

MODELO DE TRANSFERENCIA DE FASE DE BASES ORGÁNICAS EN SISTEMAS SUELO-AGUA

Dr. José R. Fábrega D.
Centro de Investigaciones Hidráulicas e Hidrotécnicas
Universidad de Tecnológica de Panamá

RESUMEN

Este artículo es un resumen de uno de los capítulos de la disertación doctoral del autor. El mismo busca brindar una introducción a un Modelo de Parámetros Distribuidos (MDP) para evaluar la transferencia de fase de bases orgánicas en sistemas suelo-agua. Una función de parámetros distribuidos (FDP) que describe la asociación de un catión orgánico con sitios de intercambio de cationes en el suelo es presentado dentro de un modelo general de especiación para describir el equilibrio resultante de la transferencia de masa de bases orgánicas e inorgánicas entre suelos saturados y agua. La FDP es una distribución estadística de tipo gaussiana (normal) de los logaritmos de la constantes de asociación ($\log K_L^{BH}$) con una moda igual a $\log \mu$, y una desviación estándar igual a σ . Las reacciones consideradas en el modelo general son: a) La disociación del ácido de la base orgánica protonada, b) la absorción de las especies orgánicas neutras al carbón orgánico del suelo con un coeficiente de partición, K_{oc} , y c) el intercambio iónico en el suelo entre la base orgánica protonada (BH^+) y los cationes inorgánicos divalentes (D^{2+}). Matemáticamente, la última reacción fue expresada como reacciones de asociación separadas para cada tipo de catión a los sitios no ocupados. Las ecuaciones de balance de materiales consideradas fueron aquellas de la base orgánica, de los sitios de intercambio catiónico, y de la suma de los cationes inorgánicos Mg^{2+} y Ca^{2+} . Los valores de K_{oc} , μ y σ fueron calculados para la Anilina y el α -naftilamina, a través de la minimización de residuos entre las concentraciones experimentales y calculadas de estos compuestos en agua. Los valores de K_{oc} , $\log \mu$, y σ , que mejor se ajustaban a los resultados experimentales fueron 16.5 L/kg, 23.7 y 1.66; y 100 L/kg, 25.1 y 2.04 para anilina y α -naftilamina, respectivamente.

ABSTRACT

This article is a summary of a chapter from the author's doctoral dissertation. It tries to give an introduction on a distributed parameter model that evaluates soil-water phase transfer processes of organic bases. A distributed parameter function describing the association of an organic cation to soil cation exchange sites is invoked within a larger speciation model to describe mass transfer of organic and inorganic bases between saturated soil and the aqueous phase at equilibrium. The distributed parameter function is a Gaussian distribution of logarithmic association constants ($\log K_L^{BH}$) with mode = $\log \mu$, and standard deviation = σ . Reactions considered in the overall model are: a) Acid dissociation of the protonated organic base, b) sorption of the neutral organic species to soil organic carbon with partition coefficient K_{oc} , and c) ion-exchange on the soil between the protonated organic base (BH^+) and inorganic divalent cations (D^{2+}). Mathematically, the last reaction was expressed as separate association reactions for each type of cation to unoccupied sites. The material balance equations considered were those on the organic base, the cation-exchange sites, and the sum of Mg^{2+} and Ca^{2+} . Values for K_{oc} , μ and σ were calculated for aniline and α -naphthylamine by minimizing residuals between experimental and calculated aqueous phase base concentrations. The best fit values for K_{oc} , $\log \mu$, and σ were 16.5 L/kg, 23.7 and 1.66; and 100 L/kg, 25.1 and 2.04 for aniline and α -naphthylamine, respectively.

INTRODUCCIÓN

Las bases orgánicas tales como la anilina y la α -naftilamina son importantes contaminantes orgánicos debido a su potencial toxicidad, a que son potenciales

cancerígenos, y a las grandes cantidades producidas de los mismos cada año.

El transporte y destino de estos químicos esta parcialmente determinado por procesos de transferencia de masa entre el suelo y el agua. Bajo condiciones de pH

alto, muchas bases orgánicas existen predominantemente en forma neutra, y la transferencia de masa ocurre a través de interacciones hidrofóbicas. Una mayor sorción (absorción y adsorción) de las bases orgánicas a los suelos es generalmente observada a pH bajos, con el intercambio de cationes siendo el mecanismo dominante bajo estas condiciones. La gran variedad de ligantes en el suelo, hace que las afinidades del suelo para protones y otros cationes (aminas orgánicas) sea mejor representado por un rango de valores, que por valores puntuales. (Perdue et al., 1984)

Distribuciones de frecuencia discretas y continuas han sido empleadas para representar la frecuencia de sitios que poseen constantes específicas de unión.

En esta investigación, este principio se utilizó dentro de un modelo de especiación general para una distribución de frecuencia continua (por ejemplo: parámetros distribuidos) para describir la transferencia de cationes orgánicos monovalentes a suelos saturados, y se compararon los resultados calculados con aquellos de un modelo de especiación simple.

DESARROLLO DEL MODELO.

En esta investigación, dos modelos fueron desarrollados y comparados con datos experimentales. Estos modelos son: (i) un modelo "Dos Sitios (TS)", el cual no considera la heterogeneidad de sitios de intercambio catiónico, y ii) un modelo de parámetros distribuidos (DP), el cual asume un rango de afinidades de los sitios de intercambio de cationes por BH^+ .

Modelo de Dos Sitios (MTS).

El MTS considera los siguientes procesos de transferencia de masa,

$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \quad (1)$$

$$K_d = f_{oc} K_{oc} = \frac{[B_{org}]}{[B]} \quad (2)$$

$$K_G = \frac{[BHS][D^{2+}]^{0.5}}{[BH^+][D_{0.5}S]} \quad (3)$$

en donde K_a es la constante de disociación del ácido conjugado (mol / L), B es la forma neutra de la base orgánica en el agua (mol / L), K_{oc} es el coeficiente de partición del carbón orgánico del suelo (L / Kg.), f_{oc} es la fracción de carbón orgánico, B_{org} es la concentración de B asociada con el suelo (mol/kg), K_G es el coeficiente de selectividad ($M^{-0.5}$) (Gapon, 1933), D^{2+} es la suma de los cationes inorgánicos divalentes $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (mol / L), BHS y $D_{0.5}S$ son los cationes orgánicos e inorgánicos, respectivamente, que están unidos a los sitios de intercambio catiónico en el suelo (S). Las ecuaciones de balance de material correspondiente son:

$$S_T = BHS + D_{0.5}S \quad (4)$$

$$D_T = D^{2+} + 0.5 \frac{m}{v} D_{0.5}S \quad (5)$$

$$B_T = B + BH^+ + \frac{m}{v} (B_{org} + BHS) \quad (6)$$

donde S_T (mol / kg) es la concentración total de los sitios de intercambio catiónico cargados negativamente que es igual a la capacidad de intercambio catiónico (CEC) del suelo a un pH específico, D_T (mol / L) es la concentración total de cationes inorgánicos divalentes, y B_T (mol / L) es la masa total de base orgánica normalizada a un volumen de fase acuática. Este modelo fue resuelto introduciendo las ecuaciones 1-3 en las ecuaciones 4-6, y evaluando los valores de BH^+ , D^{2+} y $D_{0.5}S$ utilizando iteraciones del tipo Newton-Raphson con valores estimados de K_{oc} y K_G .

Modelo de Parámetros Distribuidos (MDP).

En este modelo, S^- reemplaza $D_{0.5}S$ como un componente del sistema, modelando el intercambio catiónico como dos reacciones independientes (Griffioen, 1993) que envuelven sitios vacantes (S^-),

$$K_{BH} = \frac{[BHS]}{[BH^+][S^-]}$$

$$BHS = \sum_{i=1}^{i=n} BHS_i = [BH^+] \sum_{i=1}^{i=n} K_{BH,i} [S^-]_i \quad (10)$$

$$D_{0.5}S = \sum_{i=1}^{i=n} D_{0.5}S_i = K_D [D^{2+}]^{0.5} \sum_{i=1}^{i=n} [S^-]_i \quad (11)$$

donde el número total de sitios en cada compartimiento es definido por,

$$K_D = \frac{[D_{0.5}S]}{[S^-][D^{2+}]^{0.5}}$$

Una función de distribución normal de probabilidades de $\log K_{BH,i}$ es empleada para modelar la frecuencia de sitios,

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(X-\mu)^2} \right) \quad (9)$$

donde μ y σ representan la moda y la desviación estándar, respectivamente; $X = \log K_{BH,i}$, donde el subíndice i denota el sitio específico o el grupo de sitio que tienen un coeficiente de afinidad específico; y $f(X)$ es la frecuencia de los sitios. Esta función es representada con un número discreto de sitios, que agrupan sitios que poseen el mismo valor⁽⁷⁾ de $K_{BH,i}$. Expresiones discretas para BHS y $D_{0.5}S$ se obtienen cuando cada grupo tiene el mismo número de sitios ($S_{T,i}$),

$$S_{T,i} = [S^-]_i + K_{BH,i}[BH^+][S^-]_i + K_D[D^{2+}]^{0.5}[S^-]_i = \frac{CEC}{n} \quad (12)$$

En las ecuaciones 10-12, $[S^-]_i$ es la concentración de los sitios libres en el compartimento i , y $K_{BH,i}$ es la constante asociada de intercambio catiónico correspondiente a ese grupo específico. La suma de todos los grupos de $[S^-]_i$ da como resultado,

$$[S^-] = \sum_{i=1}^{m+n} [S^-]_i = \frac{CEC}{n} \sum_{i=1}^{m+n} \frac{1}{\{1 + K_{BH,i}[BH^+] + K_D[D^{2+}]^{0.5}\}} \quad (13)$$

Con la introducción de las ecuaciones 1, 2, 7, 8, y 13 en las ecuaciones de balance de masa para B_T y D_T (ecuaciones 5 y 6), se obtiene el siguiente sistema (i.e., par) de ecuaciones no lineales con dos incógnitas (BH^+ y D^{2+}),

$$B_T = [BH^+]\left(1 + \frac{K_e}{H^+} + \frac{m}{v} \frac{K_w f_{\alpha} K_e}{H^+}\right) + [BH^+] \frac{CEC}{n} \frac{m}{v} \sum_{i=1}^{m+n} \left(\frac{K_{BH,i}}{1 + K_{BH,i}[BH^+] + K_D[D^{2+}]^{0.5}} \right) \quad (14)$$

$$D_T = [D^{2+}] + 0.5K_D[D^{2+}]^{0.5} \frac{CEC}{n} \frac{m}{v} \sum_{i=1}^{m+n} \left(\frac{1}{1 + K_{BH,i}[BH^+] + K_D[D^{2+}]^{0.5}} \right) \quad (15)$$

Debido a que solamente las afinidades relativas de D^{2+} y BH^+ por los sitios son identificables experimentalmente, es razonable hacer K_D constante para todos los sitios. Las ecuaciones 14 y 15 son referidas como el MDP y son fácilmente resueltas por el método iterativo de Newton-Raphson.

Estimación de Parámetros.

Valores únicos para K_{oc} y K_G (MTS) ó K_{oc} , μ , y σ (MDP) fueron calculados ajustando estos valores hasta que el mínimo global para la siguiente función objetiva fuera encontrado,

$$SSR = \sum_{j=1}^{j=n} (C_{e_{exp}} - C_{e_{pred}})^2 \quad (16)$$

C_e es la concentración total de base orgánica en la fase acuática, los subíndices *exp* y *pred* denotan valores experimentales y calculados, respectivamente, SSR es la suma de los residuos al cuadrado entre los valores experimentales y las predicciones del modelo, y n es el número de datos. Los parámetros de ajuste óptimos ocurren en el mínimo de esta función.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ambos modelos fueron evaluados empleando datos experimentales para anilina y α -naftilamina obtenidos de Lee *et al.* (1997) en tres suelos diferentes, a 3 valores de pH, a tres concentraciones de electrolitos. Los parámetros de ajuste obtenidos para ambos modelos son mostrados en la Tabla 1.

con anilina e isothermas de los modelos TS y DP, calculadas con los parámetros de ajuste óptimo para cada modelo. Los experimentos con el suelo Chalmers-4 (i.e., pH \approx 4.5) resultaron en un menor recobro de anilina en la fase acuática que en los experimentos con suelos de pH neutrales (suelo Chalmers-6). Esto se explica dada la importancia del intercambio iónico a pH bajos. El modelo TS capturó la magnitud, al igual que

Resultados del Modelo de Dos Sitios.

La figura 1 muestra resultados experimentales típicos de los experimentos

Modelo TS	Anilina ^a	α -Naftilamina ^b
Log K_G	0.76	1.94
K_{oc} (L / kg)	30.0	245.0
Modelo DP		
Log μ	23.66	25.14
σ	1.66	2.04
K_{oc} (L / kg)	16.50	100.00

^{a,b} Valores de K_{oc} calculados mediante la ecuación presentada por Sabljic *et al.* (1995), son 25.7 y 174 L/kg para la anilina y la α -naftilamina respectivamente.

TABLA 1. Mejores Parámetros de Ajuste para los Modelos TS y DP (con log $K_D = 25.00$)

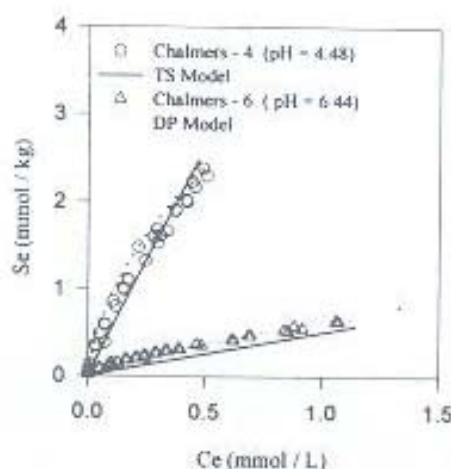


FIGURA 1. Absorción/Adsorción de la anilina a los suelos Chalmers-4 y Chalmers-6 en una solución de 5 mM de $CaCl_2$.

la dirección , de esta tendencia. La linealidad de las isotermas sugiere que las afinidades relativas de los sitios de intercambio catiónico para D^{2+} (Ca^{2+} o Mg^{2+}) divididas por las afinidades de la forma protonada de la anilina es casi constante. En el caso de la α -naftilamina las isotermas presentan una mayor falta de linealidad. El MDP predijo mejor esta tendencia. (Figura no mostrada)

Resultados del Modelo de Parámetros Distribuidos.

Las figura 1 también muestra los resultados obtenidos para el MDP. Nuevamente, los valores óptimos de K_{oc} , $\log \mu$, y σ , son aquellos empleados para construir las isotermas del modelo, tal como se muestra en la Tabla 1. Recuerde que la magnitud del $\log \mu$ es relativo al valor asignado para $\log K_D$, y puede ser comparado con $\log K_G$ dividiendo $\log \mu$ por $\log K_D$. Para todas las isotermas, incluyendo aquellas mostradas en la Figura 1, el MDP arroja resultados similares o mejores a aquellos obtenidos con el modelo TS, basados en los valores de SSR. El parámetro σ es mayor para la α -naftilamina que para la anilina tal y como se esperaba, siendo este parámetro un indicador de la no linealidad de la isoterma. Finalmente, los valores de σ para α -naftilamina resultan en una distribución más amplia de los valores de K_{BH} . (figuras no mostradas)

REFERENCIAS

- [1] Gapon, E. N. 1933. "On the theory of exchange adsorption in soils." *Zh. Olschei. Khim.*, 3: 144-152.
- [2] Griffioen, J. 1993. "Multicomponent cation exchange including alkalization/acidification following flow through sandy sediment." *Water Resour. Res.* 29(9): 3005-3019.
- [3] Lee, L. S., A. V. Nyman, H. Li, M. C. Nyman, and C. T. Jafvert . 1997. "Initial Sorption of Aromatic Amines

to Surface Soils." *Environ. Toxicol. Chem.* 16(8): 1575-1582.

- [4] Perdue, E. M., J. H. Reuter, and R. S. Parrish. 1984. "A statistical model of proton binding by humus." *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48: 1257 - 1263.
- [5] Sabljic, A., H. Gusten, H. Verhaar, and J. Humens. 1995. "QSAR Modeling of Soil Sorption. Improvement and Systematics of $\log K_{oc}$ vs $\log K_{ow}$ Correlations." *Chemosphere.* 31: 4489-4514.