UNIVERSIDAD DE LA FRONTERA

Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración Facultad de Ciencias Agropecuarias y Forestales Instituto de Agroindustria



MECANISMOS FÍSICO-QUÍMICOS INVOLUCRADOS EN LA RETENCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS EN UN SUELO ALOFÁNICO

TESIS PARA OPTAR AI GRADO ACADEMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE RECURSOS NATURALES

MARA XIMENA CEA LEMUS

TEMUCO – CHILE 2006

"MECANISMOS FÍSICO-QUÍMICOS INVOLUCRADOS EN LA RETENCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS EN UN SUELO ALOFÁNICO"

Esta tesis fue realizada bajo la supervisión de la Directora de Tesis, Dra. MARÍA CRISTINA DIEZ JEREZ, del Departamento de Ingeniería Química y ha sido aprobada por los miembros de la comisión examinadora.

MARA XIMENA CEA LEMUS

Dra. MARÍA CRISTINA DIEZ J.

DIRECTOR POST GRADO EN CIENCIAS DE RECURSOS NATURALES

Dra. MARÍA DE LA LUZ MORA G.

Dr. CRISTIAN BORNHARDT B.

DIRECCIÓN DE POST GRADO UNIVERSIDAD DE LA FRONTERA

Dr. RODRIGO NAVIA D.

Dr. GERARDO GALINDO G.

Dra. GLADYS VIDAL S.

Dedico esta tesis a mi madre por ser quien incondicionalmente me ha apoyado y alentado para seguir adelante.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros y profundos agradecimientos a la Dra. María Cristina Diez por su infinito apoyo y colaboración durante mi desarrollo profesional y de esta investigación.

También agradezco a los proyectos FONDECYT Nº 1010529 y Fundación Andes C-13755, por el financiamiento y recursos aportados para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. John Seaman, miembro del staff del "Savannah River Ecology Laboratory" donde realicé mi pasantía de investigación, principal colaborador en la realización de mis publicaciones.

También agradezco a las muchas personas que contribuyeron de una u otra manera en la realización de esta tesis, a mis compañeros del Laboratorio de Aguas Residuales de la Universidad de La Frontera, a mi familia, a Howard, Mariela, Ingrid, Alejandra y Paula por su apoyo.

De mis profesores a todos en general, en especial a los de la comisión por sus valiosos aportes, en especial a la Dra. María de la Luz Mora por sus palabras alentadoras en los momentos difíciles, y por su demostración de confianza y afecto.

Junto a ello, agradezco de todo corazón a Dios por haberme dado la posibilidad de entrar y permanecer en este programa de post grado, acompañándome hasta llegar a la meta.

RESUMEN

La liberación de substancias xenobioticas derivadas de procesos químicos y de la producción forestal constituye una fuente importante de contaminación medioambiental, ya que muchos de estos compuestos son tóxicos y resistentes a la biodegradación. En el suelo, el destino de los contaminantes es gobernado por sus interacciones con los coloides del suelo. Las características físicas y químicas del suelo, así como las propiedades químicas del contaminante, controlan su disponibilidad y transporte, afectando futuros procesos de remediación.

El objetivo general de esta investigación fue estudiar los mecanismos físico-químicos de interacción de compuestos organoclorados de bajo peso molecular con un suelo alofánico.

Se evaluó el efecto del pH, fuerza iónica, temperatura y contenido de materia orgánica en la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF, como también, el efecto de compuestos orgánicos de bajo peso molecular sobre la adsorción de clorofenoles en el suelo alofánico. Los resultados permitieron evaluar y caracterizar la influencia que ejercen los parámetros dentro del sistema. Los mecanismos de adsorción en el suelo fueron evaluados mediante el modelo de la triple capa (MTC), lo cual fue apoyado con el cálculo de parámetros termodinámicos. Finalmente, se realizó un estudio de remoción de clorofenoles por acción combinada de luz UV y la arcilla extraída del suelo alofánico.

El suelo alofánico demostró ser un buen adsorbente de clorofenoles. La adsorción de clorofenoles fue influenciada por el pH, fuerza iónica del medio y contenido de materia orgánica. La adsorción de clorofenoles disminuyó al aumentar el pH en el orden 2,4-DCF < 2,4,6-TCF < PCF; solamente la adsorción de PCF fue afectada por la fuerza iónica del medio, debido principalmente a su naturaleza iónica. Un aumento en la fuerza iónica incrementó la adsorción de PCF debido a una reducción de la repulsión electroestática con la superficie mineral. Los estudios de adsorción a diferentes profundidades del suelo indicaron que la capacidad de adsorción y el grado de afinidad por las superficies del suelo estuvieron en estrecha relación al contenido orgánico.

Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular mostraron un efecto diferencial en la adsorción de los clorofenoles por el suelo alofánico. A medida que aumentó el grado de sustitución por cloros en el anillo aromático, la adsorción disminuyó. En presencia de ácido benzoico, catecol y ácido láctico, aumentó la adsorción de 2,4-DCF, mientras que la adsorción de 2,4,6-TCF se mantuvo casi invariable y la de PCF disminuyó en aproximadamente 10%.

El uso del MTC permitió determinar que 2,4-DCF formó mayoritariamente complejos de esfera interna en el rango de pH evaluado. Por otra parte, a bajos valores de pH, 2,4,6-TCF y PCF, formaron predominantemente complejos de esfera externa, mientras que a medida que aumentó el pH de la suspensión, se formaron principalmente complejos de esfera interna.

De acuerdo al MTC y a la magnitud de los parámetros termodinámicos, se sugiere que la adsorción de clorofenoles puede ser inducida por la formación de un enlace puente de hidrógeno con la superficie neutra, seguido de una reacción de intercambio de ligandos, con una posterior desprotonación del compuesto.

La remoción de clorofenoles por la acción combinada de la arcilla extraída desde el suelo alofánico y la luz UV procedió de acuerdo a una cinética de primer orden. La presencia de la arcilla aceleró la fotólisis y dependiendo del grado de sustitución con cloros, la velocidad de fotodescomposición decreció en el orden: PCF > 2,4,6-TCF > 2,4-DCF. La arcilla demostró ser más efectiva en la remoción de los clorofenoles menos sustituidos. No hubo diferencias significativas en la fotodegradación de PCF bajo radiación UV directa o en presencia de arcilla.

SUMMARY

The release of xenobiotic substances derived from chemical processes and forest production constitutes an important source of environmental contamination, because many of these compounds are toxic and resistant to biodegradation. In the soil, the fate of such contaminants is governed by their interactions with soil colloids. The physical and chemical characteristics of the soil, as well as the chemical properties of the contaminant, control its availability and transport, affecting further remediation processes.

The general objective of this research was to study the physical-chemical mechanisms of interaction of chlorinated organic compounds of low molecular weight with an allophanic soil.

The effect of pH, ionic strength, temperature and organic matter content on the 2,4-DCP, 2,4,6-TCP and PCP adsorption was evaluated, as well as, the effect of organic compounds of low molecular weigh on the chlorophenols adsorption by the allophanic soil. The results allowed to evaluate and to characterize the influence that the parameters exert inside the system. The adsorption mechanisms in the soil were evaluated by the triple layer model (TLM), which was supported by the thermodynamic parameters calculation. Finally, a study of chlorophenols removal was carried out through the combined action of UV light and the clay extracted from the allophanic soil.

The allophanic soil demonstrated to be a good sorbent of chlorophenols. The chlorophenols adsorption was influenced by pH, ionic strength and the organic matter content. The chlorophenols adsorption diminished when increasing the pH in the order 2,4-DCP <2,4,6-TCP <PCP; only the PCP adsorption was affected by the ionic strength, due mainly to its ionic nature. An increase in the ionic strength increased the PCP adsorption due to a reduction of the electrostatic repulsion with the mineral surface. The adsorption studies within the soil depth indicated that both the adsorption capacity and the affinity grade of the soil surface were in close relationship to the organic content.,

The organic compounds of low molecular weight showed a differential effect over the chlorophenols adsorption by the allophanic soil. As the substitution grade for chlorines in the aromatic ring was increased, the adsorption was decreased. In presence of benzoic acid, catechol and lactic acid, the adsorption of 2,4-DCP was increased, while the adsorption of 2,4,6-TCP remained almost invariable and that of PCP decreased in approximately 10%.

The use of TLM allowed to determine that 2,4-DCP formed mainly inner sphere complexes in the range of pH evaluated. On the other hand, at low pH, 2,4,6-TCP and PCP formed mainly outer sphere complexes, while as the suspension pH increased, mainly inner sphere complexes were formed.

According to both the TLM results and the magnitude of the thermodynamic parameters, it is suggested that the clorophenols adsorption may be induced by the formation of a hydrogen bridge binding with the neutral surface, followed by a ligand exchange reaction, with a further compound deprotonation.

The chlorophenols removal by the combined action of the clay extracted from the allophonic soil and the UV light obeyed to a first order kinetics. In the presence of clay, the photolysis of the chlorinated compounds was accelerated and, depending on the chlorines substitution degree, the photodecomposition rate was in decreasing order: PCP> 2,4,6-TCP> 2,4-DCP. The clay demonstrated to be more effective to remove the less substituted chlorophenols. There were not significant differences in the PCP photodecomposition under direct UV radiation or in the presence of clay.

INDICE GENERAL

1.	IN	TRODUCCIÓN	1
1.1.		Antecedentes Generales	1
1.2.		Hipótesis de Trabajo	
1.3.		Objetivos	4
2.	A	NTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	5
2.1.		Compuestos organoclorados en el medio ambiente	5
2.2.		Suelo alofánico	6
2.3.		Factores influyentes en el proceso de adsorción	
2.4.		Modelos aplicados a la descripción de la adsorción	12
2	.4.1.	Modelos empíricos de adsorción	13
2	2.4.2.	Modelos de complejación superficial	14
2.5.		Mecanismos responsables del proceso de adsorción	19
2.6.		Transformación e inmovilización de compuestos fenólicos en el suelo	
3.	Μ	ATERIALES Y METODOS	26
3.1.		Suelo	
3.2.		Compuestos orgánicos	
3.3.		Cinéticas de adsorción	
3.4.		Isotermas de adsorción	
3	.4.1.	Efecto del pH y de la fuerza iónica	27
3	.4.2.	Efecto de la temperatura	
3	.4.3.	Adsorción en diferentes profundidades del suelo alofánico	
3	.4.4.	Isotermas de adsorción de sistemas binarios	

3.5.	Modelos empleados	29
3.5.1.	Modelo cinético	
3.5.2.	Modelos empíricos de adsorción	29
3.5.3.	Modelo de complejación superficial	
3.5.4.	Parámetros Termodinámicos	
3.6. arcilla c	Estudio de remoción de clorofenoles por acción combinada de luz UV y la fra lel suelo alofánico	cción 31
3.7.	Métodos analíticos	32
3.7.1.	Análisis químico	
3.7.2.	Area superficial	
3.7.3.	Determinación de la carga superficial	
3.7.4.	Determinación del número máximo de sitios de intercambio	
3.7.5.	Determinación de clorofenoles por HPLC	
3.7.7.	Identificación de productos de degradación	
4.2.	Cinética de adsorción de clorofenoles en el suelo	
4.3.		•••••••••
4.3.1.	Efecto del pH y fuerza iónica sobre la adsorción de clorofenoles	
4.3.2.	Adsorción a diferentes profundidades del suelo alofánico	
4.3.3.	Efecto de estructuras organicas simples en la adsorción de clorofenoles	
4.4.	Mecanismos propuestos para la adsorción de clorofenoles	61
4.5.	Parámetros Termodinámicos	70
4.6. arcilla c	Estudio de remoción de clorofenoles por acción combinada de luz UV y la fra lel suelo alofánico	cción 79
5. CO	ONCLUSIONES	90
6. PI	ROYECCIONES	92

INDICE DE FIGURAS

Figura	a Contenido	
1	Representación esquemática de los planos medios de adsorción en el modelo de la triple capa.	16
2	Curvas de titulación potenciométrica del suelo Andisol profundidad 20-40 cm a distintas concentraciones de KCl y temperatura de 25°C	36
3	Cinética de adsorción de PCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L ⁻¹ , pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L ⁻¹ como electrolito soporte	38
4	Cinética de adsorción de 2,4, 6-TCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L ⁻¹ , pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L ⁻¹ como electrolito soporte	38
5	Cinética de adsorción de 2,4-DCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L ⁻¹ , pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L ⁻¹ como electrolito soporte	39
6	Adsorción de clorofenoles en función del pH (4 a 8) a 25 °C, en KCl $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ como electrolito soporte	44
7	Adsorción de (a) 2,4-DCF (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF en función del pH y fuerza iónica a 25 °C, rango de pH 4 a 8, en KCl 0,1 y 0,01 mol L^{-1} como electrolito soporte	45

- 8 Isotermas de clorofenoles en suelo profundidad 20-40 cm, (a) pH
 48
 4,5; (b) pH 5,5; (c) pH 6,5; a 25 °C, en KCl 0,1 mol L⁻¹, ajustadas al modelo de Freundlich
- 9 Isotermas de adsorción de 2,4-DCF a (a) pH 4,5; (b) pH 6,0 y (c) pH 53
 7,5 en las diferentes profundidades del suelo, ajustadas al modelo
 Freundlich
- Isotermas de adsorción de PCF a (a) pH 4,5; (b) pH 6,0 y (c) pH 7,5
 en las diferentes profundidades del suelo, ajustadas al modelo
 Freundlich
- Adsorción de (a) 2,4-DCF, (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF en presencia de 59 catecol, ácido láctico y ácido benzoico en una relación equimolar, concentración inicial de 10 μmol/L, rango de pH 4-8 y fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl a 25 °C
- Modelación de la adsorción de (a) 2,4-DCF; (b) 2,4,6-TCF y (c)
 PCF, mediante el MTC, en función del pH a 25 °C y KCl 0,1 mol L⁻¹
 como electrolito soporte
- Curvas de titulación potenciométrica del suelo en presencia de 69 diferentes concentraciones de clorofenoles, a 25 °C y KCl 0,1 mol L⁻¹ como electrolito soporte. Suelo con (a) 2,4-DCF; (b) 2,4,6-TCF; (c) PCF
- Isotermas de clorofenoles en suelo profundidad 20-40 cm, (a) 2,4DCF; (b) 4,6-TCF; (c) PCF; a pH 4,5, en KCl 0,1 mol L⁻¹,
 temperaturas de 25, 35 y 45°C ajustadas al modelo de Freundlich

- Cinética de remoción de clorofenoles por arcillas extraídas del suelo
 alofánico profundidad 20-40 cm en ausencia de luz a pH 5,5 y
 temperatura ambiente
- 16 Cinética de remoción de (a) 2,4-DCF, (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF bajo 81 radiación UV directa y en presencia de arcilla a pH 5,5 y temperatura ambiente
- 17 Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 83 (254 nm) de 2,4-DCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición
- Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 (365 nm) de 2,4-DCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición
- Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 (254 nm) de 2,4,6-TCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición
- Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 (365 nm) de 2,4,6-TCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición
- Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 (254 nm) de PCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición

- Productos de reacción generados después de exposición a luz UV
 (365 nm) de PCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV
 después de 24 horas de exposición
- (a) Cromatograma del extracto de la reacción de 2,4,6-TCF donde,
 el pico 1 corresponde a 2,4,6-TCF y el pico 2 al producto de degradación. (b) Espectro de masa del compuesto identificado como 3,5-diclorocatecol (94% coincidencia)

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1	Propiedades físico-químicas de algunos clorofenoles (Adaptado de ^a Shiu et al., 1994; y ^b Westall et al., 1985)	10
2	Influencia de un aumento de temperatura sobre la adsorción de contaminantes en diferentes soportes	11
3	Caracterización físico-química suelo y arcilla extraída del suelo profundidad 20-40 cm (valores promedio de 2 determinaciones)	33
4	Parámetros de la ecuación de Elovich para la adsorción de clorofenoles (10 μ mol L ⁻¹) en el suelo perfil 20-40 cm a pH 4,5, fuerza iónica 0,1 mol L ⁻¹ en KCl a diferentes temperaturas	41
5	Parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF a diferentes valores de pH en suelo alofánico profundidad 20-40 cm, a 25 °C en KCl 0,1 mol L ⁻¹	46
6	Parámetros de Freundlich obtenidos de las isotermas de adsorción de 2,4-DCF y PCF en las diferentes profundidades del suelo alofánico, en función del pH a 25 °C en KCl 0,1 mol L^{-1}	50
7	Parámetros lineales obtenidos de las isotermas de adsorción de 2,4- DCF and PCF en diferentes profundidades del suelo alofánico en función del pH a 25 °C en KCl 0,1 mol L ⁻¹	52
8	Correlación obtenida entre los coeficientes de distribución (K_d) de 2,4-DCF y PCF obtenidos y algunas propiedades del suelo alofánico	55

9	Valores del coeficiente de distribución (K_d) determinados a partir de	56
	las ecuaciones de regresión múltiple	
10	Reacciones y constantes de equilibrio utilizadas en el MTC para la	63
	descripción de la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF en suelo	
	profundidad 20-40 cm	
11	Constantes de complejación superficial estimadas mediante el MTC	66
	para la adsorción de clorofenoles en el suelo profundidad 20-40 cm	
12	Valores de las constantes de complejación (expresadas como log K)	72
	modeladas con el MTC en función de la temperatura	
13	Valores de ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹) obtenidos a partir de las constantes de	74
	complejación superficial obtenidas mediante el MTC	
14	Valores de ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹) y ΔS_{ads} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) obtenidos a partir	75
	de las constantes de complejación superficial	
15	Constantes de velocidad de reacción obtenidas a partir del ajuste de	82

15 Constantes de velocidad de reacción obtenidas a partir del ajuste de 82 datos a una cinética de primer orden

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales

En las últimas décadas el uso y la liberación de sustancias xenobióticas en el medio ambiente ha incrementado drásticamente. Algunos de estos compuestos como pesticidas o sus derivados, los cuales presentan efectos adversos en el ecosistema, han sido aplicados y generados en grandes cantidades y niveles peligrosos, y se encuentran acumulados en los ambientes terrestre y acuático. En particular, los compuestos organoclorados han atraído considerable atención debido a su tendencia a la acumulación en organismos vivientes. Gran cantidad de estos compuestos sirven como intermediarios en la producción de pesticidas o como preservantes de la madera. Además pueden ser originados de forma natural por biosíntesis microbiana, como también producto de actividades antropogénicas, siendo estas últimas, a través de varias rutas indirectas; en la cloración de aguas residuales tratadas, en la incineración de basuras municipales o producto de actividades industriales.

Los clorofenoles son los principales compuestos organoclorados generados por actividades industriales que se encuentran en suelos y acuíferos contaminados. Una de las fuentes más importantes de estos compuestos ha sido la fabricación de pulpa y papel, en su etapa de blanqueo con cloro (Kookana y Rogers, 1995; Diez et al., 1999). Si bien es cierto, la industria de celulosa, ha incorporado mejoras tecnológicas ambientalmente reconocidas en sus procesos productivos, el deterioro ambiental ocasionado requiere la implementación de procesos para la remediación de suelos y acuíferos donde los efluentes de ésta y otras industria fueron descargados por años.

En este sentido, se ha investigado y evaluado diferentes métodos para la remediación de sitios contaminados con compuestos organoclorados. Se han utilizado procesos físicos, químicos y biológicos para este fin, los cuales han demostrado ser altamente dependientes de parámetros físicos y químicos del suelo y del tipo y concentración del contaminante. Dependiendo del valor de pH del medio, algunos de estos compuestos organoclorados pueden encontrarse presentes en el medio ambiente terrestre o acuático, tanto en su forma molecular como su

forma iónica o ambas, afectando su disponibilidad y transporte y por ende limitando la aplicación de uno u otro proceso de remediación.

Los compuestos organoclorados una vez presentes en ambiente suelo, pueden ser adsorbidos, inmovilizados o bien ser transformados. Es importante destacar que la magnitud de la adsorción en suelos de compuestos orgánicos en general, radica fundamentalmente en sus características físico-químicas, lo que determina su capacidad para ser adsorbidos. La unión de contaminantes orgánicos al material húmico es mediado por el efecto catalítico tanto de microorganismos (Bollag et al., 1980) o mediante la acción fracción inorgánica del suelo (Pizzigallo et al., 1995, Selig et al., 2003). En este sentido, los minerales de arcilla presentan un alto espectro de reactividad, contribuyendo fuertemente en la formación del material húmico del suelo y a su vez, sirviendo como catalizadores de la oxidación y condensación de compuestos fenólicos simples en la materia orgánica del suelo.

Por otro lado, aunque en menor grado, las moléculas orgánicas presentes en la superficie del suelo son susceptibles a degradación fotoquímica. Los minerales de arcilla presentes en los suelos pueden activar las moléculas para una posterior fotodescomposición por reacciones de complejación superficial.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el entendimiento de los mecanismos involucrados en la retención de compuestos organoclorados en suelos, será de gran utilidad a la hora de implementar procesos depurativos de sitios contaminados.

Dada la amplia gama de compuestos organoclorados generados, el estudio se focaliza en tres compuestos fenólicos clorados modelo, representativos de grupos frecuentemente encontrados en los efluentes de la industria de celulosa (Kookana y Rogers, 1995). Como compuestos modelo se escogieron 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF), 2,4,6-Triclorofenol (2,4,6-TCF) y Pentaclorofenol (PCF).

1.2. Hipótesis de Trabajo

La adsorción de los clorofenoles en el suelo alofánico será dependiente del pH y de la fuerza iónica del medio. La capacidad de adsorción de clorofenoles será mayor a valores de pH inferiores a sus correspondientes pKa. La fuerza iónica sólo afectará la adsorción cuando los clorofenoles estén en su forma iónica.

La interacción que existe entre la materia orgánica y la fracción mineral del suelo hará que la adsorción de los compuestos fenólicos clorados disminuya, debido al bloqueo de los sitios de adsorción en las arcillas, como también a la repulsión generada por los grupos funcionales de la materia orgánica humificada. Sin embargo, la presencia de material orgánico disuelto, como compuestos simples de bajo peso molecular, disminuirá las repulsiones electrostáticas favoreciendo la adsorción de los clorofenoles en la superficie del suelo.

Los clorofenoles serán retenidos en el suelo mediante la formación de puentes de hidrógeno con sitios neutros del suelo y por un mecanismo de intercambio de iones hidroxilos superficiales y el ión fenolato.

La remoción de los clorofenoles se verá incrementada por la acción combinada de la arcilla del suelo alofánico y la radiación UV. Siendo mayor en compuestos con menor nivel de sustitución en el anillo aromático.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Estudiar los mecanismos físico-químicos de interacción de compuestos organoclorados de bajo peso molecular con un suelo alofánico.

1.3.2. Específicos

Evaluar el efecto del pH, fuerza iónica, temperatura y contenido de materia orgánica en la adsorción de compuestos fenólicos clorados de bajo peso molecular.

Evaluar el rol que cumplen algunas estructuras orgánicas de bajo peso molecular (catecol, ácido benzoico y acido láctico), presentes en el suelo, en la adsorción de los fenoles clorados.

Identificar los mecanismos físico-químicos en la adsorción de compuestos fenólicos clorados (PCP, 2,4,6-TCF y 2,4-DCF) en el suelo.

Evaluar la remoción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCP sensibilizada por luz UV en la fracción arcilla del suelo alofánico.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Compuestos organoclorados en el medio ambiente

La presencia de compuestos fenólicos clorados en el medio ambiente es debida principalmente a actividades antropogénicas. La producción total de clorofenoles a finales de 1970 fue de aproximadamente 200.000 toneladas, de las cuales aproximadamente 23.000 toneladas fueron producidas en USA (DiVincenzo, 1996).No obstante, cerca de 2000 compuestos clorados y otros halogenados son también descargados en nuestra biosfera por plantas, organismos marinos, insectos, bacterias, hongos, mamíferos y por otros procesos naturales (Gribble, 1994). Eisner y Orlov (1991) sugirieren que la razón por la cual estos organismos secretan estas sustancias, es por que cumplen una función de defensa frente a organismos antagónicos.

Sin embargo, la producción natural de compuestos fenólicos clorados es comparativamente muy pequeña a la generada por actividades antropogénicas. En relación a esto, la industria de la celulosa se ha convertido en una actividad económica relevante, pero también es una industria que tiene potenciales impactos nocivos para el ambiente y la salud humana. En los Estados Unidos, la industria del papel está reconocida como una de las industrias más contaminantes de la nación. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) en su *Preliminary Report: Pulp, Paper, and Paperboard Detailed Study* (2005) señaló que tales instalaciones generaban las mayores cantidades de sustancias contaminantes en un nivel mayor al de cualquier otro sector industrial.

Con el objetivo de producir celulosa blanca pura, en las tecnologías convencionales de blanqueo de la pasta química, la lignina se degrada y remueve con la ayuda de gas cloro (Cl_2) o de dióxido de cloro (ClO_2) . El cloro y el dióxido de cloro, si bien son efectivos para remover la lignina y fortalecer la pulpa, reaccionan con compuestos orgánicos presentes en la pulpa, dando lugar a cientos de contaminantes organoclorados, incluyendo las dioxinas. Del total de compuestos organoclorados formados durante el proceso de blanqueo y presentes en los efluentes de una fábrica de pasta, apenas se han identificado unos 300 incluyendo dioxinas, furanos, clorofenoles y bencenos clorados (GreenPeace, 2006). Kookana y Rogers (1995)

informaron que el efluente de la industria de pulpa y papel contenía una alta cantidad de compuestos orgánicos tóxicos tales como fenoles clorados, guaiacoles clorados, catecoles clorados, entre otros en cantidades que fluctuaban entre 1,4 - 4,8 g ton⁻¹ pulpa. No obstante, desde el descubrimiento de compuestos altamente tóxicos como las dioxinas, en las descargas de las plantas de pulpa de papel, ha habido enormes esfuerzos para reducir la toxicidad de las descargas líquidas de las plantas. Esto produjo que durante la década de los '90 se reemplazara el uso del cloro elemental o gas cloro por el blanqueo con dióxido de cloro (ECF). También durante esos años hicieron su aparición las tecnologías de blanqueo en base a oxígeno, ozono o peróxido de hidrógeno (TCF) (GreenPeace, 2006).

Las aguas descargadas de las plantas continúan dañando los ecosistemas circundantes. Las pruebas de laboratorio muestran que los efluentes de las plantas causan deterioros reproductivos en el zooplancton, los invertebrados y los moluscos. Otros estudios muestran daños genéticos y reacciones en el sistema inmune de los peces (Easton et al, 1997). Por otra parte, estos efluentes han sido descargados al suelo, no sólo como un método alternativo de disposición, sino que también como una fuente de agua y nutrientes para los cultivos. En relación a esto, Kannan y Oblisami (1990), señalaron que el efluente representó una fuente de materia orgánica, nitrógeno, fósforo, calcio, magnesio y elementos trazas, que aportó nutrientes al suelo, pero a la vez también significó una severa contaminación a los suelos por la presencia de compuestos clorados.

2.2. Suelo alofánico

Una característica distintiva de estos suelos es que son derivados de materiales volcánicos, dominados por minerales no cristalinos entre los que se incluye alofán, imogolita, sílice, opalina y ferrihidrita. La formación de estos materiales no cristalinos amorfos a rayos X, resulta de la rápida intemperización de los vidrios volcánicos (Dahlgren et al., 1993).

Los procesos de formación de los suelos volcánicos en Chile (Andisoles) han sido influenciados tanto por la composición química de las cenizas parentales, así como también por el clima del hemisferio sur más allá de la latitud 35° Sur, caracterizado por un alto régimen

de precipitaciones (1500-3000 mm) y bajas temperaturas (12-15°C) (Besoaín, 1985).

En general, es posible distinguir dos tipos de Andisoles: uno vítrico y uno ándico. El vítrico es aquel suelo muy joven, relativamente poco intemperizado y constituido por más de un 60% de vidrios volcánicos, mientras que los Andisoles ándicos que están fuertemente intemperizados se distinguen por su riqueza en alofanes o complejos humus-Al. El Al presente en los materiales volcánicos se solubiliza a través de los procesos de intemperización y forma complejos estables con la materia orgánica. Esos complejos inmovilizados se localizan en la superficie del suelo y forman un horizonte oscuro y rico en humus (horizonte A). La solución del suelo también puede contener altas cantidades de Si disuelto, el cual, al contacto con el Al conduce a la formación de minerales secundarios (como el alofán). El alofán presenta una alta área específica (310-672 m²g⁻¹) la cual le confiere una elevada capacidad para remover compuestos fenólicos y color, comparable a la eficiencia del carbón activado (Diez et al., 1999, Navia et al., 2003). Además de poseer una gran área superficial, tiene la capacidad para desarrollar carga variable dependiente del pH, la cual proviene de la disociación de los grupos hidroxilos de los óxidos de Fe y Al, alofán, imogolita, así como de los grupos -COOH y -OH de la materia orgánica (Wada, 1980). A valores de pH elevado presentan una alta capacidad de intercambio catiónica y a pH ácidos, una alta capacidad de retención y fijación de aniones como fosfato (Mora et al., 1994). Además, se caracterizan por su alta capacidad de retención de agua y su microestructura rica en poros estables, consideradas como un excelente soporte para el crecimiento vegetal.

Diez et al. (1999) evaluaron por primera vez la capacidad de adsorción de suelos volcánicos chilenos y compuestos alofánicos sintéticos con compuestos fenólicos y color presentes en efluentes provenientes del proceso de produción de pulpa y papel, encontrando que el suelo fue capaz de remover más de un 80% de estos contaminantes. Por otro lado, al utilizar alofánes sintéticos determinaron que a pH 4,5 la adsorción incrementaba notablemente. En estudios posteriores, Vidal et al. (2001), al utilizar suelo alofánico natural y activado (calcinación y acidificación) para la remoción de color y compuestos fenólicos de un efluente anaerobio proveniente del proceso Kraft, demostraron que la capacidad de adsorción 3,5 veces

superior. La menor capacidad de adsorción del suelo natural fue atribuida al bloqueo de sitios activos en la superficie mineral por parte de materia orgánica del suelo. Con respecto a la eficiencia del suelo activado se ha reportado que el suelo alofánico acidificado es el mejor removedor de compuestos fenólicos y color desde efluentes del proceso Kraft tratados biológicamente (Navia et al., 2003; Navia el at., 2005a). Por otro lado, Diez et al. (2005) informaron remociones entre 24-30%, 54-96% y > 99% de 2,4-DCF 2,4,6-TCF y PCF respectivamente, desde efluentes aerobios y anaerobios del proceso Kraft utilizando un suelo alofánico.

2.3. Factores influyentes en el proceso de adsorción

La extensión de la adsorción, reversibilidad y subsecuente movilidad de clorofenoles en el suelo está principalmente regulada por la naturaleza y composición coloidal del suelo, las características físicas y químicas de los compuestos y el pH, si se trata de suelos que presenten carga variable.

Se ha establecido que las fracciones coloidales arcillas y humus son las responsables de la capacidad que tiene el suelo de retener contaminantes orgánicos. En el caso de los coloides orgánicos la adsorción de clorofenoles se ha relacionado con la interacción con los grupos funcionales que poseen carboxilos (–COOH) e hidroxilos (–OH) los cuales presentan carga dependiente del pH (Peuravuori et al., 2002; Hyun y Lee, 2004; He et al., 2006). Las reacciones de adsorción en los coloides inorgánicos son también atribuidas a las superfícies cargadas (Hyun y Lee, 2004). Existen variados tipos de superfícies en los coloides inorgánicos del suelo entre los que se incluye: siloxano, oxihidroxi, silanol, aluminol y ferrol; cada uno posee diferentes tipos de carga que dependen del pH (Tan, 1998). Es importante destacar que la adsorción no es sólo dependiente de la carga superfícial de los coloides del suelo, sino que también la cantidad de soluto adsorbido se encuentra en directa relación al área específica del material adsorbente, resultando mayor a medida que ésta aumenta (Diez et al., 1999).

Las siguientes son las principales características físico-químicas de los contaminantes orgánicos relacionadas con la capacidad para ser adsorbidos (Navarro-García et al., 1992):

- La naturaleza de los grupos funcionales, tales como carboxilo, carbonilo, hidroxilo y amino, ya que pueden determinar cuando un compuesto es ácido, básico o anfótero.
- La naturaleza de los grupos sustituyentes, los que pueden alterar el comportamiento de los grupos funcionales, aumentando o impidiendo su adsorción.
- La presencia y magnitud de insaturaciones en la molécula, pudiendo afectar el balance liofílico/liofóbico y en consecuencia su solubilidad en agua.
- La carga característica del contaminante orgánico, ya que ella puede ser débil, produciéndose entonces una simple polaridad de la molécula, pero si es relativamente fuerte, se originará una disociación de la molécula y por lo tanto una mayor adsorción, siempre proporcional a su densidad de carga.
- El tamaño molecular tiene también un notable efecto sobre la magnitud de la adsorción y sobre la posibilidad de ser adsorbido en las superficies internas de arcillas expandibles. Moléculas de gran tamaño serán menos fijadas que las de menor tamaño.

La adsorción de compuestos fenólicos clorados es dependiente del grado de sustitución por cloro y su consecuente hidrofobicidad. La capacidad que tienen estos compuestos para disociarse de acuerdo a su pKa hace que al pH que comúnmente se encuentra el suelo, la mayoría de los clorofenoles se encuentren en su forma molecular o parcialmente ionizados, afectando su solubilidad, transporte y biodisponibilidad (Kookana y Rogers, 1995; Czaplicka, 2004). El pKa de los clorofenoles varía en el rango entre 4,7 y 9,4, decreciendo a medida que aumentan las sustituciones con cloro (Tabla 1). El grado de hidrofobicidad de estos compuestos se ve reflejado en los valores de log Kow (coeficiente de partición octanol/agua), donde el PCF se presenta como el clorofenol más hidrofóbico y por lo tanto, tiene una gran afinidad con la materia orgánica.

Compuesto	Peso molecular ^a	Solubilidad ^a *	log Kow ^b	pKa ^b
	(gmol ⁻¹)	(mgL^{-1})		
2-Clorofenol	128,6	$2,3 \times 10^4$	2,17	8,52
2,4-Diclorofenol	163,1	$4,5 \ge 10^3$	2,75	7,85
2,4,6-Triclorofenol	197,5	7,1 x 10 ²	3,38	5,99
Pentaclorofenol	266,3	1,8 x 10 ¹	5,01	4,75

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de algunos clorofenoles (Adaptado de ^aShiu et al., 1994; y ^bWestall et al., 1985).

*en agua a 25°C en su forma molecular.

You y Liu (1996) indicaron que la adsorción de clorofenoles en el suelo se ve favorecida con el aumento de la hidrofobicidad del adsorbente. Por otro lado, Dentel et al. (1995) en su estudio de adsorción de fenol, 2,4,5 triclorofenol y ácido tánico en montmorillonita tratada con surfactantes catiónicos orgánicos, obtuvieron como resultado una adsorción en orden creciente de hidrofobicidad del adsorbato. La retención de clorofenoles se ha visto favorecida cuando la adsorción es realizada a bajos valores de pH, donde existe un predominio de especies protonadas (Diez et al., 1999; Peuravuori et al., 2002; Amiri et al., 2004; Amiri et al., 2005). Bhandari et al. (1996) informaron de la capacidad presentada por clorofenoles para formar enlaces covalentes catalizados por reacciones tanto químicas como biológicas. Lee et al. (1990) observaron un incremento de la adsorción de pentaclorofenolato (PCF) con el incremento de la fuerza iónica del solvente, sugiriendo que la adsorción de PCF⁻ fue influenciada por especies catiónicas. En la investigación realizada por Lee et al. (1991) se concluyó que la adsorción y transporte de clorofenoles en suelo depende del grado de ionización del compuesto, solubilidad y la formación de pares iónicos. Por otro lado, se ha reportado que la adsorción de clorofenoles y compuestos fenólicos en general se ve afectada por la concentración del soluto (DiVincenzo y Sparks, 1997; Diez et al., 1999; Diez et al., 2005).

Numerosos trabajos han tratado de concretar la influencia que la temperatura puede ejercer sobre la adsorción. Los resultados obtenidos son muy variables, ya que dependen en alto grado de la naturaleza del adsorbente y de la molécula del contaminante (Tabla 2).

Tabla 2. Influencia de un aumento de temperatura sobre la adsorción de contaminantes en diferentes soportes.

Adsorbente	Efecto	Referencia
Suelo arcilloso	Aumento	Mc Closkey y Bayer, 1987
Suelo arenoso	Disminución	Mc Closkey y Bayer, 1987
Suelo arcilloso	Aumento	Brücher y Bergström, 1997
Suelo arenoso	Disminución	Brücher y Bergström, 1997
Compuestos	Disminución	Marouf-Khelifa et al., 2004
sintéticos de Al		
Bentonita	Disminución	Akçay, 2004
Suelo limoso	Disminución	DiVincenzo y Sparks, 2001
Lodo rojo*	Aumento	Gupta et al., 2004
	Adsorbente Suelo arcilloso Suelo arenoso Suelo arenoso Suelo arenoso Compuestos sintéticos de Al Bentonita Suelo limoso Lodo rojo*	AdsorbenteEfectoSuelo arcillosoAumentoSuelo arenosoDisminuciónSuelo arcillosoAumentoSuelo arenosoDisminuciónSuelo arenosoDisminuciónCompuestosDisminuciónsintéticos de AlDisminuciónBentonitaDisminuciónSuelo limosoDisminuciónLodo rojo*Aumento

*Residuo de la industria del Al.

No sólo las características de los adsorbentes, de los adsorbatos o el pH pueden influenciar sobre la adsorción de un contaminante orgánico; existen algunos estudios en donde se ha encontrado que materiales orgánicos disueltos (MOD) naturalmente presentes en el medio ambiente suelo influyen de alguna manera la adsorción de compuestos organoclorados. En este sentido, Benoit et al. (1996) reportaron que la adsorción de 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), en compuestos orgánicos representantes de diferentes estados de humificación en el suelo presentaba un cierto grado de irreversibilidad, ya que una pequeña proporción de 2,4-D logró ser desorbida, presentando baja afinidad por la materia orgánica fresca. 2,4-DCF fue adsorbido casi en su totalidad en paja, sin embargo, la adsorción fue altamente reversible, lo que indica la existencia de mecanismos de interacción muy débiles. En lo que respecta a la adsorción del 4-clorofenol, comparado con el 2,4-diclorofenol, el proceso fue bastante más irreversible. Tam et al. (1999) encontraron un efecto

similar de la MOD en la adsorción de pentaclorofenol en suelo, observando un aumento en la adsorción en presencia de compuestos orgánicos simples tales como: catecol, ácido benzoico y ácido láctico. De su estudio dedujeron que un posible mecanismo para la adsorción de PCF en presencia de este tipo de compuestos es vía interacciones electrostáticas del ácido orgánico con la superficie del suelo y la adsorción de PCF vía interacciones hidrofóbicas en la superficie parcialmente neutralizada.

Un caso contrario a lo anteriormente expuesto fue presentado por Ding y Wu (1997), quienes establecieron que el transporte de pesticidas organoclorados en presencia de MOD en columnas de suelo aumenta significativamente para contaminantes orgánicos hidrofóbicos, comprobándose que la MOD se comporta como un transportador. Por otro lado, la MOD también puede competir por los sitios activos de la superficie (Xing y Pignatello, 1998).

Lafrance et al. (1994) informaron que la MOD no afecta la adsorción de PCF en columnas de suelo a bajas concentraciones del contaminante (PCF < 0,4 nmol mL⁻¹), sin embargo, a concentraciones superiores (0,4 nmol mL⁻¹ < PCF < 3 nmol mL⁻¹), la MOD puede incrementar la retención. En un principio, la asociación MOD-clorofenol puede producirse, no obstante, de acuerdo a los resultados obtenidos por Amiri et al. (2005), las constantes de complejación entre ellos son demasiado pequeñas como para afectar la retención del clorofenol en el suelo.

Queda claro que la asociación MOD-contaminante puede afectar positiva o negativamente la adsorción y el comportamiento en medio acuoso del contaminante, pero los mecanismos siguen siendo ignorados, suponiéndose solamente que dependen del carácter hidrofóbico del contaminante y la reactividad de la MOD.

2.4. Modelos aplicados a la descripción de la adsorción

El equilibrio de adsorción se establece cuando la concentración de contaminante remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la concentración presente en la superficie del sólido. Las relaciones de equilibrio entre adsorbente y adsorbato se describen mediante las isotermas de adsorción; la capacidad de adsorción de un determinado adsorbente se puede estimar a partir de los datos de isotermas.

2.4.1. Modelos empíricos de adsorción

Los modelos empíricos, describen la adsorción de las especies en las superficies coloidales, a través de las isotermas de adsorción. Existen dos métodos disponibles en la utilización de isotermas de adsorción para estudiar el comportamiento de las reacciones de adsorción, las cuales se detallan a continuación:

Isoterma de Langmuir: Esta isoterma ha sido desarrollada bajo las siguientes hipótesis: Existe un número fijo de puntos accesibles en la superficie adsorbente, todos los cuales poseen la misma energía y la adsorción es reversible. Esta se expresa mediante la ecuación [1]:

$$x = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{1}$$

donde, x corresponde a la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente, $X_m y b$ son constantes empíricas y C_e corresponde a la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción.

Isoterma de Freundlich: La isoterma de Freundlich viene expresada por la ecuación [2]:

$$x = K_f C_e^{1/n}$$
 [2]

donde x y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, K_f y n son constantes que dependen de varios factores ambientales. La ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich, a diferencia de Langmuir, implica sitios de adsorción heterogéneos. Sin embargo, la isoterma de Freundlich es válida sólo para adsorciones que ocurren en suspensiones diluidas (Sposito, 1984).

Modelo lineal: Cuando 1/n = 1 de la ec. [2] la isoterma de adsorción es lineal, y $K_f = K_d$ donde K_d es el coeficiente de partición del adsorbato en el adsorbente y puede ser normalizado al contenido de carbono orgánico presente en el perfil del suelo. El coeficiente de distribución

normalizado al contenido de carbono orgánico del suelo, representado por la siguiente ecuación:

$$K_{oc} = (K_d / f_{oc})$$
^[3]

Donde K_{oc} es el coeficiente de partición en función del contenido de carbono orgánico y f_{oc} la fracción de carbono orgánico en el suelo.

El segundo método de estudio de los procesos de adsorción es a través de la identificación de la forma de la curvatura de la isoterma y los modelos empíricos. La isoterma tipo S (1/n >1) sugiere que la interacción adsorbato – adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato - adsorbato a la superficie debido a fuertes enlaces con otras moléculas adsorbidas. La isoterma tipo L (1/n < 1) refleja una alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y usualmente indica adsorción química (Tan, 1998). La isoterma tipo H es el caso extremo de la curva tipo L y sugiere una fuerte interacción entre adsorbato y adsorbente (McBride, 1994).

2.4.2. Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial son modelos químicos que entregan una descripción de un sistema químico y sus propiedades. Estos modelos entregan una descripción molecular general del fenómeno de adsorción utilizando una aproximación del equilibrio. Estos modelos están diseñados para calcular matemáticamente valores de las propiedades termodinámicas y constituye un conjunto que presenta características similares (Goldberg, 1992). Esta familia de modelos incluye el de la capacitancia constante (Stumm et al., 1980), el de la triple capa (Davis y Leckie, 1978), el generalizado de la doble capa (Dzombak y Morel, 1990) y el de Stern (Bowden et al., 1980).

Estos modelos se sustentan en un balance de carga superficial. El grupo funcional superficial es definido como *SOH*, donde *S* representa un ión metálico de la superficie mineral de un óxido unido a un grupo hidroxilo reactivo. Además, todos los modelos contienen a lo menos un factor de corrección coulómbico para considerar el efecto de la carga superficial en la

complejación superficial. Este factor de corrección toma la forma del término potencial electrostático,

$$e^{-F\varphi_i/RT}$$
 [4]

donde φ_i es el potencial superficial (V) en el plano i superficial, *F* es la constante de Faraday (C mol_c⁻¹), *R* es la constante molar de los gases (J mol⁻¹ K⁻¹) y *T* la temperatura absoluta (K) en la expresión de equilibrio condicional (Goldberg, 1992).

Los modelos de complejación superficial definen explícitamente expresiones de constante de equilibrio para complejos superficiales. Ellos contienen ecuaciones de balance de masa para cada tipo de sitio superficial y ecuaciones de balance de carga para cada plano de adsorción en la superficie. Todos los modelos tienen por tanto los siguientes parámetros ajustables: constantes de equilibrio (K_i), capacitancia (C_i) y número total de grupos hidroxilo superficiales reactivos ([SOH]_T), parámetros que son determinados por doble extrapolación (James et al., 1978), los que pueden ser ajustados mediante la utilización de programas computacionales como el FITEQL 3.2 (Herbelin y Westall,1996).

Modelo de la triple capa (TLM): El modelo mecanístico más general es el de la triple capa (MTC), el cual supone que la doble capa eléctrica se divide en tres planos: i) el plano superficial (plano-o), ii) el plano externo de Helmholtz (plano-d) donde comienza la doble capa difusa y iii) el plano interno de Helmholtz (plano- β), el centro donde se localizan los iones que forman complejos con los grupos superficiales.

La capa más interna, capa superficial (plano-o), es la superficie del sólido donde se localizan los iones determinantes del potencial (H⁺ y OH⁻ para óxidos metálicos). La carga y el potencial asociado con esta capa son designados como σ_o y φ_o , respectivamente.

El plano interno de Helmholtz es una capa compacta de contra-iones e iones fuertemente enlazados (específicamente adsorbidos). La carga y el potencial son identificados como σ_{β} y φ_{β} , respectivamente. En la capa difusa se ubican los iones denominados indiferentes, los que son débilmente atraídos a la superficie del sólido. El plano más cercano a la superficie del sólido es designado como el plano externo de Helmholtz. La carga y el potencial asociado con la capa difusa son σ_d y φ_d , respectivamente (Figura 1).



Figura 1. Representación esquemática de los planos medios de adsorción en el modelo de la triple capa.

Las posibles reacciones de equilibrio entre la superficie y las especies en solución se describen a continuación (Goldberg, 1992):

$$MOH_2^+ \longleftrightarrow MOH + H^+$$
 [5]

$$MOH \longleftrightarrow MO^- + H^+$$
 [6]

$$MOH + K^+ \longleftrightarrow MO^- - K^+ + H^+$$
^[7]

$$MOH + H^+ + Cl^- \longleftrightarrow MOH_2^+ - Cl^-$$
 [8]

$$MOH + H^+L^{-2} \longleftrightarrow MOH_2^+ - L^{-2}$$
[9]

$$MOH + H^+ + L^{-2} \longleftrightarrow ML^{-2} + H_2O$$
^[10]

Las ecuaciones [5] y [6] representan las reacciones de acidez de los sitios superficiales, y las ecuaciones [7] y [8] describen los complejos formados entre los iones del electrolito soporte y la superficie, en este caso considerando KCl como electrolito soporte. Los pares iónicos son formados en el plano- β (Ec.[9]), donde la adsorción es no específica y el producto de esta reacción son complejos de esfera externa, si el ión es L^{2-} el producto es similar al formado entre el electrolito soporte con *MOH*. En cambio, si la adsorción de L^{2-} es una reacción química específica, el producto puede ser expresado como un complejo de coordinación de esfera interna (Ec.[10]). La ecuación [10] representa la reacción de L^{2-} con la superficie hidroxilada formando un complejo de esfera interna monodentado.

Las constantes de equilibrio condicionales intrínsecas para las reacciones previamente mostradas se definen como:

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[MOH][H^+]}{[MOH_2^+]} \exp\left(\frac{-\varphi_o F}{RT}\right)$$
[11]

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{\left[MO^{-}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[MOH\right]} \exp\left(\frac{-\varphi_{o}F}{RT}\right)$$
[12]

$$K_{K^{+}}^{\text{int}} = \frac{\left[MO^{-} - K^{+}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[MOH\right]\left[K^{+}\right]} \exp\left(\frac{\left(\varphi_{\beta} - \varphi_{o}\right)F}{RT}\right)$$
[13]

$$K_{Cl^{-}}^{\text{int}} = \frac{\left[MOH_{2}^{+} - Cl^{-}\right]}{\left[MOH\right]\left[H^{+}\right]\left[Cl^{-}\right]} \exp\left(\frac{\left(\varphi_{o} - \varphi_{\beta}\right)F}{RT}\right)$$
[14]

$$K_{L_{out}^{2-}}^{\text{int}} = \frac{\left[MOH_2^+ - L^{2-}\right]}{\left[MOH\right]\left[H^+\right]\left[L^{2-}\right]} \exp\left(\frac{\left(\varphi_o - 2\varphi_\beta\right)F}{RT}\right)$$
[15]

$$K_{L_{in}^{2-}}^{\text{int}} = \frac{\left[ML^{-}\right]}{\left[MOH\right]\left[H^{+}\right]\left[L^{2-}\right]} \exp\left(\frac{\varphi_{o}F}{RT}\right)$$
[16]

17

donde *F* es la constante de Faraday, *R* es la constante de los gases, *T* es la temperatura absoluta, y φ_o y φ_β son los potenciales eléctricos en los *o*- y β -planos, respectivamente. Las ecuaciones de equilibrio y balance de masa se resuelven simultáneamente en este modelo donde el balance de masa estará dado por:

$$[MOH]_{T} = [MOH] + [MOH_{2}^{+}] + [MO^{-}][MO^{-} - K^{+}] + [MOH_{2}^{+} - Cl^{-}]$$
[17]

La carga superficial está compuesta de la carga neta protónica más la carga proveniente de la formación de complejos de esfera externa e interna:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$$
 [18]

Como el modelo de la triple capa posee tres planos superficiales, existen 3 relaciones de potencial-carga:

$$\sigma_o = \frac{c_1 S_A C_P}{F} \left(\varphi_o - \varphi_\beta \right)$$
[19]

$$\sigma_{\beta} = \frac{c_2 S_A C_P}{F} \left(\varphi_o - \varphi_{\beta} \right)$$
[20]

$$\sigma_{d} = \frac{S_{A}C_{P}}{F} \left(8\varepsilon_{o} DRTI\right)^{1/2} \left(F\varphi_{d} / 2RT\right)$$
[21]

donde *F* es la constante de Faraday (C mol_c⁻¹); φ_o es el potencial superficial (V); *o* se refiere al plano de adsorción de la superficie; *R* es la constante molar de los gases (J mol⁻¹ K⁻¹); *is* se refiere a los complejos de esfera interna; $[MOH]_T$ es relativo a la densidad de sitios superficiales; N_s , por $[MOH]_T = (S_A C_P 10^{18})/N_A N_s$, donde S_A es el área de la superficie (m² g⁻¹); C_P es la densidad de suspensión del sólido (g L⁻¹); N_A es el número de Avogadro; N_s tiene unidades de sitios nm⁻²; φ_o representa la carga superficial (mol_c L⁻¹); C es la capacitancia (F m⁻²); β se refiere al plano de adsorción de complejos de esfera externa; *os* se

refiere a la complejación superficial de esfera externa; $CI \ y \ C2$ son capacitancias; d se refiere al plano de la capa difusa; ε_o es la permitividad del vacío; D es la constante dieléctrica del agua y I es la fuerza iónica.

2.5. Mecanismos responsables del proceso de adsorción

La adsorción de compuestos orgánicos por los componentes del suelo ha recibido una creciente atención, en especial la adsorción de pesticidas (insecticidas y herbicidas). Las superficies minerales u orgánicas activas de los suelos pueden adsorber moléculas orgánicas débil o fuertemente, dependiendo de la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Fuertes interacciones son indicativas de un tipo de adsorción química o quimiosorción, en los cuales se forma un enlace covalente o un enlace electrostático de rango corto entre la molécula y la superficie. Por otro lado, una adsorción débil es característica de una adsorción física, en las cuales las interacciones son muy poco energéticas (McBride, 1994).

Los enlaces físicos de atracción, de London o van der Waals, se encuentran limitados a la superficie externa de los adsorbentes. Los enlaces químicos, con la ayuda de la protonación, pueden tomar lugar en la superficie externa e intermicelar. Superficies de esfera externa e interlaminar son los lugares de reacción más importantes en la adsorción a través de protonación de aniones orgánicos que las superficies de esfera interna (Tan, 1998).

Los tipos de mecanismos de adsorción dependerán del tipo de molécula que se adsorbe (Loewy, 2000):

- Las uniones de van der Waals se presentan en la adsorción de moléculas de polaridad baja.
- Los enlaces hidrófobos corresponden a los compuestos apolares que se adsorben en las zonas hidrófobas de la materia orgánica del suelo.

- Intercambio de ligandos, se da cuando los compuestos que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno o fósforo son potencialmente capaces de formar uniones coordinadas con iones metálicos como Fe, Al, Mn y Cu, presentes en la mayoría de los suelos.
- Enlace por puente de hidrógeno, principalmente para moléculas no iónicas polares adsorbidas en la arcilla.
- Intercambio iónico, dado para compuestos catiónicos y en los que están cargados positivamente, por protonación.
- Interacciones ión-dipolo inducido y dipolo-dipolo inducido entre moléculas de agua que afecta a moléculas polares y iónicas.

Díaz et al. (1989) interpretaron el mecanismo de adsorción de compuestos orgánicos simples (catecol, ácido salicílico y ácido ftálico) sobre la carga de coloides sintéticos mediante el modelo de la capacitancia constante. Los investigadores establecieron que la adsorción ocurría vía formación de un complejo superficial monodentado mediante una reacción de tipo electrostática entre la superficie y las especies en solución. La interpretación fue apoyada en el hecho que las curvas de titulación potenciométrica reflejan un cambio de la carga superficial importante. En todos los casos la adsorción dependió del pH, lo que es muy importante cuando existen especies cargadas que permiten interacciones electrostáticas, lo que se reduce drásticamente cuando ello no ocurre. Diversas investigaciones han demostrado que la adsorción de muchos aniones orgánicos e inorgánicos en suelo y arcillas puede ser descrita mediante la utilización de modelos de complejación superficial (Mora, 1992; Nelson and Yang, 1995; Goldberg y Johnston, 2001; Lackovic et al., 2003). De hecho, tanto aniones orgánicos pueden interaccionar con la superficie mediante mecanismos específicos (intercambio de ligandos) como no específicos mediante débiles interacciones electrostáticas (Sposito, 1989).

Hanudin et al. (2000) también estudiaron la adsorción de compuestos orgánicos simples sobre aluminosilicatos. A diferencia de Díaz et al. (1989), emplearon como técnicas el análisis térmico diferencial y la espectroscopia IR. Como resultado encontraron que la adsorción de
ácidos orgánicos y sus sales en aluminosilicatos amorfos es dependiente del pH, a bajos valores es realizada mediante desprotonación del ácido oxálico y el acetato, mientras que a valores más altos el mecanismo de interacción involucra una deshidroxilación. Un resultado muy similar en relación con la adsorción en minerales amorfos fue obtenido por Yariv et al. (1988), que estudiaron la reacción de ácido esteárico y alofán, encontrando que gran parte del ácido fue adsorbido por desprotonación, resultando en la adsorción del anión estearato.

Mediante el empleo del modelo de la capacitancia, y apoyados por estudios espectroscópicos, Lackovic et al. (2003) demostraron que la adsorción de ácido cítrico en caolinita se presenta como complejos de esfera externa bidentados a bajos valores de pH y que a medida que aumenta el pH, existe una predominancia de complejos de esfera externa monodentados.

Los parámetros termodinámicos asociados a la adsorción de fluridona, un herbicida utilizado en suelos de California, evaluados por McCloskey y Bayer (1987) señalaron que las fuerzas involucradas en la adsorción de este herbicida en los suelos fueron principalmente de tipo van der Waals de acuerdo a los valores obtenidos para el calor isostérico (ΔH_i) y la entalpía de cambio estándar (ΔH^o). Baez et al. (2001) utilizaron parámetros termodinámicos para describir el proceso de adsorción de methabenzulfuron en suelos Chilenos naturales y enmendados con materia orgánica; en todos los casos obtuvieron valores de energía de Gibbs negativos como se espera para reacciones espontáneas y los valores obtenidos de ΔH^o sugirieron que en la unión de las moléculas al suelo participaron fuerzas de van der Waals, además de puentes de hidrógeno en las más energéticas.

Di Vicenzo y Sparks (2001) estudiaron la adsorción de PCF en suelo, encontrando que existen diferencias entre los mecanismos de adsorción de las especies cargadas y neutras del PCF; mediante cálculos termodinámicos plantearon la existencia de una reacción exotérmica en la adsorción de la especie cargada. Estos resultados sugieren una reacción específica de superficie y los posibles tipos de enlace según la magnitud de la entalpía serían mediante puente de hidrógeno o bien transferencia de carga. Con respecto a la especie neutra, los parámetros termodinámicos sugieren procesos de enlazamiento hidrofóbico, mecanismos que más tarde fueron reafirmados por He et al. (2006) mediante experimentos de adsorción y

desorción en suelos provenientes del sur de China, donde el PCF presentó un cierto grado de reversibilidad en la adsorción.

En un estudio espectroscópico realizado sobre la adsorción de fenol en hectorita, un tipo de esmectita, se ha encontrado que existen interacciones directas entre cationes presentes en la superficie de la arcilla, como el caso de Cu-hectorita. Con otros cationes, el enlace del fenol se realizó mediante puentes de agua. Tales asociaciones pudieron ser realizadas por donación de protones hacia el O del grupo hidroxílico fenólico. Se observaron además débiles interacciones de electrones π con los oxígenos del Si-O-Si del plano, lo que fue inferido por la desaparición de la vibración del anillo aromático (Fenn y Mortlan, 1973; citado por Yariv, 2002).

A partir de estudios sobre la adsorción de 3,5-diclorofenol en esmectitas realizados mediante espectroscopía termo-IR, se ha logrado inferir que existen dos tipos de asociaciones entre el compuesto orgánico, el agua y cationes de intercambio presentes en las superficies de las arcillas (configuraciones A y B). La vibración del anillo a 1464 y 1585 cm⁻¹ no cambió cuando la molécula fue adsorbida en cualquiera de los minerales, lo que indicó que no se produjeron interacciones π entre los oxígenos del plano y el anillo aromático, probablemente debido a la presencia de los cloros sustituyentes (Ovadyahu et al, 1996; citado por Yariv, 2002).

$$C_{6}H_{5}-O....H-O.....M^{n^{+}}$$
(A)
H H
C_{6}H_{5}-O-H....O....M^{n^{+}}
H H (B)

2.6. Transformación e inmovilización de compuestos fenólicos en el suelo

Los procesos que causan la inmovilización de compuestos fenólicos en el suelo son de gran importancia medio ambiental debido a que pueden reducir considerablemente la disponibilidad de estos compuestos. Resultados de algunas investigaciones previas indican que su unión al material húmico es mediado por el efecto catalítico, tanto de microorganismos y enzimas de plantas (Bollag et al., 1980; Czaplicka, 2004), como a través de la fracción inorgánica del suelo (Pizzigallo et al., 1995; Selig et al., 2003).

Los óxidos de Mn han demostrado ser poderosos causantes de la polimerización de variados compuestos fenólicos; sin embargo, la tasa y grado de polimerización varía con el tipo de óxido de Mn, las propiedades químicas de los compuestos fenólicos y el pH del sistema (Shindo y Huang, 1984). Birkel et al. (2000) investigaron la polimerización de compuestos fenólicos simples sobre superficies de arcillas, concluyendo que el óxido de Fe presente en las superficies fue el principal responsable de la actividad catalítica de las arcillas. Los óxidos de Fe y Mn han demostrado ser capaces de disminuir la concentración de clorofenoles en sistemas naturales. De acuerdo a Pizzigallo et al. (1995) el orden de reactividad de los óxidos de Fe(III). La reactividad de los óxidos fue mayor a pH 4,0 y existieron diferencias en la reactividad con los triclorofenoles, siendo mayor para 2,4,6-triclorofenol que para 2,4,5-triclorofenol. De este estudio se sugiere la formación de un complejo entre los óxidos metálicos y los clorofenoles, y una posterior generación de un radical fenoxi.

Ureta-Zañartu et al. (2001) han informado que la vía oxidativa de degradación de clorofenoles estudiada por medio de voltametría cíclica en electrodos de Au y carbón, señala la posibilidad de la formación de polímeros orgánicos a partir de estos compuestos, a través de la vía radicalaria, en donde se encontró la formación de un radical fenoxi. Otra vía posible a seguir por estos radicales formados es producir especies con estructuras quinónicas. Los autores afirman que las velocidades relativas de las dos vías dependen de la concentración de clorofenol, una alta concentración favorece la polimerización en la superficie del electrodo y una concentración baja, la oxidación a especies quinónicas. La reactividad de los clorofenoles

depende fundamentalmente del número de átomos de cloro, pero también de su posición en el anillo aromático; las sustituciones *para* producen menos isómeros reactivos que las posiciones *orto*.

Otro factor de gran importancia, que influye en la degradación de compuestos orgánicos en suelos es la radiación UV. Los minerales presentes en los suelos pueden activar las moléculas y llevar a procesos de fotodescomposición por reacciones de complejación superficial. El complejo formado entre el compuesto orgánico y el metal presente en la superficie del suelo absorbe un fotón de luz UV, formando una molécula orgánica eléctricamente excitada. La molécula orgánica entonces, cede un electrón al metal, obteniéndose una molécula orgánica oxidada (McBride, 1994). Además, se ha informado que las sustancias húmicas pueden influir sobre la fotodegradación de compuestos orgánicos en suelos, actuando como fotosensibilizadores o precursores para la producción de especies de vida corta altamente reactivos, tales como: electrón solvatado, oxígeno singlete ¹O₂, anión superóxido O²⁻, radicales peroxi, peroxido de hidrógeno y especies activas-redox, incluyendo el estado excitado de la molécula húmica y su radical (Senesi y Miano, 1995).

En relación a la degradación de clorofenoles por efecto de la luz, Puplampu y Dodoo (2000) sugirieron que el mecanismo de degradación en medio ambiente acuático comienza con un rompimiento de las uniones C-Cl y luego una formación de uniones C-OH. En su estudio, Boule et al. (1982) encontraron que por efecto del oxígeno y los radicales hidroxilos sobre la posición 2- en 2-clorofenol irradiado con 254 nm de luz, se formó 1,2-benzosemiquinona como un producto inestable generado en esta reacción. Además, dependiendo de la forma (molecular o disociada) de 2-clorofenol, se formaron como producto final dímeros de pirocatecol o ácido ciclopentadiénico.

Otro producto propuesto en la fotodegradación de clorofenoles es el pirocatecol, el cual es generado principalmente de moléculas no disociadas. Sin embargo, diversos autores (Boule et al., 1982; Ku et al., 1996; Liu et al., 2002) han demostrado que la velocidad de fotodegradación de clorofenoles depende de la forma en la cual se encuentre el compuesto (en su forma molecular o disociada), pH de la reacción y estructura del compuesto (especialmente

de la posición de los átomos de cloro en relación al grupo hidroxilo). Varios son los productos formados de la fotodegradación de clorofenoles. Por ejemplo, Rao et al. (2003) señalaron que durante la irradiación de una solución de 2-clorofenol, se identificaron el 2-hidroxibenzaldehido y 1,1-bifenil-2,2-diol. Por otro lado, Bandara et al. (2001b), proponen que la fotodegradación de clorofenoles procede mecanísticamente a través de *para*-hidroxilación del compuesto inicial.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Suelo

Para los estudios de adsorción se utilizó suelo Alofánico derivado de materiales volcánicos de la serie Temuco, Chile, extraído desde diferentes profundidades 0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm en el "Centro Experimental Las Encinas" de la Universidad de La Frontera. El suelo fue tamizado (<2 mm), secado al aire y almacenado en envases plásticos para su uso posterior.

Para los estudios de remoción de clorofenoles por acción combinada de arcilla y luz UV, se utilizó la fracción de arcilla extraída del suelo alofánico profundidad 20-40 cm. Para obtener esta fracción se utilizó un método de sedimentación, basado en la ley de Stokes. El suelo fue sometido a tratamiento con H₂O₂ al 30% de acuerdo con Escudey et al. (1986) para eliminar la materia orgánica presente, posteriormente 20 g de suelo lavado con agua desionizada fue suspendido en probeta (1L) a temperatura ambiente, al cabo de 24 h fue sifoneada desde la parte superior de la probeta la fracción <2 µm.

3.2. Compuestos orgánicos

Se utilizó como compuestos modelo: pentaclorofenol (PCF), 2,4,6 triclorofenol (2,4,6-TCF) y 2,4 diclorofenol (2,4-DCF) Sigma Chemical Co., con un grado de pureza >95%. Para los ensayos propuestos en la evaluación del rol que cumplen los compuestos orgánicos en la adsorción de los fenoles clorados, se utilizó ácido benzoico (Merck p.a.), ácido láctico (Merck p.a.) y catecol (Sigma).

3.3. Cinéticas de adsorción

Se pesó 1 g de suelo profundidad 20-40 cm en tubos de centrífuga de policarbonato de 50 mL, se adicionó KCl 4,0 mol L^{-1} , de modo que la concentración en un volumen final de 20 mL fue de 0,1 mol L^{-1} . Debido a la alta capacidad de adsorción de compuestos fenólicos que ha presentado este tipo de suelo a pH 4,5 (Diez et al., 1999) se realizó el estudio a este valor de

pH. Para el ajuste de pH se adicionó 900 μ L de HCl 0,1 mol L⁻¹, cantidad de ácido necesaria para alcanzar un valor de pH inicial de 4,5 en todas las muestras. Posteriormente se adicionó PCF, 2,4,6-TCF o 2,4-DCF de manera de obtener una concentración inicial de 10 μ mol L⁻¹ en un volumen final de 20 mL. Finalmente, los tubos fueron colocados en un agitador orbital a una velocidad de 100 rpm. Los tiempos empleados fueron: 5, 15, 30, 45 minutos y 1, 2, 4, 6, 8, 24, 48, 72 y 96 horas. Las cinéticas se llevaron a cabo a temperatura constante utilizando un baño termorregulado a 25, 35 y 45°C. En cada uno de los tiempos seleccionados se determinó la concentración de clorofenoles (PCF, TCF y DCF) en solución, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.4. Isotermas de adsorción

3.4.1. Efecto del pH y de la fuerza iónica

Para evaluar el efecto del pH y de la fuerza iónica en la adsorción de clorofenoles, se colocó 1 g de suelo profundidad 20-40 cm en tubos de centrífuga de policarbonato y se equilibró con 20 mL de KCl 0,01 o 0,1 mol L⁻¹ conteniendo una concentración inicial de clorofenol (PCF, 2,4,6-TCF y 2,4-DCF) de 10 μ mol L⁻¹. El pH de las suspensiones fue ajustado con cantidades conocidas de HCl o KCl (0,1 mol L⁻¹) para obtener valores de pH inicial en un rango de 4 a 8. Los tubos fueron colocados en un agitador orbital a 25°C. Después de 24 h, las muestras fueron retiradas, el pH fue medido y luego fueron centrifugadas a 10.000 rpm, por 15 minutos. El sobrenadante fue filtrado por membrana de 0,45 μ m y el contenido de clorofenoles fue analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Los datos experimentales obtenidos a partir de estas isotermas fueron modelados mediante el MTC.

Se realizaron isotermas en un rango variable de concentraciones de modo de evaluar el efecto del pH mediante la aplicación de modelos empíricos. Para ello se colocó 1 g de suelo en tubos centrífuga de policarbonato de 50 mL, en duplicado. Las isotermas se realizaron a pH 4,5, 5,5 y 6,5; fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl, a una temperatura de 25 °C y volumen final de 20 mL. El rango de concentraciones fue fijado en 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 μ mol L⁻¹ para 2,4-DCP y 2,4,6-TCP y 1, 2, 4, 6, 8 y 10 μ mol L⁻¹ para PCP. Después de 24 h el pH de las muestras fue medido y luego fueron centrifugadas a 10.000 rpm por 15 minutos. El

sobrenadante fue filtrado por membrana de 0,45 µm y analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.4.2. Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura se colocó 1 g de suelo profundidad 20-40 cm en tubos de centrífuga de policarbonato de 50 mL, en duplicado. Las isotermas se realizaron a pH 4,5, fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl, temperaturas de 25, 35 y 45°C y volumen final de 20 mL. Las concentraciones de clorofenoles utilizadas fueron de 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 μ mol L⁻¹ para 2,4-DCF y 2,4,6-TCF y 1, 2, 4, 6, 8 y 10 μ mol L⁻¹ para PCF. Después de 24 h se retiraron las muestras, se midió el pH y luego fueron centrifugadas a 10.000 rpm, por 15 minutos. El sobrenadante fue filtrado por membrana de 0,45 μ m y el contenido de clorofenoles analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.4.3. Adsorción en diferentes profundidades del suelo alofánico

Se evaluó la adsorción de 2,4 DCF y PCF en las diferentes profundidades del suelo. Para ello se colocó 0,5 y 0,1 g de suelo profundidad (0-20, 20-40 y 40-60 cm) para evaluar la adsorción de 2,4-DCF y PCF en tubos de centrífuga de policarbonato de 50 mL, respectivamente. Las isotermas se realizaron a valores de pH 4,5, 6,0 y 7,5, fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl, a una temperatura de 25°C y volumen final de 20 mL, conteniendo 0, 30, 60, 90 y 120 μ mol L⁻¹ de 2,4-DCF y 0, 11, 15, 19 y 23 μ mol L⁻¹ de PCF. Después de 24 h se retiraron las muestras, se midió el pH y luego fueron centrifugadas a 10.000 rpm, por 15 minutos. El sobrenadante fue filtrado por membrana de 0,45 μ m y el contenido de clorofenoles analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.4.4. Isotermas de adsorción de sistemas binarios

Se evaluó el efecto de compuestos orgánicos de bajo peso molecular presentes en el sistema suelo sobre la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF. Para ello se emplearon ácido benzoico, ácido láctico y catecol como compuestos modelo. Se utilizó una concentración equimolar de clorofenoles y compuestos orgánicos de 10 μ mol L⁻¹. El pH de las suspensiones fue ajustado con cantidades conocidas de HCl o KCl (0,1 mol L⁻¹) para obtener valores de pH

inicial en un rango de 4 a 8 en los sistemas: clorofenol-ácido benzoico, clorofenol-ácido láctico y clorofenol-catecol. Las muestras fueron incubadas en un agitador orbital con agitación de 100 rpm a temperatura constante 25°C. Después de 24 h se retiraron las muestras, se midió el pH y luego fueron centrifugadas a 10.000 rpm, por 15 minutos. El sobrenadante fue filtrado por membrana de 0,45 μ m y el contenido de clorofenoles analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.5. Modelos empleados

3.5.1. Modelo cinético

El modelo cinético empleado para describir la adsorción de clorofenoles en el suelo profundidad 20-40 cm fue la ecuación de Elovich:

$$q_t = q_o + (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t$$
[22]

Donde α es la velocidad de adsorción (µmol kg⁻¹ h⁻¹) y β es la constante de desorción (µmol kg⁻¹ h⁻¹), q_0 y q_t son las cantidades del compuesto adsorbido a tiempo cero, máxima cantidad (µmol kg⁻¹) a tiempo cero y t (h), respectivamente (Arora y Chahal, 2002).

3.5.2. Modelos empíricos de adsorción

Los modelos empíricos de adsorción utilizados en el desarrollo de esta tesis fueron el desarrollado por Freundlich y el modelo lineal. Además fue determinado el coeficiente de partición en en función del contenido de carbono orgánico.

3.5.3. Modelo de complejación superficial

Los datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas en función del pH (3.4.1), y de la fuerza iónica fueron modelados mediante el MTC Los parámetros requeridos por el MTC fueron: área específica del suelo ($S_A = 148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), capacitancia interna $C_1 = 1.70 \text{ Fm}^{-2}$ (determinada gráficamente utilizando el método de doble extrapolación y los datos de titulación potenciométrica del suelo, optimizados mediante el empleo del programa FITEQL

3.2); la capacitancia externa fijada en $C_2 = 0.2 \text{ Fm}^{-2}$ valor generalmente supuesto (He et al., 1997; Goldberg and Johnston, 2001; Dyer et al., 2003) densidad de sitios superficiales (N_S) = 1.14 sitios nm⁻². La concentración de sitios N_t (mol L⁻¹) fue calculada como sigue:

$$N_t = S_A N_S C_S 1.66 \times 10^{-6}$$
 [23]

donde C_{S_s} corresponde a la concentración de sólidos (g L⁻¹).

Para determinar los valores de las constantes de complejación superficial se usaron dos metodologías: i) técnica de la doble extrapolación (James et al., 1978; Goldberg, 1992) seguido por ii) optimización usando el programa FITEQL 3.2 (Herbelin y Westall, 1996). Este fue utilizado para ajustar los valores de las constantes superficiales por optimización. El programa contiene el MTC y utiliza parámetros de optimización no lineal por medio de mínimos cuadrados para ajustar los valores de las constantes experimentales a partir de los datos de titulaciones potenciométricas.

Para cada optimización convergente, FITEQL 3.2 entrega un criterio de buen ajuste para un grupo de constantes superficiales. El criterio de buen ajuste V_y , es la sumatoria de los residuos cuadrados (SOS), dividido por el grado de libertad (DF), el cual puede ser calculado usando la siguiente ecuación (Herbelin y Westall, 1996):

$$V_{y} = \frac{SOS}{DF} = \frac{\sum (Y_{j} / S_{j})^{2}}{N_{p} N_{c} - N_{u}}$$
[24]

donde Y_j es el balance de masa residual calculado a partir de la desviación entre el balance de masa experimental y calculado para el componente j, S_j es el error calculado para Y_j desde los errores experimentales estimados, N_p es el número de datos, N_c es el número de componentes para los cuales la concentración total y libre son conocidos y N_u es el número de parámetros ajustables. El valor de V_y depende de los valores de errores estimados, si son altos los valores de V_y son bajos. En general, para un grupo dado de errores estimados, los valores más bajos de V_y indican mejor concordancia entre los datos experimentales y de ajuste del modelo.

3.5.4. Parámetros Termodinámicos

Los parámetros termodinámicos de adsorción como cambio de entalpía (ΔH_{ads}), el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}) y cambio de entropía (ΔS_{ads}) fueron estimados a partir de las constantes de complejación superficial determinadas a las diferentes temperaturas, mediante el MTC.

El cambio de la energía libre de Gibbs fue determinado mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{eq}$$
^[25]

El cambio de entalpía fue determinado a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + B$$
[26]

Donde *R* corresponde a la constante molar de los gases, *T* a la temperatura absoluta, K_{eq} es la constante de complejación superficial determinada mediante el MTC y *B* es constante.

La entropía de adsorción fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$
^[27]

3.6. Estudio de remoción de clorofenoles por acción combinada de luz UV y la fracción arcilla del suelo alofánico

Se realizaron incubaciones de PCF, 2,4,6-TCF y 2,4-DCF a una concentración de 50 μ mol L⁻¹ sobre arcilla extraída del suelo alofánico serie Temuco profundidad 20-40 cm en una

concentración de arcilla de 1 mg mL⁻¹. El estudio fue realizado a pH 5,5, en un volumen final de 6 mL. Los tubos se colocaron bajo lámpara UV (Cole Parmer, 9815 series stands de 30 W) y se trabajó a 254 y 365 nm. Los tiempos de incubación empleados fueron: 3, 6, 18 y 24 horas. Las cinéticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Después de cada período de exposición, los tubos fueron filtrados por membrana de 0,45 µm y las soluciones analizadas por HPLC y determinado la concentración de clorofenol remanente. La aparición de nuevos picos fue indicativa de productos de degradación. Parte de estas soluciones fue almacenada para su posterior análisis por GS-MS.

3.7. Métodos analíticos

3.7.1. Análisis químico

El análisis químico del suelo fue realizado mediante la metodología descrita por Sadsawka et al. (2000). Se determinó humedad, pH y contenido de carbono orgánico. El contenido de Fe, Si y Al de las muestras fue realizado posterior a la disolución en bombas de teflón, para lo cual se agregó 1 mL de agua regia, 6 mL de HF 48% y se dejó en reposo por 2 horas a 105°C. La disolución se transfirió a un vaso de PVC, se agregó 5 g de ácido bórico y se calentó hasta su completa disolución, luego se filtró y aforó a 100 mL y se determinaron las concentraciones de Al, Si y Fe por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

3.7.2. Area superficial

Se determinó el área superficial del suelo profundidad 20-40 cm por el método gravimétrico basado en la retención de éter monoetílico del etilen glicol (Heilman et al., 1965).

3.7.3. Determinación de la carga superficial

La carga superficial de la muestra de suelo profundidad 20-40 cm se determinó mediante titulación potenciométrica. El método consistió en suspender la muestra (3 g suelo) en una solución de KCl (0,1, 0,01 y 0,001 mol L^{-1}) obteniendo un volumen final de 100 mL. La suspensión se equilibró por una hora y entonces se tituló desde su pH original mediante la

adición de 0,1 mol L^{-1} de KOH o HCl cada 20 minutos; las titulaciones se llevaron a cabo a 25°C en ambiente de nitrógeno.

3.7.4. Determinación del número máximo de sitios de intercambio

Se estimó mediante un método similar al propuesto por Holtzclaw y Sposito (1979). En un matraz Erlenmeyer se colocaron 0,4 g de muestra a la que se le agregó 5 mL de acetato de calcio 1 mol L^{-1} . Se mantuvo en agitador orbital por 24 horas, después de lo cual se procedió a realizar una destilación por arrastre con vapor de agua. Se recogieron alrededor de 400 mL de destilado y se enrasaron a 500 mL, muestras y blanco fueron valoradas con KOH 0,084 mol L^{-1} .

3.7.5. Determinación de clorofenoles por HPLC

La concentración de clorofenoles en medio líquido fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un equipo dotado de una bomba Merck-Hitachi modelo L-7100, acoplado a un inyector de Rheodyne, modelo 7725i con un loop de inyección de 20 μ L. La columna utilizada fue una columna de fase reversa Lichrosphere 60RP select B (5 μ m), 250 mm de longitud y 4 mm de diámetro. El flujo del sistema fue mantenido en 1 mL min⁻¹ y la detección se hizo con un detector de arreglo de diodo Merck-Hitachi modelo L-7455, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF fueron detectados a 205 nm y PCF a 215 nm. La fase móvil consistió en una mezcla acetonitrilo-ácido fosfórico acuoso (1%) en mezcla 1:1. La cuantificación se realizó mediante la construcción de una curva de calibración de cada uno de los clorofenoles por separado disuelto en metanol en un rango de concentración de 0-10 mg L⁻¹.

3.7.7. Identificación de productos de degradación

Los productos de reacción de clorofenoles y arcillas sintéticas presentes en fase acuosa fueron extraídos en fase sólida para su posterior inyección en un GC-MS. Las muestras fueron analizadas usando un cromatógrafo gaseoso (Hewlett-Packard model 5890) con una interfase capilar directa conectada a un espectrómetro de masas (Hewlett Packard 5972). Los espectros de masas desde 50-500 Da fueron obtenidos usando ionización de electrón a 70 eV. 1µL de muestra fue inyectado en el equipo en modo splitless, la separación fue alcanzada en una

columna capilar de 30 m, 0,250 mm diámetro interno con una fase estacionaria de fenil polisiloxano 5% (DB-5, J y W Scientific, Inc.). La temperatura fue programada desde 60 a 260°C a 8°C/min con 1 min de retención final. Como gas transportador se utilizó helio a un flujo de 1,2 mL min⁻¹. La identificación del producto de degradación encontrado se realizó por comparación con la librería del equipo.

4. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1. Caracterización Físico-Química del suelo y arcilla y carga neta del suelo

Tabla 3. Caracterización físico-química suelo y arcilla extraída del suelo profundidad 20-40cm (valores promedio de 2 determinaciones)

Parámetro	Unidades		Arcilla		
		0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	
pH (H ₂ O)		5,9	6,4	6,8	а
Carbono Orgánico	%	8,5	4,6	2,6	0,9
CICE*	cmol kg ⁻¹	6,5	6,1	5,2	а
CIA*	cmol kg ⁻¹	2,7	1,6	0,5	а
PIE		3,1	3,5	5,9	8,4
Al_2O_3	%	18,6	20,8	21,6	26,0
Fe ₂ O ₃	%	10,5	11,7	12,4	13,0
SiO ₂	%	41,6	43,7	45,0	18,0

CICE: capacidad de intercambio catiónica efectiva, CIA: Capacidad de intercambio aniónico, PIE: Punto isoeléctrico, a: no determinado.

El contenido de carbono orgánico disminuye en profundidad, y con ello se produce un aumento en el pH del suelo, debido a que el recubrimiento con materia orgánica disminuye el punto isoeléctrico (PIE) del suelo, desplazándolo a valores de pH cercanos a 4 y donde un enriquecimiento en óxidos de Fe y Al incrementa el PIE a valores entre 6 y 8 (Sposito, 1984). Una relación inversa entre carbono orgánico y PIE fue informada por Galindo et al. (1992) en Andisoles chilenos. En la Tabla 3 se observa que el PIE en el suelo incrementa desde la profundidad 0-20 cm a la de 40-60 cm.

La capacidad de intercambio catiónica efectiva (CICE) y capacidad de intercambio aniónico (CIA) son parámetros que permiten evaluar la capacidad de adsorción de estos suelos. Tanto la CICE como la CIA decrecen en profundidad desde 6,5 y 2,7 (0-20 cm) a 5,2 y 0,5 (40-60 cm), respectivamente. La CIA es un parámetro importante sólo cuando se trata de suelos de carga

variable, ya que los suelos que poseen minerales de carga permanente (como zeolitas) presentan mayormente superficies negativas, siendo la CICE el parámetro predominante (Navia et al., 2005b).

La carga superficial del suelo profundidad 20-40 cm se determinó mediante titulaciones potenciométricas. En la Figura 2 se presentan las curvas de titulación potenciométrica obtenidas a tres distintas fuerzas iónicas, utilizando KCl como electrolito soporte. El punto de efecto salino cero (PESC), dado por la intersección de las tres curvas de titulación realizadas, en el cual no existe un efecto de la concentración del electrolito sobre la carga neta del suelo, alcanzó un valor de 5,75 indicando un predominio de carga negativa al pH que presenta este suelo (6,39).



Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica del suelo Andisol profundidad 20-40 cm a distintas concentraciones de KCl y temperatura de 25°C.

4.2. Cinética de adsorción de clorofenoles en el suelo

La cinética de adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF, en un período de tiempo de 0 a 96 horas ajustadas a la ecuación de Elovich, se presentan en las Figuras 3, 4 y 5. Diversos estudios reportados en la literatura, relacionados a la adsorción de clorofenoles en el tiempo, indican la existencia de dos etapas necesarias para alcanzar el equilibrio en la adsorción, con una primera etapa muy rápida, donde se ocurre alrededor de un 20-70% de la adsorción total y luego una segunda etapa mucho más lenta (DiVincenzo y Sparks, 1997; DiVincenzo y Sparks, 2001; Peuravuori et al., 2002).

En el caso de PCF, en los primeros 5 minutos se llevó a cabo el 60% de la adsorción (Figura 3). Posteriormente, la adsorción continuó lentamente hasta alcanzar un equilibrio aparente a las 24 horas con un 92% del PCF adsorbido a final del período seleccionado (96 h). Estos resultados concuerdan con los reportados por DiVincenzo y Sparks (2001) en su estudio cinético en condiciones similares, donde el PCF fue adsorbido en un 78% en el suelo. La diferencia encontrada con respecto al estudio de DiVincenzo y Sparks (2001) puede ser atribuída a que el suelo utilizado en aquel estudio contenía un porcentaje de materia orgánica menor (1,7%) en comparación al suelo profundidad 20-40 cm (7,9). Se ha informado que la materia orgánica juega un rol fundamental en la adsorción de compuestos altamente hidrofóbicos como el PCF (You y Liu, 1996; Czaplicka, 2004).

DiVincenzo y Sparks (2001) consideran la existencia de dos tipos de sitios de adsorción, donde una rápida adsorción ocurre en los sitos denominados como tipo 1 (etapa 1) y luego, en una segunda etapa, ocurre una difusión del contaminante a los sitios tipo 2. Al respecto, Peuravuori et al. (2002) concluyen que la lenta adsorción observada en la segunda etapa es debida a la formación de enlaces más fuertes y la rápida adsorción dada en una primera etapa corresponde a débiles enlazamientos del contaminante con la superficie.



Figura 3. Cinética de adsorción de PCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L⁻¹, pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L⁻¹ como electrolito soporte.



Figura 4. Cinética de adsorción de 2,4, 6-TCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L⁻¹, pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L⁻¹ como electrolito soporte.

Se observó que la adsorción de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF fue comparativamente más lenta que la de PCF, llegando a un 60% de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF al cabo de 7 horas (Figuras 4 y 5). También se observó una segunda etapa de adsorción más lenta para estos clorofenoles y una situación de equilibrio a las 48 horas, con un 90% de la adsorción total a las 96 horas. Para fines prácticos, se seleccionó un período de incubación de 24 h para realizar los estudios de adsorción de clorofenoles, ya que, para el caso de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF, a este tiempo, la adsorción correspondió a un 85% de la total.



Figura 5. Cinética de adsorción de 2,4-DCF en el suelo profundidad 20-40 cm modelada a través de la ecuación de Elovich a una concentración inicial de 10 μ mol L⁻¹, pH 4,5 a temperaturas de 25, 35 y 45°C, utilizando KCl 0,1 mol L⁻¹ como electrolito soporte.

Una variedad de ecuaciones ha sido utilizada para la descripción de los procesos químicos en suelos. Así como los modelos de primer orden han sido ampliamente utilizados en la cinética de reacciones químicas en materiales naturales, otras ecuaciones tales como orden-cero, ordendos, orden-fraccional, Elovich, función Power y modelos de difusión parabólica han sido utilizadas con el mismo fin (Ho y McKay, 1988; Karaca et al., 2004). La ecuación de Elovich, utilizada en este estudio, fue desarrollada originalmente para describir la cinética de adsorsión química heterogénea de gases en superficies sólidas. Esta ecuación describe variados mecanismos, entre los que se incluyen difusión superficial y activación y desactivación de superficies catalizadoras (Sparks, 1999). En suelos, la ecuación de Elovich ha sido utilizada para la descripción de cinéticas de adsorción y desorción de variadas sustancias inorgánicas como K (Dimirkou, 1994; Ioannou et al., 1994), Cd (Cheung et al., 2000) y fosfato (Karaca et al., 2004). La ventaja en la utilización de esta ecuación es que, a partir de los parámetros obtenidos por ajuste, $\alpha y \beta$, es posible obtener el valor de la K_{eq} en el proceso de adsorción, donde:

$$K_{eq} = \alpha \,/\,\beta \tag{27}$$

Las Figuras 3, 4 y 5 y los valores presentados en la Tabla 4 indican que las cinéticas de adsorción de PCF, 2,4,6-TCF y 2,4-DCF fueron bien descritas por la ecuación de Elovich, con valores de R^2 que fluctúan entre 0,90 y 0,98. De acuerdo a las constantes obtenidas, la velocidad inicial de adsorción (α) de PCF fue marcadamente superior en comparación a los otros dos compuestos. La velocidad de adsorción sigue la secuencia PCF>2,4,6-TCF>2,4-DCF; en cambio, el parámetro relacionado con la desorción (β) fue sólo 1,6 veces superior para PCF en relación a 2,4-DCF y 2,4,6-TCF a 25 °C, diferencia que aumentó 2,6 veces con la temperatura. No se observó diferencia del parámetro β entre las tres temperaturas estudiadas para 2,4-DCF y 2,4,6-TCF. Sólo para PCF existe una variación en el parámetro β , el cual aumenta a medida que aumenta la temperatura. Un aumento en la temperatura afecta la energía de enlace de la molécula, haciendo que la interacción ocurra pero, favoreciendo enlaces energéticamente más débiles, y por lo tanto una mayor probabilidad de desorción. Esto se debe a que el aumento de la temperatura genera una contracción de la doble capa eléctrica, disminuyendo el potencial eléctrico, por ende, haciendo menos negativa la superfície, favoreciendo así interacciones de tipo electroestaticas con el anión (Barrow, 1999).

Temperatura	Clorofenol	α	β	\mathbf{R}^2	$\log K_{eq}$
(°C)		$(\mu mol kg^{-1} h^{-1})$	(µmol kg ⁻¹ h ⁻¹)		
25	2,4-DCF	448	0,05	0,92	3,92
	2,4,6-TCF	567	0,05	0,95	4,02
	PCF	$2,11 \times 10^7$	0,08	0,90	8,41
35	2,4-DCF	656	0,05	0,97	4,09
	2,4,6-TCF	862	0,05	0,98	4,22
	PCF	$2,21 \times 10^{12}$	0,12	0,92	12,34
45	2,4-DCF	872	0,05	0,96	4,21
	2,4,6-TCF	2389	0,05	0,93	4,65
	PCF	$3,16 \times 10^{12}$	0,13	0,96	13,39

Tabla 4. Parámetros de la ecuación de Elovich para la adsorción de clorofenoles (10 μ mol L⁻¹) en el suelo perfil 20-40 cm a pH 4,5, fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl a diferentes temperaturas.

A partir de los resultados obtenidos se evidenció una adsorción de tipo endotérmica. Con el aumento de la temperatura, la energía cinética de las moléculas se incrementa, aumentando la probabilidad de choque con la superficie y por ende mayor posibilidad de adsorberse.

En lo que respecta a las constantes de equilibrio en el proceso de adsorción, se encontró que el valor de log K_{eq} de PCF, fue 2,1 a 3,2 veces más alta que para 2,4-DCF y 2,10 a 2,9 veces más alta que para 2,4,6-TCF, en el rango de temperaturas estudiadas. Estos resultados muestran que PCF presenta una mayor afinidad con la superficie en comparación a los otros dos clorofenoles en estudio. Tal diferencia puede ser atribuída principalmente que el carácter hidrofóbico de PCF lo hace más afín con la superficie, en especial debido a la presencia de materia orgánica y al valor de pH en que se realizó el estudio cinético (4,5), el cual es inferior al valor determinado de PESC (5,75) para este suelo, indicando la existencia de cargas positivas que facilitarían la adsorción principalmente de PCF (pKa 4,75) por encontrarse aproximadamente un 50% en forma de anión.

4.3. Isotermas de adsorción

4.3.1. Efecto del pH y fuerza iónica sobre la adsorción de clorofenoles

La adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF en función del pH de la suspensión de suelo se presenta en la Figura 6. Los valores de adsorción son presentados en función del pH final de la suspensión, donde la variación entre pH inicial y final de cada experiencia no sobrepasó 0,1 unidades de pH.

Se observó que la adsorción de 2,4-DCF en relación a la concentración inicial (10 μ mol L⁻¹), presentó una leve disminución a valores de pH elevados, alcanzando a una diferencia en adsorción entre valores de pH extremos de un 20%. La máxima adsorción de 2,4,6-TCF y PCF se produjo a valores de pH entre 4 y 5,5, disminuyendo rápidamente con el incremento de pH desde un valor de 6.

La disminución de la adsorción de 2,4,6-TCP fue de un 42% al comparar los valores de pH extremos, a diferencia de PCF, donde la adsorción a valor de pH más alto es prácticamente nula y por tanto alcanzando diferencias entre valores de pH extremos de un 100%. Al respecto, es importante destacar que, la magnitud de la adsorción de compuestos orgánicos está influenciada principalmente por la naturaleza y composición coloidal del suelo, las características físicas y químicas de los compuestos y el pH, si se trata de suelos que presentan carga variable o compuestos que puedan disociarse.

Los resultados obtenidos indicaron que el pH es un factor significativo que influye en la adsorción de los clorofenoles principalmente de PCF, tal como fue informado por Diez et al (1999) para la remoción de color y compuestos fenólicos por un suelo alofánico natural y sintético. A pH 4,5 la capacidad de adsorción del suelo alofánico aumenta considerablemente, debido a que a ese valor de pH, la carga predominante del suelo es positiva (pH < PESC) favoreciendo la interacción del ión pentaclorofenolato.

Como se mensionó anteriormente, la adsorción de PCF (pKa 4,75) fue la más afectada por la variación de pH, lo que se debe principalmente a que este compuesto se presentó en forma

iónica a través de todo el rango evaluado. Por otra parte, la baja influencia de la variación de pH sobre la adsorción de 2,4,6-TCF y 2,4-DCF fue debido a que, de acuerdo a los valores de sus respectivos pKa, 5,99 y 7,85, estos compuestos se presentaron principalmente en su forma molecular en el rango de pH evaluado. En general, en suelo a valores de pH mayores que el pKa de compuestos acídicos, la forma aniónica es dominante y la adsorción decrece significativamente (Bengtsson et al., 1993). Por otra parte, Lagas (1988) demostró que la adsorción en sedimentos de la especie totalmente disociada (fenolato) fue de 15-30 veces menor que la de la forma no disociada.

Peuravuori et al. (2002) afirman que a valores de pH mayores que una unidad sobre el pKa del clorofenol la contribución del ión fenolato es despreciable en la adsorción. Sin embargo, claramente se observa en la Figura 6 que la adsorción a valores de pH iguales a (4,75 + 1 para PCF y 5,99 + 1 para 2,4,6-TCF), tanto PCF como 2,4,6-TCP alcanza valores aproximados de 110 μ mol kg⁻¹ y 55 μ mol kg⁻¹ respectivamente, correspondiendo a un 50% de lo adsorbido en ambos casos a pH 4,5. Por lo tanto a partir de los resultados se deduce que tanto el anión como la especie protonada juegan un rol fundamental en la adsorción. En relación a la adsorción de 2,4-DCF no se presentan valores experimentales que puedan demostrar la existencia de adsorción a pH superiore a su pKa.

Es importante considerar que la variación de pH de la suspensión de suelo genera sobre la interfase un cambio en las propiedades de carga superficial de suelos de carga variable. La disminución en la adsorción producto del incremento en el pH, se atribuye al aumento de la carga negativa de la superficie. Este incremento de carga negativa, genera repulsión entre el ión fenolato y la superficie. Al contrario, a valores bajos de pH, existe un predominio de cargas positivas, favoreciendo interacciones de tipo electrostática entre el ión fenolato y la superficie aumentando la adsorción.



Figura 6. Adsorción de clorofenoles en función del pH (4 a 8) a 25 °C, en KCl $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ como electrolito soporte.

En general, las formas aniónicas de las moléculas orgánicas presentan un bajo grado de adsorción, tanto en la materia orgánica como en la arcilla, debido a la repulsión electroestática entre moléculas y la carga negativa de las partículas del suelo (Mc Bride, 1994). Por otra parte, la forma neutra de estos compuestos orgánicos puede ser retenida, debido al particionamiento en la materia orgánica del suelo, de forma análoga al particionamiento en una fase orgánica como octanol. La materia orgánica del suelo es el adsorbente más importante de compuestos orgánicos ionizables presentes en su forma molecular. Sin embargo, ha sido informado que los óxidos de Fe y en menor magnitud los óxidos de Al también son capaces de adsorber estos compuestos (McBride y Kung, 1991; Kung y McBride, 1991; Bandara et al., 2001a).



Figura 7. Adsorción de (a) 2,4-DCF (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF en función del pH y fuerza iónica a 25 °C, rango de pH 4 a 8, en KCl $0,1 y 0,01 \text{ mol } \text{L}^{-1}$ como electrolito soporte.

Solamente la adsorción de PCF fue afectada por la fuerza iónica del medio (Figura 7c), principalmente debido a su naturaleza iónica. Un aumento en la fuerza iónica desde 0,01 a 0,1 mol L^{-1} incrementó la adsorción de PCF, aumento presumiblemente debido a una reducción de la repulsión electroestática con la superficie mineral. Mc Bride (1997) señala que el aumento de la adsorción por efecto de la fuerza iónica, evidencia la formación de complejos de esfera interna, lo cual es debido a la contracción de la doble capa eléctrica, lo que permite que el anión fenolato se aproxime a la superficie negativamente cargada y forme este tipo de complejos. Por otra parte, cabe destacar la posible formación de un par iónico entre el compuesto orgánico y un catión presente en la suspensión del suelo, posibilitando la adsorción del par iónico neutro (Lee et al., 1990; Lee et al., 1991).

En las isotermas de clorofenoles a tres valores de pH (4,5, 5,5 y 6,5), la adsorción fue descrita adecuadamente por el modelo empírico de Freundlich (Figura 8). El parámetro K_f disminuyó con el incremento del pH para todos los clorofenoles, en cambio, el valor del parámetro que tiene relación con la energía de enlace (1/n) del adsorbato con la superficie, aumentó en la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF a los diferentes pH estudiados (Tabla 5).

рН	2,4- R ² =	2,4-DCF $R^2 = 0,995$		-TCF 0,999	PCF $R^2 = 0,994$		
	K _f	1/n	K _f	1/n	K _f	1/n	
4,5	46	0,73	34	0,85	110	0,73	
5,5	26	0,87	17	0,95	33	0,93	
6,5	21	0,86	16	0,92	21	1,02	

Tabla 5. Parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF a diferentes valores de pH en suelo alofánico profundidad 20-40 cm, a 25 °C en KCl 0,1 mol L⁻¹

Datos modelados con la ayuda del programa computacional Origin 7.5

Isotermas con 1/n < 1 (tipo-L) indican una fuerte afinidad del adsorbente por el adsorbato, al contrario, isotermas con 1/n > 1 (tipo-S) indican competencia entre agua de solvatación y adsorbato por los sitios de unión (Benoit et al., 1996). Todas las isotermas fueron de tipo-L a

excepción de la isoterma de PCF realizada a pH 6,5 que representaría de acuerdo a su valor de l/n = 1,02 una isoterma de tipo-S, interpretándose de acuerdo a lo anteriormente expuesto como una de competencia entre PCF y moléculas de agua por los sitios de adsorción.

La capacidad de adsorción en términos del parámentro K_f de PCF a pH 4,5 fue comparativamente superior a la presentada por 2,4-DCF y 2,4,6-TCF, siendo 2,4 veces superior a la de 2,4-DCF y 3,2 a la de 2,4,6-TCF (Tabla 5). Sin embargo, a medida que se aumentó el pH de la suspensión, las diferencias encontradas fueron disminuyendo notablemente. Este comportamiento en la adsorción puede ser explicado por las diferencias existentes en el peso molecular, solubilidad, grado de disociación y reactividad del anillo. Un incremento en la sustitución con cloros del anillo incrementa la polaridad de la molécula, decrece el pKa del clorofenol, y aumenta la hidrofobicidad del anillo sustituido (Shellenberg et al., 1984). Esto puede explicar la mayor adsorción observada para PCF en comparación a los otros compuestos, mediante interacciones polares o bien mediante interacciones hidrofóbicas con la materia orgánica del suelo. Peuravuori et al. (2002) atribuyen este fenómeno de interacción hidrofóbica a un efecto inductivo causado por los átomos de cloro sustituyentes haciendo más favorable la formación de enlaces hidrofóbicos a través del anillo aromático, compensando el efecto del grado de desprotonación del compuesto. Se observa que la superficie del suelo presenta una mayor afinidad por 2,4-DCF que por 2,4,6-TCF, .lo que se justifica en la magnitud del coeficiente 1/n, donde los valores obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de 2,4-DCF son mucho menores a los presentados para la adsorción de 2,4,6-TCF (Tabla 5).



Figura 8. Isotermas de clorofenoles en suelo profundidad 20-40 cm, (a) pH 4,5; (b) pH 5,5; (c) pH 6,5; a 25 °C, en KCl 0,1 mol L⁻¹, ajustadas al modelo de Freundlich.

4.3.2. Adsorción a diferentes profundidades del suelo alofánico

Se estudió la adsorción de 2,4-DCF y PCF en el suelo alofánico en las profundidades de 0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm. Las isotermas de adsorción de 2,4-DCF y PCF son presentadas en las Figs. 9 y 10, respectivamente. El suelo presentó mayor capacidad de adsorción que la previamente observada para óxidos de Fe y Al bajo condiciones de pH similares (Kung y McBride, 1991). Todas las isotermas fueron adecuadamente descritas por el modelo de Freundlich, con $R^2 \ge 0.96$ y ≥ 0.89 para 2,4-DCF and PCF, respectivamente (Tabla 6). Sin embargo, la capacidad de la ecuación de Freundlich para describir el comportamiento en la adsorción no entrega información definitiva respecto a los mecanismos que controlan la adsorción (Sposito, 1984). Los parámetros de sorción para el modelo lineal de adsorción, es decir, K_d , y el coeficiente de partición normalizado al carbono orgánico calculados a partir de la Ecuación [3], K_{oc} , son presentados en la Tabla 7. Los altos valores de R² ($R^2 \ge 0.95$ y ≥ 0.97 for 2,4-DCP and PCP, respectivamente) sugieren que el modelo lineal se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, y en muchos casos mejor que el modelo de Freundlich.

En lo que respecta a el valor de (1/n), relacionado con la energía de enlace sorbato/sorbente indicó una disminución de la afinidad por la superficie de los compuestos 2,4-DCF y PCF en función de la profundidad. Se presentó un aumento considerable de 1/n a medida que se aumentaba en profundidad (Tabla 6)

Tabla 6. Parámetros de Freundlich obtenidos de las isotermas de adsorción de 2,4-DCF y PCF en las diferentes profundidades del suelo alofánico, en función del pH a 25 °C en KCl 0,1 mol L^{-1} .

	pН		0-20 cm		,	20-40 cn	1	4	40-60 cn	1
		$\mathbf{K}_{f}^{\mathbf{a}}$	1/n	R ²	\mathbf{K}_{f}^{a}	1/n	\mathbf{R}^2	\mathbf{K}_{f}^{a}	1/n	\mathbf{R}^2
2,4 DCF	4,5	131	0,72	0,99	50	0,85	0,99	24	0,92	0,98
	6,0	139	0,65	0,97	64	0,75	0,97	37	0,78	0,96
	7,5	74	0,84	0,98	20	1,03	0,98	18	0,96	0,99
PCF	4,5	339	0,97	0,99	293	0,86	0,99	242	0,80	0,99
	6,0	352	0,84	0,99	209	0,87	0,99	144	0,93	0,94
	7,5	207	0,86	0,96	129	0,88	0,99	50	1,10	0,89

^aParámetros obtenidos por regresión no lineal de los datos experimentales mediante el uso del programa computacional Origin 7,5.

A bajos valores de pH (4,5) donde los clorofenoles existen principalmente en forma neutra, el suelo fue capaz de adsorber mayor cantidad comparado a valores de pH más altos como 7,5, donde los clorofenoles se encuentran principalmente en forma iónica, fenómeno que ya había sido estudiado en el punto 4.3.1. Cambios en los coeficientes de adsorción también fueron observados debido a que el contenido de materia orgánica se reduce con la profundidad, observándose una disminución gradual de la adsorción de ambos clorofenoles. Como consecuencia de la reducción en contenido de materia orgánica, la adsorción de 2,4-DCF, en términos del coeficiente de distribución (K_d), disminuyó aproximadamente entre un 35% a un 40% en el siguiente orden: 0-20 cm > 20-40 cm > 40-60 cm para los tres valores de pH en estudio, siendo consistente con la disminución del contenido de materia orgánica del suelo (Tabla 3). Un comportamiento similar presentó PCF, sin embargo, la variabilidad de K_d fue mucho menos pronunciada, entre un 35% a un 38% en el orden: 0-20 cm > 20-40 cm > 40-60cm a pH 4,5, 38% a pH 6,0 entre 0-20 cm y 20-40 cm disminuyendo a un 20% entre 20-40 cm y 40-60 cm. El valor de K_d a pH 7,5 disminuyó en un 35% entre 0-20 cm y 20-40 cm y 25% entre 20-40 cm y 40-60 cm (Tabla 7). En la Tabla 7 se demuestra un hecho bien conocido a cerca de la magnitud de los coeficientes de distribución, la cual varía en función del pH

cuando se trata de compuestos orgánicos ionizables (Peuravuori et al., 2002, Amiri et al., 2004).

Para evaluar el efecto de la concentración del adsorbato y adsorbente en la adsorción de clorfenoles, las condiciones experimentales en los ensayos a diferentes profundidades del suelo fueron modificadas en relación al punto (4.3.1) La relación suelo solución fue aumentada de 1:20 a 1:40 para 2,4-DCF y de 1:20 a 1:200 para PCF. Las concentraciones iniciales de compuesto orgánico se fijaron en el rango de 0-120 µmol L⁻¹ para 2,4-DCF y 0-23 umol L⁻¹ En las Tablas 5 y 6 profundidad 20-40 cm pH 4,5 se observa que un aumento en la relación de masas adsorbato/adsorbente incrementó los valores del K_f de Freundlich. Los valores de K_f obtenidos a pH 4,5 profundidad 20-40 cm para la adsorción de 2,4-DCF y PCF (Tablas 5 y 6) demuestran que la disminucón de concentración de suelo influyó positivamente en la capacidad de adsorción K_f (46 a 50 para 2,4-DCF y 110 a 293 para PCF). Este fenómeno ha sido denominado como "soil effect concentration" Servos y Muir (1989) afirmaron que este efecto se debe a la existencia de coloides en la fase acuosa, sobre los cuales el soluto puede ser adsorbido conduciendo a una sobre estimación del contamianate en la fase acuosa. Por su parte, Chang y Chen (2003) postularon que una baja concentración de suelo favorece la interacción con el contaminante. Considerando la relación existente entre fuerza y presión de un sistema donde, una superficie con área pequeña puede ejercer una alta presión, Chang y Chen (2003) interpretaron el aumento en la capacidad de adsorción de 4-clorofenol y 2,4,6-TCF a bajas concentraciones de suelo en suspensión como sigue: cuando la concentración de suelo es menor (área superficial pequeña), la capacidad de adsorción aumenta (alta presión), debido a que en sistemas suelo-agua, la hidrofobicidad de estos compuestos produce una fuerza idéntica desde la fase acuosa al suelo.

Por otro lado, se observa una disminución de la afinidad de la superficie por los compuestos en términos de la constante 1/n. Esta constante aumentó en ambos casos (0,73 a 0,85 para 2,4-DCF y 0,73 a 0,86 para PCF).

	pН	0-20 cm		2	20-40 cm			40-60 cm		
		\mathbf{K}_{d}^{a}	\mathbf{R}^2	Koc	\mathbf{K}_{d}^{a}	\mathbf{R}^2	Koc	\mathbf{K}_{d}^{a}	\mathbf{R}^2	Koc
2,4 DCP	4,5	44	0,99	412	26	0,99	379	17	0,99	294
	6,0	35	0,95	360	22	0,97	318	14	0,97	235
	7,5	39	0,99	386	23	0,99	348	15	0,99	271
PCP	4,5	314	0,99	3577	204	0,99	3093	139	0,98	2304
	6,0	239	0,99	3088	150	0,99	2274	120	0,99	1754
	7,5	139	0,99	1724	90	0,99	1364	67	0,97	1020

Tabla 7. Parámetros lineales obtenidos de las isotermas de adsorción de 2,4-DCF and PCF en diferentes profundidades del suelo alofánico en función del pH a 25 °C en KCl 0,1 mol L^{-1} .

^aParámetros obtenidos por regression lineal de los datos experimentalesmediante el uso del programa computacional Origin 7,5.

Una vez más se confirma que el pH del suelo es un factor extremadamente importante en la adsorción de ácidos débiles como lo son 2,4-DCF y PCF. En general, a medida que el pH se acerca al pKa de los compuestos, la adsorción aumenta debido a la hidrofobicidad de su forma molecular, la que hace que la molécula tienda a adsorberse más fuertemente que en su forma aniónica (Cleveland, 1996). Sin embargo, puede existir un grado de adsorción de la molécula ionizada a valores de pH bajos, ya que el carácter hidrofóbo del anión orgánico hace posible su interacción con superficies hidrofóbicas orientando su terminal polar hacia la fase acuosa (Kookana y Rogers, 1995). Por otro lado, en suelos de carga variable, una disminución en el pH conlleva un aumento en la carga neta positiva de la superficie (Sposito, 1984). A valores de pH bajos, los clorofenoles cargados negativamente son adsorbidos mediante interacciones de tipo electroestáticas.



Figura 9. Isotermas de adsorción de 2,4-DCF a (a) pH 4,5; (b) pH 6,0 y (c) pH 7,5, en KCl 0,1 mol L^{-1} , en las diferentes profundidades del suelo, ajustadas al modelo Freundlich.



Figura 10. Isotermas de adsorción de PCF a (a) pH 4,5; (b) pH 6,0 y (c) pH 7,5, en KCl 0,1 mol L^{-1} , en las diferentes profundidades del suelo, ajustadas al modelo Freundlich.

En la Tabla 8 se presentan las correlaciones obtenidas entre los valores promedio de los coeficientes de distribución (K_d) obtenidos en las diferentes profundidades y algunas propiedades del suelo alofánico. Las propiedades seleccionadas para ser correlacionadas con los K_d obtenidos fueron: contenido de carbono orgánico (C.O), capacidad de intercambio aniónico (CIA) y pH. Como resultado se obtuvo una significativa correlación entre las propiedades del suelo seleccionadas y los coeficientes de distribución, resultados que son consistentes con aquellos reportados en literatura. Por ejemplo, Hyun et al. (2003) desmostraron que la adsorción de PCF presentó una buena correlación con los sitios de intercambio aniónico en suelos de carga variable como también con el pH del suelo. Al igual que en el estudio de Hyun et al. (2003) el K_d de 2,4-DCF y PCF aumenta con el decenso del pH y el aumento de la capacidad de intercambio aniónico.

Tabla 8. Correlación obtenida entre los coeficientes de distribución (K_d) de 2,4-DCF y PCF obtenidos y algunas propiedades del suelo alofánico.

Compuesto	C.0	CIA	рН
2,4-Diclorofenol	0,999*	0,990*	-0,996*
Pentaclorofenol	1,000**	0,979*	-0,988*

** Significativo a un nivel de 0,01 (1-cola)

* Significativo a un nivel de 0,05 (1-cola)

Para describir la adsorción de 2,4-DCF y PCF mediante el empleo de ecuaciones de regresión múltiple se seleccionó la mejor combinación entre el coeficiente de distribución (K_d) y propiedades del suelo alofánico. Los resultados indicaron que las propiedades del suelo que mejor describieron la adsorción de ambos compuestos fueron carbono orgánico y pH, presentando valores de R^2 igual a 1,00 para ambos compuestos. Los valores predichos mediante la utilización de las ecuaciones generadas por regresión múltiple coincidieron con los coeficientes de distribución promedio determinados a partir de los datos experimentales (Tabla 9).

He et al. (2006) encontraron que la adsorción y desorción de PCF en suelos correlacionaban con el pH, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de nitrógeno total y contenido de carbono orgánico; no obstante, al igual que en el presente estudio, ellos determinaron que la adsorción puede ser muy bien predicha solo utilizando los parámetros de pH y carbono orgánico.

Compuesto	Ecuación de Regresión Múltiple	R ²	K _d medido	K _d Predecido
			(L]	κg ⁻¹)
2,4-DCP	Y = 63,717 + (2,8110C) - (8,239 pH)	1,00	39, 24, 15	39, 24, 15
PCP	Y = -106,367 + (24,103OC) + (22,456pH)	1,00	231, 148, 109	230, 148, 109

Tabla 9. Valores del coeficiente de distribución (K_d) determinados a partir de las ecuaciones de regresión múltiple.

Tanto las correlaciones realizadas como las ecuaciones de regresión multiple indicaron que la variación de la adsorción entre las diferentes profundidades estudiadas podría ser explicada principalmente por la variación en contenido de carbono orgánico y pH del suelo. El hecho de que la capacidad de intercambio aniónico no haya sido considerada por el programa estadístico utilizado, no significa que este parámetro no sea relevante en la adsorción de clorofenoles, ya que dentro del desarrollo de esta investigación, se vislumbra el mecanismo de interacción electrostática como responsable de la adsorción de los compuestos a bajos valores de pH.

Los datos de adsorción de muchos compuestos organicos no iónicos y débilmente polares son presentados en la literatura en términos del coeficiente de distribución normalizado al cabon orgánico (K_{oc}) (Gao et al., 1998a; Cleveland, 1996; Businelli et al., 1992). Este parámetro cuando se combina con el contenido de carbono orgánico del suelo es utilizado para la estimación del coeficiente de distribución K_d , y por esta razón ha sido considerado por muchos investigadores en la modelación del movimiento de pesticidas en el suelo. De acuerdo a Loewy (2000), esta constante de adsorción es dependiente sólo del plaguicida y esencialmente
independiente del tipo de suelo, sin embargo, en suelos con bajo contenido de materia orgánica y para plaguicidas iónicos o ionizables, el uso de K_{oc} podría estar sujeto a errores (Cleveland, 1996).

La validez de K_{oc} esta basada en el supuesto que puede ser considerado como una constante similar a otras propiedades de los pesticidas. Lo antes expuesto está basado en considerar la adsorción dependiente principalmente del contenido de materia orgánica del suelo y que el efecto de otras propiedades del suelo tales como; el tipo y cantidad de arcilla, pH del suelo, etc ejercen un mínimo efecto en el proceso (García-Valcárcel et al., 1998).

Los K_{oc} determinados para ambos compuestos disminuyeron en profundidad y en función del pH, a medida que se aumentó el pH de la suspensión de suelo, se observó una disminución del valor de K_{oc} (Tabla 7). Los resultados obtenidos demuestran que no solo la materia orgánica es la responsable de la adsorción de 2,4-DCF y PCF. El coeficiente de variación del K_{oc} calculado para PCF fluctúa entre 42% a pH 4,5, 17% a pH 6,0 y 20% a pH 7,5 confirmando la existencia de interacciones no solo con la materia orgánica del suelo sino que también con la fracción mineral del suelo y la cual será dependiente del pH. A medida que el pH aumenta, las interacciones de PCF con el suelo se dificultan debido a la repulsión electrostática generada entre grupos funcionales tanto de la materia orgánica como de superficie mineral cargadas negativamente y el anión pentaclorofenolato, tornándose la adsorción más dependiente de las posibles interacciones de tipo hidrofóbicas con la materia orgánica del suelo. Para el caso de 2,4-DCF ocurre lo contrario, a valores de pH bajos (4,5) el coeficiente de variación alcanza solo a un 14% aumentando a medida que se incrementa el pH de la suspensión suelo-solución siendo de un 28% a pH 7,5.

Por otro lado, la variabilidad de K_{oc} reportada es muy alta; de acuerdo a Peuravuori et al. (2002) el valor de este parámetro depende de los metodos analíticos utilizados, la naturaleza de la materia orgánica, acidez, fuerza iónica, etc. Los valores de K_{oc} presentados en la Tabla 7 para la adsorción de PCF se encuentran dentro del rango reportado en literatura (Wu et al., 2000; Peuravuori et al., 2002; Hyun y Lee, 2004; Amiri et al., 2004) y los obtenidos para 2,4-DCF son coincidentes con valores reportados por Backhaus et al. (2001) y Peuravuori et al.

(2002), es importante destacar, que los valores de K_{oc} , más aún, una fuerte influencia sobre el valor de K_{oc} en relación al pH fue encontrado por estos investigadores.

4.3.3. Efecto de estructuras orgánicas simples en la adsorción de clorofenoles

En cuanto al efecto de materia orgánica disuelta (MOD) sobre la adsorción de contaminantes en el suelo, los resultados obtenidos de éste estudio preliminar indican que la presencia de estructuras orgánicas simples favorece la adsorción de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF (Figuras 11a-b) y desfavorece la adsorción de PCF.

Se observó que la adsorción de 2,4-DCF a valores de pH inferiores como superiores al PESC (5,75) del suelo, aumentó en aproximadamente 22 y 15% en presencia de ácido benzoico y catecol respectivamente, en cambio en presencia de ácido láctico la adsorción aumentó en aproximadamente un 15 y 20% a valores de pH inferiores y superiores al PESC del suelo respectivamente. Al contrario, a valores de pH cercanos al PESC del suelo, el aumento en adsorción de 2,4-DCF correspondió a aproximadamente un 13 % en presencia de los tres compuestos orgánicos (Figura 11a).

La adsorción de 2,4,6-TCF aumentó en promedio un 10% en presencia de los compuestos orgánicos a valores de pH inferiores al PESC. No se observó aumento de la adsorción de 2,4,6-TCF a valores de pH mayores o iguales al PESC (Figura 11b).

La adsorción de PCF en presencia de los compuestos orgánicos fue desfavorecida en todo el rango de pH estudiado, aumentando el efecto negativo a valores de pH superiores al PESC del suelo. Bajo y sobre el PESC del suelo la disminución de la adsorción fue en promedio 10% en presencia de todos los compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos difieren de los informados por Tam et al. (1999) quienes observaron un aumento en la adsorción de PCF en presencia de ácido benzoico, ácido láctico y catecol, en un suelo calcinado (700°C), a pH 6,0 y cuya composición mineralógica correspondía principalmente a fosfatos de Ca y Mg. Es su estudio la adsorción se vió fuertemente favorecida con la adición de ácido benzoico, el cual, es



Figura 11. Adsorción de (a) 2,4-DCF, (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF en presencia de ácidos orgánicos en una relación equimolar, concentración inicial de 10 μ mol L⁻¹, rango de pH 4-8 y fuerza iónica 0,1 mol L⁻¹ en KCl a 25 °C.

relativamente más hidrofóbico que el ácido láctico. De lo anterior se deduce que un posible mecanismo para la adsorción de PCF en aquel suelo en presencia de estos compuestos orgánicos fue vía interacciones electrostáticas del ácido orgánico (ej. fosfato-catiónác.benzoico) con la superficie y entonces la adsorción de PCF fue vía interacciones hidrofóbicas con el compuesto adsorbido. Tam et al. (1999) advierten que no fue posible observar cambios en la adsorción de PCF en presencia de compuestos orgánicos simples al realizar experimentos con suelo natural (materia orgánica original 40%), debido a la alta afinidad que presenta PCF por la materia orgánica del suelo.

En la Figura 11 se observa que a medida que el carácter hidrofóbico del compuesto aumentó, 2,4-DCF ($K_{ow} = 3,08$) < 2,4,6-TCF ($K_{ow} = 3,69$) < PCF ($K_{ow} = 5,01$), la adsorción en presencia de MOD disminuyó. En relación a esto, se ha demostrado que la MOD incrementa la solubilidad aparente en agua y consecuente movilidad de compuestos orgánicos altamente hidrofóbicos y que al contrario, no afecta la movilidad de los compuestos menos hidrofóbicos (Lafrance et al., 1994). Este aumento de la solubilidad se atribuye a la interacción del contaminante y la MOD, en la que esta última actúa como un seudosolvente, facilitando el transporte de los contaminantes hacia el medio ambiente acuático (Gao et al., 1998b). En este sentido, Ding y Wu (1997) informaron que Aldrin, pesticida organoclorado altamente hidrofóbico, migró lentamente a través de un suelo limo arcilloso, sin embargo, en presencia de ácidos húmico, como materia orgánicoa disuelta la velocidad de lixiviación de éste compuesto aumentó considerablemente.

Por otro lado, la disminución de la adsorción en presencia de MOD ha sido atribuida por Xing y Pignatello (1998) a cierto tipo de competencia generado por los sitios de adsorción en la superficie. Xing y Pignatello (1998) observaron adsorción competitiva entre 2,4-DCF y ácidos orgánicos de bajo peso molecular encontrados en el suelo, tales como ácido cumárico y ácido *p*-hidroxibenzoico en dos diferentes tipos de suelo, una turba y un suelo limo arenoso con contenidos de 93 y 3% de materia orgánica, y a valores de pH iguales a 5,0 y 5,6, respectivamente. La adsorción de 2,4-DCF disminuyó, situación que se vió reflejada en la disminución del coeficiente de distribución K_d .

Contrario a lo encontrado en esta investigación, Lafrance et al. (1994) en su estudio de transporte de PCF en columnas de suelo arenoso, encontraron que para concentraciones de PCF < 0,4 μ mol L⁻¹ la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos disueltos no afectó la adsorción de este compuesto a valores de pH igual a 5,4 y 6,3 y solo afectó levemente los valores de los parámetros de Freundlich y lineales a valores de pH igual a 5,2; 5,4 y 6,1. Sin embargo, estos mismos investigadores indican que a concentraciones de PCF mayores (< 3 μ mol L⁻¹), la adsorción de PCF aumenta con la presencia de materia orgánica disuelta. Amiri et al. (2005) informaron que la movilidad de 2,4,6-TCF y PCF a través de columnas rellenas con materiales arenosos, no se vió afectada con la incorporación de MOD.

Los factores que definirán el grado de influencia de la MOD en la adsorción de contaminantes en el suelo son: la naturaleza del adsorbente y la concentración u origen de la MOD. Aparentemente, la naturaleza del adsorbente presenta un mayor efecto en la adsorción de contaminantes en el suelo, ya que, si se trata de materiales arenosos (Lafrance et al., 1994; Amiri et al., 2005) o con alto contenido de carbono organico (Tam et al., 1999) no se informa efecto de la MOD en la adsorción, al contrario, si se trata de un suelo con alto contenido de arcillas (Ding y Wu, 1997) la movilidad en presencia de MOD aumenta. Al contrario, las características de la MOD, como fue observado la presente investigación no es relevante, ya que el efecto en la adsorción de clorofenoles fue el mismo a pesar de que se trabajó con compuestos orgánicos de estructuras diferentes.

4.4. Mecanismos propuestos para la adsorción de clorofenoles

Los datos de adsorción de clorofenoles en función del pH y fuerza iónica presentados en el punto 4.3, fueron evaluados utilizando el modelo de complejación superficial de la triple capa (MTC), determinándose constantes de formación de complejos de esfera interna y externa.

Para modelar la adsorción de los clorofenoles sobre el suelo profundidad 20-40 cm, fueron tomadas una serie de consideraciones que fueron descritas en el punto 3.5.3. Para el ajuste del modelo fue necesario considerar los valores de las constantes de acidez superficial y de

complejación del electrolito soporte con la superficie, además de los valores de las constantes de equilibrio de las especies presentes en solución (Tabla 10).

Las siguientes reacciones genéricas de complejación superficial fueron propuestas para la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF:

$$SOH_{(S)} + H^+ + CLF^- \iff SOH_2^+ - CLF^-_{(S)}$$
 [28]

$$SOH_{(S)} + H^+ + CLF^- \iff SOH - HCLF_{(S)}$$
 [29]

$$SOH_{(S)} + H^+ + CLF^- \iff SCLF_{(S)} + H_2O$$
 [30]

Las expresiones de las constantes de equilibrio para las reacciones de complejación superficial están dadas por:

$$K_{HCLP}^{OS}{}^{(Int)} = \frac{\left[SOH_{2}^{+} - CLF^{-}\right]}{\left[SOH\right]\left[H^{+}\right]\left[CLF^{-}\right]} \exp\left[F\left(\psi_{O} - \psi_{\beta}\right)/RT\right][31]$$

$$K_{HCLP}^{OS}{}^{(Int)} = \frac{\left[SOH - HCLF\right]}{\left[SOH\right]\left[H^{+}\right]\left[CLF^{-}\right]}$$
[32]

$$K_{HCLP}^{IS}{}^{(Int)} = \frac{[SCLF]}{[SOH][H^+][CLF^-]}$$
[33]

donde SOH representa los grupos hidroxilos superficiales en óxidos, arcillas minerales y materia orgánica del suelo.

El balance de masa para los grupos funcionales reactivos de la superficie es:

$$[SOH]_{T} = [SOH] + [SOH_{2}^{+}] + [SO^{-}] + [SOH - HCLF] + [SOH_{2}^{+} - CLF^{-}] + [SCLF] + [SOH_{2}^{+} - Cl^{-}] + [SO^{-} - K^{+}]$$
[34]

donde [SOH]_T está relacionado a la densidad de sitios superficiales.

Tabla 10. Reacciones y constantes de equilibrio utilizadas en el
TLM para la descripción de la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y
PCF en suelo profundidad 20-40 cm.

Reacción			log K
Equilibrio en	ı fase d	icuosa	
$H_2O \Leftrightarrow$	$\mathrm{H}^{+}_{(aq)}$) + OH ⁻ (aq)	14,00
C ₆ H ₃ Cl ₂ OH	\Leftrightarrow	$H^+_{(aq)} + C_6 H_3 Cl_2 O^{(aq)}$	-7,85
C ₆ H ₂ Cl ₃ OH	\Leftrightarrow	$H^+_{(aq)} + C_6 H_2 C l_3 O^{(aq)}$	-5,99
C ₆ Cl ₅ OH	\Leftrightarrow	$H^+_{(aq)} + C_6 Cl_5 O^{(aq)}$	-4,75
• • • • • •		• •	

Ionización Superficial

$SOH_{(s)} + H^+_{(aq)}$	\Leftrightarrow	$\mathrm{SOH_2}^+_{(\mathrm{s})}$	3,51
SOH _(s)	\Leftrightarrow	$SO_{(s)} + H_{(aq)}^+$	-8,15

Constantes de complejación del electrolito soporte

$SOH_{(s)} + K^{+}_{(aq)}$	\Leftrightarrow	$SO^{-}K^{+}_{(s)} + H^{+}_{(aq)}$	-5,31
$SOH_{(s)} + H^+_{(aq)} + Cl^-$	\Leftrightarrow	$SOH_2^+-Cl_{(s)}^-$	6,45



Figura 12. Modelación de la adsorción de (a) 2,4-DCF; (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF, mediante el MTC, en función del pH a 25 °C y KCl 0,1 mol L^{-1} como electrolito soporte.

La capacidad del MTC para describir la adsorción de clorofenoles en el suelo es presentado en la Figura 12. Las constantes de complejación superficial fueron obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales a fuerzas iónicas dadas en KCl 10^{-1} mol L⁻¹ y 10^{-2} mol L⁻¹ por separado y en forma simultánea. El desarrollo del modelo de complejación superficial requirió la optimización del número de sitios SOH disponibles para la adsorción de clorofenoles mediante la utilización del programa computacional FITEQL 3.2. Los sitios fueron limitados a 0,11% (PCF), 14% (2,4,6-TCF) y 90% (2,4-DCF) del total de sitios. Aparentemente, el aumento en sustituciones del anillo aromático limita la interacción entre el clorofenol y la supeficie, reduciendo el número de sitios disponibles para la adsorción.

La adsorción de clorofenoles involucra la interacción de los grupos funcionales superficiales genéricos $> SOH_2^+$, > SOH, $> SO^-$ y las especies *HCLF* y *CLF*⁻ que existen en solución. Específicamente, se sugiere que los clorofenoles y la superficie del suelo interactúan a través de la formación de un complejo de esfera interna monodentado del ión fenolato, donde el fenolato es intercambiado con un grupo hidroxilo de la superficie (Ec. [30]) y dos complejos de esfera externa por adsorción a sitios de intercambio aniónico (Ec. [28]) y por formación de un complejo superficial neutro (Ec. [29]). Estas ecuaciones son consistentes con informes sobre adsorción de clorofenoles por formación de complejos de esfera interna con óxidos de hierro y aluminio (Kung y McBride, 1991; Bandara et al., 2001a), adsorción del ión fenolato a los sitios cargados positivamente en suelos de carga variable (Hyun et al., 2003) y dos tipos de adsorción física, por puente de hidrógeno y condensación (McBride y Kung, 1991).

La modelación de la adsorción en función del pH utilizando las ecuaciones propuestas, entregó una a descripción decuada de los datos experimentales, mediante ambos tipos de complejos esfera interna y externa (Figura 12). $SOH_2^+ - CLF^-$ y SOH - HCLF son las especies dominantes a valores de pH bajos, comenzando a ser dominante la especie *SCLF* a valores de pH superiores a 5.0. Esto concuerda con lo reportado por Hanudin et al. (2000), quienes estudiaron el comportamiento de adsorción de varios ácidos orgánicos (citrato, oxalato y acetato) sobre aluminosilicatos mediante análisis termodiferencial y espectroscopía infrarroja. Ellos sugirieron que la donación de protones ocurre a valores de pH bajos (Ec. [29]), y la deshidroxilación de la superfície a valores de pH altos (Ec. [30]). Un resultado muy similar en relación con la adsorción en minerales amorfos fue obtenido por Yariv et al. (1988), quienes estudiaron la reacción de ácido estéarico y alofán, encontrando que gran parte del ácido fue adsorbido por deprotonación, resultando en la adsorción del anión estearato. Esto debido a que el alofán, presenta una superficie básica. El ácido y su anión fueron unidos a la superficie de esta arcilla vía puentes de agua. Sin embargo, estos investigadores establecieron que cuando el alofán se encuentra deshidratado, el ácido y su anión son unidos directamente a la arcilla por coordinación al aluminio presente en los ejes de la partícula.

Adsorbato	рКа	I.S	log K			Varianza ^a
			Esfera-Interna	Esfera-	Externa	WSOS/DF
			SCLF	SOH ₂ ⁺ -CLF ⁻	SOH-HCLF	
2,4-Diclorofenol	7,85	0,1	2,26	7,34	5,79	0,04
		0,01	2,13	7,52	6,23	0,06
		Ambas	2,39	7,46	5,12	0,05
2,4,6-Triclorofenol	5,99	0,1	3,08	8,05	7,71	1,46
		0,01	3,08	8,13	7,68	1,58
		Ambas	3,08	8,19	7,25	1,10
Pentaclorofenol	4,75	0,1	6,29	10,93	11,05	0,58
		0,01	5,75	9,21	10,76	0,25
		Ambas	5,91	10,93	11,57	0,71

 Tabla 11. Constantes de complejación superficial estimadas mediante el MTC para la adsorción de clorofenoles en el suelo profundidad 20-40 cm.

^aValores de Varianza entre 0.1 and 20 indican buen ajuste de datos (Herbelin and Westall, 1996)

Todas las reacciones fueron escritas en términos del ligante orgánico con carga formal negativa (-1) para poder realizar comparaciones entre las constantes de complejación superficial obtenidas. En la Tabla 11 se presentan los valores de las constantes de complejación superficial optimizadas y sus grados de ajuste. Valores de varianza entre 0,1 y 20 son indicativos de un buen ajuste de los datos experimentales al modelo (Herbelin y

Westall, 1996). En todos los casos, las constantes de complejación superficial para complejos de esfera externa son más altas. Sin embargo, la complejación superficial vía intercambio de ligandos demostró ser el mecanismo dominante para la adsorción de clorofenoles en el suelo.

Las interacciones electrostáticas comienzan a jugar un rol importante en la adsorción a medida que el pKa del compuesto decrece y las moléculas se presentan mayoritariamente en forma iónica. Se observa que el valor de las constantes de complejación incrementa con la hidrofobicidad de las moléculas.

Los resultados de la modelación en la adsorción de 2,4-DCF (Figura 12a), sugieren que este compuesto se adsorbe principalmente a través de la formación de un complejo de esfera interna en los sitios superficiales de carga variable. Para el caso de los complejos de esfera externa, una porción de las especies adsorbidas de 2,4-DCF se encuentran unidas a los sitios positivamente cargados (protonados) superficiales. Este resultado concuerda con otros previamente reportados sobre la adsorción de 2,4-DCF en óxidos amorfos de Fe y Al por Kung y McBride (1991) y Bandara et al. (2001a), quienes han sugerido la formación de enlaces débiles como puente de hidrógeno.

El MTC describe adecuadamente la adsorción de 2,4,6-TCF en función del pH (Figura 13b), excepto a valores de pH altos (6 a 8), donde la forma disociada de la molécula es dominante, y la adsorción del ión fenolato es desfavorecida (Hyun y Lee, 2004).

Un ajuste óptimo fue encontrado para la adsorción de PCF (Figura 13c) mediante complejos de esfera interna y externa en función del pH demostrando que las reacciones de complejación superficial propuestas pueden describir muy bien el comportamiento de adsorción de este compuesto en suelos de carga variable. En relación al mecanismo de adsorción de PCF, DiVincenzo y Sparks (2001) encontraron que existen diferencias entre los mecanismos de adsorción de las especies cargadas y neutras del PCF en suelo. Mediante cálculos termodinámicos encontraron la existencia de una reacción exotérmica en la adsorción de la especie cargada. Estos resultados sugieren una reacción específica de superficie y los posibles tipos de enlace según la magnitud de la entalpía serían mediante puente de hidrógeno o bien

transferencia de carga. Con respecto a la especie neutra, los parámetros termodinámicos sugieren procesos de enlazamiento hidrofóbico. Por otro lado, Tam et al. (1999) sugirieron que la adsorción de PCF en suelo se produce mediante particionamiento hidrofóbico.

Es importante destacar que aunque el modelo muestra la existencia predominante de fuertes enlaces entre 2,4-DCF y la superficie (complejo de esfera interna), menor fue la adsorción en comparación a los otros clorofenoles a valor de pH bajos. Fue sugerido por Kung y McBride (1991), que la aparente discrepancia entre la cantidad adsorbida y la fuerza de enlace en la superficie es debida a, que el grado de deprotonación del ligante orgánico es un factor limitante, debido a su elevado valor de pKa. De acuerdo a McBride y Kung (1991), la adsorción de clorofenoles en la superficie de óxidos involucra la disociación del compuesto orgánico y la formación de un enlace metal-anión superficial por desplazamiento de una molécula de agua ligada al metal. Por otro lado, si la deprotonación del compuesto orgánico no es un factor limitante, es decir, a valores de pH > pKa, la cantidad de clorofenol adsorbido será función de la fuerza de enlace con la superficie.

Como una manera de verificar lo propuesto con anterioridad, acerca de la formación de complejos tanto de esfera interna como externa entre clorofenoles y el suelo se realizaron titulaciones potenciométricas en presencia de los clorofenoles. Las curvas de titulación potenciométrica del suelo obtenidas en presencia de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF a diferentes concentraciones y fuerza iónica constante se presenta en la Figura 13. Como resultado del proceso de adsorción de clorofenoles, la carga neta disminuye y en todos los casos, el punto de carga cero (PCC) fue desplazado hacia valores de pH inferiores, con el incremento de la concentración del clorofenol, indicando la posibilidad de formación de complejos de esfera interna (Mora, 1992; Goldberg y Johnston, 2001). No obstante, si no se presenta desplazamiento del PCC no puede ser inferido un mecanismo de adsorción mediante la formación de un complejo de esfera externa, ya que la formación de complejos de esfera interna, no necesariamente son acompañados por un cambio en la carga superficial.



Figura 13. Curvas de titulación potenciométrica del suelo en presencia de diferentes concentraciones de clorofenoles, a 25 °C y KCl 0,1 mol L^{-1} como electrolito soporte. Suelo con (a) 2,4-DCF; (b) 2,4,6-TCF; (c) PCF.

El PCC del suelo no fue desplazado en presencia de bajas concentraciones de clorofenoles, pero un leve desplazamiento fue observado a las dos concentraciones estudiadas de PCF, posiblemente indicativo de la formación de ambos complejos o solamente la formación de un complejo de esfera interna, (Ec. [30]) donde la carga de la superficie no cambia (Figura 13c).

La magnitud del desplazamiento del PCC puede ser causado por: (1) la liberación de iones OH⁻ como consecuencia de la adsorción de los clorofenoles, (2) el requerimiento de base por el clorofenol en solución y (3) de acuerdo a Stumm et al. (1980), para aniones protonados, el intercambio de ligandos puede venir acompañado por una deprotonación en la superficie. En el presente estudio, el desplazamiento del PCC estuvo directamente relacionado al valor de la constante de disociación (pKa) de los clorofenoles (Tabla 1) y por lo tanto, indicativo de liberación de protones en la superficie.

4.5. Parámetros Termodinámicos

El cálculo de los parámetros termodinámicos contribuye a elucidar los mecanismos de adsorción. Esto es posible a través de la realización de isotermas en función de la temperatura. Existen varios trabajos en la literatura donde utilizan esta aproximación para la interpretación de la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del suelo (DiVincenzo y Sparks, 2001; Gupta et al., 2004; Akçay, 2004; Marouf-Khelifa et al., 2004). Dependiendo del adsorbente y el adsorbato, un aumento de la adsorción por efecto de un incremento de la temperatura puede ser esperado (Gupta et al., 2004) o una disminución (Brucher y Bergstrom, 1997; DiVincenzo y Sparks, 2001; Akçay, 2004; Marouf-Khelifa et al., 2004).

Los parámetros termodinámicos de adsorción como cambio de entalpía, cambio de energía libre de Gibbs y el cambio de entropía fueron estimados usando las constantes de complejación superficial obtenidas a partir de la utilización del MTC, mediante el uso del programa computacional FITEQL 3.2.



Figura 14. Isotermas de clorofenoles en suelo profundidad 20-40 cm, (a) 2,4-DCF; (b) 4,6-TCF; (c) PCF; a pH 4,5, en KCl 0,1 mol L^{-1} , temperaturas de 25, 35 y 45°C ajustadas al modelo de Freundlich.

Los datos obtenidos de las isotermas realizadas a diferentes temperaturas (Figura 14) a pH 4,5, fueron ingresados al programa tomado en consideración la formación de tanto de complejos de esfera interna como externa, los cuales ya fueron descritos en el punto (4.4.) Los valores obtenidos de las constantes de complejación para los tres compuestos en estudio son presentados en la Tabla 12.

Clorofenol	Complejo	25°C	35°C	45°C
2,4-DCF	S-DCF	2,35	2,60	3,88
	$SOH_2^+ - DCF^-$	9,01	9,58	9,59
	SOH – HDCF	a	a	a
2,4,6-TCF	S-TCF	5,22	5,29	5,39
	$SOH_2^+ - TCF^-$	8,01	8,04	8,05
	SOH – HTCF	7,62	7,72	7,73
РСР	S-PCF	5,92	6,18	6,29
	$SOH_2^+ - PCF^-$	10,69	10,91	10,93
	SOH – HPCF	9,30	11,00	11,10

Tabla 12. Valores de las constantes de complejación (expresadas como log K) modeladas con el MTC en función de la temperatura.

a: No hay convergencia de los datos experimentales analizados mediante el programa computacional FITEQL 3.2.

Claramente se observa un aumento en la adsorción de los tres compuestos estudiados a medida que se incrementa la temperatura, efecto que se más pronunciado el la adsorción de 2,4-DCF (Figura 14a). Este aumento en la adsorción da a conocer que el proceso es endotérmico.

Al realizar una comparación entre los valores de log K obtenidos a partir de los datos cinéticos (Tabla 4) y los obtenidos a partir de la MTC (Tabla 12), se observa un grado de similitud, además en ambos situaciones presentan variación con el incremento de la temperatura. Los valores obtenidos con el modelo de Elovich son muy similares a los determinados usando el

MTC suponiendo la formación de complejos de esfera interna para 2,4-DCF y 2,4,6-TCF. Al contrario, para PCF los valores de log K obtenidos mediante el modelo de Elovich corresponden más bien a un promedio de las constantes obtenida para los diferentes mecanismos de interacción propuestos.

Por otro lado, considerando los valores obtenidos de constantes de complejación superficial mediante el MTC, con el incremento de la temperatura los valores de las constantes de los complejos de esfera externa considerados como una interacción electrostática, se mantienen sin variación con el aumento de la temperatura. Los valores de las constantes atribuidas a la formación de un complejo superficial neutro como fue descrito con anterioridad presentan un incremento en 0,1 unidades logarítmicas para 2,4-DCF y 2,4,6-TCF en el rango de temperaturas estudiadas, al contrario, para PCF el incremento fue de 1,7 unidades a 35 °C con respecto a 25 °C , manteniéndose constante este valor a 45 °C. Para los tres compuestos en estudio el aumento del log K de formación de complejos de esfera interna fue en el siguiente orden: 2,4,6-TCF < PCF < 2,4-DCF.

Clorofenol	Complejo	25°C	35°C	45°C
2,4 - DCF	S-DCF	-13,42	-15,32	-23,61
	$SOH_2^+ - DCF^-$	-51,37	-56,46	-58,34
	SOH – HDCF	a	a	а
2,4,6-TCF	S-TCF	-29,80	-31,23	-32,85
	$SOH_2^+ - TCF^-$	-45,67	-47,42	-49,01
	SOH – HTCF	-43,49	-45,51	-43,07
PCP	S-PCF	-33,77	-36,44	-38,29
	$SOH_2^+ - PCF^-$	-60,98	-64,33	-66,54
	SOH – HPCF	-53,05	-65,04	-67,27

Tabla 13. Valores de ΔG_{ads} (kJ mol⁻¹) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial obtenidas mediante el MTC.

a: no determinado.

Los valores obtenidos de ΔG_{ads} a partir de el ajuste de los datos experimentales a el MTC (Tabla 13), son negativos, indicando un grado de espontaneidad de la adsorción de los clorofenoles en el suelo profundidad 20-40 cm, la cual es energéticamente favorable y se ve incrementada con el aumento de la temperatura.

Clorofenol	Complejo	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}
		(25-45°C)	(45°C)
2,4-DCF	S-DCF	138	0,51
	$SOH_2^+ - DCF^-$	53	0,35
	SOH – HDCF	a	a
2,4,6-TCF	S-TCF	16	0,15
	$SOH_2^+ - TCF^-$	4	0,17
	SOH – HTCF	9	0,18
PCF	S-PCF	34	0,23
	$SOH_2^+ - PCF^-$	22	0,28
	SOH – HPCF	159	0,71

Tabla 14. Valores $de \Delta H_{ads}$ (kJ mol⁻¹) y ΔS_{ads} (kJ mol⁻¹ K⁻¹) obtenidos a partir de las constantes de complejación superficial.

a: no determinado.

Todos los valores de ΔH_{ads} son positivos, confirmando que la reacción de adsorción es endotérmica, un aumento en la temperatura favorecerá la adsorción de estos compuestos en el suelo.

La magnitud de ΔH_{ads} , relacionado con la energía de adsorción, puede dar una idea a cerca del tipo de mecanismo involucrado en el proceso. Dos son los tipos de adsorción que pueden ocurrir: adsorción física y química. En la adsorción física la adsorción es rápida y usualmente fácilmente reversible, debido a que el requerimiento de energía es pequeño, del orden de 4 a 8 kJ/mol si se trata de interacciones de tipo London Van der Waals, 8 a 40 kJ mol⁻¹ si se trata de interacciones mediante puentes de hidrógeno (DiVincenzo y Sparks, 2001). En cambio, las entalpías asociadas a la adsorción química de acuerdo a Navarro-García et al. (1992) son de alrededor de 40 kJ mol⁻¹, valor que ha sido establecido en la literatura como la frontera entre ambos tipos de adsorción.

La magnitud de la adsorción y la magnitud de los cambios de energía asociados son el resultado de la diferencia neta de energía entre los estados adsorbidos y en solución de los clorofenoles. Se observa que cambios netos de energía asociados a la adsorción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF son resultado de variadas interacciones con el suelo. La adsorción de los compuestos en el suelo de acuerdo a la magnitud de la entalpía neta de adsorción es mediante mecanismos físicos y químicos.

Para 2,4-DCF y PCF se observaron ΔH_{ads} de adsorción relativamente altos (2,4-DCF = 138 y PCF = 159) en el rango 25-45 °C comparado con los otros complejos formados. La formación del complejo *S-DCF*, de esfera interna, involucró altas energías por lo que podría inferir que el complejo *SOH – HPCF* propuesto para la adsorción de PCF, también debería ser considerado como un complejo de esfera interna. Para este tipo de complejos, el valor establecido como frontera entre adsorción física y química no está de acuerdo con los ΔH_{ads} obtenidos a partir del MTC. En el caso de 2,4-DCF el complejo de esfera externa formado muestra un valor de ΔH_{ads} mayor que 40 kJ mol⁻¹ (Tabla 14).

Los valores de ΔH_{ads} calculados para la adsorción de 2,4,6-TCF son inferiores a 40 kJ mol⁻¹, indicativo de la predominancia de débiles interacciones con la superficie del suelo a bajos valores de pH (4,5),resultado que concuerda con lo presentado en los diagramas de distribución de especies superficiales, donde se observa que a bajos valores de pH existe un predominio de complejos de esfera externa (Figura 12b).

El diagrama de especiación de PCF (Figura 12c) muestra que a pH 4,5.tanto complejos de esfera externa como interna pueden ser formados, siendo mayor la proporción del complejo superficial neutro. El cambio neto de entalpía de adsorción (ΔH_{ads} 25-45°C) asociado a la formación de éste complejo indica que este complejo involucra un elevado gasto de energía (ΔH_{ads} =159) resultado que podría ser extrapolado a que la formación de este complejo favorece posteriormente la del complejo de esfera interna. Por otro lado, de acuerdo a lo informado por McCloskey y Bayer (1987) la difusión de compuestos orgánicos a través de la matriz del suelo y las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, como también la

posible desorción de moléculas de agua, son todos procesos que demandan gasto de energía y que combinados con los efectos de solubilidad del compuesto causan que el valor de la entalpía de adsorción sea elevado.

El valor positivo de entropía ΔS_{ads} obtenido sugiere un proceso energéticamente gobernado por procesos entrópicos. Los valores de ΔS_{ads} positivos provienen de la pérdida de agua estructural alrededor del adsorbato, la cual incrementa con el aumento de la temperatura (DiVincenzo y Sparks, 2001). El enlazamiento hidrofóbico es el mecanismo de adsorción habitualmente atribuido a la adsorción de compuestos hidrofobicos ionizables en suelo, y de acuerdo a DiVincenzo y Sparks, (2001) es un proceso entrópico. Por otro lado, en este tipo de enlazamiento, el agua ligada a la superfície es intercambiada por el adsorbato (Tan, 1998). Mientras más hidrófobo el compuesto mayor será la contribución de este tipo de enlace con la superfície, situación que concuerda con los resultados obtenidos, donde, PCF (0,23 < ΔS_{ads} < 0,71) presenta el mayor valor de entropía comparado con 2,4,6-TCP (0,15 < ΔS_{ads} < 0,18) en todos los complejos formados.

Muchos de los parámetros termodinámicos encontrados en literatuta relacionados con la adsorción de clorofenoles difieren de los obtenidos en esta investigación. En general, los datos publicados señalan adsorciones espontáneas, energéticamente débiles y de carácter exotérmico. DiVincenzo y Sparks, (2001) obtuvieron un valor de entalpía de adsorción negativa (-2,09 kJ mol⁻¹) para la adsorción de PCP en un suelo arcilloso con bajo contenido de materia orgánica (1,7) a pH 4,3, con valores de energía de Gibbs negativa (-11,72 kJ/mol) indicando un proceso espontáneo. Ehrlich y Huang (1993) encontraron valores de entalpía de adsorción en un rango de \pm 2,09 kJ/mol para la adsorción de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF en suelo y caolinita. Marouf-Khelifa et al. (2004) en su estudio de adsorción con el aumento de la temperatura, el ΔH_{ads} promedio encontrado por estos autores fue negativo favoreciendo la retención de PCF en la fase acuosa con el aumento de la temperatura. Sin embargo, muchos de estos autores coinciden en que la adsorción de estos compuestos es gobernado por procesos entrópicos.

El efecto producido por la temperatura sobre la adsorción depende en alto grado de la naturaleza del adsorbente y de la molécula del contaminante. Es así como McCloskey y Bayer (1987) determinaron que la adsorción de Fluridona en un suelo arcilloso aumentó con el incremento de la temperatura (endotérmico) y que al contrario la adsorción en un suelo arenoso fue desfavorecida al aumentar la temperatura (exotérmico). Procesos endotérmicos como la posible desorción de agua por efecto de la adsorción del contaminante y la difusión entre las partículas del suelo serían incrementados por adsorbentes porosos, generando cambios de entalpía positivos (McCloskey y Bayer, 1987).

Gupta et al. (2004) en su estudio de adsorción de clorofenoles sobre lodo rojo (desechos de la industria del Al) indicaron que la adsorción de 2,4-DCF era una reacción de tipo endotérmica y cuya entalpía de adsorción ΔH_{ads} y entropía de adsorción ΔS_{ads} calculadas fueron de 46,5 kJ mol-1 y 0,23 kJ mol-1 K-1 respectivamente, resultados muy similares a los encontrados en el presente estudio para la adsorción de 2,4-DCF. Es importante destacar que la composición química del adsorbente utilizado por Gupta et al. (2004) presenta un grado de similitud a la del suelo en cuestión (Tabla 3), los contenidos de Fe2O3, SiO2 y Al2O3 del lodo rojo informados fueron 38,8%, 9,6% y 17,28% respectivamente. En lo que respecta a la textura y porosidad del material, los autores claramente indican que el material puede ser considerado como un aluminosilicato.

4.6. Estudio de remoción de clorofenoles por acción combinada de luz UV y la fracción arcilla del suelo alofánico

Se estudió la remoción de 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF en suspensión acuosa bajo dos diferentes condiciones: radiación UV (254 y 365 nm), y en presencia y ausencia (radiación directa) de la arcilla extraída del suelo alofánico profundidad 20-40 cm, y los mismos tratamientos en ausencia de luz por un periodo de 24 horas.

En los experimentos realizados en ausencia de luz UV (Figura 16) se observa una rápida remoción de 2,4-DCF; 2,4,6-TCF y PCF en las primeras 3 horas. La magnitud de la remoción pareciera seguir el orden PCF>2,4,6-TCF>2,4-DCF, sin embargo, la remoción de 2,4-DCF al final del periodo de incubación alcanza los valores más elevados. Un máximo de un 18 % de la concentración inicial fue removida debida a un proceso de adsorción en la arcilla a pH 5,5. Este hecho fue comprobado al realizar la extracción y análisis de la fase sólida, en la cual más de un 80% de los compuestos fue recuperado y no fueron detectados productos de degradación.



Figura 15. Cinética de remoción de clorofenoles por la arcilla extraída del suelo alofánico profundidad 20-40 cm en ausencia de luz a pH 5,5 y temperatura ambiente.

Los resultados presentados en la Figura 16 indican que, comparado a la radiación directa (sin arcilla), la arcilla catalizó la degradación de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF vía fotoreacción a ambas longitudes de onda estudiadas (254 nm y 365 nm). No se observó actividad de la arcilla para la fotodescomposición de PCF. Las constantes de velocidad obtenidas a partir de el ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden (Tabla 12) indican que la arcilla aceleró la velocidad de reacción de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF, por el contrario, la velocidad de reacción de PCF no se vió afectada. El aumento en la velocidad de reacción de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF en presencia de la arcilla se atribute a que estos compuestos se encuentran principalmente en su forma molecular al valor de pH en estudio (5,5), y por lo tanto, presentan una elevada afinidad por los minerales de la arcilla, facilitando la reacción en superficie.



Figura 16. Cinética de remoción de (a) 2,4-DCF, (b) 2,4,6-TCF y (c) PCF bajo radiación UV directa y en presencia de arcilla a pH 5,5 y temperatura ambiente.

Compuesto	Tratamiento	Constante de velocidad de reacción (k) (mgL ⁻¹ min ⁻¹)				
		254 nm	\mathbf{R}^2	365 nm	\mathbf{R}^2	
2,4-DCF	Fotólisis directa	4,0 x 10 ⁻⁵	0,88	8,0 x 10 ⁻⁵	0,97	
	Fotólisis heterogénea	1,0 x 10 ⁻⁴	0,97	2,0 x 10 ⁻⁴	0,98	
2,4,6-TCF	Fotólisis directa	3,0 x 10 ⁻⁵	0,87	6,0 x 10 ⁻⁵	0,96	
	Fotólisis heterogénea	2,0 x 10 ⁻⁴	0,94	6,0 x 10 ⁻⁴	0,99	
PCP	Fotólisis directa	3,0 x 10 ⁻⁴	0,98	1,1 x 10 ⁻³	0,99	
	Fotólisis heterogénea	3,0 x 10 ⁻⁴	0,98	1,3 x 10 ⁻³	0,99	

Tabla 15. Constantes de velocidad de reacción obtenidas a partir del ajuste de datos a una cinética de primer orden.

Los resultados obtenidos (Tabla 15) son similares a aquellos reportados por Bandara et al. (2001b), en su estudio de degradación de clorofenoles en α -Fe₂O₃ sensibilizada con luz visible. Los autores obtuvieron valores $k = 4,3 \times 10^{-4} \text{ y } 2,3 \times 10^{-4} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ para la degradación de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF respectivamente durante un tiempo de exposición de 24 horas. Sin embargo, en su estudio Bandara et al. (2001b) trabajaron con óxidos puros a diferencia de la presente investigación en donde el conjunto de minerales que constituyen la fracción arcilla del suelo alofánico sirvió como catalizador.

Por otro lado, Pandiyan et al. (2002) obtuvieron valores de constantes de velocidad de reacción de $k = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ bajo radiación UV directa y $k = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ cuando utilizaron como catalizador TiO₂ y de $k = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ bajo irradiación UV directa y $k = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ cuando utilizaron como catalizador TiO₂, para la degradación de 2,4-DCF y para la degradación de 2,4,6-TCF en solución acuosa rspectivamente, valores superiores a los encontrados en el presente estudio. Es importante dejar en claro, que en la presente investigación fueron utilizadas dos únicas longitudes de onda como fuente de radiación y el hecho de trabajar con luz visible o lámpara UV aumenta la posibilidad de degradación, debido un aumento del espectro de irradiación.

En relación a la degradación fotoquímica de PCF Puplampu y Dodoo (2000) reportan velocidades de de degradación de pentaclorofenolato de sodio bajo efecto de exposición a luz natural fue de $k = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ valor muy cercano a los obtenidos en el presente estudio.

Diversos autores (Boule et al., 1982; Tratnyek y Holgué, 1991; Bandara et al., 2001b) han demostrado que la velocidad de fotodegradación de clorofenoles depende de la forma en la cual se encuentre el compuesto (en su forma molecular o disociada), pH de la reacción y estructura del compuesto (especialmente de la posición de los átomos de cloro en relación al grupo hidroxilo). El átomo de cloro en la posición 4 y 6 es susceptible a la fotodegradación, mientras que la posición 3 y 5 no es fotoreactiva (Kochany y Bolton, 1991). Por lo tanto, dependiendo de la estructura molecular, la velocidad del proceso varía considerablemente. En relación a lo anteriormente señalado, varios son los productos formados de la fotodegradación de clorofenoles.



Figura 17. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (254 nm) de 2,4-DCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.



Figura 18. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (365 nm) de 2,4-DCF(a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.

Los cromatogramas (Figuras 17 y 18) indican que la reacción sensibilizada por luz UV en la superficie de los minerales de arcilla (Figuras 17a y 18a) para la degradación de 2,4-DCF produce una mezcla menos compleja de de productos en comparación a lo observado en la radiación directa (Figuras 17b y 18b). Este resultado concuerda con lo reportado en literatura donde, diversos estudios sobre fotólisis directa, mediante el uso de radiación con luz UV, demuestran una rápida degradación de clorofenoles en soluciones acuosas (Boule, 1982). Sin embargo, este método se señala como menos efectivo que otros procesos donde la radiación es combinada con peróxido de hidrógeno u ozono, o donde la catálisis heterogénea, homogénea o fotocatálisis son empleadas. Al realizar una comparación de los cromatogramas obtenidos a ambas longitudes de onda, ya sea en presencia de la arcilla o no, se observa la generación de idénticos productos de degradación. De acuerdo a literatura como producto de la degradación fotoquímica de 2,4-DCF se ha identificado 2-clorocatecol, 1,4-benzoquinona, 1,2-catecol, 2-hidroxi-1,4benzoquinona (Bandara et al, 2001b) como también diclorobenzendiol (Pandiyan et al., 2002).



Figura 19. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (254 nm) de 2,4,6-TCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.



Figura 20. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (365 nm) de 2,4,6-TCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.

Los cromatogramas (Figuras 19 y 20) indican la reacción sensibilizada en la superficie (Figuras 18a y 19a) para la degradación de 2,4,6-TCF produce una mezcla similar de

productos a lo observado en la radiación directa (Figuras 19b y 20b). En relación a la cantidad de productos generados, a partir de 2,4,6-TCF se observa una mayor cantidad comparada 2,4-DCF. De acuerdo a lo informado por Bandara et al. (2001b) varios son los compuestos en común generados a partir de la degradación fotoquímica de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF entre ellos mencionan 2-clorocatecol, 1,2-catecol, 1,4-benzoquinona, Por otro lado, como producto de la degradación de fenoles polisustituidos pueden ser generados mono, di, tri-clorofenoles debido al rompimiento del enlace C-Cl (Boule, 1982; Puplampu y Dodoo, 2000; Bandara et al., 2001b).



Figura 21. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (254 nm) de PCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.



Figura 22. Productos de reacción generados después de exposición a luz UV (365 nm) de PCF (a) radiación UV +Arcilla (b) radiación UV después de 24 horas de exposición.

Tanto en las suspensiones de PCF irradiadas con luz UV a 254 nm como a 365 nm se observan los mismos productos de degradación (Figuras 21 y 22), solo un compuesto fue generado en mayor cantidad por el efecto de la arcilla.

Solo un producto de degradación se logró identificar en el presente estudio. En el cromatograma del extracto (Figura 23a), el pico 1 corresponde a 2,4,6-TCF y el pico 2 al único producto de degradación identificado. La Figura 23b corresponde al espectro de masa del compuesto identificado como 3,5-diclorocatecol (3,5-diclorobenzo-1,2-diol) por comparación con la librería de compuestos del equipo (94% coincidencia). Compuesto que ha sido encontrado en efluentes de la industria de la celulosa en conjunto con otros compuestos organoclorados (Kookana y Rogers, 1995)



Figura 23. (a) Cromatograma del extracto de la reacción de 2,4,6-TCF donde, el pico 1 corresponde a 2,4,6-TCF y el pico 2 al producto de degradación. (b) Espectro de masa del compuesto identificado como 3,5-diclorocatecol (94% coincidencia).

La formación de este compuesto sigue el mecanismo de fotodegradación propuesto por Boule et al. (1982) en medio ambiente acuático. La degradación comienza con un rompimiento de las uniones C-Cl y luego una formación de uniones C-OH. En su estudio, Boule et al. (1982), encontraron que como efecto del oxígeno y de los radicales hidroxilos sobre la posición 2- en 2-clorofenol irradiado con 254 nm de luz, se formó 1,2-benzosemiquinona como un producto inestable generado en esta reacción. Además, dependiendo de la formación de 2-clorofenol, dímeros de pirocatecol o ácido ciclopentadiénico, fueron formados como un producto final.

Bandara et al. (2001b) reportaron la formación de hidroxiclorobencenos durante fotodegradación en presencia de óxidos de Fe de 2,4-DCF y 2,4,6-TCF, la mayoria de los intermediarios formados correspondieron a sustituciones *orto* y *para* del anillo aromático, indicando que estas posiciones fueron primeramente atacadas por el radical •OH, sustituyendo los átomos de cloro desde estas posiciones, y generando como producto 2-clorocatecol además de hidroxibenzoquinonas. Czaplika (2006) sugiere que el radical •OH generado de la fotolisis de PCF en agua puede atacar a la molécula para producir como producto de la fotoxidación 3,5-diclorocatecol entre otros clorocatecoles.

Por otro lado, se ha identificado 3,5-diclorocatecol como producto de la transformación de 2,4,6-triclorofenol mediada por lacasa, una enzima producida por *Coriolus versicolor* (hongo de podedumbre blanca), libre e inmovilizada en soportes inorgánicos (Leontievsky et al., 2001).

5. CONCLUSIONES

- La adsorción de clorofenoles sobre el suelo alofánico depende en gran medida del pH y de su contenido de materia orgánica. La fuerza iónica del medio solo afectó la adsorción de PCF, principalmente debido a su naturaleza iónica.
- Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular mostraron un efecto diferencial en la adsorción de los clorofenoles por el suelo alofánico. A medida que aumentó el grado de sustitución por cloros en el anillo aromático, la adsorción disminuyó. Mientras la adsorción de 2,4-DCF fue incrementada en presencia de ácido benzoico, catecol y ácido láctico, la adscorción de 2,4,6-TCF se mantuvo casi invariable y la de PCF disminuyó en aproximadamente un 10%.
- > Las propiedades físico químicas del suelo así como de los clorofenoles (K_{oc}), podrían ser parámetros útiles para predecir la capacidad de adsorción y la consecuente movilidad de compuestos ionizables como clorofenoles en suelos de carga variable. Sin embargo, sobre- o sub- estimación de la adsorción podría obtenerse, debido a su elevada variabilidad.
- Los mecanismos de adsorción de clorofenoles sobre el suelo, evaluados mediante el modelo de la Triple Capa (MTC) demostraron que el mecanismo dominante es el intercambio de ligandos entre el grupo OH fenólico de los clorofenoles e iones hidroxilos presentes en la superficie del suelo. La contribución de la adsorción física entre clorofenoles y sitios positivos de la superficie del suelo es significantiva a bajos valores de pH principalmente para los compuestos más hidrofóbicos.
- ► Los valores obtenidos de los parámetros termodinámicos de adsorción sugieren reacciones espontáneas ($\Delta G_{ads} < 0$), endotérmicas ($\Delta H_{ads} > 0$) y gobernadas por procesos entrópicos ($\Delta S_{ads} > 0$).

- A partir de los resultados obtenidos mediante la aplicación del MTC y de acuerdo a la magnitud de los parámetros termodinámicos obtenidos, se sugiere que la adsorción de clorofenoles puede ser inducida por la formación de un enlace por puentes de hidrógeno con la superficie neutra, seguido de un intercambio de ligandos, con una consecuente desprotonación del compuesto.
- La remoción de clorofenoles por la acción combinada de la arcilla extraída desde el suelo alofánico y la luz UV procedió de acuerdo a una cinética de primer orden. La presencia de la arcilla aceleró la fotólisis y dependiendo del grado de sustitución con cloros, la velocidad de fotodescomposición decreció en el orden: PCP > 2,4,6-TCF > 2,4-DCF. La arcilla demostró ser más efectiva en la remoción de los clorofenoles menos sustituidos. No se observó una diferencia significativa en la fotodegradación de PCF bajo radiación UV directa o en presencia de arcilla.

6. **PROYECCIONES**

- Un problema inherente a la aplicación de procesos biológicos para la remediación de sitios contaminados es que muchos contaminantes orgánicos son hidrofóbicos y por lo tanto presentan gran afinidad por la fase sólida, más aún, una vez adsorbidos ellos pueden difundir en la matriz del suelo y limitar la eficiencia del proceso depurativo. Por lo tanto el presente estudio entrega información muy valiosa que ayudará a definir las estrategias de remediación de sitos contaminados con clorofenoles.
- Con respecto al efecto de materia organica disuelta en la adsorción de clorofenoles, es necesario seguir investigando. Sin embargo, del estudio preliminar realizado (punto 4.3.3), se sugiere que, una manera de aumentar la biodisponibilidad de compuestos altamente hidrofóbicos e ionizables como el PCF, es adicionar material orgánico a los sitios contaminados, que por un lado aumentará la biodisponibilidad del compuesto y por otro lado serviría de fuente de carbono inmediata en los procesos de biorremediación.
- Otro aspecto interesante a destacar es que, por su condición de bactericidas, insecticidas, fuingicidas, los clorofenoles pueden afectar la capacidad de los microorganismos en su degradación, es por ello que muchos investigadores han recurrido a la combinación de técnicas químicas y biológicas para la remediación de sitios contaminados. Más específicamente a una reducción de la toxicidad del compuesto mediante la utilización de tratamientos secuenciales radiación UV-degradación biológica. Al respecto, en el estudio realizado de degradación de clorofenoles en la arcilla extraída del suelo alofánico sensibilizado con luz UV (punto 4.6) condujo a una significante reducción de los contaminantes, no obstante, no fue posible identificar los productos de degradación, para así testear su grado de toxicidad. Es por esto, que se hace necesario realizar estudios posteriores para la identificación de estos productos mediante el empleo de equipos adecuados y evaluar su toxicidad
7. **REFERENCIAS**

Akçay, M. (2004). Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. J. Colloid Interface Sci. 280:299-304.

Amiri, F., Rahman, M., Börnick, H. and Worch, E. (2004). Sorption behaviour of phenols onto sandy aquifer material during flow-through column experiments: the effect of pH. Acta Hydrochi. Hydrobiol. 32(3): 214-224.

Amiri, F., Börnick, H. and Worch, E. (2005). Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM). Wat. Res. 39: 933–941

Arora, S. and Chahal, D.S. (2002). Modelling boron adsorption kinetics in benchmark soils of Punjab, India. 17th WCSS, 14-21 August, Thailand.

Backhaus, W., Klumpp, E., Narres, H. and Schwuger, M. (2001). Adsorption of 2,4dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants. J. colloid Int. Sci. 242: 6-13.

Baez, M., Rodriguez, M. y Vilches P. (2001). Adsorción del herbicida methabenzthiazulfuron en suelos Chilenos naturales y enmendados con materia orgánica. Parámetros termodinámicos. XXIV Jornadas Chilenas de Química, 28-30 de Noviembre de 2001, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile.

Bandara, J., J.A. Mielczarski and Kivi, J. (2001a). I. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy. Appl. Catalysis B: Environ. 34: 307-320.

Bandara, J., J.A. Mielczarski and Kiwi, J. (2001b). II. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light comparison with titanium oxide. Appl. Catalysis B: Environ. 34: 321-333.

Barrow, N. J. (1999). The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. Australian J. Soil Res. 37: 787-830.

Bengtsson, G., R. Lindvist, and Piwoni, M.D. (1993). Sorption of trace organics to colloidal clays, polymers, and bacteria. Soil. Sci. Soc. Am. J. 57: 1261-1270.

Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S. and Calvet, R. (1996). Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Eur. J. Soil Sci. 47:567-578.

Besoaín, E. (1985). Suelos volcánicos de Chile. En: Tosso, J. (Ed.). Suelos volcánicos de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Ministerio de Agricultura. Santiago – Chile. pp. 25-95.

Bhandari, A., Novak, J.T. and Berry, D.F. (1996). Binding of 4-monochlorophenol to soil. Environ. Sci. Technol. 30: 2305-2311.

Birkel, U., Gerold, G. and Niemeyer, J. (2000). Polymerization of phenolic compounds on clay surfaces. Third International Symposium of the Working Group MO. 22-26 May, 2000. Naples-Capri. Italy.

Boule, P., Guyon, C. and Lemaire, J. (1982). Photochemistry and environment IV—photochemical behavior of monochlorophenols in dilute aqueous solution. Chemosphere 11: 1179–1188.

Bollag, J.C., Liu, Sh. And Minard, R. (1980). Cross-coupling of phenolic humus constituents and 2,4-dichlorophenol. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:52-56.

Bowden, J.W., Nagarajah, S., Barrow, N.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1980). Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. Aust. J. Soil Res. 18:49-60.

Briant, C. and Barkley, W. (1991). Biological dehalogenation of kraft mill wastewater. Wat. Sci. Tech. 24 (3/4): 287-293.

Brucher, J. and Bergström, L. (1997). Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils. J. Environ. Qual. 26: 1327-1335.

Businelli, M., Vischetti, C. and Coletti, A. (1992). Validation of the K_{OC} approach for modelling the fate of some herbicides in Italian soils. Fresenius Envir. Bull. 1:583-588.

Chang, J-H and Chen, H-Ch. (2003). Effects of solute and soil concentrations on the distribution of chlorophenols in the water-soil system. Inter. J. Appl. Sci. Eng. 1(1): 72-81.

Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKay, G. (2000). Elovich equation and modified secondorder equation for sorption of cadmium ions onto bone char. J Chem. Technol. Biotechnol. 75: 963-970.

Cleveland, C.B. (1996). Mobility assessment of agrichemicals: Current laboratory methodology and suggestions for future directions. Weed Technology. 10:157-168.

Czaplicka, M. (2004). Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. Sci. Total Environ. 322: 21-39.

Czaplicka, M. (2006). Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. J. Hazard. Mat. 134(1-3): 45-59.

Dahlgren, R., Shoji, S. and Nanzyo, M. (1993). Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. pp. 101- 143. En: Shoji, S., Nanzyo, M. y Dhalgren, R. (Eds.). Volcanic ash soils. Genesis, properties and utilization. Developments in soil science 21. Elsevier Science Publishers. The Netherlands.

Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide /water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. J. Colloid Interface Sci. 67:90-107.

Dentel, S., Bottero, J., Khatib, K., Demougeot, H., Duguet, J. and Anselme, C. (1995). Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays. Wat. Res. 29(5): 1273-1280. **Díaz, P., Galindo, G. y Escudey, M. (1989).** Influencia de la adsorción de ligandos orgánicos en la carga superficial de óxidos y aluminosilicatos. Bol. Soc. Chil. Quím. 34: 201-211.

Diez, M.C., Mora, M.L. and Videla, S. (1999). Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. Wat. Res. 33(1): 125-130.

Diez, M.C., Quiroz, A., Ureta-Zañartu, S., Vidal, G., Mora, M.L., Gallardo, F. and Navia, R. (2005). Soil retention capacity of phenols from biologically pre-treated kraft mill wasteswater. Wat. Air, and soil pollution 163: 325-339.

Dimirkou, A., Ioannou, A., Mitsios, J., Doula, M. and Deligianni, Ch. (1994). Kinetics of potassium adsorption by Entisols of Greece. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 25(9&10):1417-1430.

Ding, J.Y. and Wu, Sh.Ch. (1997). Transport of organochlorine pesticides in soil columns enhanced by dissolved organic carbon. Wat. Sci. Tech. 35(7): 139-145.

DiVincenzo, J. (1996). Slow sorption kinetics of pentachlorophenol on soil. PhD Thesis. University of Delaware, USA.

DiVincenzo, J. and Sparks, D.L. (1997). Slow sorption kinetics of pentachlorophenol on soil: concentration effect. Environ. Sci. Technol. 31: 977-983.

DiVincenzo, J. and Sparks, D.L. (2001). Sorption of the neutral and charged forms of penthachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40:445-450.

Dyer, J.A., Trivedi, P., Scrivner, N.C. and Sparks, D.L. (2003). Lead sorption onto ferrihydrite. 2. Surface complexation modeling. Environ. Sci. Technol. 37: 915-922.

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990). Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. Wiley, New York.

Easton, M.D.L., Kruzynski, G.M., Solar, I.I. and Dye, H.M. (1997). Genetic toxicity of pulp mill effluent on juvenile chinook salmon (*onchorhynchus tshawytscha*) using flow cytometry. Water Science Technology Vol. 35(2-3): 347-355.

Eisner, T., and Orlov, Y. (1991). International congress of entomology and human rights. Science 253:1194-1194.

Ehrlich, R.S. and Huang C.P. (1993). Adsorption of chlorophenols onto soil and kaolinite: effects of properties of adsorbent and adsorbate. J. Chin Inst. Environ. Eng. 3(2): 143-152.

Escudey, M., Galindo, G. and Ervin, J. (1986). Effect of iron oxide dissolution treatment on isoelectric point of allophanic soils. Clays and Clay minerals. 34(1): 108-110.

Fiedler, H., Gruber, A., Hoff, H., Mertens, Ch., Tolls, J. and Hutzinger, O. (1994). Organohalogen compounds. 15: Environmental fate of organochlorines in aquatic environment. ECOINFORMA-Press. Germany.

Galindo, G., Förster, J. E., Díaz, P. y Escudey, M. (1992). Determinación del punto isoeléctrico en suelos derivados de materiales volcánicos y sus fracciones. Bol. Soc. Chil. Quim. 37(4): 315-322.

Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A. (1998a). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. Wat. Res. 32(7): 2089-2094.

Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A. (1998b). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Wat. Res. 32(5): 1662-1672.

García-Valcárcel, A.I., Matienzo, T., Sánchez-Brunete, C. y Tadeo, J.L. (1998). Adsorption of triazines in soils with low organic matter content. Fresenius Envir. Bull. 7:649-656. **Goldberg, S. (1992).** Use of surface complexation models in soil chemical systems. Adv. Agron. 47:233-329.

Goldberg, S. and Johnston, C.T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurement, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. J. Colloid Inteface Sci. 234:204-216.

Greenpeace Argentina. (2006). El Futuro de la Producción de Celulosa y las técnicas de producción más favorables para el medio ambiente. http://www.greenpeace.org.ar.

Gribble, G.W. (1994). The natural production of chlorinated compounds. Environmental Science and Technology 28 (7): A310-A319.

Gupta, V.K., Ali, I. and Saini, V.K. (2004). Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminium industry waste. Environ. Sci. Technol. 38:4012-4018.

Hanudin, E., N. Matsue, and Henmi, T. (2000). Third International Symposium of the Working Group MO. 22-26 May, 2000. Naples-Capri. Italy.

He, L.M., L.W. Zelazny, V.C. Baligar, K.D. Ritchey and D.C. Martens. (1997). Ionic strength effects on sulphate and phosphate adsorption on γ -alumina and kaolinite: Triple layer model. Soil Sci. Soc. Am. J. 61:784-793.

He, Y., Xu, J., Wang, H., Ma Zh. and Chen, J. (2006). Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties Environ. Res. In Press

Heilman, M.D., D.L. Carter, and C.L. González. (1965). The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil Sci. 100:409-413.

Herbelin, A.L. and J.C. Westall. (1996). FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Rep. 96-01, Version 3.2, Dep. of Chemistry, Oregon State Univ., Corvallis.

Higashi, R.M., Cherr, G.N., Shenker, J.M., Macdonald, J.M. and Crosby, D.G. (1992). A polar high molecular mass constituent of bleached Kraft mill effluent is toxic to marine organisms. Environ. Sci. Tech. 26: 2413-2420.

Ho, Y.S. and McKay, G. (1988). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE. 76(B): 332-340.

Holtzclaw, K.M. and G. Sposito. 1979. Analytical properties of the soluble, metalcomplexing fractions in sludge-soil mixtures: IV. Determination of carboxyl groups in fulvic acid. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 318-323.

Hyun, S., L.S. Lee, and Rao, P.S. (2003). Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. J. Environ. Qual. 32: 966-976.

Hyun, S. and L. S. Lee. (2004). Hydrophilic and hydrophobic sorption of organic acids by variable-charge soils: effect of chemical acidity and acidic functional group. Environ. Sci. Technol. 38(20): 5413 – 5419.

Ioannou, A., Dimirkou, A. Mitsios, J. and Doula, M. (1994). Kinetics of potassium adsorption by alfisols of Greece. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 25(9&10):1401-1415.

James, R.O., J.A. Davis and J.O. Leckie. (1978). Computer simulation of the conductometric and potenciometric titrations of the surface groups on ionizable latexes. J. Colloid. Interface Sci. 65:331-343.

Karaca, S., Gürses, A., Edjer, M. and Açikyildiz, M. (2004). Kinetic modeling of liquidphase adsorption of phosphate on dolomite. J. Colloid Interface Sci. 277:257-263.

Kannan, K. and Oblisami, G. (1990). Influence of Irrigation with pulp and paper-mill effluent on soil chemical and microbiological properties. Biology and Fertility of Soils 10:197-201.

Kochany, J. and Bolton, J.R. (1991). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 1. EPR spin trapping technique for determination of OH radical rate constants in

the photooxidation of chlorophenols following photolysis of H_2O . J. Phys Chem. 95: 5116-5210.

Kookana, R.S. and Rogers, S.L. (1995). Effect of pulp mill effluent disposal on soil. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 142: 13-64. Springer-Verlag, New York, Inc.

Ku, Y., Leu, R-M., and Lee, K-Ch. (1996). Decomposition of 2-chlororphenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium oxide. Wat. Res.. 30(11): 2569-2578.

Kung, K.H. and McBride, M.B. (1991). Bonding of chlorophenols on iron and aluminum oxides. Environ. Sci. Technol. 25: 702-709.

Lackovic, K., Johnson, B., Angove, M. and Wells, J. (2003). Modeling the adsorption of citric acid onto muloorina illite and related clay minerals. J. Coll. Inter. Sci. 267: 49-59.

Lafrance, P., Marineau, L., Perreault, L. and Villeneuve, J.P. (1994). Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol. Environ. Sci. Technol. 28:2314-2320.

Lagas, P. (1988). Sorption of chlorophenols in the soil. Chemosphere. 17: 205-216.

Lee, L.S., Rao, P.S.C., Nkedi-Kizza, P. and Delfino, J.J. (1990). Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. Environ. Sci. Technol. 24: 654-661.

Lee, L.S., Rao, P.S.C. and Brusseau, M.L. (1991). Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols. Environ. Sci. Technol. 25: 722-729.

Liu, P-Y., Zheng, M-H. and Xu, X-B. (2002). Phototranformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins from photolysis of pentachlororphenol on soil surface. Chemosphere 46: 1191-1193.

Leontievsky, A., Myasoedova, N., Baskunov, B., Golovleva, L., Bucke, C. and Evans, C. (2001). Transformation of 2,4,6-trichlorophenol by free and immobilized fungal laccase. Applied Microbiol. Biotech. 57(1-2): 85-91.

Loewy, R. (2000). Plaguicidas en aguas subterráneas del alto valle de Río Negro y Neuquén. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad Nacional del Comahue. Argentina.

Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., Belhakem, A., Marouf, R., Abdelmalek, F. and Ahmed, A. (2004). The adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions onto exchanged Al-MCM-41 materials. Adsorption Science and Technology. 22(1):1-12.

McBride, M. (1994). Environmental chemistry of soil. Oxford University. Press.

McBride, M.B. and Kung, K.H. (1991). Adsorption of phenol and substituted phenols by iron oxides. Environ. Toxico. Chem. 10:441-448.

McBride, M. B. (1997). A critique diffuse doble layer models applied to colloid and surface chemistry. Clays and Clays Minerals. 45: 598-610.

McCloskley, W. and Bayer, D. (1987). Thermodynamics of fluridone and desorption on three California soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 605-612.

Mora, M.L. (1992). Síntesis, caracterización y reactividad de un suelo alofánico modelo. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Chile, Chile.

Mora, M.L., Castro, V. and Canales, J. (1994). Role of humic-clay interactions on surface reactivity in Chilean Andisols. 15th World Congress of Soil Science. 10-16 July. Acapulco, México.

Navarro-García, S., Barba, A., Cámara, M. y Navarro, S. (1992). Persistencia de los plaguicidas en los suelos agrícolas: Procesos y factores condicionantes. Universidad de Murcia. Press.

Navia, R., Levet, L., Mora, M.L., Vidal, G. and Diez, M.C. (2003). Allophanic soil adsorption system as a bleached kraft mill aerobic effluent post-treatment. Water, Air and Soil Pollution. 148: 323-333.

Navia, R., Fuentes, B., Lorber, K., Mora M.L. and Diez, M.C. (2005a). In-serie columns adsorption performance mill wastewater pollutants onto volcanic soil. Chemosphere. 60: 870-878.

Navia, R., Hafner, G., Raber, G., Lorber, K., Schöfmann, E. and Vortisch, W. (2005b). The use of volcanic soil as mineral landfill liner-I. Physicochemicak characterization and comparison with zeolites. Waste Manage Research.23: 249-259.

Nelson, P., and Yang, M. (1995). Equilibrium adsorption of chlorophenols on granular activated carbon. Wat. Env. Res. 67(6): 893-898.

Okolo. B., Park, C. and Keane, M.A. (2000). Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and syntetic zeolites in aqueous media. J. colloid Int. Sci. 226: 308-317.

Pandiyan, T., Martinez, O. Orozco, J., Burillo, G. and Martinez-Castillo M.A. (2002). Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 135: 81-84.

Peuravuori, J., Paaso, N. and Pihlaha, K. (2002). Sorption behaviour of some chlorophenols in lake aquatic humic matter. Talanta. 56: 523-538.

Pizzigallo, M., Ruggierro, P., Crecchio, C. and Mininni, R. (1995). Manganese and iron oxides as reactants for oxidation of chlorophenols. Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 444-452.

Puplampu, E.L. and Dodoo, D.K. (2000). The photochemical mineralization of pentachlorophenol in a tropical marine environment. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 135: 81-84.

Rao, N.N., Dubey, A.K., Mohanty, S., Khare, P., Jain, R. and Kaul, S.N. (2003). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability. J. Hazard. Mat. B101. 301-314.

Sadzawka, A., Grez, R., Mora, M.L., Saavedra, N., Carrasco, M.A. y Rojas, C. (2000). Métodos de análisis recomendados para suelos chilenos. Comisión de Normalización y Acreditación (CNA). Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. 62p.

Selig, H., Keinath, T.M. and Weber, W. (2003). Sorption and manganese-induced oxidative coupling of hydroxilated aromatic compounds by natural geosorbents. Environ. Sci. Technol. 37: 4122-4127

Senesi, N. and Miano, T.M. (1995). The role of abiotic interactions with humic substances on the environmental impact of organic pollutants. pp. 311-335. In: Environmental impact of soil component interactions. Natural and anthropogenic organics. Vol 1. Huang et.al. (Eds.). Lewis Publisher. CRC Press.

Servos, M.R. and Muir, D.C.G. (1989). Effect of suspended sediment concentration on sediment to water patition coefficient for 1,3,6,8-tetrachlorodibenzop-dioxin. Environ. Sci. Tecnol. 23: 1302-1306.

Shellenberg, K., Leuenberg, C. and Schwarzenbach, R. P. (1984). Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. Environ. Sci. Technol. 18: 652-657.

Shindo, H. and Huang, P. (1984). Catalytic effects of manganese (IV), iron (III), aluminum, and silicon oxides on the formation of phenolic polymers. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 927-934.

Shiu, W.Y., Ma, K.C., Varhanickova, D. y Mackay, D. (1994). Chlorophenols and alkylphenols: A review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment. Chemosphere 29(6): 1155-1224.

Sparks, D.L. (1999). Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. p. 135-192. *En* D.L. Sparks (ed). Soil Physical Chemistry, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL.

Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.

Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.

Stumm, W.R., R. Kummert and Sigg, L. (1980). A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. Croat. Chem. Acta. 53: 291-312.

Sukop, H. and Cogger, C.G. (1992). Adsorption of carbofuran, metalaxyl, and simazine: K_{OC} evaluation and relation to soil transport. J. Environ. Sci. Health. 27(B):656-590.

Tam, S.Ch., Johnson, S. and Graham, A. (1999). The effect of organic structures on pentachlorophenol adsorption on soil. Wat. Air Soil Pollut. 115:337-346.

Tan, K. (1998). Principles of soil chemistry. 3° Ed. Marcel Dekker, Inc. New York.

Tratnyek, P.G. and Holgné, J. (1991). Oxidation of substituted phenols in the environment: a QSAR analysis ofrate constants for reaction with singlet oxygen. Environ. Sci. Technol. 25: 1596-1604.

Ureta-Zañartu, M.S., Bustos, P., Diez, M.C., Mora, M.L. and Gutiérrez, C. (2001). Electooxidation of chlorophenols at a gold electrode. Electrochimica Acta 46: 2545-2551.

U.S. Environmental Protection Agency. (2005). Preliminary Report: Pulp, Paper, and Paperboard Detailed Study. EPA-821-B-05-007. Engineering and Analysis Division Office of Water 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, D.C. 20460

Vidal, G., Navia, R., Levet, L., Mora, M.L and Diez, M.C. (2001). Kraft mill anaerobic effluent color enhancement by a fixed-bed adsorption. Biotech. Letters. 23: 861-865.

Wada, K. (1980). Mineralogical Characteristics of Andisols. In B.K.G. Theng (ed). Soil with variable charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand. 87-107.

Westall, J.C., Leuenberger, Ch. and Schwarzenbach, R.P. (1985). Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols. Environ. Sci Tech. 19: 193-198.

Wu, Q., Blume, H.P., Rexilius, L., Folschöw, M. and Schleuss, U. (2000). Sorption of atrazine, 2,4-D, nitrobenzene and pentachlorophenol by urban and industrial wastes. Europ J. Soil Sci. 51:335-344.

Xing, B. and Pignatello, J. (1998). Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. Environ. Sci. Technol. 32: 614-619

Yariv, S., Heller-Kallai, L. y Deutsch, Y. (1988). Adsorption of stearic acid by allophane. Chem. Geol. 68:49-68.

Yariv, S. (2002). IR sprectroscopy and thermo-IR spectroscopy in the study of the fine structure of organo-clay complex. In: Organo-Clay complexes and Interactions. Ed by Yariv, S. And Cross, H. Marcel Dekker, Inc., 345-462.

You, C.N. and Liu, J.C. (1996). Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. Wat. Sci. Tech. 33(6): 263-270.