

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA
(Facultad de Ciencias. Granada)

* UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA

** FACULTAD DE FARMACIA. Granada

ESTUDIO DEL PROCESO DE RETENCION DE 2,4-D EN UN CARBON ACTIVO PROCEDENTE DE CASCARA DE ALMENDRA. I.— CINETICA DEL PROCESO

L. Gómez Jiménez; A. García Rodríguez; * J. de D. López González y

** A. Navarrete Guijosa.

RESUMEN

Se ha estudiado la cinética del proceso de retención de 2,4-D, en disolución acuosa, a las temperaturas de 10, 20, 30, 40 y 50°C en un carbón activo preparado a partir de cáscara de almendra.

El proceso de retención parece transcurrir mediante un mecanismo reversible de orden dos respecto a la adsorción y de orden uno con respecto a la desorción.

SUMMARY

The kinetics of the retention process of 2,4-D on one activated carbon from aqueous solution at 10, 20, 30, 40 and 50°C has been studied. This carbon was obtained by activation of almond shells.

The retention process seems to take place following a reversible mechanism whose order, with respect to the adsorption process is two, and with respect to the desorption process is one.

INTRODUCCION

En la actualidad uno de los problemas principales en la contaminación de aguas superficiales, es la presencia de plaguicidas en las mismas, y una de las técnicas más utilizadas para la descontaminación es el proceso de adsorción (1).

De entre los posibles adsorbentes, el carbón activo es el más utilizado en la depuración de aguas residuales.

Dado que el ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) es uno de los herbicidas de mayor uso en agricultura, es por lo que se ha decidido estudiar el sistema carbón activo/2,4-D en disolución acuosa, a fin de obtener información de interés técnico con vista a la posible eliminación del 2,4-D de las aguas y, por otra parte, contribuir al mejor conocimiento del comportamiento físico-químico de un carbón activo como sólido adsorbente.

PARTE EXPERIMENTAL

Como adsorbente se ha utilizado un carbón activo, obtenido a partir de la cáscara de almendra, mediante activación directa con CO_2 a 850°C durante 14 h; dicho carbón al que denominaremos en adelante como C-A-14, ha sido caracterizado con anterioridad (2).

El adsorbato utilizado es el 2,4-D, suministrado por la casa B.D.H. con pureza superior al 98 por ciento. Dicho producto se purificó por sucesivas recristalizaciones en benceno (3) (4), hasta obtener un sólido cristalino, incoloro, con punto de fusión $139\text{-}140^\circ\text{C}$ (5) (6). Con fines de identificación, se obtuvieron los espectros de RMN e IR, los cuales coinciden con los que aparecen en la bibliografía (7).

Para el estudio del proceso de retención del 2,4-D por el carbón C-A-14 se sometió al adsorbente a un tratamiento previo, consistente en poner en contacto cantidades pesadas de carbón en equilibrio a 110°C (0,400 g), con agua bidestilada, durante siete días a temperatura ambiente. Transcurrido dicho tiempo, las muestras de carbón se filtraron y se pusieron en contacto con 500 ml de disolución acuosa de 2,4-D (de concentraciones comprendidas entre $4,01 \times 10^{-4}$ y $15,20 \times 10^{-4}\text{M}$) a las temperaturas de trabajo de 10, 20, 30, 40 y 50°C . El sistema se mantuvo a temperatura constante y en continua agitación, extrayéndose muestras de 1 ml de disolución, a valores prefijados de tiempo, las cuales fueron analizadas espectrofotométricamente (4) (8) (9).

DISCUSION DE RESULTADOS

Para la determinación del orden parcial del proceso de retención con respecto a la concentración de adsorbato, se plantearon las experiencias de forma tal que la cantidad de adsorbente fuese la mayor posible, teniendo en cuenta los límites de concentración que la solubilidad del adsorbato iba a imponer, con el fin de que el número de centros activos presentes en la superficie del adsorbente accesibles al adsorbato, se pudiera considerar prácticamente constante a lo largo de toda la experiencia. Para ello se han realizado experiencias cinéticas a la temperatura de 20°C , y utilizando cinco concentraciones iniciales de 2,4-D diferentes. Los resultados obtenidos, para tiempos inferiores a 100 horas, están representados en la Figura 1. El estudio de estos datos se ha efectuado mediante la aplicación del método diferencial (10).

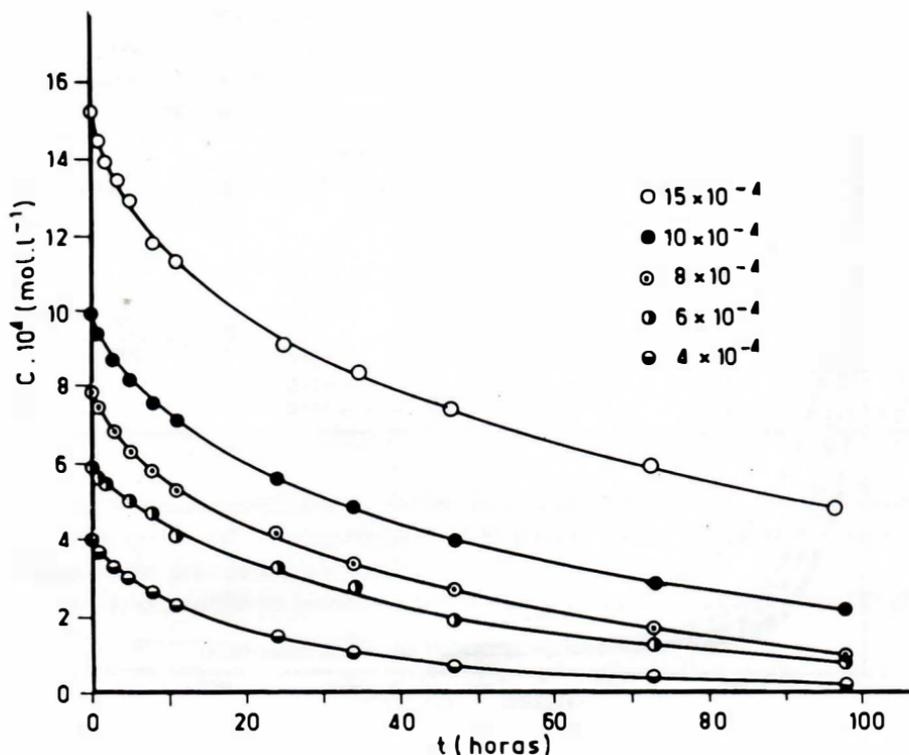
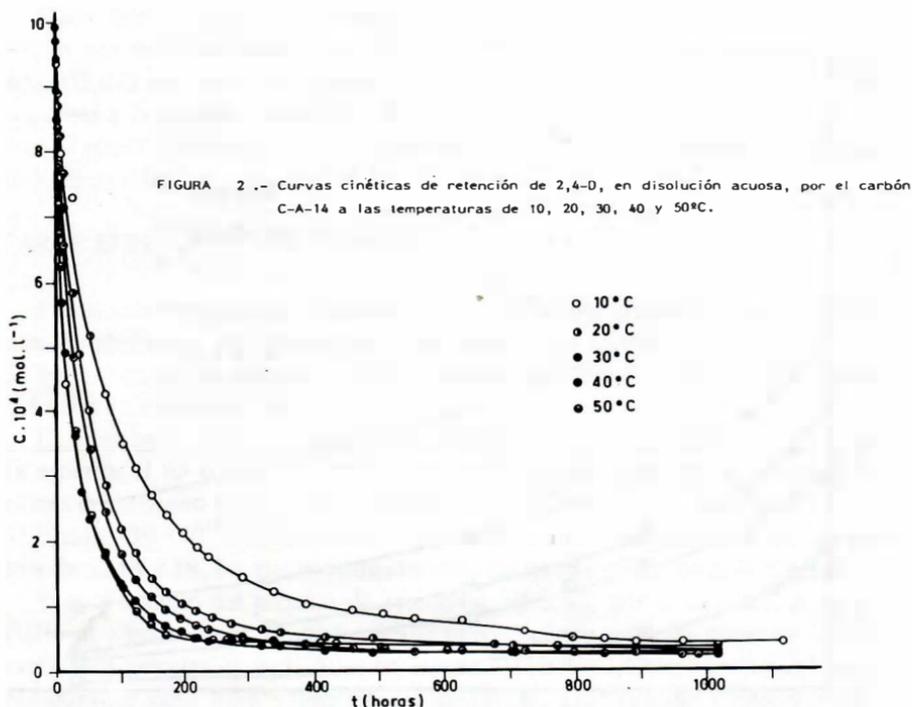


FIGURA 1 .- Curvas cinéticas de retención de 2,4-D, en disolución acuosa, por el carbón C-A-14 a 20°C.

El orden parcial del proceso con respecto a la concentración de adsorbato es igual a la unidad. Este mismo valor se obtuvo al estudiar la retención del 2,4-D y 2,4,5-T en disolución acuosa y de Malatión y Dicofol en disolución ciclohexánica en un carbón Merck (4) (2) (11), así como del 2,4,5-T en disolución acuosa en el carbón C-A-14 (2).

La velocidad específica aparente de retención a 20°C es del orden de 10^{-5} (s⁻¹). Con el fin de determinar la variación de esta velocidad específica dentro del intervalo de temperaturas utilizado, se han realizado experiencias paralelas a las temperaturas de 10, 30, 40 y 50°C con una misma concentración inicial de adsorbato. Los resultados obtenidos, a los que se han añadido los datos correspondientes a 20°C, para la misma concentración inicial, están representados en la Figura II.



Los valores encontrados para las velocidades específicas aparentes de retención se indican en la Tabla I. Estos valores, tal como era de esperar, aumentan a medida que lo hace la temperatura y son del mismo orden de magnitud de los encontrados al estudiar la retención del 2,4-D en disolución acuosa por un carbón activo Merck (4), así como del 2,4,5-T por dicho carbón y en el C-A-14; entre una y cien veces inferiores a los valores obtenidos al estudiar la retención del 2,4-D, en disolución acuosa, por distintos minerales de la arcilla y ácidos húmicos (12) y entre diez y cien veces superiores a los encontrados al estudiar la retención del 2,4-D en disolución acuosa, por muestras de illita, caolinita y montmorillonita (13).

La determinación de la velocidad específica de retención se ha realizado, de acuerdo con la bibliografía (2) (14), a partir de los valores de k_1' que aparecen en la Tabla I y de los de x_m , determinados al aplicar la ecuación de la isoterma de Langmuir a los datos de equilibrio (15). Los valores de k_1 , se indican en la Tabla II, resultando ser unas mil veces superiores a los de k_1' .

Dado que no se ha investigado el orden, n_2 , respecto a los centros activos superficiales vacantes del adsorbente ($x_m - x$), ni con respecto a los ocupados, x , en un momento dado, ni se ha estudiado la cinética del proceso de desorción, no es fácil establecer una ecuación que indique la velocidad neta de adsorción para un

TABLA I

TABLA II

VELOCIDADES ESPECIFICAS APARENTES DE
RETENCION

VELOCIDADES ESPECIFICAS DE RETENCION

T (°C)	$k_1' \cdot 10^5 (s^{-1})$
10	1,3
20	1,8
30	2,5
40	3,7
50	4,9

T (°C)	$k_1 \cdot 10^3 (g \cdot mol^{-1} s^{-1})$
10	7,0
20	9,1
30	12,7
40	18,8
50	25,4

instante y unas condiciones experimentales dadas. No obstante, se puede tener una idea acerca del proceso cinético, si se intenta ajustar los datos obtenidos a una ecuación deducida teóricamente.

Para la deducción de las ecuaciones teóricas se ha planteado una ecuación general:

$$- \frac{dC}{dt} = k_1 |C|^{n_1} (X_m - X)^{n_2} - k_2 |C|^{n_3} (X)^{n_4} \quad (I)$$

en la que se han ido dando distintos valores a n_1, n_2, n_3 y n_4 . De las distintas ecuaciones ensayadas, aquélla a la que mejor se ajustan nuestros datos experimentales, es la correspondiente a un proceso reversible de orden 2 con respecto a la adsorción y de orden 1 con respecto a la desorción, ecuación que tras separar variables e integrar viene dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \frac{2k_1 |C| + 2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2 \cdot \left[(2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2)^2 + 4k_1 k_2 |C|_0 \right]^{\frac{1}{2}}}{2k_1 |C| + 2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2 - \left[(2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2)^2 + 4k_1 k_2 |C|_0 \right]^{\frac{1}{2}}} \cdot \\ & - \frac{2k_1 |C|_0 + 2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2 \cdot \left[(2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2)^2 + 4k_1 k_2 |C|_0 \right]^{\frac{1}{2}}}{2k_1 |C|_0 + 2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2 - \left[(2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2)^2 + 4k_1 k_2 |C|_0 \right]^{\frac{1}{2}}} \cdot \\ & \cdot \frac{\left[(2k_1 X_m - k_1 |C|_0 + k_2)^2 + 4k_1 k_2 |C|_0 \right]^{\frac{1}{2}}}{2k_1} \end{aligned} \quad (II)$$

El cumplimiento de esta ecuación se aprecia en la Figura III.

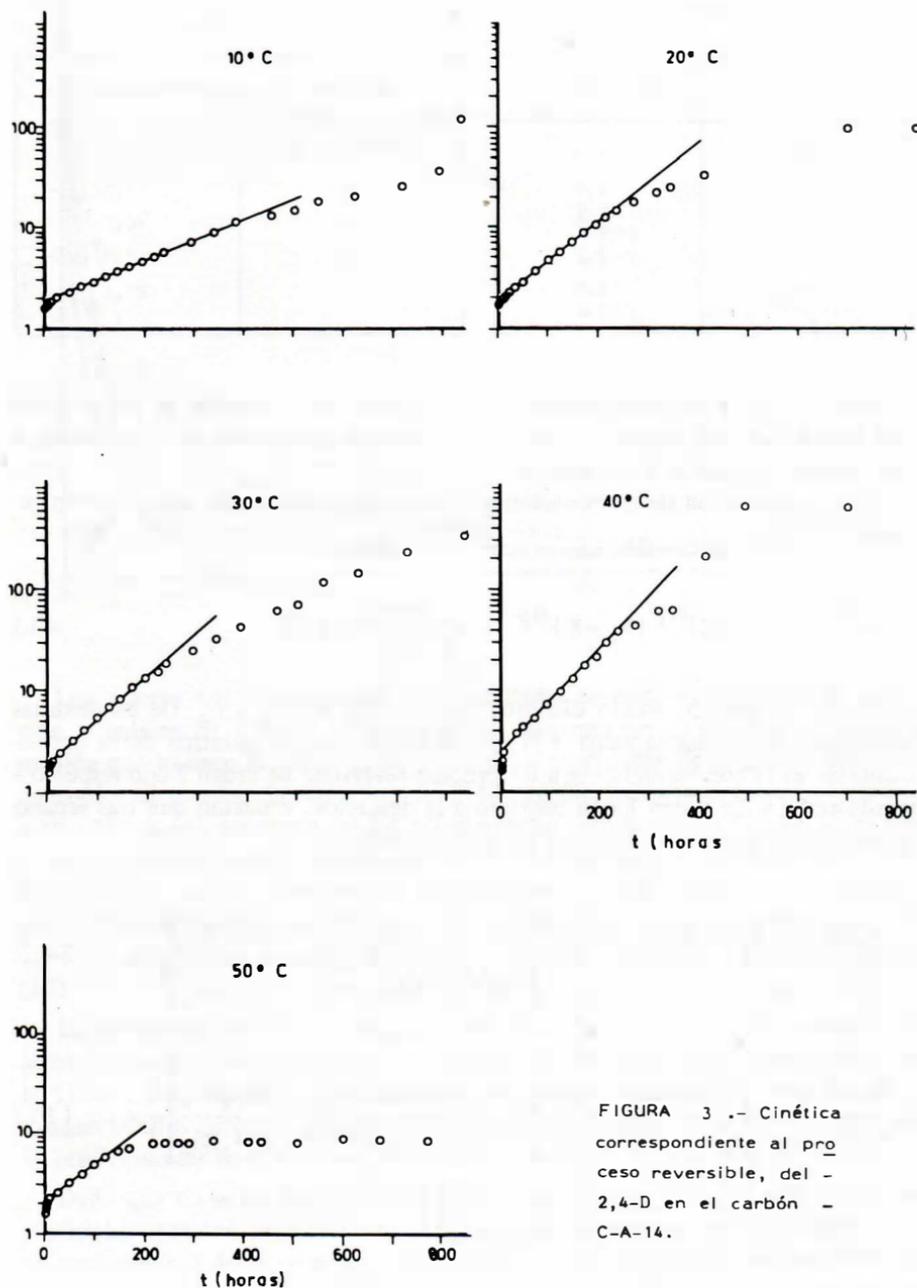


FIGURA 3.- Cinética correspondiente al proceso reversible, del 2,4-D en el carbón C-A-14.

La bondad del ajuste de la ecuación (II) es, en general, aceptable, si bien hay que hacer constar dos hechos fundamentales. El primero de ellos consiste en la desviación del cumplimiento de esta ecuación para los primeros puntos a tiempos bajos, inferiores a 25 h. El segundo de tales hechos se presenta para altos tiempos de retención, para los que, en algunos casos, antes de obtener el tramo horizontal, que indicaría que se ha alcanzado el equilibrio, se presenta un cambio de pendiente en la recta e incluso zonas curvas.

No obstante, si se tiene en cuenta la larga duración del proceso, el primer tramo indicado corresponde a una fracción muy pequeña del proceso total de retención; además, se comprobó que dichos datos se ajustaban a una ecuación correspondiente a un proceso irreversible.

Asimismo, el tramo final representa, en todos los casos, una zona en la que queda en disolución menos del 5 por ciento de la cantidad de adsorbato puesta inicialmente, por lo que creemos que la influencia de este tramo en la cinética global del proceso no es representativa.

De todo lo expuesto anteriormente se puede deducir que, probablemente, el mecanismo de retención se inicia mediante un proceso irreversible de orden dos y que una vez que se han ocupado los centros activos más energéticos de la superficie del adsorbente, pasa, posteriormente, a ser un proceso reversible de orden dos respecto a la adsorción y de orden uno con respecto a la desorción.

Los valores de la entalpía de activación, ΔH_1 , y de la entropía de activación, ΔS_1 , se pueden obtener a partir de los valores de k_1 , calculados para las distintas temperaturas (Tabla II), siempre que dichas magnitudes se supongan constantes dentro del intervalo de temperaturas estudiado.

El valor de ΔH_1 es de $22,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, lo que nos indica que la formación de la especie activada a través de la cual transcurre el proceso de retención, tiene lugar en régimen endotérmico. Este valor es del mismo orden de magnitudes que los encontrados al estudiar la cinética de retención del 2,4-D, en disolución acuosa, por un carbón activo Merck (4) y por distintas muestras de minerales de la arcilla (13) (16).

El valor obtenido para la entropía de activación del proceso, es de -208 J.mol^{-1} , lo que nos indica que la formación de la especie activada a través de la cual transcurre el proceso de retención, origina un aumento en el orden del sistema. Esto, unido a que el valor de n_1 es igual a la unidad, y a que n_2 probablemente también lo sea, permite establecer la hipótesis de que el proceso de retención puede transcurrir según un mecanismo de sustitución, en el que una o varias moléculas de agua se sustituyen por una molécula de adsorbato.

A partir de los valores de ΔH^* y ΔS^* se han calculado los correspondientes a ΔG^* y, a partir de estos últimos, los de k^* , constante de equilibrio de formación de la especie activada, todos los cuales aparecen en la Tabla III.

TABLA III

ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE FORMACION
DE LA ESPECIE ACTIVADA

T (°C)	10	20	30	40	50
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	80,4	82,5	84,6	86,7	88,8
$K \cdot 10^{15}$ (mol ⁻¹ l)	1,14	1,58	2,13	2,83	3,69

A la vista de los datos de dicha Tabla se observa que la mencionada especie activada es inestable desde el punto de vista termodinámico, y que lo es tanto más cuanto más elevada es la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

1. DE LORA, F.; MIRO, J.: "Técnica (1978).
2. GOMEZ JIMENEZ, L; GARCIA RODRIGUEZ, A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y NAVARRETE GUIJOSA, A.; Enviado para su publicación.
3. "Herbicide Handbook of the weed society of America"; primera Ed. (1967).
4. LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y JIMENEZ LOPEZ, A.; An. de Edafología y Agrobiología XXXVI, núm. 5-6, 527 (1977).
5. ZWEIG, G.; "Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additions"; Vol. IV, Academic Press, N.Y. (1964).
6. "Pesticides Manual; Ed. Charles R., Worthing Ed. VI (1979).
7. ZWEIG, G. y SHERMA, J.; "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators"; Vol. IX, Academic Press, N.Y. (1977).
8. SAFWAT ELMAHAY-ABDO, M.; Indian Journal of Technology, 17, 201 (1979).
9. WEBER, J.B.; PERRY, P.W. y UPCHURCH, R.P.; Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 29, 678 (1965).
10. BAMFORD, C.H. y TIPPER, C.F.H.; "The Theory of Kinetics"; Ed. Elsevier Publishing Company (1969).
11. GONZALEZ PRADAS, E.; VALVERDE GARCIA, A.; VILAFRANCA SANCHEZ, M. y DEL REY BUENO, F.; An. Edafología y Agrobiología XLII, 1991 (1983).
12. HAQUE, R.; SEXTON, R.; J. Colloid Inter. Sci. 27, 4 (1968).
13. HAQUE, R.; LINDSTROM, F.T.; FREED, V.H. y SEXTON, R.; Environment. Science and Technology 2, 207 (1968).
14. VALENZUELA CALAHORRO, C.; GARCIA RODRIGUEZ, A. y BERNALTE GARCIA, A.; Clay Minerals. En prensa.
15. GOMEZ JIMENEZ, L.; GARCIA RODRIGUEZ, A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y NAVARRETE GUIJOSA, A.; Para ser publicado en esta revista.
16. CALVET, R.; TERCE, M. y ARVIEV, J.C.; Ann. Agron. 31 (3), 239 (1980).