

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA FACULTAD
DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

RETENCION DE DICAMBA POR UN CARBON ACTIVO

A. NAVARRETE GUIJOSA, A. JIMÉNEZ LÓPEZ y M. GINER GODÍNEZ

SUMMARY

The retention isotherms of dicamba, in aqueous solution at 20°C and 40°C on an activated carbon, manufactured from olive wood, have been obtained. These isotherms are of type «L» of Gile's classification, and have been analysed according to the Langmuir's equation. The retention capacities are $3,16 \cdot 10^{-5}$ mol. g⁻¹ at 20°C and $2,57 \cdot 10^{-5}$ mol. g⁻¹ at 40°C. The apparent enthalpy and entropy for the retention process are + 6,9 Kcal mol⁻¹ and + 23,6 cal °K⁻¹ mol⁻¹, respectively.

When the isotherms are obtained in cyclohexanic solution, the process is exothermic, and the apparent enthalpy and entropy take the values -5,0 Kcal mol⁻¹ and -15,0 cal. °K⁻¹ . mol⁻¹, respectively.

RESUMEN

Se han obtenido las isotermas de retención de dicamba, en disolución acuosa y a las temperaturas de 20°C y 40°C, sobre un carbón activo preparado a partir de mad

sificación de Giles y se ajustan a la isoterma de Langmuir. Las capacidades de retención son del orden de 10^{-5} moles . g⁻¹. La entalpía aparente de retención es de +6,9 Kcal. mol⁻¹, y la entropía aparente de retención toma el valor de +23,6 cal. °K⁻¹ mol⁻¹.

Cuando las isotermas de retención d
ción ciclohexánica, el proceso de retención se hace exotérmico, tomando la entalpía aparente de retención el valor de -5,0 Kcal . mol⁻¹, y la entropía aparente de retención el valor de -15,0 cal. °K⁻¹ . mol⁻¹.

Clave: Retención de dicamba por carbón activo.

INTRODUCCION

El Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico) es un herbicida ampliamente utilizado en el cultivo de cereales y en el control de malas hierbas en los campos de césped. Es ligeramente soluble en agua, sobre todo su sal dimetilamina, que es la forma más usada como tal herbicida. Por otra parte, es un compuesto estable, resistente a la hidrólisis y a la oxidación en condiciones normales. Si a esta estabilidad química se une el hecho de su resistencia a la degradación microbiológica que ocurre en el suelo, se deduce que es un herbicida muy persistente por lo que, siendo soluble en agua, no es de extrañar que pueda originar graves problemas de contaminación en las aguas procedentes de riego. Por ello, en el presente trabajo se estudia el proceso de retención de dicamba por un carbón activo, con la finalidad técnica de la posible descontaminación de dicho herbicida de las aguas de riego. Asimismo, se pretende obtener información acerca de las interacciones dicamba-carbón activo, ver la influencia que en el proceso de retención ejerce el disolvente, y determinar las magnitudes termodinámicas que condicionan estos procesos.

El carbón activo utilizado en estas experiencias ha sido preparado a partir de madera de olivo, procedente de poda, subproducto agrícola frecuente en Andalucía.

PARTE EXPERIMENTAL

El carbón activo fue preparado a partir de trozos de madera de olivo de $0,5 \times 5 \times 5$ cm., mediante un proceso de activación en atmósfera de anhídrido carbónico y una velocidad de calentamiento de $5^\circ \text{C}/\text{min.}$, hasta alcanzar 775°C . A esta temperatura fue activada la muestra durante una hora y en atmósfera controlada de dicho gas (1). El rendimiento del proceo es del 30 por 100.

A partir de la isoterma de adsorción de Nitrógeno, a 77°K , se ha determinado la superficie específica del carbón activo aplicando para ello la ecuación de B.E.T.; dicha superficie alcanza el valor de $496 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La aplicación del criterio de Gurvitsch a la isoterma de adsorción indica que el carbón activo contiene un 80,7 por 100 de microporos y un 19,3 por 100 de mesoporos. Por otra parte, el

análisis de dicha isoterma de acuerdo con el criterio de Cranston-Inkley muestra que el carbón activo utilizado es un sólido microporoso con un máximo de volumen de microporos para un valor del radio de 8,5 Å. El área acumulada de poros obtenida mediante este método constituye solamente el 30,4 por 100 del valor del área obtenida por el método B.E.T.

La porosidad del carbón para radios de poros superiores a 37 Å, ha sido estudiada mediante un porosímetro de mercurio Carlo Erba mod. 200, obteniéndose un volumen acumulado de poros de 0,453 ml.g⁻¹, de los que el 77,3 por 100 corresponden a macroporos y el 22,7 por 100 a mesoporos.

En las experiencias de retención se ha utilizado un dicamba de la casa Chem Service, de punto de fusión 114° C-116° C. Las isothermas de retención de dicamba se han realizado, en medio acuoso, siguiendo el método descrito en una publicación anterior (2), a las temperaturas de 20° C y 40° C. Para ver la influencia del disolvente en el proceso de retención, se ha obtenido, asimismo, las isothermas de retención utilizando como disolvente ciclohexano (R.A.) de la casa Carlo Erba, y a las mismas temperaturas. El tiempo de contacto adsorbente-adsorbato necesario para alcanzar el equilibrio es inferior a quince días, en medio acuoso, e inferior a diez días en medio ciclohexánico. Las concentraciones de dicamba en ambos disolventes se determinaron siguiendo para ello un método analítico espectrofotométrico, desarrollado a tal efecto.

RESULTADOS Y DISCUSION

I. ISOTERMAS DE RETENCIÓN DE DICAMBA EN MEDIO ACUOSO

Siguiendo el método indicado, se obtuvieron las isothermas de retención de dicamba en medio acuoso a las temperaturas de 20° C y 40° C. Dichas isothermas, figura 1, pertenecen al tipo L-3 de la clasificación de Giles, con una adsorción en multicapa para valores de C/Co de 0,70 a 20° C y 0,80 a 40° C.

Por otra parte, en la zona de bajas concentraciones relativas de las isothermas las pendientes son poco acusadas, lo que indica que las moléculas de dicamba encuentran una fuerte competencia en las moléculas de disolvente en el proceso de retención.

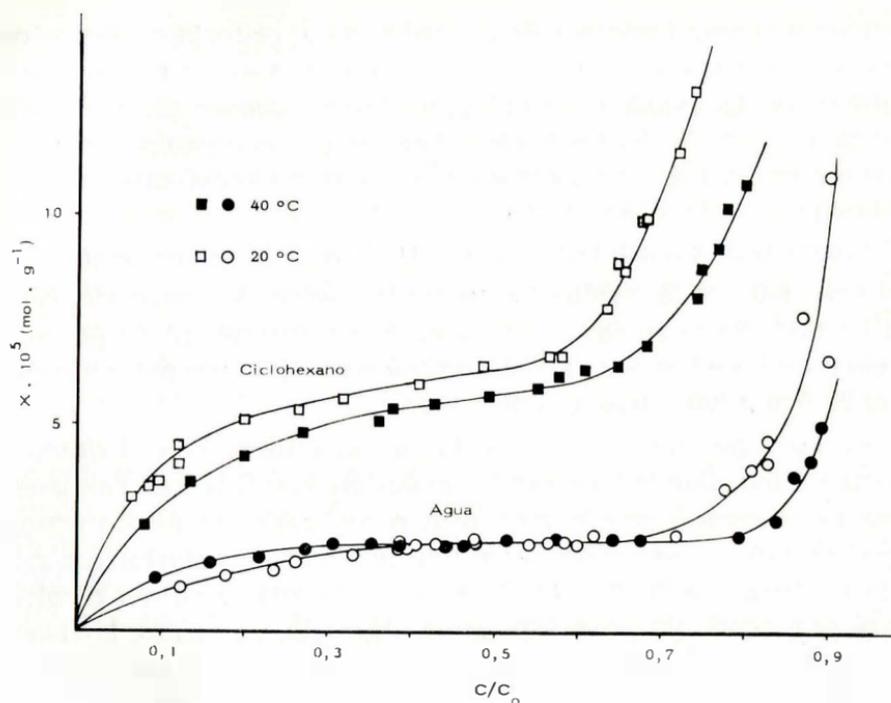


Figura 1.—Isotermas de retención de dicamba sobre carbón activo, en medio acuoso y ciclohexánico.

Al comparar las isotermas obtenidas a 20° C y 40° C se observa que hasta valores de C/C_0 de 0,40, las cantidades retenidas por gramo, X , son superiores a 40° C que a 20° C, lo que parece indicar que el proceso es de naturaleza endotérmica.

La aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de las isotermas obtenidas en medio acuoso, figura 2, definen a cada temperatura sendas líneas rectas hasta valores de C equivalentes a valores de C/C_0 de 0,70 para 20° C y de 0,80 para 40° C. Para valores de C superiores a los indicados (no aparecen representados en la figura 2) se define una línea recta de pendiente negativa lo que parece indicar que ocurre la retención en multicapa anteriormente comentada. Por otra parte, la ecuación de Langmuir se cumple aceptablemente en el rango de concentraciones estudiadas sin tener que recurrir a las correcciones propuestas por otros autores (3), lo cual no es de extrañar dadas las bajas concentraciones utilizadas y el valor de la constante ácida de dicha sustancia ($K_a = 1,15 \cdot 10^{-2}$).

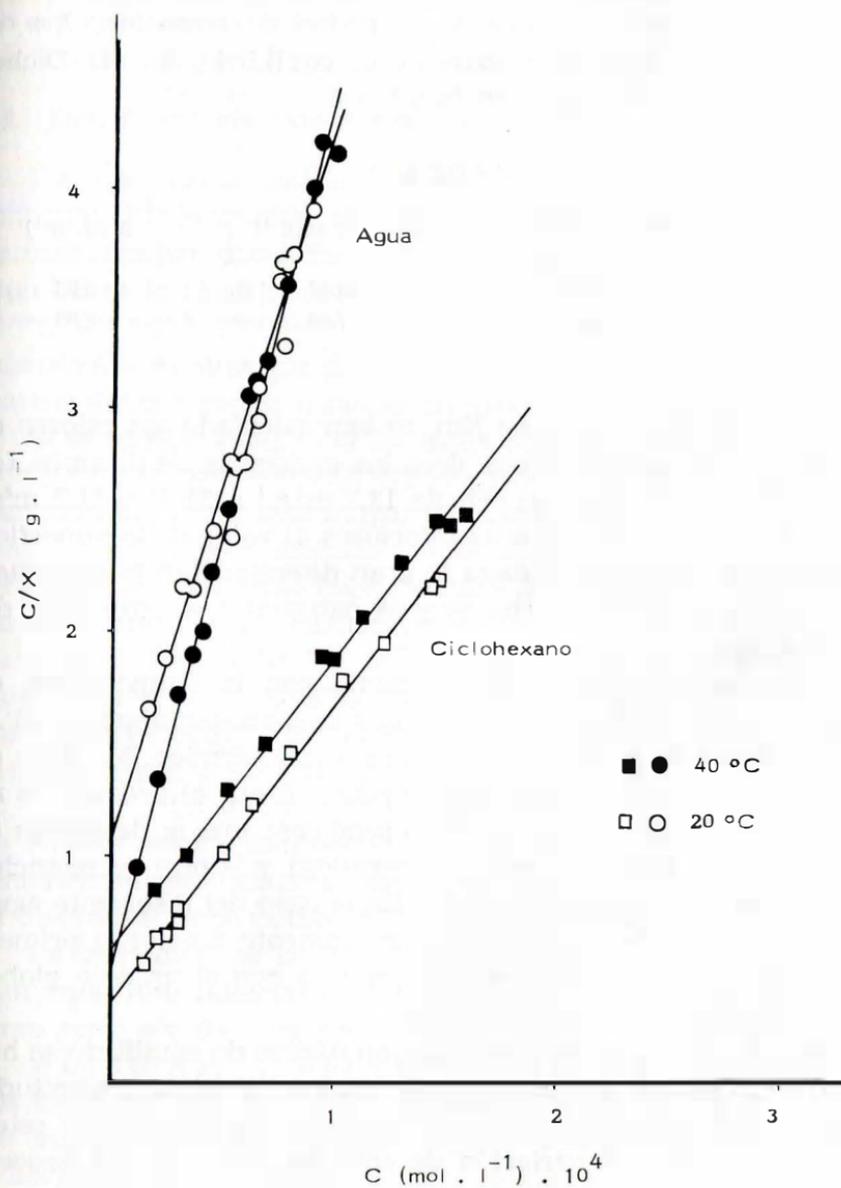


Figura 2.—Isotermas de retención de Langmuir correspondientes al sistema dicamba-carbón activo, en medio acuoso y ciclohexánico.

El ajuste de dichas rectas por el método de los mínimos cuadrados ha permitido conocer la capacidad de retención, Xm , la constante b , y la constante aparente de equilibrio, Ka (4). Dichos valores aparecen reflejados en la tabla I.

TABLA I

T (°C)	$Xm \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (l. mol ⁻¹)	Ka (l. g ⁻¹)
20	3,16	3,02	0,95
40	2,57	7,90	2,03

A partir de los valores de Xm , se han calculado los valores de la superficie del carbón accesible a las moléculas de dicamba (de área molecular, 72 Å²), que son de 13,7 m².g⁻¹ a 20° C y 11,2 m².g⁻¹ a 40° C. Estos valores son muy inferiores al valor de la superficie del carbón accesible al N₂ dada la gran diferencia en la superficie molecular de ambos adsorbatos y la naturaleza microporosa del carbón activo.

La constante aparente Ka , aumenta con la temperatura, de modo que a 40° C toma doble valor que el correspondiente a 20° C, lo que indica que se trata de un proceso endotérmico. No debe de extrañar que el proceso sea endotérmico, ya que el proceso de retención comprende dos etapas más sencillas: una la desorción de la moléculas de agua (proceso endotérmico), y la otra, la retención del dicamba (proceso exotérmico). En el caso del disolvente agua, de tamaño molecular pequeño y gran momento dipolar la primera etapa puede consumir más energía, por lo que el proceso globalmente considerado es endotérmico.

Una vez conocidas las constantes aparentes de equilibrio se han calculado mediante la ecuación de Gibbs-Vant'Hoff, las magnitudes termodinámicas aparentes que condicionan el proceso de retención, ΔH_a y ΔS_a . La variación de entalpía aparente del proceso toma el valor de $\Delta H_a = + 6.9$ kcal. mol⁻¹, como corresponde a un proceso endotérmico. La variación de entropía aparente del proceso es de $\Delta S_a = 23,6$ cal °K⁻¹ mol⁻¹. El hecho de que ΔS_a tome un valor positivo puede ser debido a que la fijación de un mol de dicamba precise de la desorción previa de más de un mol de moléculas de disolvente debido a la diferencia de tamaños que existe

entre ambas sustancias, lo que también contribuye a que el proceso sea endotérmico.

II. INFLUENCIA DEL DISOLVENTE

Por las razones anteriormente indicadas se han obtenido las isotermas de retención de dicamba sobre el carbón activo a las mismas temperaturas, figura 1. Dichas isotermas son también del tipo L-3 de la clasificación de Giles. Si se comparan entre sí estas isotermas puede observarse que la cantidad retenida por gramo de adsorbente es superior para la isoterma obtenida a 20°C, lo que parece indicar que se trata de un proceso exotérmico.

Si se comparan entre sí las isotermas obtenidas en ciclohexano con las obtenidas en medio acuoso, puede observarse que la cantidad retenida es siempre mayor en la isoterma obtenida en el disolvente apolar. Este resultado era de esperar, por dos razones; en primer lugar, dado que las moléculas de ciclohexano son apolares, su interacción con el carbón activo es menos intensa que la interacción de las moléculas de agua con dicho adsorbente, por lo que la desorción de aquéllas será tanto más fácil por lo que habrá más centros activos accesibles a las moléculas de dicamba. En segundo lugar, la solubilidad del dicamba es menor en ciclohexano (2,4 gr/100 ml a 20° C) que en agua (6,2 g/100 ml a 20° C), por tanto, en este sentido también existe una menor interacción dicamba-ciclohexano que dicamba-agua, compitiendo menos, en definitiva, el disolvente ciclohexano en la retención del dicamba.

La aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de las isotermas obtenidas en medio ciclohexánico, figura 2, definen una línea recta a cada temperatura hasta valores de C equivalentes en C/Co de 0,60 a 20° C y 0,65 a 40° C. Para valores superiores de C a los indicados hay un cambio de pendiente que indica la iniciación de una retención en multicapa. El ajuste de dichas rectas conduce a los datos de la tabla II.

TABLE II

T (°C)	$Xm \cdot 10^5$ (mol.g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (l. mol ⁻¹)	Ka (l. g ⁻¹)
20	7,59	3,89	2,95
40	7,77	2,19	1,70

De los valores que aparecen en esta tabla se deduce, en primer lugar, que las capacidades de retención apenas viene modificada por la temperatura, aunque son más de dos veces superiores a las capacidades de retención encontradas en medio acuoso.

Por último, las constantes aparentes de equilibrio disminuyen con la temperatura, lo que implica que el proceso de retención del dicamba en medio ciclohexánico transcurre en forma exotérmica, debido a que la interacción del disolvente con el carbón activo es por fuerzas débiles de Van der Waals, por lo que su desorción es relativamente fácil, haciendo que el proceso globalmente considerado sea exotérmico.

La aplicación de la ecuación de Gibbs-Vant'Hoff ha permitido calcular la variación de entalpía y de entropía aparentes del proceso de retención del dicamba en medio ciclohexánico, dichos valores son:

$$\begin{aligned}\Delta H_a &= -5,03 \text{ Kcal. mol}^{-1} \\ \Delta S_a &= -15,0 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Así pues, al pasar de un disolvente polar, como el agua, a otro apolar, como el ciclohexano, el proceso pasa de ser endotérmico a exotérmico, lo que pone de manifiesto que el disolvente desempeña un papel muy importante en el proceso de retención, ya que de su interacción con el adsorbente así como de la solubilidad del adsorbato en dicho disolvente no sólo depende de la tonalidad térmica del proceso y la cantidad de adsorbato retenido, sino lo que es aún más importante, que el proceso de retención puede dejar de ser espontáneo con el cambio de disolvente, como ocurre con el propio dicamba que no se retiene sobre las bentonillas en medio acuoso (5), y sí, por el contrario, cuando el disolvente es ciclohexano (6).

En lo que se refiere a la variación negativa de entropía con que transcurre el proceso de retención, hace pensar que aun admitiendo que el número de moles de moléculas de disolvente necesarios desorber sea ligeramente superior al de moléculas de dicamba que se retienen, debido a la diferencia de tamaños entre ambas moléculas, sin embargo, tales moléculas de disolvente estaban tan débilmente unidas que al ser sustituidas por moléculas de dicamba que están fuertemente unidas al adsorbente, disminuyen los grados de libertad del sistema.

En definitiva, se puede concluir que el carbón activo podría utilizarse en la descontaminación de herbicidas presentes en las aguas de consumo, aunque lógicamente será necesario buscar las condiciones técnicas para que el proceso sea rápido y económicamente factible. En segundo lugar, en el proceso de retención en disolución el disolvente desempeña un papel importante, de manera que no sólo se ción decreciente de la solubilidad, sino que la espontaneidad del proceso de retención puede depender del disolvente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—GÓMEZ SERRANO, V.: Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1982).
- 2.—LÓPEZ GONZÁLEZ, J.; de D. VALENZUELA CALAHORRO, C., y JIMÉNEZ LÓPEZ, A.: Anales de Edaf. y Agrob. XXXVI, 835-846 (1977).
- 3.—GETZEN, F. W., y WARD, T. M.: J. Colloid Interface Sci, 31, 441 (1969).
- 4.—LÓPEZ GONZÁLEZ, J. de D.; VALENZUELA CALAHORRO, C.; JIMÉNEZ LÓPEZ, A., y RAMÍREZ SÁENZ, A.: Anales de Química 74, 225 (1978).
- 5.—GROVER, R.; SMITH, A. E.: Can. J. Soil Sci, 54, 179-186 (1974).
- 6.—DIOS CANCELA, G.; JIMÉNEZ LÓPEZ, A., y NAVARRETE GUIJOSA, A.: Trabajo en curso.
- 7.—BAILEY, G. W.; WHITE, J. L.; ROTHBERG, T.: Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 32, 222-234 (1968).