

MODELADO NO ISOTÉRMICO AL EQUILIBRIO DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE PLAGUICIDAS EN AGUA NATURAL SOBRE CARBÓN ACTIVADO

Wilmer Dudamel

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”

wjdudamel@gmail.com, wdudamel@unexpo.edu.ve

RESUMEN: Fue evaluado el efecto competitivo de la materia orgánica natural del agua en la adsorción de plaguicidas, tomando en cuenta la influencia de la temperatura; así como su modelado para determinar los parámetros de equilibrio (capacidad máxima de adsorción, energía de interacción soluto-adsorbente, etc) de los plaguicidas y la materia orgánica del agua que compiten en la adsorción con los plaguicidas. Se utilizaron dos carbones, uno de producción venezolana y otro utilizado ampliamente en Europa (Chemviron Filtrasorb 400). Igualmente dos plaguicidas fueron considerados, atrazina e imidacloprid; así como dos fuentes de agua, una de la ciudad de Rennes (Francia) y otra de una zona agrícola del estado Lara (Venezuela). La teoría de la solución adsorbida ideal en asociación con los modelos de equilibrio de Freundlich y Langmuir – Freundlich fueron utilizados para describir la adsorción competitiva. Se determinó que la capacidad máxima de adsorción para la materia orgánica natural es de 2,5 a 8 veces más importantes que para los plaguicidas y las energías de interacción más débiles, coherente con una materia orgánica natural más hidrófila. Finalmente, las características y el tipo de tratamiento aplicado al agua influyen en el grado de adsorbabilidad y competencia sobre el carbón activado.

Palabras Claves: Adsorción competitiva, plaguicida, materia orgánica, carbón activado y modelos de equilibrio.

NON-ISOTHERMIC MODELING AT EQUILIBRIUM OF THE COMPETITIVE ADSORPTION OF PESTICIDES IN NATURAL WATER ON ACTIVATED CARBON

ABSTRACT: The competitive effect of the natural organic mater of water in the pesticides adsorption was evaluated, taking in consideration the influence of the temperature; as well as the modelling to determine the equilibrium parameters (maximum capacity of adsorption, energy of compose-adsorbent interaction, etc) of the pesticides and of the natural organic mater of water that competes in the adsorption with the pesticides. Two types of activated carbons were used, one of a Venezuelan national brand and other one widely used in Europe (Chenviron Filtrasorb 400). Besides, two pesticides were considered: atrazina and imidacloprid; as well as two water sources, one of the city of Rennes (France) and another one of an agricultural zone of Lara State (Venezuela). The Theory of the Ideal Adsorbed Solution in association with the equilibrium models of Freundlich and Langmuir - Freundlich were used to describe the competitive adsorption. The results tend to indicate that the maximum capacity of adsorption for the natural organic mater is 2.5 to 8 times bigger for the pesticides and their interaction energies were lower, coherent with a more hydrophilic natural organic matter. Finally, the characteristics and the type of treatment applied to the water, have an influence on the degree of adsorbability and the competition on activated carbon.

Key words: Competitive adsorption, pesticide, organic matter, activated carbon and equilibrium models.

Este manuscrito fue recibido en Barquisimeto el 24/03/2010 y aprobado para su publicación el 13/05/2010. El Dr. Wilmer Dudamel Dudamel es profesor asociado adscrito al Departamento de Ingeniería Química del Vicerrectorado Barquisimeto de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” (UNEXPO). Teléfono/fax +58 0416-4565019. Correo electrónico: wjdudamel@gmail.com.

NOMENCLATURA

b_0	Constante de los modelos de equilibrio, $L \cdot \mu\text{mol}^{-1}$
C	Concentración en fase líquida de un soluto simple, $\mu\text{mol} \cdot L^{-1}$
C_e	Concentración del soluto en la solución en equilibrio, $\mu\text{mol} \cdot L^{-1}$
E	Error relativo promedio, %
K	Constante del modelo de Freundlich, $(\mu\text{mol} \cdot g^{-1}) \cdot (\mu\text{mol} \cdot L^{-1})^{-1/n}$
M	Masa de carbón activado, g
n	Constante del modelo de Freundlich, sin dimensión
N_{max}	Capacidad máxima de adsorción en fase sólida en el modelo de Freundlich, $\mu\text{mol} \cdot g^{-1}$
PM	Masa molecular del soluto, $g \cdot \text{mol}^{-1}$
R	Constante universal de los gases, $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$
q	Concentración en fase sólida de un soluto simple, $\mu\text{mol} \cdot g^{-1}$
q_e	Concentración de equilibrio en la fase sólida de un soluto simple, $\mu\text{mol} \cdot g^{-1}$
q_m	Capacidad máxima de adsorción al equilibrio, $\mu\text{mol} \cdot g^{-1}$
S	Solubilidad del soluto, $mg \cdot L^{-1}$
T	Temperatura, $^{\circ}C$ ó K
V	Volumen del reactor, L
$\Delta U, \Delta U_{\text{max}}$	Energía de Interacción, $KJ \cdot \text{mol}^{-1}$ ó $J \cdot \text{mol}^{-1}$.
$\sigma_{\Delta U}$	Desviación estándar de la energía de interacción en el modelo de Langmuir-Freundlich, $KJ \cdot \text{mol}^{-1}$

1. INTRODUCCIÓN

En los procesos de potabilización no convencionales, la adsorción sobre carbón activado es actualmente el proceso predilecto, sea utilizado en forma de polvo ajustado en la etapa de decantación para una polución ocasional o en forma de lecho fijo granular justo antes de la desinfección final para una polución crónica. Los principales parámetros que afectan los proceso de adsorción con carbón activado son: el tipo de compuesto a adsorber, las características del carbón, las características del agua a tratar, etc. En las dos formas, los compuestos objetos de separación están en competencia con una parte de la materia orgánica que se encuentra naturalmente en el agua (en ingles, Natural Organic Mater of Water o NOMW) y que puede igualmente adsorberse sobre el carbón activado. La temperatura afecta tanto los equilibrios como la cinética, es deseable tenerla en cuenta para prever riesgos de desorción. Numerosos estudios se han realizado en este sentido, pero solamente a temperatura constante [1-3]. En este trabajo nos interesamos particularmente en el efecto competitivo de la NOMW en la adsorción de plaguicidas, tomando en cuenta la influencia de la temperatura sobre los equilibrios; así como su modelado para determinar los parámetros de equilibrio (capacidad máxima de adsorción, energía de interacción soluto-adsorbente, etc) tanto de los micropoluentes orgánicos (plaguicidas), como de la NOMW que compite en la adsorción con los micropoluentes. Estos parámetros de equilibrio son necesarios para el modelado de la cinética de adsorción y posterior dimensionamiento de sistemas que utilizan carbón activado a escala real, como las columnas de lecho fijo granular, etc.

1.1 Modelos de adsorción para compuestos puros

Los primeros modelos usados ampliamente en la adsorción simple de compuestos orgánicos a temperatura constante son los clásicos de Langmuir y Freundlich. El modelo clásico de Langmuir se basa en las siguientes hipótesis: La adsorción es localizada, la superficie del material se satura en monocapa sobre una superficie de adsorbente homogénea y no son consideradas las interacciones entre las moléculas adsorbidas. La energía de adsorción de todos los sitios es por consiguiente idéntica e independiente de la presencia de las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos. El modelo clásico de Langmuir a temperatura constante se describe como se muestra en la ecuación uno (1). La ecuación dos (2) muestra el modelo de Langmuir incorporando el efecto de la temperatura.

$$q_e = q_m \frac{b.C_e}{1 + b.C_e} \quad (1)$$

$$q_e = q_m \frac{C_e \cdot b_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta U}{RT}\right)}{1 + C_e \cdot b_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta U}{RT}\right)} \quad (2)$$

Otro modelo de equilibrio, el modelo de Freundlich, fue establecido empíricamente. Las hipótesis de este modelo son que la adsorción es de naturaleza física, no hay asociación de las moléculas adsorbidas y la superficie del adsorbente es heterogénea. El modelo clásico de Freundlich a temperatura constante se describe como se muestra en la ecuación tres (3). Considerando una distribución exponencial de la energía de interacción soluto-adsorbente, se puede obtener la ecuación cuatro (4), que es la ecuación del modelo de Freundlich que integra el efecto de la temperatura.

$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = N_{\max} \cdot b_0^{RT/\Delta U_{\max}} C_e^{RT/\Delta U_{\max}} \quad (4)$$

En la integración del modelo de Langmuir, cuando se propone una distribución casi gaussiana, esta distribución permite obtener un modelo llamado Langmuir-Freundlich [4]; que incorpora el efecto de la temperatura y se muestra en la ecuación cinco (5).

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{\left[b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\overline{\Delta U}}{RT}\right) \cdot C_e \right]^{\frac{RT}{\sigma_{\Delta U}}}}{1 + \left[b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\overline{\Delta U}}{RT}\right) \cdot C_e \right]^{\frac{RT}{\sigma_{\Delta U}}}} \quad (5)$$

1.2 Modelos de adsorción para compuestos en competencia

Cuando el carbón activado es usado como tratamiento en un agua natural, no solo se remueve el compuesto deseado u objetivo; sino todos los compuestos presentes en el agua capaces de adsorberse; esto causa una reducción en la capacidad del carbón para adsorber el compuesto de interés en comparación a cuando el compuesto está en solución pura. Esta reducción puede ser significativa, dependiendo del carbón, el compuesto objetivo, la concentración y naturaleza de la NOMW.

La NOMW es una mezcla compleja de muchos compuestos que puede ser representada por un solo compuesto ficticio llamado Compuesto Ficticio Equivalente (en inglés, *Equivalent Background Compound* o EBC) [5]. Esta consideración permite simplificar el sistema y también el agua natural y quedaría solo conteniendo dos sustancias en competencia: el compuesto objetivo (el plaguicida) y el EBC.

Diversos modelos de equilibrio han sido propuestos para representar la adsorción competitiva de mezclas de compuestos y evalúan las modificaciones de las capacidades máximas de adsorción de los mismos. Sin embargo, se distinguen dos tipos de modelos: los que dependen directamente de los modelos de solutos en solución pura y los que dependen de una teoría del fenómeno de competencia, independiente de los modelos de solutos en solución pura; como la Teoría de la Solución Adsorbida Ideal (en inglés, *Ideal Adsorbed Solution Theory* o IAST).

La IAST fue desarrollada para modelar la adsorción multicomponente en fase gas y posteriormente extendida para adsorción en sistemas acuosas [6,7]. La IAST para soluciones acuosas toma las siguientes suposiciones: el adsorbente es termodinámicamente inerte, el área superficial disponible es idéntica para todos los solutos, la concentración en la fase líquida es baja y la fase adsorbida forma una solución ideal. La ventaja de este modelo es que no se basa en un modelo de compuestos puro en particular, sino en fundamentos termodinámicos y en consecuencia todos los modelos en compuestos

puros pueden ser utilizados conjuntamente con este, como por ejemplo: Freundlich, Langmuir-Freundlich, etc.

En los trabajos de Noll et al. (1992) [8] se exponen las seis (6) ecuaciones que describen la IAST utilizada para evaluar el fenómeno de adsorción en competencia.

Recientemente, la IAST ha sido utilizada por numerosos investigadores para modelar las isothermas de adsorción en competencia a temperatura constante. Duran (1997) [9] trabajo con mezclas de fenol, 4-clorofenol y pentaclorofenol; Lebeau et al. (1.999) [10] estudio a profundidad la atrazina en competencia con la NOMW; Baup (2.000) [2] trabajo con tres plaguicidas; atrazina, Bromoxynil y diuron, en competencia con la NOMW. Dudamel et al. (2004) [11] utilizaron dos plaguicidas (atrazina e imidacloprid), en competencia con la NOMW. Sin embargo, estos estudios no incorporan la temperatura dentro del modelado, que es una variable muy importante en el proceso de adsorción; ya que influye tanto en la capacidad como en la cinética de adsorción de los constituyentes de las mezclas.

Incorporando el modelo de Freundlich que considera el efecto de la temperatura (ecuación 4) en las ecuaciones que conforman la IAST, se obtienen el siguiente par de ecuaciones para cada dosis de carbón activado en un sistema de dos adsorbatos: uno (1) el plaguicida y dos (2) el EBC.

$$C_{1,0} - \frac{q_1}{q_1 + q_2} \cdot \left(\frac{\Delta U_{\max,1} \cdot q_1 + \Delta U_{\max,2} \cdot q_2}{\Delta U_{\max,1} \cdot N_{\max,1}} \right)^{\Delta U_{\max,1}/RT} \cdot \frac{1}{b_{0,1}} - \frac{M}{V} \cdot q_1 = 0 \quad (6)$$

$$C_{2,0} - \frac{q_2}{q_1 + q_2} \cdot \left(\frac{\Delta U_{\max,1} \cdot q_1 + \Delta U_{\max,2} \cdot q_2}{\Delta U_{\max,2} \cdot N_{\max,2}} \right)^{\Delta U_{\max,2}/RT} \cdot \frac{1}{b_{0,2}} - \frac{M}{V} \cdot q_2 = 0 \quad (7)$$

De esta manera, utilizando la metodología desarrollada por Gicquel (1996) [12] para la competencia de plaguicidas en agua natural a temperatura constante, a partir del modelo de Freundlich-IAST-EBC, se efectuarán ensayos a diferentes temperaturas de los compuestos puros seleccionados para obtener los parámetros: $N_{\max,1}$, $\Delta U_{\max,1}$ y $b_{0,1}$; ensayos a las mismas temperaturas en agua natural (concentración inicial $C_{1,0}$) y ensayos a las mismas temperaturas en agua natural diluida a la mitad con agua ultrapura (concentración inicial $C_{1,0}$ sin cambio) para obtener de manera única los valores del EBC: $C_{2,0}$, $N_{\max,2}$, $\Delta U_{\max,2}$ y $b_{0,2}$. De igual manera, la misma metodología será aplicada para el modelo Langmuir-Freundlich-IAST-EBC; se efectuarán ensayos a diferentes temperaturas de los compuestos puros y en el

agua natural para obtener los parámetros $q_{\max,1}$, $\Delta U_{\max,1}$, $\sigma_{o,1}$ y $b_{o,1}$ y $C_{2,0}$, $q_{\max,2}$, $\Delta U_{\max,2}$, $\sigma_{o,2}$ y $b_{o,2}$; para el compuesto puro y el EBC respectivamente.

En esta introducción se describieron los fundamentos teóricos relacionados con los modelos de equilibrio utilizados y la determinación de los parámetros energéticos y de capacidad de adsorción a ser utilizados durante el desarrollo del artículo. Seguidamente, se muestran los materiales utilizados y métodos empleados para resolver los modelos seleccionados y determinar los parámetros de equilibrio. Luego se presentan los resultados y se discuten; para finalmente mostrar las principales conclusiones del estudio.

2. DESARROLLO

2.1 Materiales y Métodos

Los plaguicidas

Se analizaron dos plaguicidas como adsorbatos: Atrazina (PM=215,69 g·mol⁻¹ y S=33 mg.L⁻¹ en agua a 20°C) e Imidacloprid (PM=255,6 g·mol⁻¹ y S=580 mg.L⁻¹ en agua a 20°C) con una pureza de 98 y 99%, respectivamente. La selección de estos plaguicidas obedece a que son utilizados corrientemente en las zonas agrícolas del estado Lara en Venezuela (El Tocuyo, Quibor, etc) donde se encuentran reservorios de aguas utilizadas para consumo humano, cercanos a zonas agrícolas. En la figura 1 se presentan las estructuras de los plaguicidas utilizados.

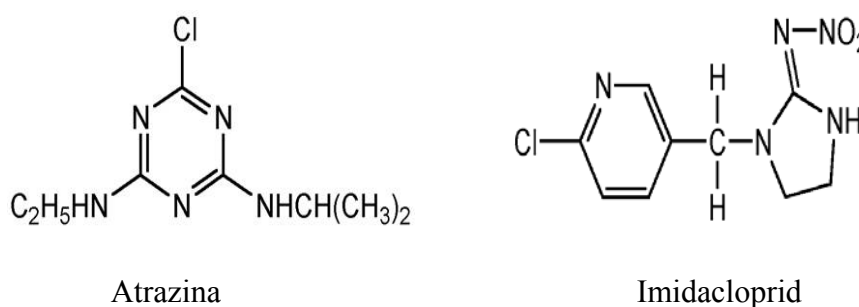


Figura 1. Estructura molecular de los plaguicidas utilizados

Los carbones activados

Se utilizaron como adsorbentes dos carbones activos: Chemviron Filtrasorb F-400 (manufacturado por Calgon Carbon Corporation, USA) y Carbac V-100 (Fabricado en Venezuela). La selección de estos carbones obedece en primera instancia a su amplia utilización y disponibilidad en las zonas de estudio,

el V-100 en Venezuela y el F-400 en Europa. Así mismo, estos carbones presentan diferentes características generales, en particular el área superficial y volumen de microporos que es superior para el carbón F-400 y menor en el V-100; esto permite hacer un análisis comparativo en función de esta característica. Los carbones fueron triturados y tamizados para obtener un tamaño de partícula inferior a 80 μm y el polvo resultante lavado con agua ultra pura, filtrado, secado en estufa y conservado en un desecador para su utilización. Los trabajos de Randke y Snoeyink (1983) [13], Gicquel (1996) [12] y Baup (2000) [2], proporcionan más información acerca de la preparación de carbón activado. En la tabla 1, se muestra las características generales de los dos carbones evaluados.

Las aguas utilizadas

Dos tipos de aguas fueron utilizadas, agua ultra pura y agua natural tratada. El agua ultra pura posee un pH entre 5,5 -6,5, una resistencia superior a 15,0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ y un tenor en Carbono Orgánico Total (COT) inferior a 0,08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El agua natural tratada, proviene de dos fuentes, la primera (E1), es de origen subterráneo y superficial, purificada en la planta de Mézières Sur Couesnon y tratada con ozono en el reservorio de Galles, en Rennes, Francia. Esta posee una concentración en COT entre 2,0 y 2,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La segunda fuente de agua (E2) proviene de un reservorio artificial situado en una zona agrícola del Estado Lara, en Venezuela. Esta agua es procesada en una planta que alimenta la ciudad de Barquisimeto con una clarificación clásica que involucra pre y post desinfección con cloro. El agua usada en las manipulaciones fue tomada antes de la post desinfección con cloro y tiene una concentración en COT de 2,26 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Características	F-400	V-100
Origen	Fósil	Nuez de coco
Activación	Física	Física
Área superficial BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	1197	420,7
Área de microporos ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	1042	406,5
Volumen medio de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,693	0,190
Volumen de microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,43	0,163
Diámetro promedio de poros (Å)	23,2	18,0

Procedimiento experimental

Diferentes cantidades de carbón activado en polvo (PAC), de 0 a 25 mg.L⁻¹, fueron adicionados a seis (6) recipientes (fiolas) de dos (2) litros de capacidad, conteniendo el plaguicida diluido en agua ultra pura, agua natural tratada y una mezcla 50:50 de agua ultra pura y agua natural tratada, con una concentración aproximada de 600 µg.L⁻¹ del plaguicida. Las fiolas fueron selladas, agitadas magnéticamente y mantenidas en un baño a temperatura constante, hasta el equilibrio. Los ensayos fueron realizados a temperaturas entre 5 y 40°C ±1. Para los sistemas en estudio el período para alcanzar el equilibrio fue de 4 a 13 días. Al final, las soluciones fueron filtradas a través de membranas de 0,45 µm de PVDF y analizadas por cromatografía líquida de alta presión (en inglés, High-performance liquid chromatography, HPLC). Las condiciones de análisis de los plaguicidas analizados se muestran en el trabajo de Dudamel y Wolbert (2008) [14].

Procedimiento para la adquisición de los parámetros de equilibrio

Los parámetros desconocidos de estos modelos para los plaguicidas en solución pura, fueron determinados por regresión no lineal utilizando la herramienta Solver de Microsoft Excel minimizando la diferencia de la suma de los cuadrados entre la cantidad de plaguicida adsorbido y la calculada por el modelo. Para determinar los parámetros de equilibrio de la NOMW se utiliza la metodología que consiste en representarla por un compuesto ficticio equivalente (EBC). La competencia es modelada utilizando la IAST, en asociación con los modelos de equilibrio en solución pura (Freundlich y Langmuir-Freundlich). Los parámetros de estos modelos para el EBC son deducidos del efecto de la presencia de esta materia orgánica en la adsorción de los plaguicidas sobre el carbón activado a diferentes temperaturas. Cuando se utiliza el modelo de Freundlich se aplica un programa computacional, basado en la herramienta Excel y Solver, desarrollada en LARCIP-ENSCR en Francia. Cuando se utiliza el modelo de Langmuir-Freundlich asociado con la IAST, se utiliza un programa FORTRAN desarrollado en la misma institución (LARCIP-ENSCR). Este último programa asocia el método de Gauss-Newton y el método de Newton-Raphson.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir –Freundlich, para los plaguicidas considerados se determinaron utilizando la herramienta "Solver" del programa informático Microsoft

Excel, tal como se mencionó en la sección anterior. Los parámetros optimizados, para cada modelo se presentan en la tabla 2.

TABLA 2. PARÁMETROS OPTIMIZADOS DE LOS MODELOS DE FREUNDLICH Y LANGMUIR-FREUNDLICH PARA CADA ACOPLE PLAGUICIDA/CARBÓN [14]

	Carbones	F-400		V-100	
Modelos	Plaguicidas	Imidacloprid	Atrazina	Imidacloprid	Atrazina
Freundlich	N_{\max} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	10140	4711	389,7	215,0
	b_0 ($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)	$2,286 \cdot 10^{-7}$	$3,157 \cdot 10^{-5}$	$1,646 \cdot 10^{-4}$	$1,224 \cdot 10^{-2}$
	ΔU ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-15,29	-14,36	-25,26	-26,00
	E	2,56 %	4,09 %	1,61%	1,11 %
Langmuir-Freundlich	q_{\max} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	1405	1429	214,1	177,8
	b_0 ($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)	$4,21 \cdot 10^{-7}$	$5,693 \cdot 10^{-6}$	$3,872 \cdot 10^{-4}$	$9,707 \cdot 10^{-3}$
	ΔU ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-39,58	-31,43	-29,06	-20,91
	$\sigma_{\Delta U}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	7,39	7,28	8,06	7,15
	E	1,77 %	3,71 %	1,24 %	1,05 %

Los parámetros de equilibrio determinados para el EBC, según el modelo IAST/Freundlich e IAST/Langmuir-Freundlich para cada sistema plaguicida/NOMW/carbón, son presentados en la tabla 3. Observando estos resultados, los valores obtenidos para el valor medio del error relativo E, el modelo IAST/Freundlich conduce a un ajuste ligeramente mayor, en promedio, que el modelo IAST/Langmuir-Freundlich; sin embargo, los resultados en solución pura para los mismos acoples, son favorables para el segundo modelo.

La diferencia en el error relativo observada para el EBC, es de 6,4 a 17,4 %, en los modelos evaluados, son más elevadas que cuando se evaluaron para los plaguicidas en solución pura, de 1,1 a 4,1%. Esto se debe, bien a que se tomaron en cuenta casi el doble de datos experimentales para el caso de los plaguicidas en solución pura, o a que el EBC se hace en forma indirecta a través de la adsorción del compuesto objetivo, en nuestro caso los plaguicidas. Una incertidumbre propia de la EBC, es que para obtener los parámetros de los modelos, se supone que es un compuesto verdadero, cuando sabemos que es una mezcla de compuestos. Otros aspectos que pueden haber influidos es la incertidumbre en el

ajuste al modelo de adsorción de un compuesto en solución pura o lo potencialmente inadecuado del modelo en competencia. En referencia a este último punto, ciertas hipótesis, como la idealidad de la solución adsorbida, puede haberse puesto en evidencia.

TABLA 3. PARÁMETROS DE EQUILIBRIO DEL EBC PARA CADA SISTEMA PLAGUICIDA/MON/CARBÓN

Modelo de Freundlich				
Parámetro de equilibrio	Imidacloprid MON-E1/F-400	Atrazina MON-E1/F-400	Imidacloprid MON-E2/F-400	Imidacloprid MON-E2/V-100
N_{max} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	38060	35980	11090	1745
b_0 ($\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$)	$1,44 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-7}$
ΔU ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	-14,53	-7,53	-14,17	-17,00
$C_{2,0}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,93	2,70	2,56	2,53
E	9,93 %	6,94 %	16,4 %	13,9 %
Modelo de Langmuir – Freundlich				
Parámetro de equilibrio	Imidacloprid MON-E1/F-400	Atrazina MON-E1/F-400	Imidacloprid MON-E2/F-400	Imidacloprid MON-E2/V-100
q_{max} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	9736	8193	5126	657,1
b_0 ($\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$)	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$
ΔU ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	-21,27	-9,58	-26,19	-17,18
$\sigma_{\Delta U}$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	9,62	10,08	10,66	8,62
$C_{2,0}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,71	1,20	1,79	1,96
E	11,9 %	6,39 %	17,4 %	14,7 %

En conjunto, para ambos modelos, los resultados son coherentes. Las capacidades de adsorción para la EBC son entre 2,5 a 8 veces más importantes que para los plaguicidas en solución pura. Las energías de interacción son más débiles para el EBC que para los plaguicidas en solución pura, coherentes con una materia orgánica natural más hidrófila. La concentración para la EBC, entre 1,2 y 2,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, presenta diferencias pequeñas, pero que no traducen necesariamente una variación en la cantidad de la NOMW

presente. Comparado con el COT, esto conduce a compuestos de masa molecular entre 700 y 1700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En realidad, la totalidad del COT no está en competencia con los plaguicidas. Es entonces legítimo considerar que las moléculas que compiten son una fracción y las que tienen masa molecular más pequeña.

3.1 Análisis de los parámetros energéticos

Para el EBC, encontramos el mismo comportamiento que el observado para los plaguicidas en solución pura (ver figura 2, caso del EBC-atrazina-F-400), aquí los dos modelos, Freundlich y Langmuir-Freundlich, se superponen para la zona de fuertes energías de interacción. Según Dudamel y Wolbert (2008) [14], para los plaguicidas en solución pura, se encontró: “Mientras que el modelo de Langmuir-Freundlich representa más la distribución de sitios utilizados por los plaguicidas en las condiciones de adsorción; el modelo de Freundlich se interesa más por el ensamblaje sitios, sean o no utilizados por los plaguicidas. Como este último ocupa antes todos los sitios de fuerte energía de interacción, es normal que en esta parte las dos distribuciones coincidan. Esto explica igualmente que la naturaleza del plaguicida no es influenciada sobre los niveles energéticos de interacción para el modelo de Freundlich”. Esta explicación es igualmente válida para el EBC, en particular como se observa en la figura 3, donde parece que la calidad del agua no influye sobre las energía de interacción de la EBC en el caso del modelo de la IAST-Freundlich; sin embargo, hay una diferencia sensible para el modelo IAST-Langmuir-Freundlich.

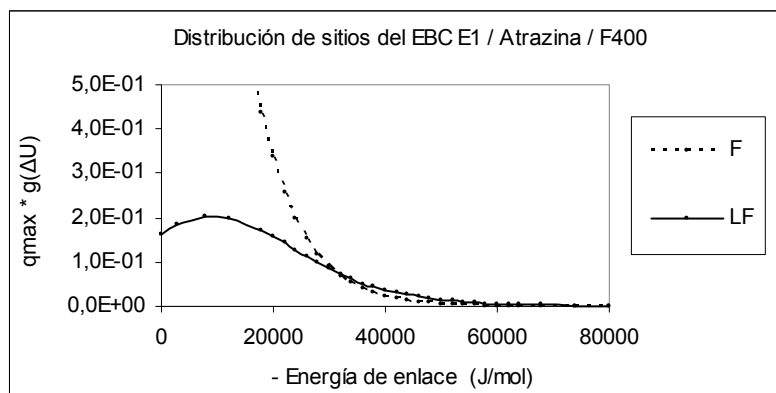


Figura 2. Distribución ponderada por el número de sitios de las energías de interacción entre la EBC y el carbón activado, para los dos modelos, caso del agua E1 + atrazina + F400.

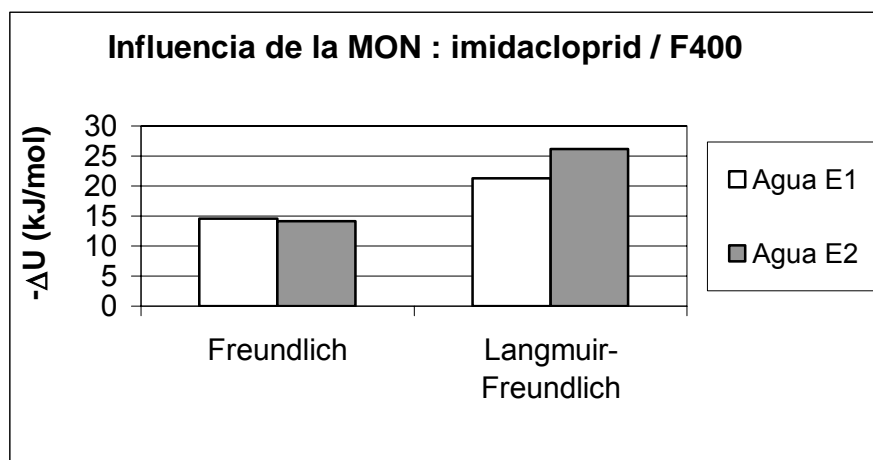


Figura 3. Influencia de la calidad del agua y del modelo sobre la energía media de interacción del EBC, del imidacloprid con el carbón F400.

Sin embargo, la naturaleza del plaguicida es esencial, como se ilustra en figura 4, donde se refleja, que donde el agua y el carbón son los mismos, la EBC en competencia con la atrazina presenta energía de interacción más bajas que el EBC en competencia con el imidacloprid, sea cual sea el modelo. Esto confirma que el imidacloprid se adsorbe sobre sitios más energéticos que la atrazina, tal como se observa al comparar los valores de ΔU en la tabla 3 para ambos plaguicidas utilizando el modelo de Langmuir-Freundlich (LF).

3.2 Análisis de los parámetros de capacidad de adsorción

Influencia del tipo de carbón

La capacidad de adsorción al equilibrio para el EBC, encontrados para los modelos IAST-Freundlich e IAST-Langmuir-Freundlich para los dos carbones utilizados en la competencia con el mismo plaguicida (imidacloprid) y una misma agua (E2), son representadas en la figura 5. Esta gráfica muestra que existe una más grande capacidad de adsorción para el carbón F-400 que para el carbón V-100. El carbón activado F-400 presenta un gran volumen de microporos, este volumen de microporos está disponible para la adsorción tanto de micropoluentes como para la fracción de materia orgánica natural en competencia. El carbón activado F-400 tiene igualmente una más grande cantidad de mesoporos que deberían contribuir igualmente a la capacidad de adsorción de este carbón activado en relación a la NOMW, pues, los mesoporos del carbón activado juegan un rol importante en la adsorción de ésta [15].

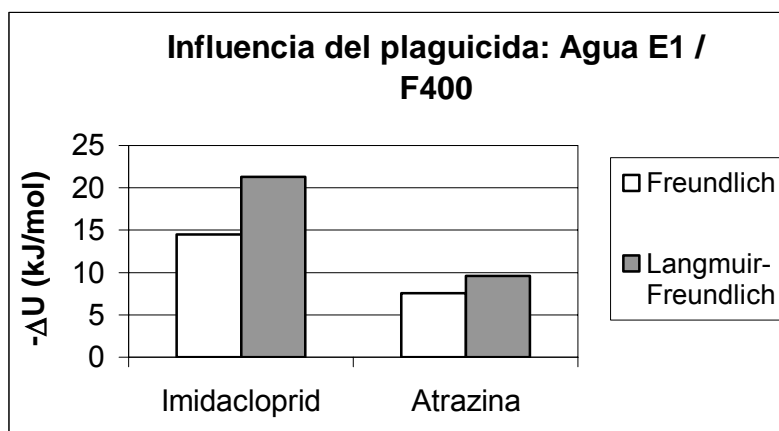


Figura 4. Influencia del plaguicida, según los modelos, sobre la energía media de interacción del EBC, del agua E1 con el carbón F400.

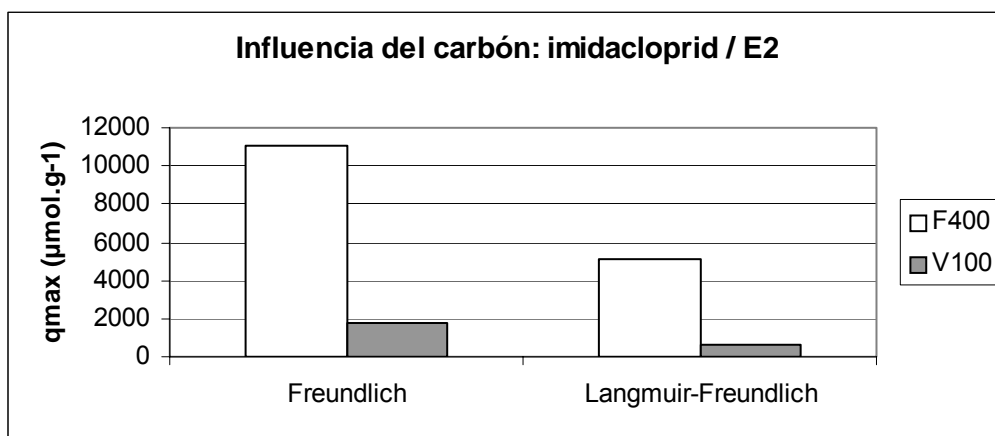


Figura 5. Influencia del carbón, según los modelos, sobre la capacidad máxima de la EBC del agua E2 en competencia con el imidacloprid.

Influencia del plaguicida

Los valores de los parámetros de capacidad de adsorción al equilibrio para la EBC, encontrados para los modelos IAST-Freundlich e IAST-Langmuir-Freundlich para un carbón activado (F-400), una misma agua natural (E1) y para la competencia con los dos plaguicidas (atrazina e imidacloprid) son representados en la figura 6. Se observa, que para los dos modelos utilizados, la capacidad de adsorción para la EBC del imidacloprid es ligeramente superior que la correspondiente EBC de la atrazina. Igualmente, las capacidades máximas de las dos EBC, expresadas $\mu\text{mol.g}^{-1}$, son seis (6) a siete (7) veces superiores a los de los plaguicidas, tomando el modelo IAST-Langmuir-Freundlich, mientras que las concentraciones iniciales son del mismo orden de magnitud.

La IAST impone que la misma superficie es accesible a los competidores. La explicación es que los sitios que alojan los plaguicidas, pueden alojar en número, seis (6) a siete (7) veces más moléculas constituidas por el EBC. Los modelos evaluados en solución pura han conducido a capacidades máxima de adsorción de la atrazina más pequeñas que para el imidacloprid. La “superficie accesible” a la atrazina es entonces más pequeña, entonces parece normal que se traduzca en una menor capacidad de adsorción para su EBC. Adicionalmente, habíamos constatado que la atrazina presenta una estructura más rígida, pero igualmente una más pobre diversidad en los grupos funcionales. Podemos entonces suponer que los sitios para la atrazina son igualmente menos diversificados, que es lo que permite explicar que la relación de capacidades máximas de adsorción EBC/plaguicida sea más pequeña para la atrazina (5,7) que para el imidacloprid (6,9).

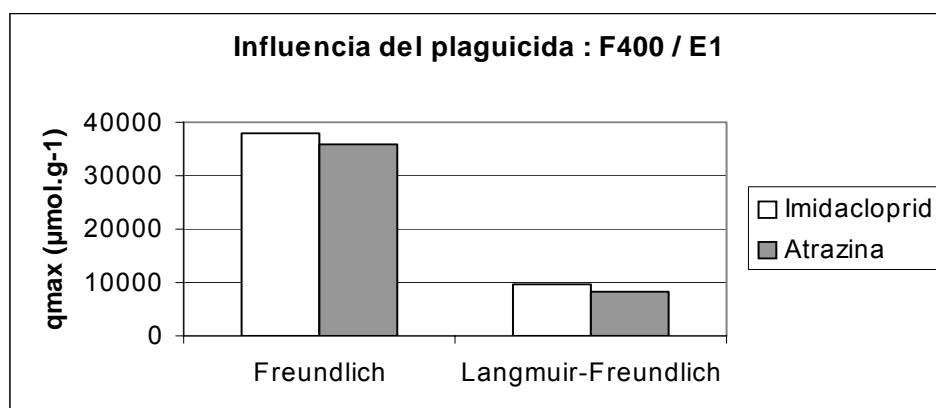


Figura 6. Influencia del plaguicida, según los modelos, sobre la capacidad máxima de adsorción del EBC del agua E1 con el carbón F-400.

Influencia del tipo de agua

Los valores de los parámetros de capacidad al equilibrio para el EBC, encontrados para los modelos IAST-Freundlich e IAST-Langmuir-Freundlich para el carbón activado F400, en un mismo plaguicida (imidacloprid) y en competencia con las dos aguas naturales (E1 y E2), son presentadas en la figura 7; donde se observa que para los dos modelos, el agua E1 tiene una capacidad de adsorción de la EBC bien superior que la correspondiente al agua E2: cerca del doble según el modelo IAST-LF y 3,4 veces más según el modelo IAST-F. Esta diferencia puede ser atribuida al hecho que las aguas son de origen diferente; el agua E1 es una mezcla de agua de origen subterráneo y superficial (agua de Francia), mientras que el agua E2 es un agua proveniente de un reservorio artificial (agua de Venezuela),

alimentado principalmente por el agua de un río donde llegan por escorrentía de agua de lluvia sobre zonas agrícolas.

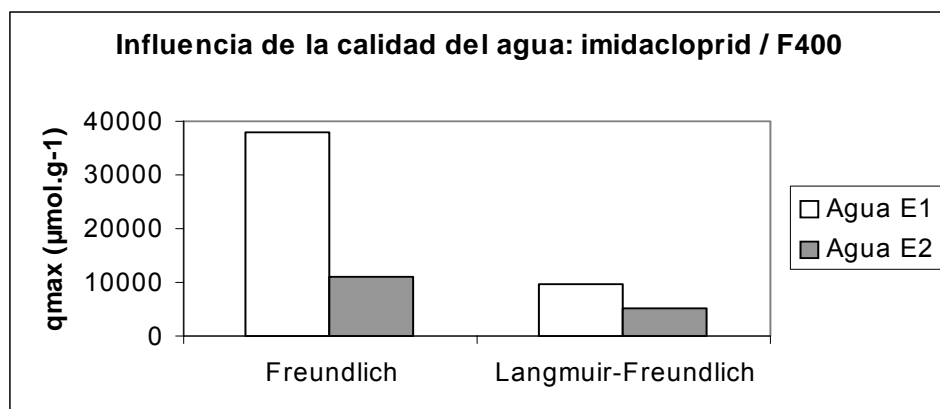


Figura 7. Influencia de la calidad del agua y del modelo sobre la capacidad máxima de adsorción del EBC del imidacloprid con el carbón F400.

La naturaleza de la materia orgánica es totalmente diferente: para el agua E1, donde la materia orgánica natural es relativamente fresca, pues proviene del lavado del suelo, la temperatura del agua es baja y por tanto la actividad biológica no tiene un efecto importante. El agua E2, por el contrario, es mantenida en un reservorio por muchos meses con temperaturas que están entre 25 y 30 °C; la materia orgánica en consecuencia sufre una oxidación biológica bien importante. Ahora bien, en general, mientras el compuesto orgánico es más oxidado, es más hidrófilo y se adsorbe menos. Adicionalmente, como esta última agua natural fue tomada después de un tratamiento de desinfección con cloro (pre-cloración), esta etapa de tratamiento contribuye igualmente a la oxidación de los compuestos orgánicos.

4. CONCLUSIONES

La utilización del modelo de competencia de la teoría de la solución adsorbida ideal (IAST) utilizando un compuesto ficticio equivalente (EBC) para representar la materia orgánica natural del agua (NOMW) y en asociación con los modelos de equilibrio en solución pura de Freundlich y Langmuir-Freundlich; permitieron determinar de manera satisfactoria los parámetros de equilibrio de la NOMW. Sin embargo, el error relativo promedio observado para el EBC (7-17%) es más grande que los observados para los mismos modelos en solución pura (<5-7%). Ciertos aspectos como la idealidad supuesta de la solución adsorbida, la determinación indirecta del EBC y la incertidumbre propia de los modelos para el EBC, como si se tratara de un verdadero compuesto, pueden en efecto ser la causa.

Las capacidades máximas de adsorción del EBC son 2,5 a 8,0 veces más grandes que para los plaguicidas, indicando que los sitios que alojan los plaguicidas, pueden alojar en número mucho más moléculas constituidas por el EBC. De la misma manera, las energías de interacción son más débiles para el EBC. Estos resultados son coherentes con una materia orgánica natural más hidrófila.

La calidad del agua natural tiene realmente una influencia sobre las energías de interacción del EBC. Este efecto es observado para el modelo Langmuir-Freundlich, pero no fue observado para el modelo de Freundlich. Por otra parte, mientras que el agua y el carbón son los mismos, el EBC en competencia con la atrazina presenta energías de interacción más débiles que el EBC en competencia con el imidacloprid, confirmando que el plaguicida que se adsorbe sobre los sitios más energéticos (el imidacloprid) conducirá a un EBC que se adsorberá igualmente sobre sitios más energéticos.

Existe una más grande capacidad de adsorción para el carbón activado F-400 que para el carbón activado V-100, en la adsorción del EBC. El carbón activado F-400 presenta un volumen más grande de microporos, estos están disponibles tanto para la adsorción de los micropoluentes, como la fracción de materia orgánica natural en competencia.

Finalmente, se obtuvo una capacidad de adsorción del EBC del agua E1 muy superior a la del agua E2 (de 2 a 3,4 veces); esto es debido a la naturaleza la materia orgánica de las aguas, que es totalmente diferente. Para el agua E1, la MON es relativamente fresca, una temperatura más baja y menos actividad biológica, mientras que el agua E2 estuvo mantenida dentro de un reservorio durante varios meses a temperaturas relativamente elevada (25-30°C) y en consecuencia una MON con una oxidación biológica más importante, que conduce a compuestos orgánicos más hidrófilos y con menos tendencia a la adsorción.

5. AGRADECIMIENTO

El autor agradece el apoyo a la Dirección de Investigación y Postgrado (DIP) de la UNEXPO-VR-Barquisimeto, en Venezuela; al Laboratorio de Calidad Ambiental de la UCLA en Venezuela; así como, al Laboratorio Rennais de Química y de Ingeniería de Procesos (LARCIP) en Francia.

6. REFERENCIAS

- [1] Abiven D., Adsorption de Pesticides sur Charbon Actif: Acquisition et Etude des Paramètres d'Equilibre et de Cinétique, Mise en Oeuvre du Lit Fluidise en Continu, Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1, Rennes, France, 2002, 220 pp.

- [2] Baup S., Elimination de Pesticides sur Lit de Charbon Actif en Grain en Présence de Matière Organique Naturelle. Elaboration d'un Protocole Couplant Expériences et Calculs Numériques Afin de Simuler les Equilibres et les Cinétiques Compétitifs d'Adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Rennes, France, 2000, 193 pp.
- [3] Gicquel L., Wolbert D. y Laplanche A., Adsorption de l'Atrazine par le Charbon Actif en Poudre: Influence des Matières Organiques et Minérales Dissoutes des Eaux Naturelles, *Environmental Technology*, 18, 1997, 467-478.
- [4] Nieszporek K. y Rudzinski W., On the Enthalpic Effects Accompanying the Mixed-Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces: a Theoretical Description Based on the Integral Equation Approach, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, 2002, 51-61.
- [5] Najm I., Snoeyink V. y Richard Y., Effect of Initial Concentration of SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon, *Journal of American Water Works Association*, 83(8), 1991, 57-63.
- [6] Myers A. y Prausnitz J., Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 11(1), 1965, 121-127.
- [7] Radke C. y Prausnitz J., Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 18(4), 1972, 761-768.
- [8] Noll K., Gouranis V. y Hou W, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 1992, 376 p
- [9] Duran M., Contribution à l'Etude de l'Adsorption et de la Biodégradation de Composés Organiques sur Charbon Actif: Cas du Phénol et de Dérivés Phénoliques, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 1997, 145 p.
- [10] Lebeau T., Lelievre C., Wolbert D., Laplanche A., Prados M. y Cote P., Effect of Natural Organic matter Loading on the Atrazine Adsorption Capacity of an Aging Powdered Activated Carbon Slurry, *Water Research*, 33 (7), 1999, 1695-1705.
- [11] Dudamel W., De Cazeaudumec Y., Wolbert D. y Laplanche A , Reducción de los Pesticidas del Agua en Presencia de Materia Orgánica, *Ingeniería Química*, 410, 2004, 161-175.
- [12] Gicquel L., Elimination par Adsorption sur Charbon Actif de L'Atrazine Contendue dans les Eaux à Potabiliser: Etude de la Compétition avec les Matières Organiques et Minérales Dissoutes et Modélisation, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Francia, 1996, 153 p.
- [13] Randke S. y Snoeyink V., Evaluating GAC Adsorptive Capacity, *Journal of American Water Works Association*, 75 (8), 1983, 406-413.
- [14] Dudamel W. y Wolbert D., Modelado No Isotérmico al Equilibrio de Plaguicidas en Fase Acuosa Sobre carbón Activado, *INTERCIENCIA*, 33 (1), 2008, 14-21.
- [15] Hsieh C. y Teng H., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon*, 38, 2000, 863-869.