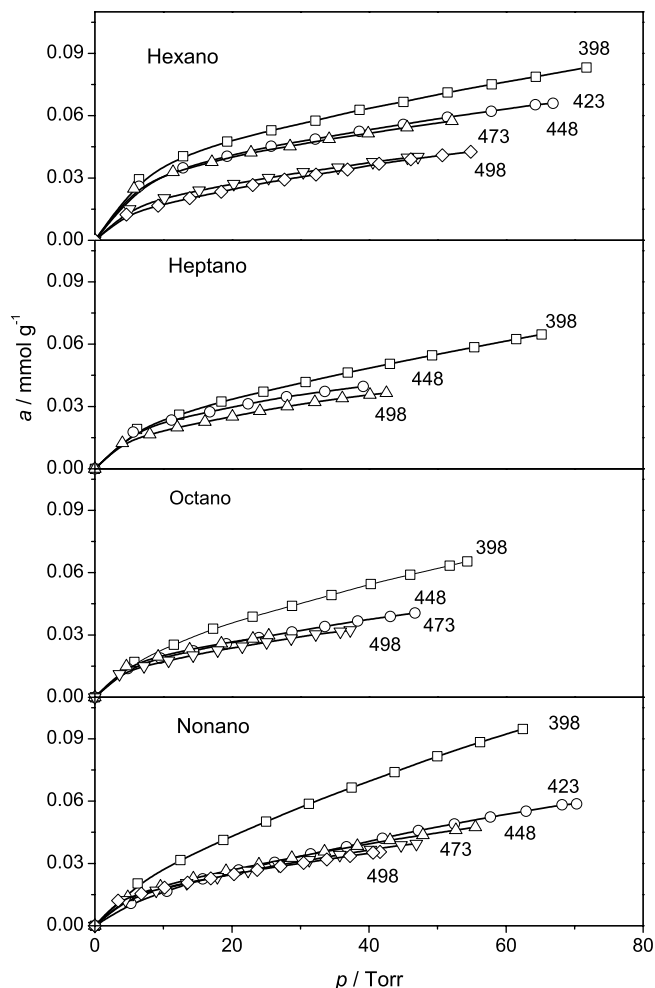


Fig. 3. Isotermas de adsorción de hidrocarburos lineales sobre arcilla NaBeCaLita

me a los siguientes potenciales de ionización: benceno (9.3 eV) > tolueno (8.8 eV) > p-xileno (8.5 eV), como se muestra en la **tabla IV** (Dixit y Rao Prasada 1999).

El aumento en la masa molar de los compuestos adsorbidos da como resultado el incremento en los calores de adsorción, que está asociado a incremento en las fuerzas de dispersión entre adsorbente y adsorbato. Sin embargo, en el presente caso, el incremento en los calores de adsorción es relativamente alto para ser causado sólo por el incremento en las fuerzas de adsorción. La presencia de los grupos metilo unidos a los núcleos aromáticos de los compuestos adsorbidos producen el incremento en la densidad electrónica en el anillo aromático y, consecuentemente, ocasionan la disminución en el potencial de ionización del material adsorbible.

En la **figura 4b** se observa la dependencia del calor isostérico de adsorción de los compuestos clorados en la arcilla NaBeCaLita: en el siguiente orden: cloroformo > tetracloruro de carbono > clorobenceno. Para

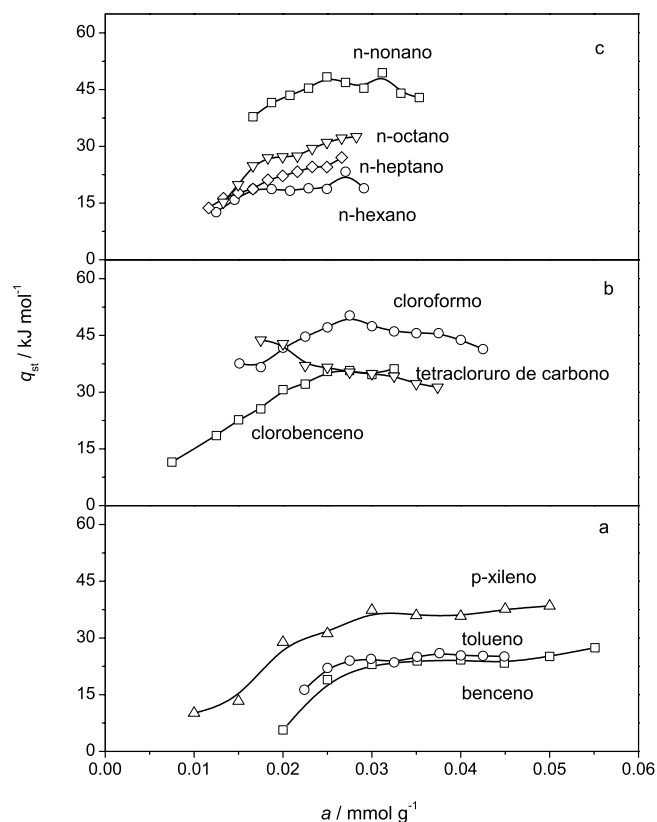


Fig. 4. Calores isostéricos de adsorción de compuestos orgánicos volátiles sobre CaBeaLita. a. BTX, b. compuestos clorados c. hidrocarburos lineales

cloroformo y clorobenceno, el comportamiento de los calores isostéricos de adsorción mostrado es similar a la tendencia mostrada por los calores isostéricos de adsorción de los hidrocarburos aromáticos en la arcilla NaBeCaLita; es decir, existe un incremento inicial en

TABLE IV. CONSTANTES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ADSORBIBLES

Compuesto adsorbido	σ nm	d nm	P eV	MM g mol ⁻¹
Hexano	0.43	1.030	9.97-10.29	86.178
Heptano	0.43	1.156	9.83-10.16	100.205
Octano	0.43	1.282	9.7-10.20	114.232
Nonano	0.43	1.408	9.48-9.87	128.259
Benceno	0.585	0.73	9.2-9.7	78.114
Tolueno		0.835	8.8	92.141
p-Xileno	0.663	0.94	8.5(p-)	106.168
Clorobenceno			8.99-9.12	112.559
Cloroformo	0.539		11.3-11.5	119.378
Tetracloruro de Carbono	0.595		11-11.69	153.823

Donde d es la amplitud de la molécula, σ es el diámetro cinético de la molécula, P es el potencial de ionización y MM es la masa molecular

los calores isostéricos de adsorción lo que se puede atribuir a cierta homogeneidad energética de los sitios de adsorción. Posteriormente, existe un comportamiento casi constante en los calores de adsorción, algo que sería atribuible a las interacciones laterales que se presentan entre las moléculas adsorbidas.

El comportamiento de los calores isostéricos de adsorción del tetracloruro de carbono sobre la arcilla presenta un comportamiento totalmente diferente al mostrado por los compuestos adsorbidos anteriores. Se observa un ligero descenso en el calor isostérico de adsorción, a lo largo de un amplio intervalo de superficie cubierta. Este comportamiento es muy común en superficies no uniformes, aunque existen interacciones específicas adsorbente-adsorbato. En general, a bajas cantidades adsorbidas, la magnitud del calor isostérico de adsorción decrece con el aumento de la cantidad adsorbida. Este comportamiento es típico en adsorbentes que poseen sitios de adsorción heterogéneos.

Asimismo, en la **Figura 4c** se muestra la dependencia de los calores isostéricos de adsorción de los n-alcanos en la arcilla NaBeCaLita, la siguiente secuencia de calores de adsorción: n-nonano > n-octano > n-heptano > n-hexano. Este comportamiento de los calores isostéricos de adsorción se relaciona con superficies muy uniformes para los compuestos adsorbidos en cuestión, pero las interacciones adsorbente-compuesto adsorbido son dominantes, debido a la interacción energética alta entre los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de los alcanos y los átomos de oxígeno de las paredes de los canales de la arcilla (Rees y Rees 1987). En este caso, las interacciones laterales entre las mismas moléculas adsorbidas son menos importantes y, consecuentemente, los calores de adsorción sufren pequeñas variaciones sobre un amplio intervalo de cobertura del adsorbato sobre la superficie.

Las moléculas de los n-alcanos (diámetro cinético, $\sigma = 0.43$ nm) interactúan fuertemente con el potencial de adsorción de las paredes de los canales y se restringen solamente a los grupos metilo inicial y final de las cadenas de los n-alcanos alojados en el sistema poroso.

Para interacciones no específicas que se pueden contemplar, el potencial de adsorción es casi íntegramente producto de las fuerzas de dispersión, donde las interacciones adsorbente-adsorbato son proporcionales a su polarizabilidad (Barrer 1982). Estas interacciones son más pronunciadas, particularmente para moléculas polarizables como los hidrocarburos lineales.

Tomando como base lo anteriormente explicado, los calores isostéricos de adsorción encontrados para el n-hexano a partir de las consideraciones anteriores era al esperado y es casi constante en el intervalo estudiado de coberturas del n-hexano sobre la superficie. Sin embargo, a medida que la longitud de las cadenas de los n-alcanos se incrementa, la variación de los calores

isostéricos de adsorción aumenta igualmente. Este incremento es aproximadamente 6 kJ mol^{-1} por cada grupo CH_2 adicional a partir del hexano al n-octano y de 12 kJ mol^{-1} para el nonano.

CONCLUSIONES

El comportamiento de los datos de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles a distintas temperaturas sobre una arcilla NaBeCaLita procedente de Tehuacán, Puebla, fueron descritos satisfactoriamente por la ecuación de adsorción de Freundlich. Los calores isostéricos de adsorción de los compuestos bajo estudio crecen a medida que aumenta el grado de cobertura del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, excepto para el tetracloruro de carbono, lo que revela cierta heterogeneidad energética entre los sitios de adsorción de la arcilla. Con base en el cálculo de los calores de adsorción se observa mayor capacidad de adsorción del p-xileno con respecto a tolueno y benceno, y del n-nonano con respecto a n-octano, n-heptano y n-hexano, lo que está relacionado con el número de segmentos de cada cadena de hidrocarburo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del CONACyT por medio del proyecto "Caracterización y usos de sólidos porosos naturales" Ref. 960502003.

REFERENCIAS

- Barrer R. M. (1982). *Zeolites and clay minerals*, Academic Press, Londres, p. 74.
- Choung J. H. y Lee Y. W. (2001). Adsorption equilibria of toluene on polymeric adsorbents. *J. Chem. Eng. Data* 46, 954-958.
- Dixit L. y Rao Prasada T. S. R. (1999). Heats of adsorption of hydrocarbons on zeolite surfaces: a mathematical approach. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 39, 218-223.
- Golden T. C. y Sircar S. (1994). Gas adsorption on silicalite. *J. Colloid Interface Sci.* 162, 182-188.
- Hernández M. A., Rojas F., Lara V. H. y Salgado M. A. (1999). Adsorción de agentes contaminantes en zeolitas tipo clinoptilolita. *Contaminación Atmosférica III*, Colegio Nacional (L. García-Colín, R. Varela, Eds.) pp. 165-183.
- Rees R. R. y Rees L. V. C. (1987). Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5 *Langmuir* 3, 335-340.
- Tien C. (1994). *Adsorption calculations and modeling*. Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 15-41.
- Vasant R. C. y Kshudiram M. (2000). Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41. *Langmuir* 16, 7031-7037.