

UN NUEVO ENFOQUE TEÓRICO PARA DETERMINAR LA IRREVERSIBILIDAD EN EL COMPORTAMIENTO ADSORTIVO-DESORTIVO DE CONTAMINANTES EN SUELOS Y SEDIMENTOS*

N. Rinderknecht-Seijas**, H.M. Poggi-Varaldo***, S. Caffarel-Méndez****

En este trabajo, se propone un nuevo coeficiente de histéresis y se examina su utilidad para determinar el comportamiento de adsorción-desorción de contaminantes en sedimentos y suelos. Para varios contaminantes y matrices sólidas tales como sedimentos, la ruta de desorción es diferente de la de adsorción. Este fenómeno es conocido como histéresis. En este trabajo se define un coeficiente de histéresis CH como la razón de la pendiente (derivada) de la curva de adsorción y la pendiente de la curva de desorción en un punto dado (C_s, q_s) de interés. Se demuestra que: *i*) CH es adimensional y que cuando la histéresis no es importante, $CH=1$, esto es, la adsorción

es reversible mientras que cuando la histéresis es importante, $CH>1$, esto es, la adsorción es irreversible; *ii*) el CH puede ser determinado en cualquier punto (C_s, q_s) de interés de la curva de adsorción, realizando unos pocos pasos consecutivos de desorción, no habiendo necesidad de determinar el ciclo completo de adsorción-desorción; *iii*) existen también ecuaciones analíticas, particulares y simples para encontrar CH para los modelos de isothermas lineal, Freundlich y Langmuir y el CH es coherente (esto es, $CH=1$); *v*) el CH muestra varias ventajas sobre los bien conocidos índices de histéresis definidos por Huang y Weber (1997) y Ma *et al.* (1993).

Utilizando datos experimentales de la literatura arbitrada, también se demuestra que el CH es útil y provee una base cuantitativa para *i*) comparar la irreversibilidad de la adsorción de diferentes contaminantes individuales sobre un suelo dado; *ii*) comparar la irreversibilidad de la adsorción de un contaminante dado sobre suelos diferentes; *iii*) determinar el efecto del añejamiento y de la exposición a la intemperie sobre la irreversibilidad de la adsorción.

Palabras clave: adsorción, contaminantes, desorción, histéresis, irreversibilidad, restauración, suelos.

* El presente trabajo de investigación es un proyecto conjunto ESIQIE - CINVESTAV - TESE publicado en la revista *Interciencia*, Vol. 27, No. 4, abril 2002.

** Profesor Adjunto, ESIQIE del IPN, División de Ciencias Básicas, Ave. IPN c/Av. Bátiz, México D.F., 07320, Col. Zacatenco, México. Teléf.: (52 55) 55861250; Fax: (52 55)

*** Profesor Titular, CINVESTAV-IPN, Grupo de Biotecnología Ambiental, Depto. de Biotecnología y Bioingeniería, Apdo. Postal 14-740, México D.F., 07000, México. Tel.: (52 55) 57473800 Ext 4324 y 4336; Fax: (52 55) 57477002; E-mail: hpoggi@mail.cinvestav.mx

**** Subdirector de Investigación, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE), Av. Valle del Mayo s/n Esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec de Morelos, Edo. de Méx., 55210, México. Tel.: (52 55) 57104560 Ext. 317; Fax: (52 55) 57104560 Ext. 305.

La adsorción y desorción de contaminantes juegan un papel muy importante sobre el transporte y la disponibilidad de contaminantes en suelos y sedimentos (Schlebaum *et al.*, 1999). También, los fenómenos de adsorción/desorción son la base para medir, diseñar y operar otros procesos de interés ambiental, tales como la remoción de compuestos tóxicos y materia orgánica recalcitrante de efluentes líquidos y gaseosos en torres empacadas de carbón activado (Weber, 1972; Poggi-Varaldó y Rinderknecht-Seijas, 1996). Los procesos de adsorción son también de interés para la ciencia de alimentos (Millán *et al.*, 2001). Es conocido que la disponibilidad de los contaminantes en suelos y sedimentos, con el fin de ser removidos y/o degradados, depende principalmente del proceso de desorción (Alexander, 1995; Campos-Velarde *et al.*, 1997; Glaser, 1997).

Al observar la descripción matemática de la adsorción de contaminantes orgánicos en sedimentos y suelos, se ve que muchos casos ajustan ya sea con la isoterma lineal (Ec. [1], DiToro y Horzempa, 1982), el modelo potencial o de Freundlich (Ec. [2], Sawyer & McCarty, 1978; 87), o la isoterma hiperbólica o de Langmuir (Ec. [3], Sawyer & McCarty, 1978; 87). Las ecuaciones correspondientes se muestran abajo.

$$q = k_f C \quad [1];$$

$$q = k_f C^{1/n} \quad [2];$$

$$q = \frac{q_{\max} b C}{1 + b C} \quad [3];$$

donde q = concentración de adsorbato en la fase sólida, al equilibrio, en kg/kg; C = concentración de adsorbato en la fase del fluido,

en kg/m³; k_f = coeficiente de adsorción lineal, en m³/kg; k_f = coeficiente de adsorción en m^{3m}/kg⁽¹⁻ⁿ⁾; n = exponente inverso (método tradicional de reportar), relacionado a la forma y concavidad de la isoterma de Freundlich, adimensional; q_{\max} = capacidad máxima de adsorción, en kg/kg; b = coeficiente relacionado a la razón de crecimiento de la curva, en m³/kg. Ambos parámetros en el modelo de Langmuir tienen significados en los niveles molecular y cinético (Smith, 1981; 314).

En general, la desorción de un contaminante es más difícil de llevar a cabo y procede en menor medida que la etapa de adsorción, esto es, hay un cierto grado de irreversibilidad (DiToro y Horzempa, 1982; Fall *et al.*, 2000). Por ejemplo, ha sido reportado que a mayores contenidos de materia orgánica del suelo y mayor hidrofobicidad de la sustancia, mayor será la adsorción del adsorbente orgánico y mayor la retención en la matriz sólida, mientras que la desorción puede ser insignificante. Esta irreversibilidad puede ser incrementada por el fenómeno de añejamiento (Alexander, 1995).

Podemos tener, entonces, una adsorción o histéresis parcialmente o totalmente irreversible. La histéresis significa que dados dos procesos físicos inversos en el mismo sistema (esto es, adsorción y desorción de un contaminante dentro de una matriz sólida), los procesos siguen diferentes rutas en el espacio físico de coordenadas. Si la histéresis es nula, ambas rutas podrían coincidir, ver Figura 1.

Huang & Weber (1995) presentaron un índice de histéresis (IH; Ec. [4b]) basados en las concentraciones del adsorbato en la fase sólida, en un ciclo completo de adsorción-desorción (q_d y q_a respectivamente),

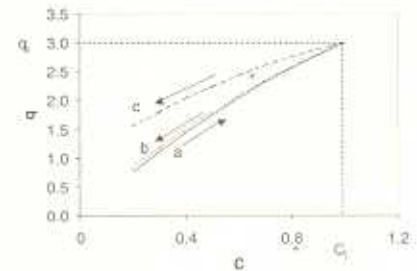


Fig. 1

Comportamiento reversible e histérico en procesos de adsorción-desorción; a: isoterma de adsorción (línea llena); b: desorción para condiciones reversibles (ausencia de histéresis, línea punteada); c: isoterma de desorción cuando la histéresis es significativa (línea punteado largo).

evaluado a una concentración de interés dada C_j . Por otro parte, Ma y Selim (1994), y Ma *et al.* (1993) han presentado una definición alternativa de un índice de histéresis \hat{u} (aunque en este trabajo lo llamaremos IH' a causa de su similitud con el índice de Huang y Weber). Para el IH' , el numerador es la separación máxima entre q_d y q_a en el ciclo de adsorción-desorción, ver Ec. [4b]

$$IH = \frac{(q_d - q_a) * 100}{q_a} \quad [4a];$$

$$IH' = \frac{Máx(q_d - q_a) * 100}{q_a} \quad [4b];$$

Estos índices son adimensionales y utilizan la separación relativa entre q_d y q_a como una medida de la histéresis. Los índices son iguales a o más grandes que 0; sus valores son cero cuando la adsorción-desorción es completamente reversible (ausencia de histéresis) y se incrementan cuando la irreversibilidad (histéresis) aumenta. Sin embargo, aún permanece la limitación de su definición en un ciclo completo de adsorción-desorción.

El propósito del presente trabajo es (i) desarrollar y presentar un nuevo coeficiente de histéresis CH, basa-

do en un enfoque diferencial, que pudiera caracterizar el comportamiento adsorptivo-desorptivo de contaminantes dentro de matrices sólidas; (ii) obtener expresiones analíticas para CH cuando las isothermas siguen los modelos lineal, de Freundlich y de Langmuir, y mostrar que el CH es consistente; (iii) comparar la efectividad del CH diferencial y aquel de los índices de histéresis aceptados reportados en la literatura; (iv) mostrar la utilidad del CH para describir el efecto del añejamiento en la desorción; para comparar la irreversibilidad de la adsorción de un contaminante dado en suelos diferentes, y diferentes contaminantes en un suelo dado.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Coefficiente de histéresis diferencial CH.

Definición 1: *Coefficiente de histéresis.* En este trabajo, el coeficiente de histéresis CH es definido como la razón de las derivadas de las isothermas de adsorción y desorción, evaluadas a un punto dado de interés (C_j, q_j) , ver Ec. [5] abajo y Fig. 2.

$$CH = \frac{\left(\frac{dq_a}{dC}\right)}{\left(\frac{dq_d}{dC}\right)} \text{ en } C = C_j \text{ [5];}$$

Vale la pena enfatizar que la isoterma de desorción es construída empezando con el sedimento contaminado a cualquier punto C_j de interés (Fig. 1). La matriz sólida contaminada, caracterizada por q_j en la fase sólida y C_j en la fase fluída en el equilibrio, es centrifugada y sometida a pruebas sucesivas de desorción de acuerdo a los procedimientos reportados por Fall *et al.* (2000) o Ma *et*

al. (1993). Con estos resultados, la isoterma de desorción puede ser trazada fácilmente.

La interpretación geométrica del CH se basa en que la derivada de la isoterma de adsorción puede ser representada por $tg \hat{\alpha}$, la cual es mayor o igual a la derivada correspondiente de la isoterma de desorción (representada por $tg \hat{\beta}$, Fig. 2). Esto es,

$$CH = \frac{tg \hat{\alpha}}{tg \hat{\beta}} \geq 1 \quad [6]$$

porque $tg \hat{\alpha} = tg \hat{\alpha}$

Definición 2: *Coherencia del coeficiente de histéresis.* La desigualdad dada por la Ec. [6], más la adimensionalidad de CH, es definida como la coherencia del coeficiente.

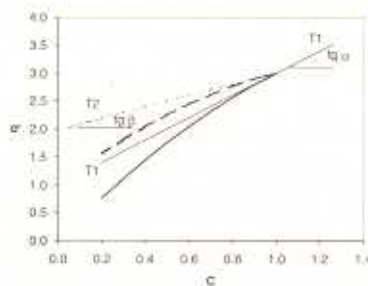


Fig. 2

Interpretación geométrica del coeficiente de histéresis diferencial. Isoterma de adsorción: línea llena gruesa; isoterma de desorción: línea punteada gruesa; T1: línea tangente a la curva de adsorción; T2: línea tangente a la curva de desorción; $tg \hat{\alpha}$: derivada de la curva de adsorción; $tg \hat{\beta}$: derivada de la curva de desorción.

Resumiendo hasta aquí, el CH tiene las siguientes características: es adimensional; cuando la histéresis es nula, $CH=1$, esto es, la adsorción es reversible; cuando la histéresis es significativa, $CH>1$, esto es, la adsorción es irreversible (la adsorción y la desorción siguen diferentes rutas); a mayor histéresis, mayor CH; el CH

puede ser determinado en cualquier punto de la isoterma de adsorción, y no hay necesidad de un ciclo completo de adsorción-desorción con el fin de obtener los resultados deseados. En general, solo unas pocas pruebas de desorción (4 o 5) deben ser llevadas a cabo, en un número suficiente para estimar la pendiente de la tangente a la isoterma de desorción; el CH es determinado a un punto conveniente (C_j, q_j) de las concentraciones de equilibrio.

Expresiones analíticas particulares del coeficiente de histéresis diferencial.

Hemos visto una definición genérica del CH, y una prueba geométrica que establece que $CH=1$ (Ec. [6]). Ahora, se desarrollará expresiones analíticas simples para el CH cuando las isothermas siguen los modelos lineal, de Freundlich y de Langmuir. También, se establecerá la coherencia del coeficiente ($CH=1$) para cada caso. Con propósitos de brevedad, las demostraciones para los casos de Freundlich y de Langmuir serán omitidas pero pueden ser consultadas en otra parte (Poggi-Varaldo *et al.*, 2001) y están disponibles sobre demanda en formato electrónico.

Lema 1: Supongamos que ambas isothermas de adsorción y desorción siguen el modelo lineal dado por la Ec.[1]. Entonces, existe CH y es consistente, el CH está dado por la Ec. [7] abajo

$$CH_l = \frac{k_{l,a}}{k_{l,d}} \text{ en } C = C_j \text{ [7]}$$

Demostración: Las derivadas de las isothermas lineales de adsorción y desorción son los coeficientes lineales

les correspondientes. Reemplazando estos valores en la Ec. [5] nos conduce inmediatamente a la expresión analítica particular Ec. [7] para el coeficiente de histéresis.

Como $k_{i_a} = k_{i_d}$, entonces $CH_f = 1$ lo cual muestra la coherencia del CH.

Lema 2: Supongamos que ambas isotermas de adsorción y desorción siguen el modelo de Freundlich dado por la Ec. [2]. Entonces, existe CH y es coherente, el CH está dado por la Ec. [8] abajo.

$$CH_f = \frac{n_d}{n_a} \quad [8]$$

Lema 3: Supongamos que ambas isotermas de adsorción y desorción siguen el modelo de Langmuir dado por la Ec. [3]. Entonces, existe CH y es coherente, el CH está dado por la Ec. [9] abajo.

$$CH_L = \frac{(1+b_d C)}{(1+b_a C)} \quad [9]$$

Entonces, el CH puede ser determinado o bien por métodos gráficos (o numéricos) basados en las ecuaciones [4] y [5], o bien por expresiones analíticas simples cuando los datos completos de las isotermas están disponibles.

Definición 3: Coeficiente de histéresis alternativo CH' .

Se puede definir un coeficiente de histéresis alternativo CH' , conveniente basados en el concepto previo del CH:

$$CH' = (CH - 1) * 100 \quad [10]$$

Si la histéresis es nula, $CH' = 0\%$; si la histéresis es significativa, $CH' > 0\%$. Otras características del coefi-

ciente alternativo pueden ser encontradas en Poggi-Varaldo *et al.* (2001).

Comparación entre el coeficiente de histéresis CH y los índices de histéresis.

En esta sección, se demuestra que el IH' dado por la Ec. [4b] tiene una expresión analítica para el caso donde la adsorción-desorción está modelada con las isotermas de Freundlich (Ma *et al.*, 1993). Sin embargo, el IH' carece de una expresión analítica correspondiente para el caso lineal, y la expresión analítica para las isotermas de Langmuir depende de la solución de una ecuación de tercer grado en C_m analíticamente insoluble (C_m es la concentración de contaminante en fase acuosa donde la separación ($q_d - q_a$) es máxima en el ciclo completo de adsorción-desorción).

Isotermas lineales. En este caso, el $Max(q_d - q_a)$ se encuentra en $C = 0$ (el origen). En este punto, $q_a = 0$, y reemplazando en la Ec. [4b] obtenemos un valor infinito e indeterminado:

$$IH'_f = \frac{Max(q_d - q_a)}{0} * 100 = \infty \quad [11]$$

Se deduce que el IH' no es útil para cuantificar la histéresis en sistemas con isotermas lineales.

Isotermas de Freundlich. En este caso, puede ser demostrado (Ma *et al.*, 1993) que la concentración C_m donde el $Max(q_d - q_a)$ ocurre está dada por la Ec. [12].

Sustituyendo la Ec. [12] en la Ec. [4b] y realizando las manipulaciones algebraicas convenientes con las expresiones de Freundlich correspondientes, Ma *et al.*, (1993) obtuvieron

una expresión simple, analítica particular para el IH' , como sigue:

$$C_m = \left[\frac{k_d n_d}{k_a n_d} \right]^{\frac{n_d n_a}{n_d - n_a}} \quad [12]$$

$$IH'_f = \left[\frac{n_d}{n_a} - 1 \right] * 100 \quad [13]$$

Finalmente, al combinar las Ecuaciones [8] y [10] puede ser fácilmente demostrado que

$$CH'_f = IH'_f \quad [14]$$

Isotermas de Langmuir. En este caso, cualquier intento para encontrar una expresión analítica para IH' implica la solución previa de una ecuación de tercer grado en C_m (el valor de concentración en el cual el $Max(q_d - q_a)$ ocurre, Poggi-Varaldo *et al.*, 2001). De esta manera, la solución analítica no es práctica, y el valor de IH' para sistemas gobernados por las isotermas de adsorción-desorción de Langmuir debe ser encontrado utilizando métodos gráficos, menos precisos.

La discusión precedente nos lleva a resumir las ventajas del CH sobre el IH' :

i) el CH posee expresiones analíticas simples para las tres isotermas más comunes (Ecuaciones [7], [8] y [9]), mientras que el IH' tiene una expresión analítica práctica únicamente para sistemas en donde los procesos de adsorción-desorción están gobernados por las isotermas de Freundlich (Ec. [13]); ii) no hay necesidad de determinar el ciclo completo de adsorción-desorción para encontrar el CH o el CH' de un sistema dado. Por el contrario, los índices IH e IH' requieren del ciclo completo.

DISCUSIÓN

El propósito de esta sección es desarrollar ejemplos de aplicación de los nuevos conceptos. Entre los diversos usos del CH (o CH') definido en este trabajo se pueden citar los siguientes: cuantificación del efecto de envejecimiento en la disponibilidad de un contaminante adsorbido en sedimentos o en suelos; comparación cuantitativa del grado de retención de un contaminante en varios tipos de matrices sólidas; cuantificación del efecto de añadir tensoactivos y disolventes a un sistema dado contaminante-matriz sólida; comparación cuantitativa del grado de retención de varios contaminantes en un suelo o sedimento dado; y estimación del factor de retardación del transporte de contaminantes en medios porosos adsorbentes. En esta sección se discutirán solamente dos de las cinco aplicaciones mencionadas utilizando resultados experimentales de literatura pública arbitrada.

Aplicación 1: Adsorción-desorción de la atrazina en suelo, efecto del envejecimiento.

Se analizará ahora la utilidad del CH para la evaluación del efecto de envejecimiento sobre la irreversibilidad de la adsorción de la atrazina en un suelo Sharkey, de acuerdo con datos experimentales de Ma *et al.* (1993) y Ma & Selim (1994). Ellos encontraron que el comportamiento adsorptivo-desorptivo de la atrazina en un suelo arcilloso Sharkey presentaba histéresis y que tanto las isotermas de adsorción como de desorción eran del tipo Freundlich. La Tabla 1 muestra una asociación muy estrecha entre el CH y el IH' y el CH' y el IH' (esto último no resulta sorprendente, ya que el CH' tiene la misma expresión analítica que

Tabla 1. Comparación entre el índice de histéresis de Ma *et al.* (1993) y el coeficiente diferencial de histéresis para el comportamiento de adsorción-desorción de la atrazina en un suelo arcilloso Sharkey (adaptado de Ma *et al.*, 1993).

Isoterma	t ^c (día)	k _F ^d	N ^e	n = 1/N ^f	= IH' ^g	CH ^h	CH' ⁱ
Adsorción ^a	---	3.963	0.877	1.140	0.00	1.00	0.00
	0	6.244	0.555	1.802	58.02	1.5871	58.71
	1	6.300	0.520	1.923	68.65	1.7648	76.48
Desorción ^b	2	7.000	0.470	2.128	86.60	1.8871	88.71
	4	7.863	0.382	2.618	129.58	2.3433	134.33
	8	8.100	0.350	2.857	150.57	2.5986	159.86
	12	8.863	0.308	3.247	184.74	2.8652	186.52
	16	9.050	0.277	3.604	216.04	3.2529	225.29
	20	9.500	0.233	4.297	276.86	3.9387	293.87
	24	10.113	0.220	4.545	298.64	3.9853	298.53

Notas: ^a: C₀ = 10.46 mg/mL, concentración inicial de atrazina en fase líquida antes del equilibrio; ^b: C₁ = 4.16 mg/mL, concentración de atrazina en el equilibrio, valor a partir del cual empiezan los ensayos de desorción de la fase sólida; ^c: tiempo de añejamiento; ^d: coeficiente de Freundlich; ^e: exponente de la isoterma de Freundlich como se define en Ma *et al.* (1993); ^f: exponente inverso de la isoterma de Freundlich (tradicional); ^g: índice de histéresis definido por Ma *et al.* (1993), ver Ec. [4b]; ^h: coeficiente diferencial de histéresis, definido por la Ec. [5] y Ec. [8] para el caso particular de isotermas de Freundlich; ⁱ: coeficiente de histéresis alternativo definido por la Ec. [10]

el IH' para isotermas de Freundlich, ver Ecuación [13] y el comentario subsiguiente). La ecuación de regresión [15] de la Tabla 2 confirma nuestra afirmación, así como los resultados estadísticos (altos coeficientes de determinación, alta significancia del modelo de regresión, intervalos de confianza relativamente estrechos para los coeficientes de regresión, etc.)

$$CH = 0.01012 * IH' + 1.044 \quad [15]$$

También se evaluó la relación entre el CH y la irreversibilidad de la adsorción causada por el tiempo de envejecimiento. Ma *et al.* (1993) ha-

llaron que la desorción disminuía en forma significativa cuando aumentaba el tiempo de envejecimiento. Los

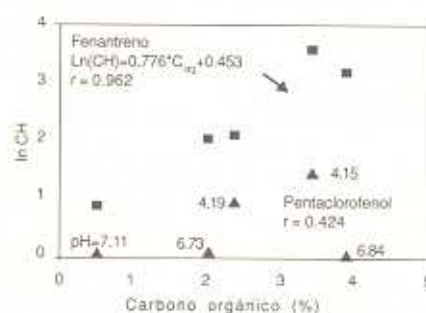


Fig. 3

Correlación entre el Ln (coeficiente de histéresis) y el contenido de carbono orgánico para una variedad de suelos. Fenantreno: cuadrados; pentaclorofenol: triángulos.

Tabla 2: Evaluación y resumen estadístico de las regresiones entre los coeficientes diferenciales de histéresis y el índice de histéresis, y entre el coeficiente de histéresis y el tiempo de añejamiento.

Regresión	r ²	P(F) ^a	Coeficientes ^b	
			Promedio ± Error típico	Intervalo de confianza 95%
CH = 0.01012 * IH' + 1.044 ^b Ec. [15]	0.996	2.2E(-8)	0.01012 ± 0.00027 1.044 ± 0.051	[0.0095; 0.0108] [0.92; 1.17]
CH = 0.0979 * t + 1.765 ^b Ec. [16]	0.975	5.0E(-6)	0.0979 ± 0.0064 1.765 ± 0.098	[0.0821; 0.1136] [1.55; 1.98]

Notas: ^a: CH e IH' son el coeficiente diferencial de histéresis y el índice de histéresis de Ma *et al.* (1993) respectivamente; ^b: t es el tiempo de añejamiento; ^c: coeficiente de determinación; ^d: probabilidad del estadístico F que da la significancia del modelo de regresión; ^e: coeficientes de la regresión lineal, la primera fila es la pendiente, la segunda fila es la intersección en el origen.

Tabla 3: Comportamiento adsorptivo-desorptivo del fenantreno y del pentaclorofenol en varios suelos (tomado y adaptado de Fall *et al.*, 2000).

Contaminante	Parámetro	Tipo de Suelo				
		Till 1 (Arable)	Poly 1	Poly 2	Podzol 1	Podzol 2
Pentaclorofenol	C Org (%) ^a	0.52	3.88	2.01	2.38	3.42
	Arcilla (%)	7.60	8.20	8.90	0.70	1.51
	Limo (%)	40.10	53.20	38.00	41.40	42.30
	(Corg + clay) (%)	8.12	12.08	10.91	3.08	4.93
	PH	7.11	6.84	6.73	4.19	4.15
	K _a (L/kg) ^b	3.1	30.7	14.5	140.9	232.2
	K _d (L/kg) ^c	2.95	29.5	13	55.6	55.5
	CH (-) ^d	1.0508	1.0407	1.1154	2.5342	4.1838
	CH' (%) ^e	5.08	4.07	11.54	153.42	318.38
	IH' (%) ^f	Infinito	infinito	infinito	infinito	infinito
Fenantreno	K _a (L/kg)	79.2	639	336	375	703
	K _d (L/kg)	33.1	26.7	43.8	46.2	20
	CH (-)	2.3927	23.9326	7.6712	8.1169	35.1500
	CH' (%)	139.27	2293.26	667.12	711.69	3415.00
	IH' (%)	Infinito	infinito	infinito	infinito	Infinito

Notas: ^a contenido de carbono orgánico; ^b coeficiente de la isoterma lineal de adsorción; ^c coeficiente de la isoterma lineal de desorción; ^d coeficiente diferencial de histéresis definido por Ec. [5] y Ec. [8] para el caso particular de isotermas lineales; ^e coeficiente de histéresis alternativo definido por la Ec. [10]; ^f índice de histéresis definido por Ma *et al.* (1993), ver Ec. [4b].

coeficientes de histéresis de este trabajo mostraron una fuerte correlación lineal con el tiempo de envejecimiento *t*, dada por la Ecuación [16] subsiguiente, y por las medidas de la significancia estadística en la Tabla 2.

$$CH = 0.0979 * t + 1.765 \quad [16]$$

Aplicación 2: Adsorción-desorción de fenantreno y pentaclorofenol en varios tipos de suelo.

Como un segundo ejemplo, se explorará el uso del CH para determinar

el comportamiento adsorptivo-desorptivo del fenantreno (FEN) y del pentaclorofenol (PCF) en cinco tipos de suelos, basados en los datos experimentales de Fall *et al.* (2000). La Tabla 3 muestra los datos experimentales originales relevantes (Fall *et al.*, 2000) y resultados calculados en este trabajo. En general, ambos contaminantes siguieron modelos de adsorción-desorción lineal en todos los suelos. En concordancia con esto los cálculos de la Tabla 3 se efectuaron usando las Ecuaciones [7] y [10].

Tabla 4. Asociación entre el coeficiente diferencial de histéresis y los contenidos de carbono orgánico de suelos, para fenantreno y pentaclorofenol.

Regresión	r ² %	P(F) ^e	Coeficientes *	
			Promedio ± Error típico	Intervalo de confianza 95%
Fenantreno				
Ln(CH) = 0.776 * C _{org} + 0.453 ^a Ec. [17 a]	0.926	0.0087	0.776 ± 0.127	[-0.64; 1.54]
			0.453 ± 0.343	[-0.37; 1.18]
Pentacloro fenol				
Ln(CH) = 0.731 * C _{org} + 1.478 ^b Eq. [17 b]	0.180	0.4763	Irrelevante ^f	Irrelevante

Notas: ^a C_{org} es el contenido de carbono orgánico del suelo, en %; ^b esta ecuación de regresión tiene una correlación insignificante; ^c coeficiente de determinación; ^d Probabilidad del estadígrafo F que da la significancia del modelo de regresión; ^e coeficientes de la regresión lineal la primera fila es la pendiente, la segunda fila es la intersección al origen; ^f es irrelevante reportar la información dada la falta de correlación entre las variables.

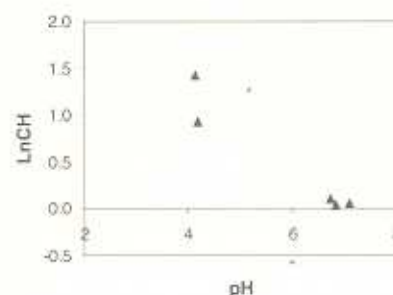


Fig. 4

Asociación entre el Ln (coeficiente de histéresis) y el pH original del suelo para pentaclorofenol.

Se puede ver que hay una correlación significativa entre Ln(CH) y el contenido de materia orgánica de los suelos para el FEN (ver Tabla 4 y Figura 3). La ecuación de regresión se muestra a continuación

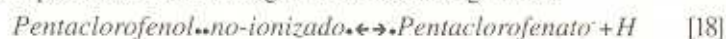
$$Ln(CH) = 0.776 * C_{org} + 0.453 \quad [17]$$

Donde C_{org} = contenido de carbono orgánico del suelo.

Se sabe que el FEN es un hidrocarburo polinuclear aromático, de muy baja solubilidad en agua, etc., que muestra una fuerte atracción hacia la materia orgánica de suelos y de sedimentos (Cookson, 1995). Este hecho es coherente con el aumento de CH con el aumento de C_{org} en la Ec. [17]. Sin embargo, no hubo correlación entre el CH del PCF y el contenido de carbono orgánico de los suelos (triángulos en Figura 3 y coeficiente de

determinación bajísimo de 0.180; Tabla 4). Una explicación podría ser que el mecanismo que rige la hidrofobicidad y la irreversibilidad de la adsorción del PCF es el pH del suelo.

En efecto, el grupo fenol en el PCF tiene propiedades ácidas (Allinger *et al.*, 1971; Kirk-Othmer, 1993) y en soluciones y suspensiones acuosas se establece un equilibrio entre el pentaclorofenol no ionizado y el anión pentaclorofenato, según la ecuación siguiente:



De hecho, el pentaclorofenol tiene un pK_a de 4.76 en agua a 25°C (Kirk-Othmer, 1993). A pHs de suelo bajos, el equilibrio favorece al PCF no ionizado (Ecuación [18]), el cual es más hidrofóbico y menos soluble en agua que el correspondiente pentaclorofenato. Por lo tanto el PCF no ionizado se adsorberá en el suelo más irreversiblemente, y consecuentemente, esperaremos CHs más altos (rango de 2.5 a 4.2, Tabla 3 y Fig. 4). En suelos con pH neutro o básico, el equilibrio favorecerá la formación del pentaclorofenato, más hidrofílico y más soluble en agua. Su adsorción en el suelo sería parcialmente reversible, y consecuentemente se pueden esperar valores relativamente más bajos de CHs (aproximadamente 1 y cercanos a la reversibilidad, Tabla 3 y Figura 4).

CONCLUSIONES

- Los dos coeficientes de histéresis definidos en este trabajo CH y CH' son adimensionales y coherentes, es decir, son mayores o iguales que 1 y 0%, respectivamente, y sus valores aumentan cuando la histéresis aumenta.
- En particular, el coeficiente CH presenta las siguientes propiedades:
- cuando la histéresis es despreciable, $CH=1$; cuando la histéresis es importante, $CH>1$; el coeficiente puede ser determinado en cualquier punto conveniente de la isoterma de adsorción; y no hay necesidad de completar un ciclo completo de adsorción-desorción para obtener los resultados deseados.
- El CH tiene expresiones analíticas simples para sistemas gobernados por isotermas lineales, de Freundlich y de Langmuir
- El CH puede remplazar ventajosamente el uso de los índices de histéresis reportados con anterioridad en la literatura (Ma *et al.*, 1993; Huang y Weber, 1997);
- El CH aumenta con el proceso de añejamiento, mostrando el correlativo efecto del tiempo y la intemperización sobre la irreversibilidad de la adsorción. Asimismo, el CH proporciona un criterio cuantitativo para comparar la irreversibilidad de la adsorción de un contaminante dado en varios tipos de sedimentos o de suelos, y también para comparar la irreversibilidad de la adsorción de diferentes contaminantes en un sedimento dado.
- Finalmente, el coeficiente de histéresis de este trabajo puede ser una herramienta útil (si se incluye en los ensayos de caracterización y tratabilidad de suelos contaminados) para dar una idea cuantitativa de la disponibilidad de contaminantes y ayudar a seleccionar tecnologías específicas

para la restauración de un suelo ó sedimento contaminado.

AGRADECIMIENTOS

Esta contribución está dedicada a la memoria de Héctor Mario Poggi-Etchebarne, arquitecto de edificios y de personas.

Se agradece el apoyo de COSNET (Proyecto clave 1002.01-P), TESE y CINVESTAV, y los comentarios constructivos del Dr. Louis Thibodeaux (Louisiana State University, EUA), del Dr. Jeffrey W. Talley (Notre Dame University, EUA) y de los árbitros anónimos de *Interciencia*.

NOTACIÓN

- b coeficiente en la isoterma de Langmuir, ver Ec. (3),
- C concentración del adsorbato en la fase del fluido, en el equilibrio,
- C_i punto genérico de C en el equilibrio, donde se determinará el coeficiente de histéresis,
- C_m concentración del adsorbato (en la fase del fluido) en la cual es máxima la separación de q_a y q_d en un ciclo completo de adsorción-desorción;
- C_{sat} concentración de la solubilidad máxima del adsorbato en la fase del fluido,
- CH coeficiente diferencial de histéresis definido por la Ec. (5)
- CH' coeficiente alternativo de histéresis; basado en el CH, definido por la Ec. (10),
- FEN fenantreno;
- IH índice de histéresis, definido por la Ec. (4 a),
- IH' índice de histéresis de Ma y Selim, definido por la Ec. (4 b)
- k_F coeficiente de adsorción en la isoterma de Freundlich, ver Ec. (2);
- k_L coeficiente de adsorción en la isoterma lineal, ver Ec. (1),
- n exponente inverso en la isoterma de Freundlich, ver Ec. (2);
- PCF pentaclorofenol;
- q concentración del adsorbato en la fase sólida, en el equilibrio,

- q_j concentración del adsorbato en la fase sólida, en el equilibrio, correspondiente al C_j definido arriba;
- q_{max} capacidad de adsorción máxima en las isothermas de Langmuir, ver Ec. (3).

Subíndices

- a adsorción
 d desorción
 F Freundlich
 l lineal
 L Langmuir

Caracteres griegos

- a ángulo de la línea tangente a la curva de adsorción en el punto (C_j, q_j);
- b ángulo de la línea tangente a la curva de desorción en el punto (C_j, q_j);
- w símbolo original usado por Ma *et al.* (1993) para representar el índice de histéresis IH'

REFERENCIAS

- Alexander M (1995) How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 29:2713-2717.
- Allinger NL, Cava NP, De Jongh DC, Johnson CR, Lebel NA, Stevens CL (1971) *Organic Chemistry*. Worth Publishers, Inc., NY, New York, USA.
- Campos-Velarde D, Poggi-Varaldo HM, Ríos-Leal E, López-Mercado V, Fernández-Villagómez G (1997) Chlorophenol and phenol contaminated water treatment in biological fluidized beds. En Leeson A, Alleman BC (Eds.) *In situ and On site Bioremediation Vol. 3*. Battelle Press, Columbus, OH, USA. pp. 273-278.
- Cookson JT (1995) *Bioremediation Engineering: Design and Application*. McGraw-Hill, Inc. New York, NY, USA. ISBN 0-07-012614-13. XV. 524 pp.
- DíToro DM, Horzempa LM (1982) Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherm. *Environ. Sci. Technol.* 16: 594-602.
- Fall C, Chaouki J, Chavarie C (2000) Desorptive behavior of pentachlorophenol (PCP) and phenanthrene in soil-water systems. *Water Environ. Res.* 72: 162-169.
- Glaser JA (1997) Utilization of slurry bioreactors for contaminated solids treatment. En Alleman BC, Leeson A (Eds.) *In Situ and On-site Bioremediation. 5*: 123-130. Battelle Press, Columbus, OH, USA, ISBN 1-57477-030-6.
- Huang W, Weber WJ (1997) A mechanistic model for soil and sediment adsorption-desorption hysteresis. En Alleman BC, Leeson A (Eds.) *In Situ and On-site Bioremediation Vol 5*. Battelle Press, Columbus, OH, USA. ISBN1-57477-030-6.
- Kirk-Othmer (1993). *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th. Edn, Volume 6. pp. 156-166. John Wiley and Sons, New York, USA.
- Ma L-W, Selim HM (1994) Predicting atrazine adsorption-desorption in soils: a modified second-order kinetic model. *Water Resour. Res.* 30: 447-456.
- Ma L-W, Southwick LM, Willis GH, Selim HM (1993) Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. *Weed Sci.* 41: 627-633.
- Millán FR, Roa V, Tapia MS (2001) Modelado matemático de isothermas de adsorción de humedad en alimmentos usando redes neuronales artificiales. *Interciencia* 26: 190-194.
- Poggi-Varaldo HM, Rinderknecht-Seijas N (1996). *Anaerobic Wastewater Treatment: Experiences in Mexico with Industrial Effluents*. En: Niemczynowicz J (Ed.). *Integrated Water Management in Urban Areas: Searching for New, Realistic Approaches with respect to the Developing Countries*. Transtec Publications, Winterthur, Switzerland. pp. 367-372. ISBN 0-87849-736-6.
- Poggi-Varaldo HM, Caffarel-Méndez S, Rinderknecht-Seijas N (2001) A new coefficient of hysteresis for characterizing the adsorptive-desorptive behaviour in solid matrices of compounds of environmental interest. Reporte interno, Cinvestav-TESE-ESIQIE del IPN. México DF, México. En español, resumen in extenso en inglés. 30 pp.
- Sawyer CN, McCarty PL (1978) *Chemistry for Environmental Engineering*. 3^a edición, McGraw-Hill Publ. Co., New York, NY, USA. ISBN 0-07-054971-0. pp. 532.
- Schlebaum W, Schraa G, van Riemsdijk WH (1999) Influence of nonlinear sorption kinetics on the slow-desorbing organic contaminant fraction in soil. *Environ. Sci. Technol.* 33:1413-1417.
- Smith JM (1981) *Chemical Engineering Kinetics*. 3^a edición, McGraw-Hill Book Co., New York, NY, USA. pp. 626.
- Weber WJ (1972) *Physicochemical processes for water quality control*. Capítulo 5. John Wiley Inc., New York, NY, USA. pp. 626-627. ©