

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA
(Facultad de Ciencias. Universidad de Granada)
UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION A DISTANCIA
y
FACULTAD DE FARMACIA

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

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

RESUMEN

Se han estudiado las isotermas 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. Los datos obtenidos se han ajustado a las ecuaciones de Langmuir, B.E.T. y López-González, las cuales fueron adaptadas adecuadamente a procesos de adsorción en disolución.

Se ha calculado la capacidad de retención del carbón activo utilizado, que es del orden de 10^{-3} moles de 2,4-D por gramo de carbón. Asimismo, se han determinado la superficie del mismo accesible a las moléculas de 2,4-D, así como las magnitudes termodinámicas aparentes del proceso.

SUMMARY

Retention isotherms of 2,4-D in aqueous solution on an activated carbon at 10, 20, 30, 40 and 50°C have been obtained. The activated carbon was prepared using almond shells as raw material. The retention process has been studied using the Langmuir, B.E.T. and López-González methods, which were adapted to adsorption from solutions.

The retention capacity of this carbon was around 10^{-3} mols.g⁻¹. The surface area accessible to 2,4-D molecules as well as the thermodynamic parameters of the process have been also calculated.

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

* Universidad Nacional de Educación a Distancia.

** Facultad de Farmacia.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1), se ha realizado el estudio cinético del proceso de retención del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) en un carbón activo preparado a partir de cáscara de almendra (C-A-14).

En el presente trabajo se va a dar cuenta de los resultados obtenidos al estudiar este mismo proceso desde el punto de vista del equilibrio, para lo cual se han obtenido las isotermas de retención de 2,4-D en el citado carbón activo, a las temperaturas de 10, 20, 30, 40 y 50°C. A partir de las citadas isotermas se han obtenido las superficies del C-A-14 accesibles a las moléculas de 2,4-D a cada una de las temperaturas indicadas. También se han calculado algunas magnitudes termodinámicas correspondientes a los procesos de retención estudiados.

PARTE EXPERIMENTAL

Una vez conocido el tiempo de equilibrio, el cual fue determinado a partir de las curvas cinéticas (1) se realizaron las experiencias necesarias con el fin de obtener las isotermas de retención. Para ello, cantidades comprendidas entre 0,010 g y 0,800 g del adsorbente, secas a 110°C, hasta pesada constante, fueron puestas en contacto con agua bidestilada, durante siete días y a temperatura ambiente.

Transcurrido dicho tiempo las muestras fueron separadas del líquido sobrenadante por filtración y se le añadieron a cada una de ellas 500 ml de disoluciones acuosas 1×10^{-3} M de 2,4-D, las cuales se encontraban termostalizadas a la temperatura de trabajo, en cada caso (10, 20, 30, 40 y 50°C).

El sistema se mantuvo a temperatura y agitación constantes durante 50 días; este período de tiempo es muy superior al necesario para alcanzar el equilibrio (1). Transcurrido dicho tiempo, se separaron las fases adsorbente y disolución, analizándose esta última espectrofotométricamente para determinar su concentración en 2,4-D (1).

A partir de los resultados analíticos se calcularon las concentraciones, C, de la disolución en equilibrio con cada muestra de adsorbente, así como la cantidad, X, de adsorbato retenida por gramo de adsorbente. Las representaciones de $X=f(C/Co)$, permiten obtener las correspondientes isotermas de retención (Figura 1).

DISCUSIONES DE RESULTADOS

A la vista de las isotermas representadas en la figura 1, se puede observar que todas ellas pertenecen al tipo H de la clasificación de Giles. La correspondiente a 10°C pertenece al subtipo H-2 de la citada clasificación, pasando a ser del subtipo H-3 para las demás temperaturas (2).

De acuerdo con la interpretación que Giles y colaboradores (3) (4) dan a este tipo de isotermas, el adsorbato utilizado (2,4-D) debe estar muy fuertemente re-

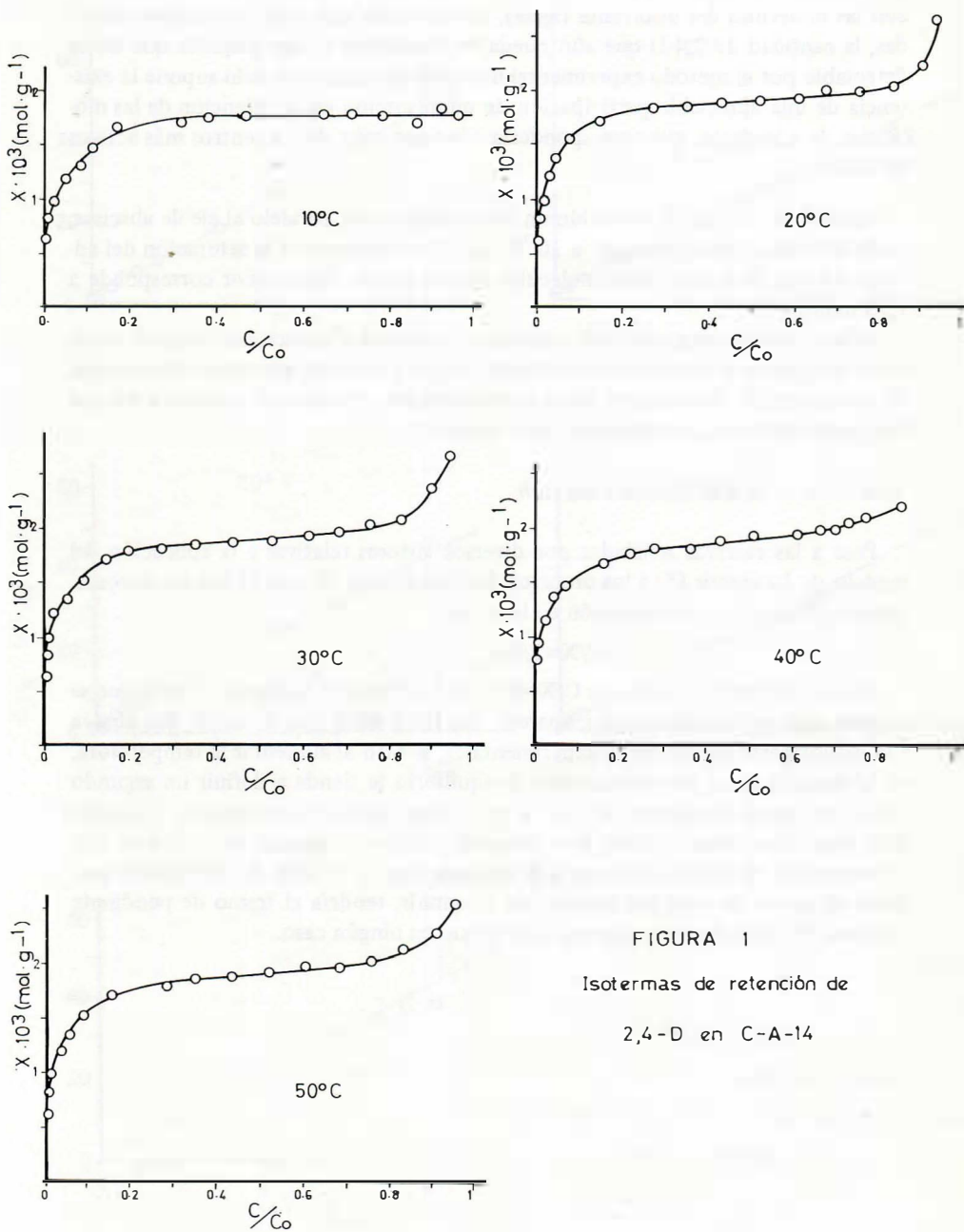


FIGURA 1
 Isothermas de retención de
 2,4-D en C-A-14

tenido por el adsorbente, no estableciéndose competencia sensible en la retención con las moléculas del disolvente (agua), de tal forma que para disoluciones diluídas, la cantidad de 2,4-D que aún queda en disolución es tan pequeña que no es detectable por el método experimental utilizado por nosotros. Ello supone la existencia de una apreciable participación de quimisorción en la retención de las moléculas de adsorbato, que correspondería a la ocupación de los centros más activos de éste.

Asímismo, solo se ha obtenido un tramo horizontal, paralelo al eje de abscisas, en la isoterma correspondiente a 10°C, que correspondería a la saturación del adsorbente con una capa monomolecular de adsorbato. Dicho valor corresponde a 1,75 mmol.g⁻¹.

Aún cuando hemos ensayado numerosos modelos y ecuaciones teóricos relativos a los procesos de adsorción en disolución para tratar de encontrar una adecuada interpretación de nuestros datos experimentales, sólo nos referiremos a los que han proporcionado los resultados más coherentes.

Aplicación de la ecuación de Langmuir

Pese a las reservas señaladas por diversos autores relativas a la aplicación del modelo de Langmuir (5) a los procesos de adsorción en el caso de sólidos porosos, hemos aplicado la citada ecuación en la forma:

$$C/X = 1/BX_m + C/X_m$$

Al representar los valores de $C/X=f(C)$, se ha obtenido la Figura 2, en la que se observa que, en todos los casos, aparece una línea recta bien definida, que abarca a la mayor parte de los datos experimentales, si bien al aumentar la temperatura, en la zona de altas concentraciones de equilibrio se tiende a definir un segundo tramo, de menor pendiente, la cual, a veces, llega incluso a ser negativa. Dadas las altas concentraciones relativas y el pequeño número de puntos de equilibrio que corresponden en estas isotermas a la segunda fase, y la falta de significado que, desde el punto de vista del modelo de Langmuir, tendría el tramo de pendiente negativa, no se ha ajustado este segundo tramo en ningún caso.

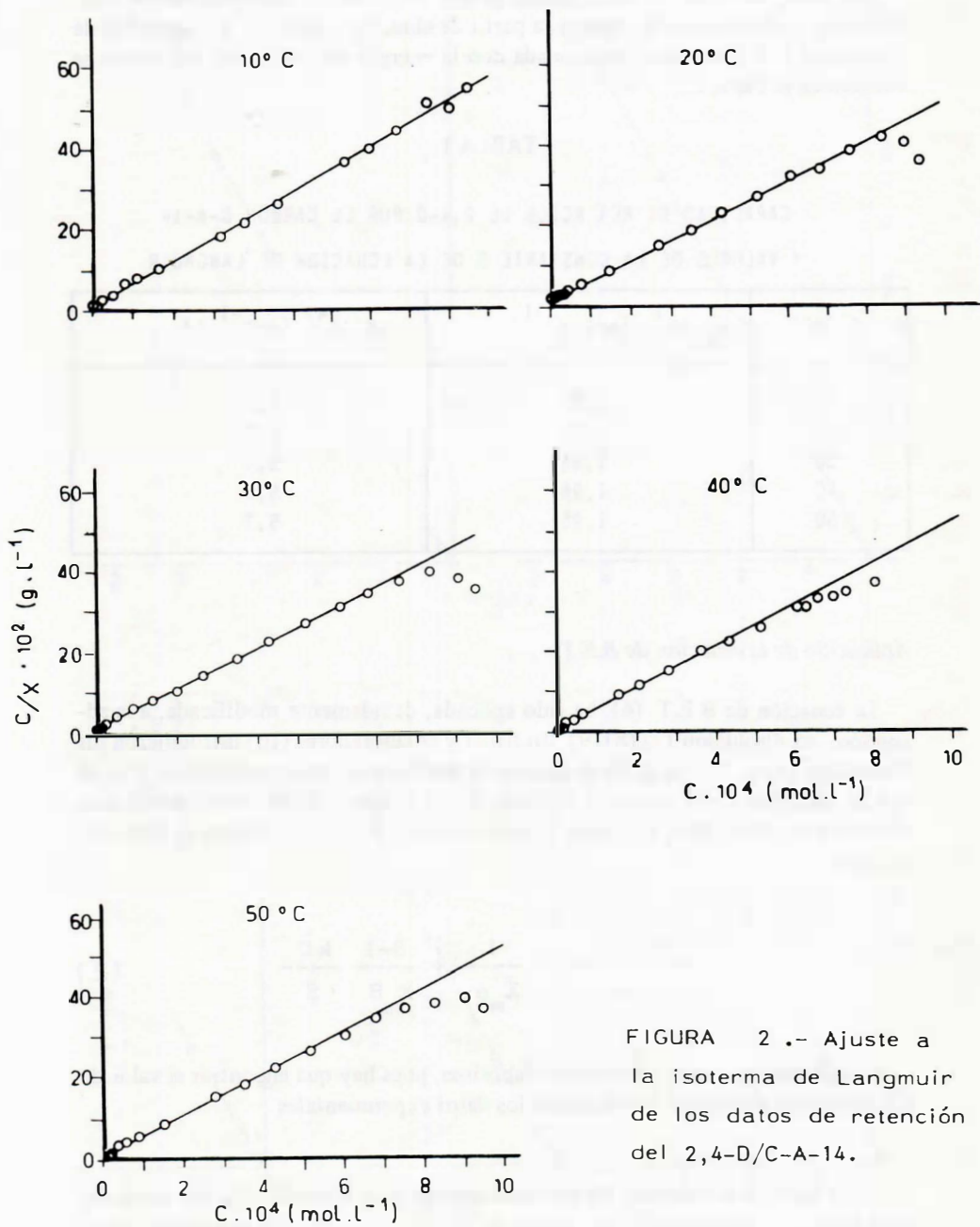


FIGURA 2.- Ajuste a la isoterma de Langmuir de los datos de retención del 2,4-D/C-A-14.

Del ajuste analítico de estas rectas, se han obtenido las correspondientes pendientes y ordenadas en el origen y, a partir de ellas, los valores de X (capacidad de retención) y B (constante relacionada con la energía de retención), los cuales se recogen en la Tabla I.

TABLA I

CAPACIDAD DE RETENCION DE 2,4-D POR EL CARBON C-A-14
Y VALORES DE LA CONSTANTE B DE LA ECUACION DE LANGMUIR

T (°C)	$x_m \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	$B \cdot 10^4$ (mol ⁻¹ .l)
10	1,80	5,1
20	2,00	4,8
30	1,98	5,4
40	1,96	5,6
50	1,95	5,7

Aplicación de la ecuación de B.E.T.

La ecuación de B.E.T. (6), ha sido aplicada, debidamente modificada, a la adsorción en disolución (7) (8) (9). Brunauer y colaboradores (10) introdujeron un tercer parámetro, k, con el fin de ampliar el intervalo de presiones relativas para el que es aplicable dicha ecuación y Tiren Gu (11) aplicó dicha modificación a la adsorción en disolución. Con ello, la ecuación de B.E.T. se expresa en la forma siguiente:

$$\frac{k C}{X (S - k C)} = \frac{1}{X_m B} + \frac{B-1}{X_m B} \frac{k C}{S} \quad (2)$$

La aplicación de esta ecuación es laboriosa, pues hay que encontrar el valor de k que permita una mejor linealidad de los datos experimentales.

En la figura 3 se muestran las representaciones de la ecuación (2). Del ajuste de estas rectas se han obtenido los valores de B y X_m para cada isoterma que, junto con los de k y r (coeficiente de correlación lineal) se indican en la Tabla II.

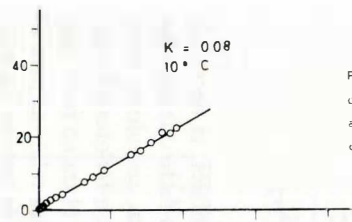


FIGURA 3 .- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de retención del 2,4-D/C-A-16.

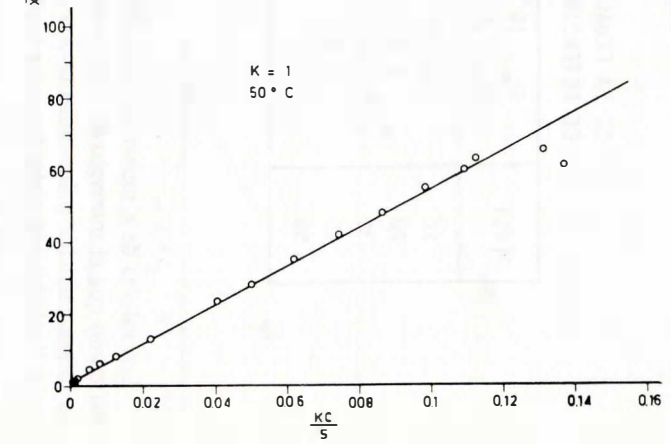
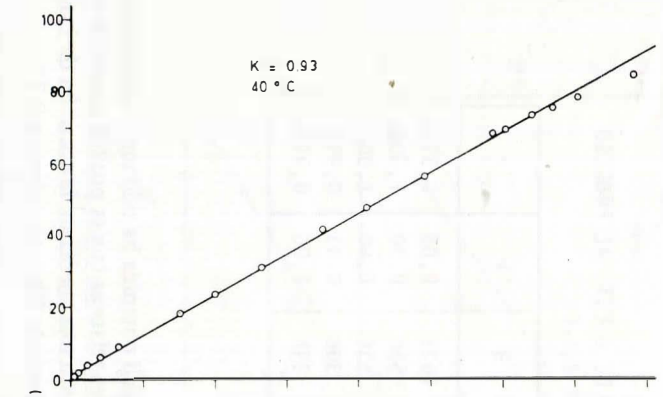
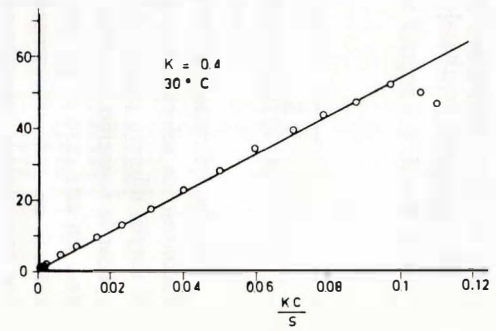
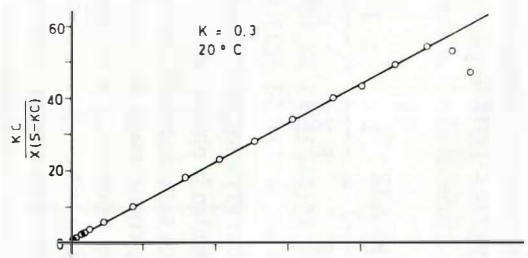


TABLA II

APLICACION DE LA ECUACION DE B.E.T. AL PROCESO
DE RETENCION DE 2,4-D

T (°C)	$x_m \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	B	k	r
10	1,73	1623	0,08	0,999
20	1,85	580	0,30	1,000
30	1,87	536	0,40	1,000
40	1,82	306	0,93	0,999
50	1,92	296	1,00	0,998

Los valores de r, muestran que la linealidad obtenida ha sido muy satisfactoria, así como que el intervalo de concentraciones relativas que es posible ajustar de esta forma, coincide prácticamente con las ajustadas mediante la ecuación de Langmuir, llegándose en todos los casos hasta valores de C/Co superiores a 0,75.

Aplicación de la ecuación de López-González

Para la aplicación de la ecuación de López-González (12) al estudio de los procesos de adsorción en disolución es necesario adaptar las magnitudes y parámetros al citado proceso, resultando la siguiente expresión:

$$\frac{C}{X S} \left(1 + k \frac{C}{S} \right) = \frac{1}{B X_m} + \frac{1}{X_m} \frac{C}{S} \quad (3)$$

Para la aplicación de la ecuación (3) a los datos experimentales, es necesario encontrar los valores de k que permitan la obtención del tramo recto que abarque el mayor número posible de puntos experimentales. Ahora bien, cuando se fue a aplicar la ecuación, se observó que era necesario dar valores a k inferiores a la unidad. En este caso se ha dado a k el valor uno y se ha ajustado el tramo recto que aparece en cada representación. El intervalo de concentraciones relativas para el que se cumple la ecuación aumenta al aumentar la temperatura de trabajo. La aplicación de la ecuación de L-G a los datos correspondientes a las isothermas de retención del 2,4-D viene representada en la Figura 4.

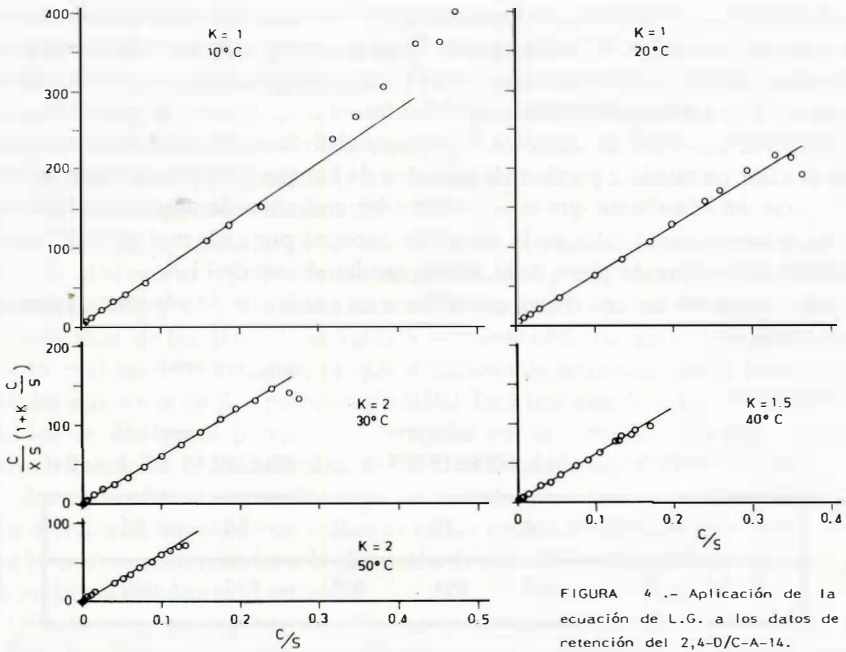


FIGURA 4.- Aplicación de la ecuación de L.G. a los datos de retención del 2,4-D/C-A-14.

El ajuste de los tramos rectos representados en la citada figura, utilizando el método de los mínimos cuadrados, permite calcular la pendiente y la ordenada en el origen de cada uno de ellos. A partir de estos datos se han determinado los valores de X_m y B. Estos valores, junto con el valor de k y el coeficiente de correlación lineal, r , para cada isoterma, se incluyen en la Tabla III. En dicha Tabla se puede observar que los valores de X_m son del mismo orden de magnitud que los calculados mediante la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y de B.E.T.

TABLA III

APLICACION DE LA ECUACION DE LOPEZ-GONZALEZ AL PROCESO DE RETENCION DE 2,4-D

T(°C)	$x_m \cdot 10^3$ (mol.g ⁻¹)	B	k	r
10	1,48	209	1,00	0,999
20	1,64	311	1,00	1,000
30	1,68	488	1,00	1,000
40	1,69	530	1,50	1,000
50	1,73	576	2,00	1,000

A la vista de lo indicado, se puede concluir que para los resultados expuestos, la ecuación que mejor información nos da es la correspondiente a la isoterma de Langmuir, si bien cuando la retención se produce en monocapa se puede utilizar la de B.E.T. y L.G. con resultados equivalentes.

Una vez conocido el valor de X_m (capacidad de retención), tomando para ello el valor calculado a partir de la ecuación de Langmuir, se puede determinar la superficie del adsorbente que es accesible a las moléculas de adsorbato. Para ello se ha determinado el valor de la superficie cubierta por cada molécula de 2,4-D, mediante la proyección plana de la misma, resultando ser de 71 \AA^2 .

Los valores de las superficies accesibles a las moléculas de adsorbato aparecen en la Tabla IV.

TABLA IV

SUPERFICIES APARENTES ACCESIBLES A LAS MOLECULAS DE 2,4-D

T (°C)	10	20	30	40	50
S (m ² .g ⁻¹)	769	854	845	837	902

Para obtener información de tipo termodinámico y de acuerdo con lo establecido en la bibliografía (13) (14), se han calculado los valores de la constante aparente de equilibrio, k_a , correspondientes a las diferentes temperaturas de trabajo, los cuales se incluyen en la Tabla V.

TABLA V

MAGNITUDES TERMODINAMICAS APARENTES DE RETENCION

T (°C)	k_a (l.g ⁻¹)	ΔH_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_a (Jul.K.mol ⁻¹)	ΔG_a (KJ.mol ⁻¹)
10	92	3,8	50	- 10,4
20	97			- 10,8
30	106			- 11,3
40	109			- 12,1
50	111			- 12,5

Los valores de k_a obtenidos son unas cien veces superiores a los correspondientes a la retención de dimetoato en muestras homoiónicas de vermiculita (7) y de parathión en bentonitas homoiónicas (15) y unas diez veces superiores a los correspondientes al proceso de retención de dicofol en carbón Merck (16) y de dimetoato en muestras homoiónicas alcalinas y amónicas de montmorillonita (17); son del mismo orden de magnitud que los encontrados al estudiar este último proceso en montmorillonitas alcalinotérricas (17).

A partir de la variación de los valores de k_a con la temperatura y del ajuste de la recta obtenida al representar los valores de los $k_a = 1/I$, se han calculado los valores de ΔH_a y ΔS_a , los cuales, junto con los de ΔG_a se indican en la Tabla V.

A la vista de los datos de la Tabla V se puede observar que ΔH_a es endotérmico, lo cual no debe extrañar, ya que el proceso de retención global debe corresponder a la suma de dos procesos parciales distintos: uno, la desorción de las moléculas de disolvente previamente retenidas por la superficie del adsorbente y, otro, la retención de las moléculas de 2,4-D en la citada superficie.

Por otra parte, el valor de ΔS_a corresponde a un proceso endoentrópico, lo que llevaría acompañado un aumento en los grados de libertad del sistema. Este hecho podría corresponder a la desorción de más de una molécula de agua por cada molécula de adsorbato retenida.

Finalmente, los valores de ΔG_a muestran que el proceso de retención de 2,4-D es, en todos los casos, termodinámicamente espontáneo y, tanto más, cuanto más elevada es la temperatura de trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. GOMEZ JIMENEZ, L.; GARCIA RODRIGUEZ, A.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y NAVARRETE GUIJOSA, A.- Para su publicación en esta revista.
2. GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. y SMITH, D.- J. Chem. soc. 3973 (1960).
3. GILES, C.H.; D'SILVA, A.P. y EASTON, I.A.- J. Coll. Int. Sci. 47 (3), 766 (1974).
4. GILES, C.H.; SMITH, D. y HUITSON, A.- J. Coll. Int. Sci. 47 (3), 755 (1974).
5. KIPLING, J.J.- "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes". Academic Press (1965).
6. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, R.- J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
7. BERNALTE GARCIA, A.- "Estudio del proceso de retención de dimetoato por diferentes muestras homoiónicas de vermiculita". Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura (1981).
8. HANSEN, R.S.; FU, Y. y BARTELL, F.E.- J. Phys. Chem. 53, 769 (1949).
9. SINGER, S.J.- J. Chem. Phys. 16, 872 (1948).
10. BRUNAUER, S.; SKALNY, J. y BODOR, E.E.- J. of Colloid Interface Sci. 30, 546 (1967).
11. TIRENGU.- J. of Colloid and Interface Sci. 85 (2), 601 (1982).
12. LOPEZ GONZALEZ, J. de D.- Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 52-B, 387 (1956).
13. LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.- An. Quim. 74, 225 (1978).

14. LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.— An. Quim. 75, 186 (1979).
15. DEL REY BUENO, F.; GONZALEZ PRADAS, E.; VALENZUELA CALAHORRO, C. y LOPEZ GONZALEZ, J. de D.— An. de Edafología y Agrobiología XLII, núm. 5-6, 655 (1983).
16. PLAZA CAPEL, R.J.— Tesina de Licenciatura, Colegio Universitario de Almería, Universidad de Granada (1982).
17. GARCIA RODRIGUEZ, A.; LOPEZ GARZON, F.J.; LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA CALAHORRO, C. — An. de Edafología y Agrobiología XLI, núm. 5-6, 903 (1982).