



**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA  
Y ORGÁNICA**

**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO DEL PROCESO ADSORCIÓN-  
DESORCIÓN DEL HERBICIDA FLUROXYPYR  
POR MATERIALES DE CARBÓN: EFECTO  
DEL PH, DE LA TEMPERATURA, DE LA  
DUREZA DEL AGUA Y DE LA PRESENCIA DE  
MATERIAL ORGÁNICA NATURAL**

**PRESENTADA POR:  
LUISA MARÍA PASTRANA MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR:  
DRA. DÑA. VICTORIA LÓPEZ RAMÓN  
DR. D. CARLOS MORENO CASTILLO**

**JAÉN, 25 DE JUNIO DE 2010**

**ISBN 978-84-8439-554-6**

**Nombre y apellidos del autor:**

LUISA MARÍA PASTRANA MARTÍNEZ

**Título de la Tesis Doctoral:**

ESTUDIO DEL PROCESO ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL HERBICIDA FLUROXYPYR POR MATERIALES DE CARBÓN: EFECTO DEL pH, DE LA TEMPERATURA, DE LA DUREZA DEL AGUA Y DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL

**I.S.B.N.:**

978-84-8439-554-6

**Fecha de Lectura:**

25 DE JUNIO DE 2010

**Centro y Departamento en que fue realizada la lectura:**

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

*Departamento de Química Inorgánica y Orgánica*

**Composición del Tribunal/Dirección de la Tesis:**

Dirección de la Tesis	Dra. Dña. Victoria López Ramón Dr. D. Carlos Moreno Castillo
Presidente/a del Tribunal	Dr. D. Diego Cazorla Amorós
Vocales	Dr. D. Agustín F. Pérez Cadenas Dra. Dña. M <sup>a</sup> Isidora Bautista Toledo Dra. Dña. Ana Paula Baptista de Carvalho
Secretario/a	Dr. D. Miguel A. Álvarez Merino

**Calificación Obtenida:**

SOBRESALIENTE CUM LAUDE POR UNANIMIDAD



UNIVERSIDAD DE JAÉN

tesis doctoral

## Resumen

La contaminación de aguas medioambientales por pesticidas, particularmente por herbicidas, ha sido reconocida durante muchos años en la agricultura, por ello es necesario desarrollar la información necesaria sobre las características de estos contaminantes, para poder adoptar estrategias que prevengan o reduzcan al mínimo los impactos adversos que tienen sobre el bienestar humano y los medios naturales. El tratamiento de las aguas contaminadas por adsorción sobre carbones activados es una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas. El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio del proceso de adsorción en disolución acuosa del herbicida fluroxypyr sobre carbones activados con distintas formas (fibras, telas y granos).

La progresiva falta de recursos hídricos destinados al consumo humano, así como el creciente consumo de agua por parte de la industria, la agricultura y la población plantea un reto a la tecnología actual en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas. Además, la continua aparición de nuevos contaminantes ha despertado el interés de la comunidad científica para desarrollar y mejorar los tratamientos para la eliminación de dichos compuestos de nuestras reservas de aguas.

Una familia de contaminantes que ha despertado un gran interés son los pesticidas. En las aguas naturales de zonas agrícolas, y debido al uso indiscriminado de herbicidas, estos compuestos se van a encontrar presentes como contaminantes. Entre los problemas más frecuentes están la contaminación de aguas subterráneas y superficiales (acuíferos y pantanos), la eutrofización, problemas de salud pública por toxicidad de estos productos

fitosanitarios, etc.; por ello, a menudo se requiere la eliminación de éstos del agua. El herbicida fluroxypyr se utiliza para el control de malas hierbas en cereales, olivos y tierras de cultivo en barbecho.

Con objeto de conocer más acerca de los mecanismos que controlan los procesos de adsorción de este contaminante por los diferentes adsorbentes empleados se han estudiado los siguientes aspectos del proceso de adsorción, como son:

- Estudio del efecto de la temperatura, de la dureza y la alcalinidad del agua sobre la adsorción.
- Efecto del pH en la adsorción y desorción térmica del herbicida en fibras y telas de carbón activado.
- Estudio comparativo de las cinéticas de adsorción.
- Estudio de la adsorción competitiva fluroxypyr - ácido tánico bajo condiciones estáticas y dinámicas.

La primera parte del trabajo llevada a cabo fue la caracterización físico-química del contaminante, la caracterización química y textural de los adsorbentes seleccionados y el estudio cinético del proceso de adsorción. Después se completó con el estudio del efecto de la química superficial del carbón, pH de la disolución y temperatura en la eliminación del herbicida de disoluciones acuosas mediante adsorción en diferentes materiales de carbón.

La adsorción de fluroxypyr sobre los carbones activados al pH de la disolución (pH 4) muestra que, a bajas concentraciones de herbicida, cuando las interacciones adsorbato-adsorbente se ponen de manifiesto, la cantidad de fluroxypyr adsorbido está relacionada con la hidrofobicidad superficial. Las mayores interacciones adsorbato-adsorbente que se dan en las muestras desmineralizadas frente a las originales, se pueden explicar debido a que después de la desmineralización se produce un incremento de la hidrofobicidad de las superficies de los carbones. Bajo las condiciones experimentales usadas, la fibra y la tela de carbón activado son las que presentan mejores resultados debido a sus características texturales.

Los resultados del estudio del efecto de la temperatura muestran que el proceso de adsorción es exótermico entre 15 y 35 °C, debido principalmente al aumento de la energía vibracional de las moléculas adsorbidas con el incremento de la temperatura. Los parámetros termodinámicos obtenidos de las isotermas de adsorción de fluroxypyr sobre la fibra de carbón activado muestran una interacción adsorbato-adsorbente muy fuerte, debido al fuerte carácter hidrófobo de la fibra.

A bajas concentraciones de equilibrio, la cantidad de herbicida adsorbido aumenta cuando la dureza y la alcalinidad del agua aumentan y ello es debido a que cuando predominan las interacciones no-electrostáticas adsorbente-adsorbato, la sal apantalla las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de fluroxypyr cargadas en disolución produciéndose un incremento en la adsorción. Sin embargo, la cantidad adsorbida en agua destilada fue la mayor a las concentraciones de equilibrio más altas ya que en este caso no existe competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de fluroxypyr por los sitios de adsorción del adsorbente.

El estudio de la adsorción del herbicida usando columnas de carbón, muestra que los valores obtenidos del volumen de rotura y cantidad adsorbida del herbicida en el punto de rotura son más pequeños en agua del grifo que en agua destilada. La tela de carbón activado es la que presenta unas mejores características como adsorbente, ya que el valor de la altura de la zona de transferencia de masas es menor y los correspondientes valores de cantidad adsorbida son los mayores. Los resultados obtenidos también indicaron que el consumo de carbón es menor cuando se emplea como adsorbente tela frente a carbón activado granular.

Cuando se estudia la adsorción de FLX en función del pH (2, 4, 7 y 10) se deduce que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir el pH de la disolución. Este comportamiento se explica debido a las variaciones en la solubilidad del fluroxypyr y a las interacciones electrostáticas y de dispersión que aparecen con los cambios en el pH de la disolución. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 2, al cual el adsorbato se encuentra no ionizado y muestra la menor solubilidad. Es decir cuando las interacciones de

dispersión adsorbente-adsorbato son las predominantes y además no existen interacciones repulsivas entre las moléculas de fluroxypyr.

El estudio de la desorción térmica del herbicida a los diferentes valores de pH muestra que cuando el pH de la disolución durante el proceso de adsorción aumenta desde 2 a 10, se produce un incremento del 11 al 35 % en el residuo que queda sobre la superficie de carbón después de la desorción térmica del herbicida adsorbido a 800 °C. Los perfiles de DTG obtenidos de la muestra de tela de carbón activado saturada y seca, muestran dos picos de desorción cuando el proceso de adsorción se llevó a cabo a pH 2 y 4 y un solo pico cuando la adsorción se realiza a pH 7 y 10. La presencia de uno o dos picos está relacionada con el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente establecidas en el proceso de adsorción. El predominio de interacciones electrostáticas favorece los enlaces fuertes o el fluroxypyr quimisorbido. Las mayores cantidades de herbicida adsorbido y térmicamente desorbido se producen a pH 2, cuando sólo intervienen en el proceso de adsorción interacciones no-electrostáticas entre las moléculas de fluroxypyr y la superficie de carbón activado.

Las energías de desorción obtenidas de los picos de menor temperatura corresponden a las moléculas de herbicida débilmente enlazadas. Los correspondientes factores pre-exponenciales para la desorción son del orden de magnitud de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valor considerablemente menor que el valor teórico de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  para un proceso de desorción primario sin readsorción. Esto puede ser debido a la readsorción del fluroxypyr fisorbido durante el experimento de desorción térmica. Esta readsorción se da con bastante frecuencia en materiales altamente porosos, como es el caso de la tela de carbón activado.

Los perfiles de DTGs obtenidos después del lavado con agua de la muestra de tela de carbón activado saturada y seca, muestran una mayor cantidad de herbicida liberado del carbón. Los resultados obtenidos muestran que el fluroxypyr fisorbido es eliminado de la tela saturada y seca con el lavado con agua destilada, dejando una pequeña cantidad de residuo en la superficie del carbón después del tratamiento térmico a 800 °C.

En el estudio cinético llevado a cabo sobre carbón activado granular en disolución acuosa se han empleado varios métodos experimentales: un sistema de baño agitado a temperatura constante y un sistema formado por una columna en régimen diferencial con distintas velocidades de flujo volumétrico. La condición de régimen diferencial se alcanza para las velocidades superficiales más altas empleadas.

Los resultados obtenidos con ambos equipos son equivalentes en términos de la evolución de la concentración del herbicida con el tiempo. Sin embargo, el método de columna de adsorción diferencial presenta la gran ventaja de poder controlar la velocidad superficial de la disolución, parámetro indispensable para poder cuantificar el fenómeno de transferencia externa del proceso. La dependencia de la velocidad inicial de adsorción con la velocidad superficial, indica que la cinética de adsorción al comienzo del proceso, está limitada por la transferencia externa de masa.

El cálculo de la velocidad de transferencia externa de masa muestra una buena correlación entre los valores experimentales y los obtenidos de forma teórica (mediante la teoría clásica de Chilton y Colburn) sabiendo que los errores experimentales resultan de la medida de las pendientes iniciales en las curvas  $C = f(t)$  y pueden alcanzar  $\pm 15\%$ . Este resultado confirma que la velocidad inicial de adsorción está controlada por el fenómeno de transferencia externa de masa con una concentración en la superficie de las partículas igual a cero.

El cálculo del valor del coeficiente de difusión interna (difusión superficial) fue estimado por medio del modelo de difusión superficial homogénea y mediante soluciones polinómicas tabuladas en bibliografía. Los valores del coeficiente de difusión superficial mostraron un buen ajuste para la mayor velocidad de flujo utilizada (con ambos métodos de obtención), mostrando que a esta velocidad superficial, el proceso de adsorción del fluroxypr está controlado fundamentalmente por la resistencia a la transferencia de masa en el interior de las partículas. El alto valor obtenido del número de Biot confirma este resultado. El valor del coeficiente de difusión interna depende de la concentración inicial de la disolución de herbicida.

Los valores obtenidos del coeficiente de difusión interna para el sistema en columna diferencial fueron utilizados para el cálculo de este coeficiente en el sistema en baño agitado. Los resultados mostraron una mayor limitación por transferencia externa, y la obtención de un menor número de Biot en las cinéticas de adsorción llevadas a cabo en baño agitado.

Las cinéticas de adsorción obtenidas con ambos métodos se ajustaron con el modelo cinético de pseudo-primero, pseudo-segundo orden, modelo de Elovich y modelo de difusión intraparticular. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, independientemente de la concentración inicial, el mejor ajuste corresponde a los modelos de segundo orden y de Elovich. Las constantes cinéticas obtenidas fueron menores para la menor velocidad superficial empleada debido a las fuertes limitaciones por la transferencia externa de masa en la primera etapa del proceso de adsorción. El ajuste de estos modelos a los datos obtenidos experimentalmente mejora cuando la velocidad superficial disminuye.

El estudio del efecto de la materia orgánica natural (ácido tánico) en las isotermas de adsorción de fluroxypyr sobre los materiales de carbón empleados pone de manifiesto que la presencia de ácido tánico prácticamente no afecta al valor de la capacidad de adsorción. Esto se debe a que los carbones usados son muy microporosos y la concentración de ácido tánico en disolución es pequeña en comparación a la del herbicida.

La disminución de la capacidad de adsorción cuando la concentración de equilibrio en la disolución es la unidad ( $K_f$ ) indica que la presencia de ácido tánico dificulta el acceso a los microporos del carbón produciendo una disminución en la cantidad de fluroxypyr adsorbido.

Para bajas concentraciones de fluroxypyr en disolución, cuando se usa agua del grifo en vez de agua destilada tanto en ausencia como en presencia de ácido tánico, el valor de  $K_f$  aumenta. En estas condiciones predominarían las interacciones no electrostáticas adsorbente-adsorbato y la presencia de sal apantalla las interacciones repulsivas entre las moléculas en disolución favoreciendo la adsorción de fluroxypyr. Sin embargo cuando aumenta la concentración de fluroxypyr en disolución, la mayor capacidad de adsorción

se obtiene en agua destilada debido a que en este caso no hay competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de herbicida.

La adsorción del herbicida en régimen dinámico muestra que los valores de  $V_B$ ,  $X_B$  y  $X_{0,9}$  son menores en presencia de ácido tánico, así como en agua del grifo en comparación con agua destilada. Es decir que se observa un efecto competitivo tanto de la materia orgánica natural como de las sales que dan dureza al agua con las moléculas de herbicida.

La presencia de ácido tánico en la disolución aumenta el consumo de carbón pero este aumento es menor en el caso de la tela de carbón activado que en el carbón activado granular. Este resultado puede estar relacionado con la estructura microporosa más favorable de la tela que del carbón granular.

## Abstract

Herbicides are used worldwide in agriculture to control plagues, in order to increase crops yields. The herbicides can be quite useful in the agricultural production, especially when the climate favours the development of plagues. However, because of the extension of this intensive agriculture during the last 30 years, the varieties and amounts of herbicides used to improve the yield of crops have increased markedly. Indeed, herbicides have become some of the most frequently occurring organic pollutants in natural waters and, therefore, great concern has developed about their possible effects on public health and on the environment.

Among the numerous agrochemicals in use today, the herbicide fluroxypyr (FLX) has been widely used in agriculture. It is applied to control of a wide range of broadleaf weeds in sugar cane, cereals, sweet corn and olive trees (as post-emergency herbicide).

Activated carbon is the most important carbon material uses to adsorb organic solutes from aqueous solutions, although the use of activated carbon fibers and activated carbon cloths has been continuously growing in recent years. These carbon materials are applied across a wide spectrum of systems such as drinking water and wastewater treatments and are used in the food, beverage pharmaceutical and chemical industries. Furthermore, activated carbon adsorption has been cited by the US Environmental Protection Agency as one of the best available environmental control technologies.

The main objective of this Thesis was to investigate the behaviour of different activated carbons on the batch and column adsorption, the regeneration process by thermal treatments and the kinetics study of FLX from aqueous solutions. The effect of solution pH, temperature, water hardness and alkalinity as well as the presence of natural organic matter on the removal of FLX from waters has been studied.

Four commercial activated carbons were used in this study: a granular activated carbon (GAC) with particle size of 0.5 mm type 208C, an activated carbon in the form of pellets with diameter of 0.7-0.8 mm and length of 4.0-4.5 mm from Norit, an activated carbon fiber (ACF) with diameter of 9  $\mu\text{m}$  and length of 3 mm and an activated carbon cloth (ACC) with thickness of 0.45 mm. Portions of GAC and Norit were demineralized using HCl and HF following the method proposed by Bishop and Ward. Demineralized activated carbons are designated with the name of the carbon followed by -D.

Carbon adsorbents were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K, obtaining the surface area,  $S_{\text{BET}}$ , by application of the BET equation. The Dubinin-Radushkevich and Stoeckli equations were also applied to obtain the micropore volume,  $W_0$ , and mean micropore width,  $L_0$ . The mesopore volume of samples was obtained from the difference between the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at a relative pressure of 0.95 and the  $W_0$ .

The oxygen content of activated carbons was obtained by using an elemental analyzer. Ash content was determined by burning a portion of activated carbon in a furnace at 1083 K and weighing the remaining mass. The pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was determined from potentiometric titration.

The herbicide was supplied by Sigma-Aldrich with a purity of 99 %. Its molecular dimensions were obtained from data collected by X-ray diffraction. The herbicide was also characterized by potentiometric titration to determine its speciation diagram as a function of the pH, which yields information on the distribution of the different forms in aqueous medium at different pH values.

Mean width of micropores ranged from 1.21 to 1.69 nm; therefore they were fully accessible to FLX molecules, whose dimensions are 1.15-0.89-0.36 nm (length-width-height). GAC and Norit demineralization produced a decrease in their ash content and a slight increase in their mesoporosity, probably due to the removal of mineral matter in these pores; this treatment also diminished the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  and oxygen content.

The ratio between the immersion enthalpies into water and benzene,  $\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})/\Delta_i\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , was used as a measure of the hydrophobicity of the adsorbent

surface, with a lower ratio indicating greater hydrophobicity. ACF and ACC had a similar hydrophobicity, which was the highest among the activated carbons used. GAC and Norit samples showed a lower hydrophobicity because of their higher ash and oxygen contents; demineralization of the carbons reduced these contents and increased their hydrophobicity.

The adsorption was made at 15, 25 and 35 °C and FLX solutions were prepared using distilled water, laboratory-prepared water with different degrees of hardness and alkalinity and tap water. These factors, together with surface chemistry of carbon adsorbents, were taken into account to elucidate the FLX adsorption process on the carbon materials used. Adsorption isotherms were analyzed by means of the Langmuir and Freundlich equations and column adsorption data were used to obtain the breakthrough curves from which column characteristics were obtained.

FLX adsorption isotherms on different carbon materials were obtained at 25 °C. ACF and GAC samples were selected in order to study the effects on FLX adsorption of water hardness and alkalinity and ACF and GAC and GAC-D for the temperature effects. In all carbons studied it was found that at low FLX surface concentrations, when adsorbent- adsorbate interactions are usually apparent, the amount of FLX adsorbed was related to the surface hydrophobicity. Thus, the higher the surface hydrophobicity, the higher the amount of FLX adsorbed. The surface area of carbons covered by FLX molecules ranged from 60 to 65%. Hence, not all of the activated carbon surface area was used in the removal of FLX molecules. This was likely due to the greater repulsions between adsorbed FLX molecules at high coverage and/or to the lesser accessibility of the smaller micropores for the FLX molecules.

Adsorption was exothermic between 15 and 35 °C due to an increase in the vibrational energy of adsorbed molecules with higher temperature. Hence, more adsorbed molecules have sufficient energy to overcome the attractive interactions and desorb back into solution. Adsorption of FLX on ACF was the most exothermic process, indicating a very strong adsorbent-adsorbate interaction. The entropy variation was lowest in this case because the adsorbed molecules had less freedom than on the other carbons studied. ACF-FLX

interactions were strongest because ACF was more hydrophobic than both GAC and GAC-D, increasing the hydrophobic interactions. In addition, under the experimental conditions used (pH 4), the positive charge was higher on ACF than on GAC-D, therefore the FLX molecules showed greater attractive electrostatic interactions with ACF than with GAC-D. Adsorption enthalpy on GAC-D was more exothermic than on GAC, indicating a stronger adsorbent-adsorbate interaction for GAC-D than for GAC.

Adsorption kinetics on ACF was much faster than on GAC due to the much smaller size of the fiber and its different micropore network. Thus, micropores are more easily reached in ACF than in GAC because they are perpendicular to the fiber axis and directly open to the external surface. The adsorption kinetics was slower on ACC due to the increase in size from the weaving of the fibers, but it was still faster than on GAC.

Variations in FLX solubility with water hardness and alkalinity showed a salting-in effect. Inorganic ions were adsorbed to a varied extent on the activated carbons. Adsorption isotherms showed that below an FLX equilibrium concentration of around  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , the amount adsorbed increased with greater water hardness. However, the amount adsorbed from distilled water was largest at higher equilibrium concentrations. Thus,  $K_F$  from the Freundlich equation increased linearly when the water hardness increased; because salt screens electrostatic repulsions between charged FLX molecules when non-electrostatic adsorbent-adsorbate attraction predominates, increasing their adsorption. The highest  $X_m$  value from the Langmuir equation was found with distilled water, because there was no competition between inorganic ions and FLX molecules for the adsorption sites of the adsorbent. This competition was apparent at solution concentrations above  $6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Column adsorption experiments show the column breakthrough volume and the amount adsorbed at breakthrough were smaller in tap water than in distilled water. This is due to the high FLX inlet concentration used, at which competition between FLX molecules and inorganic ions is apparent. Comparison between the adsorbents at the same bed depth showed that ACC had the best characteristics for FLX removal, i.e., the lowest height of the

mass transfer zone and highest amount adsorbed at breakthrough value. In the case of GAC, the amount of carbon packed in the column bed was double that observed for ACC at the same bed depth, and the degree of packing value was also higher in GAC than in ACC. However, ACC behaves as a better adsorbent than GAC because it has a more appropriate porosity for dynamic adsorption.

Carbon consumption requirement was calculated by dividing the mass of carbon by the breakthrough volume. The curves obtained allow the optimum combination of superficial contact time and carbon saturation rate to be determined. Results obtained indicate that carbon consumption was lower when ACC was used.

The adsorption and thermal desorption of the herbicide FLX on activated carbon fibers and cloth at different pH value. The results show the effect of solution pH on the adsorption of FLX from diluted aqueous solutions on activated carbon fibers and cloth and on the thermal desorption of FLX up to 800 °C. For this purpose, adsorption was carried out at 25 and 40 °C using unbuffered (pH 4) and buffered (at pH of 2, 7 and 10) FLX solutions. Results obtained show that FLX adsorption decreases when solution pH increases from pH 2 to 10. This behavior can be explained by: i) variations in the solubility of FLX with pH, ii) dispersive interactions between the aromatic ring of FLX and graphene layers of the carbon surface, and iii) electrostatic interactions between adsorbate and adsorbent and among the adsorbed FLX molecules themselves.

Variations in solubility affect hydrophobic interactions in such a way that an increase in water solubility of the adsorbate reduces its interactions with hydrophobic parts of the adsorbent. The highest adsorption capacity was obtained at pH 2, at which the FLX showed its lowest solubility. The high adsorption at this pH is also due to the predominance of dispersive interactions between the graphene layers of the adsorbent and the undissociated FLX molecules. When the solution has a pH above 2, the FLX molecules are negatively charged, whereas the carbon surface is positively charged below pH 7 (ACF) or pH 8 (ACC). Thus, FLX is around 80 % dissociated at pH 4.

This increases electrostatic attractions between adsorbate and adsorbent and increases electrostatic repulsions among adsorbate molecules adsorbed at pH 4, while simultaneously decreasing dispersive interactions between the undissociated molecules and the carbon surface. Adsorption capacity may be lower at pH 4 than at pH 2 because the electrostatic attractions cannot overcome the decrease in  $X_m$  caused by the electrostatic repulsions and by the decrease in hydrophobic and dispersive interactions. When adsorption is carried out at pH 7, the ACF surface is uncharged and the ACC surface has a very low positive charge, while the FLX is completely dissociated. Under these conditions, the predominant electrostatic interaction is the repulsion among adsorbed FLX molecules. Finally, at pH 10 there is a predominance of repulsive interactions between the carbon surface (negatively charged) and the adsorbate molecules (also negatively charged) and among adsorbed FLX molecules.

ACC was selected to study the thermal desorption of FLX after its adsorption at different pH values. After thermal desorption of the oven-dried spent ACC, DTG profiles were obtained. The percentage of weight loss after heating at 800 °C was obtained from these experiments. All weight loss calculations were made with respect to the amount of adsorbed FLX obtained from UV-spectrophotometry.

DTG profiles shift to higher temperatures with an increase in the heating rate, according to classical temperature programmed desorption theory. The activation desorption energy, may be calculated from the shift of the temperature, with heating rate, according to a first-order desorption process.

Thermal desorption of FLX left a residue on the carbon surface, which increased with higher adsorption pH. This indicates that when dispersive and hydrophobic interactions predominate, as in the case of pH 2, FLX is more readily removed, leaving a smaller amount of residue. DTG profiles of the oven-dried spent ACC show two desorption peaks when the adsorption was carried out at pH 2 and 4 and only one peak at pH 7 and 10. In the case of pH 2 and 4, the desorption peak at the lower temperature corresponds to the desorption of weakly bound or physisorbed FLX, whereas the peak at the

higher temperature corresponds to strongly bound or chemisorbed FLX. At pH 7 and 10, the only desorption peak appears at a temperature approximately midway between the two peaks appearing at pH 2 and 4. The appearance of one or two peaks in the DTG profiles can be related to the type of adsorbate-adsorbent interactions established during the adsorption process. Thus, these interactions are non-electrostatic at pH 2 and partly non-electrostatic at pH 4 because 20% of the FLX is undissociated. However, at pH 7 and 10 the only interactions are electrostatic, giving rise to one desorption peak. Therefore the predominance of electrostatic interactions favors the strongly bound or chemisorbed FLX.

The pre-exponential factor for desorption is of the order of magnitude of  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , considerably lower than the theoretical value of  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  for an elementary desorption process without readsorption. This must be because readsorption of physisorbed FLX occurs during the TG run. The high activation energy and order of magnitude of the pre-exponential factor for the strongly bound FLX indicate that the peak corresponds to an irreversible chemical reaction due to its decomposition, which leads to a carbonaceous residue on the carbon surface and the evolution of different gases.

After washing the oven-dried spent ACC, there was a higher amount of FLX released from the carbon. In addition, the first desorption peak disappeared from the DTG profiles, leaving only the peak at the higher temperature, with similar activation desorption energy values as before washing. These results indicate that the physisorbed FLX is removed from the oven-dried spent ACC by washing with water, leaving a smaller amount of residue on the carbon surface after the heat treatment at 800 °C.

Adsorption kinetics of FLX herbicide in aqueous solution onto granular activated carbon were obtained using a differential micro column batch adsorber (DCBA), at various solution flow rates, and with a commonly used stirred bath adsorber. The DCBA allows the effect of the solution superficial velocity on the adsorption rate to be studied. Advantages and drawbacks of such an apparatus with respect to the more commonly used stirred bath adsorber for studying adsorption kinetics are presented.

The rate of the external mass transfer can be calculated through the classical Chilton and Colburn analogy approach, for the various superficial velocities used. Comparison of the initial average adsorption rates obtained experimentally and those calculated shows a satisfactory agreement between experimental and theoretical values knowing that experimental errors on rates reach  $\pm 15\%$ . These results confirmed that the initial rate of adsorption is that of the external transport with a solution concentration equal to zero at the external surface of particles.

Results obtained in the course of the kinetic measurements carried out with the DCBA have been interpreted in the frame of the homogeneous surface diffusion model (HSDM). Solutions obtained through the FAST 2.0 software provided good fits of the experimental results. Logarithmic polynomial user-oriented solutions also provided good fits of the experimental results obtained at the highest solution flow rate because, under this condition, internal mass transfer was predominant most of the time of the kinetic measurements. These fits led to the determination of the superficial diffusion coefficients  $D_s$ . These coefficients were dependant on the solution initial concentration in agreement with results reported in the literature. Results obtained with the SBA have been quite satisfactorily fitted with solutions obtained with the FAST 2.0 software run with  $D_s$  values obtained from experiments carried out with the DCBA set up.

A lumped kinetic analysis using the popular models called pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra particle diffusion showed that, in general agreement with literature results for other organic molecules, the best fits of the experimental results are obtained with the second order and the Elovich models. In addition, the corresponding kinetic constants dropped for the lowest superficial velocity used, because of strong kinetic limitations by the external mass transfer in the first stage of the adsorption process. The fittings of experimental data with these models improve when the superficial velocity decreases.

The influence of tannic (TA) acid on the removal of herbicide FLX was studied. Adsorption isotherms were analyzed by means of the Langmuir and Freundlich

equations, and column adsorption data were used to obtain the breakthrough curves from which column characteristics were obtained. Granular activated carbon (GAC) and activated carbon cloth (ACC) were used, conducting adsorption experiments with distilled water and tap water in the removal of the FLX.

The results show that the presence of TA had practically no effect on the adsorption capacity. This can be explained by the carbons were essentially microporous and the concentration of the TA in solution is small in comparison to that of the herbicide. For this reason at high superficial concentrations of FLX, the presence of TA in the solution has no influence on the FLX adsorption capacity.

The presence of TA decreased the unit capacity factor,  $K_F$ . These results indicate that at low surface concentrations, the presence of TA competes directly with the micropollutant for adsorption sites on activated carbon. This brings about a significant reduction in the adsorption capacity for the herbicide.

## **CONCLUSIONS**

FLX adsorption-desorption studies on four commercial activated carbons were performed, exploring the influence of operational variables (pH, temperature, water hardness and alkalinity, the presence of tannic acid) and the adsorption kinetics using a shaken batch adsorber (SBA) and a differential column batch adsorber (DCBA). The main conclusions obtained were:

In all activated carbons studied it was found that at low FLX surface concentrations, when adsorbent-adsorbate interactions are usually apparent, the amount of FLX adsorbed was related to the surface hydrophobicity. Thus, the higher the surface hydrophobicity, the higher the amount of FLX adsorbed.

Adsorption was exothermic between 288 and 308 K and the adsorption enthalpy increased when the hydrophobicity of the carbon surface increased.

Adsorption isotherms showed that at low FLX equilibrium concentration, the amount adsorbed increased with greater water hardness. However, the amount adsorbed from distilled water was largest at higher equilibrium concentrations.

The column breakthrough volume and the amount adsorbed at breakthrough were smaller in tap water than in distilled water. Comparison between the adsorbents at the same bed depth showed that ACC had the best characteristics for FLX removal. In addition, carbon consumption was lower with ACC than with the use of granular activated carbon.

Results obtained show that FLX adsorption decreases when solution pH increases from pH 2 to 10. This behavior is explained by variations in the solubility of FLX and in the dispersive and electrostatic interactions that appear with changes in the solution pH. The highest adsorption capacity is obtained at pH 2, when the adsorbate is undissociated and shows the lowest solubility and when adsorbent-adsorbate dispersive interactions predominate and there are no repulsive interactions among adsorbed FLX molecules.

The highest amounts of FLX adsorbed and thermally desorbed (pH 2) are obtained when operate only non-electrostatic interactions between the FLX molecules and the carbon surface.

When the oven-dried spent ACC is washed with water, the physisorbed FLX is eliminated, leading to a smaller amount of residue left on the carbon surface after the heat treatment at 1073 K.

The estimation of the external transfer coefficients through the classical Chilton and Colburn analogy approach showed that, as expected, the experimental initial adsorption rate ( $t = 0$ ) is that of the external film transfer, with a solution concentration equal to zero at the external surface of particles.

Results obtained in the course of the kinetic measurements carried out with the DCBA have been interpreted in the frame of the homogeneous surface diffusion model (HSDM). Internal mass transfer was predominant most of

the time of the kinetic measurements for the experimental results obtained at the highest solution flow rate coefficients. Results obtained with the SBA have been quite satisfactorily fitted with solutions obtained with the FAST 2.0 software run with  $D_s$  values obtained from experiments carried out with the DCBA set up.

The influence of tannic acid on the removal of herbicide FLX was studied. The results show that the presence of TA had practically no effect on the adsorption capacity. This can be explain by the carbons were essentially microporous and the concentration of the TA in solution is small in comparison to that of the herbicide.

The presence of TA increased the carbon consumption. This factor was lower when ACC was used because it had a more appropriate microporosity.



UNIVERSIDAD DE JAÉN

ESTUDIO DEL PROCESO DE  
ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL  
HERBICIDA FLUROXYPYR POR  
MATERIALES DE CARBÓN: EFECTO  
DEL pH, DE LA TEMPERATURA, DE  
LA DUREZA DEL AGUA Y DE LA  
PRESENCIA DE MATERIA  
ORGÁNICA NATURAL

**LUISA MARÍA PASTRANA MARTÍNEZ**

tesis doctoral

*"Lo que embellece al desierto es que  
en alguna parte esconde un pozo de agua"*

**Antoine de Saint-Exupery**

En la vida, solo se puede lograr algo gracias al apoyo, confianza y esfuerzo de quienes creen en ti y a las motivaciones de la vida misma, por ello agradezco a todas las personas que de alguna manera me han ayudado en esta etapa.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

A mis directores de Tesis: Prof. Dr. Carlos Moreno Castilla y Prof<sup>a</sup>. Dra. M<sup>a</sup> Victoria López Ramón, por su apoyo, dedicación, esfuerzo y compromiso con mi formación.

Al Prof. Dr. Miguel Ángel Álvarez Merino por su interés demostrado por mi trabajo y su colaboración, a la Dra. María Ángeles Fontecha Cámara porque ha sido una amiga inmejorable tanto fuera como dentro del laboratorio y a mi compañero José María Rincón Martín por su ayuda y apoyo durante este tiempo.

Al Prof. Jean-Pierre Joly, Prof<sup>a</sup>. Catherine Morlay, Prof. Alain Perrard y Prof<sup>a</sup> Agnès Joly por la excelente acogida que me brindaron durante mi estancia en Lyon, por su ayuda inestimable en el laboratorio y su apoyo incondicional en todo momento. Así mismo, no quisiera olvidarme de todos los compañeros que conocí en el CNRS y que me hicieron participe de la cultura francesa.

A todos los miembros del Grupo de Investigación en Materiales de Carbón de la Universidad de Granada por su ayuda desinteresada en mi trabajo y por todos sus buenos consejos.

Al Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén, por darme las facilidades y ayuda necesarias para desarrollar este trabajo.

A mis amigos, en especial a José Manuel de la Torre (por estar ahí), Antonio Calohorro (Monsieur Casanova), Antonio Peñas (My Goodness my...), Antonio Ramón, Laura "pescailla", Chari, Antonio Santiago (Cardhuman), Pachy, Lourdes, Laura, Juan Carlos (pataliebre), Tim y Jesús. Gracias por todos y cada uno de los momentos que hicieron de esta tesis, el mejor de los pretextos para conoceros y por estar en esos momentos que le dan sentido a la vida.

A los miembros del Centro de Instrumentación Científico-Técnico de la Universidad de Jaén.

A mi familia, por todo el apoyo y ser la razón de mi deseo de superación.

A Sergio, por haberme hecho sentir tan especial cada día y por haberme escuchado siempre que lo he necesitado.

Por último, al Ministerio de Educación y Ciencia y FEDER, proyectos de investigación CTQ2004-07783-C02-02 y CTQ2007-67792-C02-02 del Programa del Plan Nacional I+D+i, gracias a los cuales he disfrutado tanto de un contrato laboral de investigación como de una beca del Programa de Formación de Personal Investigador, que han hecho posible la realización de esta Tesis.

*A mis padres*

*Porque gracias a ellos soy lo que soy.*

*A mis hermanos*

*Por aceptar y apoyarme en todas mis decisiones.*

*A Sergio*

*Por todo, que es incontable e inexplicable.*

# ÍNDICE

# Índice

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1. Contaminación del Agua .....	12
2. Herbicidas .....	15
3. Sistemas de tratamiento de las aguas.....	23
4. Adsorción de herbicidas sobre carbón activado.....	27
5. Objetivos y contenidos de la tesis .....	34
6. Bibliografía .....	37

## CAPÍTULO II. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y CURVAS DE ROTURA DEL HERBICIDA FLUROXYPYR EN DISOLUCIÓN ACUOSA OBTENIDAS SOBRE DIFERENTES TIPOS DE CARBONES ACTIVADOS. EFECTO DE LA TEMPERATURA, DUREZA Y ALCALINIDAD DEL AGUA

1. Introducción.....	45
2. Experimental.....	46
2.1. Carbones activados.....	47
2.2. Caracterización de los carbones activados.....	58
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
2.2.2. Adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C .....	49
2.2.2.1. Aplicación del modelo BET.....	50
2.2.2.2. Aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich .....	52
2.2.3. Determinación de densidades .....	53
2.2.4. Análisis elemental .....	54
2.2.5. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales .....	54
2.2.6. Valoraciones potenciométricas. Determinación del pH en el punto de carga cero (pHPCC) .....	55

2.2.7. Calorimetría de inmersión .....	57
2.2.8. Determinación del contenido en cenizas .....	57
2.3. Fluroxypyr.....	58
2.4. Caracterización del adsortivo.....	59
2.4.1. Determinación del tamaño y polaridad de FLX.....	59
2.4.2. Diagrama de distribución de especies del FLX. Estudio de los equilibrios de protonación .....	59
2.4.3. Determinación de la solubilidad .....	60
2.4.4. Determinación de FLX.....	61
2.5. Determinación de las cinéticas de adsorción .....	61
2.6. Adsorción en régimen estático .....	62
2.6.1. Determinación de las isotermas de adsorción.....	62
2.6.1.1. Modelos de isotermas de adsorción .....	65
2.7. Adsorción en régimen dinámico .....	66
2.7.1. Concepto de zona de transferencia de masa y curva de rotura....	67
2.7.2. Determinación de las curvas de rotura .....	68
2.7.3. Determinación de las características de las columnas .....	70
3. Resultados y discusión.....	72
3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados .....	72
3.2. Caracterización del adsortivo.....	77
3.3. Cinética de adsorción .....	80
3.4. Isotermas de adsorción .....	82
3.4.1. Influencia de la temperatura en el proceso de adsorción .....	86
3.4.2. Influencia de la dureza y la alcalinidad en el proceso de adsorción.....	90
3.5. Estudio en régimen dinámico. Influencia de la dureza y alcalinidad del agua .....	97
4. Conclusiones.....	100
5. Bibliografía .....	102
6. Apéndice .....	109

### CAPÍTULO III. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN TÉRMICA DEL HERBICIDA FLUROXYPYR EN FIBRAS Y TELAS DE CARBÓN ACTIVADO A DIFERENTES VALORES DE pH

1. Introducción.....	123
2. Experimental.....	123
2.1. Análisis termogravimétrico.....	124
3. Resultados y discusión.....	125
3.1. Efecto del ph.....	125
3.2. Efecto de la temperatura .....	132
3.3. Estudio de la desorción térmica del FLX .....	135
4. Conclusiones.....	143
5. Bibliografía .....	145
6. Apéndice .....	148

### CHAPTER IV. ADSORPTION KINETICS OF FLUROXYPYR HERBICIDE IN AQUEOUS SOLUTION ONTO GRANULAR ACTIVATED CARBON

1. Introduction .....	163
2. Theory .....	164
2.1. Differential column batch adsorber.....	164
2.2. Homogeneous surface diffusion model.....	167
2.3. Adsorption models.....	168
2.3.1. Pseudo-first-order rate equation.....	168
2.3.2. Pseudo-second-order rate equation .....	169
2.3.3. Elovich equation.....	170
2.3.4. Intraparticle diffusion model .....	170
3. Materials and methods .....	171
4. Results and discussion .....	172
4.1. Adsorption isotherm.....	172
4.2. Shaken batch experiments.....	173

4.3. Differential column batch adsorber.....	174
4.3.1. External diffusion .....	178
4.3.2. Internal diffusion.....	181
4.4. Analysis by formal models .....	184
4.4.1. Differential column batch adsorber .....	185
4.4.2. Shaken batch adsorber .....	189
5. Conclusions .....	190
6. Notation .....	192
7. References.....	193

## CAPÍTULO V. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE FLUROXYPYR Y ÁCIDO TÁNICO BAJO CONDICIONES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS

1. Introducción.....	199
2. Experimental.....	203
2.1. Adsorción competitiva en régimen estático.....	205
2.2. Adsorción competitiva en régimen dinámico .....	206
3. Resultados y discusión.....	206
3.1. Isotermas de adsorción de FLX en presencia de AT.....	207
3.2. Curvas de rotura de FLX en presencia de AT.....	212
4. Conclusiones.....	215
5. Bibliografía .....	216
6. Apéndice .....	220

## CAPÍTULO VI. RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES OBTENIDAS..... 226

## ARTÍCULOS PUBLICADOS HASTA LA FECHA..... 233

## APORTACIONES A CONGRESOS .....

247

# CAPÍTULO I

## Introducción

## 1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un bien escaso al que debemos prestar una especial atención no sólo para el desarrollo y mejora de la sociedad actual, sino y especialmente, para mantener el equilibrio en el funcionamiento de los ecosistemas, garantizando un futuro sostenible. Aunque el 70 % de la superficie del mundo está cubierta por agua, solamente el 2,5 % del agua disponible es dulce, mientras que el restante 97,5 % es agua salada. Casi el 70 % del agua dulce está congelada en los glaciares, y la mayor parte del resto se presenta como humedad en el suelo, o yace en profundas capas acuíferas subterráneas inaccesibles<sup>1</sup>.

La pérdida de calidad del agua dulce por contaminación repercute muy gravemente en su disponibilidad para consumo, una vez superada la capacidad natural de autodepuración de los ríos. Existen dos tipos principales de contaminación de acuíferos, los cuales dependen de las fuentes que originan la misma:

- a) La contaminación difusa se define como la introducción de formas de materia o de energía en el medio que, alterando su equilibrio natural, generan un efecto o impacto negativo sobre el mismo, pero con la complejidad de generarse por medio de vías indirectas y desde fuentes no localizadas, siendo por tanto muy difícil establecer la responsabilidad de la misma. Como principal fuente de contaminación difusa se apunta a la agricultura dado el uso indiscriminado y abusivo de abonos y pesticidas. Este tipo de contaminación es debida, principalmente, a procesos de lixiviación y arrastre y a procesos de volatilización y dispersión aérea de estos contaminantes en tierras agrícolas.
- b) La contaminación directa procede principalmente de vertidos industriales de metales pesados, materia orgánica y nuevos compuestos tóxicos como policlorobifenilos<sup>2</sup> y su fuente de emisión está localizada. Para combatir esta contaminación se aplican

tratamientos (como el uso de lodos activos o de sólidos adsorbentes) con los cuales se consigue, por un lado, disminuir la carga contaminante que vierten las industrias a través de sus aguas de desecho y, por otro, la reutilización de dichas aguas de desecho.

Otro gran problema a nivel mundial es el de las aguas subterráneas. Estas constituyen el 97 % del agua dulce terrestre frente al 0,015 % del agua superficial embalsable. El 33 % de la población mundial, sobretodo la rural, depende de ella, pero está amenazada tanto por la contaminación de los acuíferos como por la mala utilización de los pozos existentes. La sobreexplotación de éstos provoca el descenso de la capa freática y hace necesario excavar más hondo. Cuando esto sucede en zonas costeras, el agua del mar penetra y saliniza los acuíferos subterráneos (como ocurre en el litoral mediterráneo)<sup>3</sup>.

Los principales agentes y tipos de contaminación acuática pueden ser clasificados de la siguiente manera:

**a) Nutrientes**

- Nitratos y fosfatos. Producen un excesivo crecimiento de algas y plantas acuáticas (eutrofización), consumen el oxígeno disuelto y producen la muerte de organismos animales.

**b) Compuestos orgánicos**

- Aceites, gasolina, plásticos, pesticidas, detergentes, productos farmacéuticos y cosméticos. Provocan daño a la salud humana y al ecosistema.

**c) Sólidos en suspensión**

- Partículas del suelo, sólidos orgánicos y sólidos inorgánicos. Reducen la fotosíntesis, interrumpen las cadenas tróficas y transportan pesticidas, bacterias y metales tóxicos.

**d) Sustancias radioactivas**

- Radioisótopos solubles en agua o que son biomagnificados en cadenas tróficas. Pueden causar mutaciones del ADN, cáncer y daño genético.

**e) Calor**

- Agua de refrigeración de industrias. El aumento de temperatura provoca una disminución de la concentración de oxígeno disuelto, haciendo la vida acuática más vulnerable a enfermedades, parásitos y sustancias tóxicas.

Hasta hace unas decenas de años la calidad de un agua destinada a un abastecimiento se centraba principalmente en que el agua estuviera exenta de color, sabor, olor, no fuera muy dura y no contuviera bacterias patógenas. Se confiaba en gran medida, en que el poder autodepurador de los embalses o ríos, y la protección de las zonas de captación eran suficientes para lograr una calidad aceptable. Ésta se completaría con un tratamiento simple de decantación, filtración y desinfección, así como en hacer determinadas comprobaciones generalmente bacteriológicas del agua en la red.

Hoy día y más aún de cara al futuro, como consecuencia de la creciente contaminación y los mayores avances de la técnica y la ciencia, hay que considerar además, otros compuestos que inciden de forma perjudicial en la salud del consumidor (pesticidas, detergentes, subproductos de la desinfección y otras sustancias orgánicas e inorgánicas, así como protozoos, virus, bacterias, etc.). Por todo ello, hay que avanzar en la implantación de criterios de eficacia y modernización de la gestión del agua, de tal manera que los sectores productivos y los abastecimientos domésticos vean garantizadas sus necesidades presentes y futuras de recursos hídricos.

La consideración legal sobre la potabilidad de un agua se apoya en fijar una serie de compuestos o sustancias y asociarlas con unos contenidos

aceptables. Actualmente el concepto legal que regula la calidad de las aguas destinadas al consumo humano en España se basa en la Directiva 98/83/CE<sup>4</sup>. La transposición de esta directiva a la reglamentación española se recoge en el Real Decreto 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Estos valores se basan principalmente en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud.

La Directiva 2000/60/CE, conocida como Directiva Marco del Agua, supone una nueva concepción de la gestión del agua. Esta directiva sustituye a muchas de las ya existentes. Es el marco legal comunitario el que dictará en adelante los principios de una política comunitaria de aguas que deberá ser aplicada en todos los países miembros de la Unión Europea. Con esta directiva se amplía el ámbito de protección a todo tipo de agua, incluidas las aguas subterráneas y superficiales. Tiene como objetivo alcanzar un buen estado en todo tipo de aguas (atendiendo a criterios de tipo químico, biológico y ecológico) y propone que la gestión del agua se base en la cuenca de los ríos.

## **2. HERBICIDAS**

Las malas hierbas y como consecuencia la utilización de estrategias de control son inherentes a la actividad agrícola desde sus comienzos. Originalmente, dichas técnicas implicaban la retirada manual, uso de instrumentos de labranza, uso de azadones primitivos (6000 A.C.), ayuda de animales (1000 A.C.), complementos mecánicos (1920), control biológico (1930) y control químico con la introducción de los dos primeros herbicidas selectivos, MCPA y 2,4-D (1947)<sup>5</sup>.

Desde su implantación en los sistemas de cultivo moderno, los herbicidas han llegado a convertirse en la principal herramienta en todos los

programas de manejo de malas hierbas de la agricultura avanzada. Esto puede deberse a distintas razones<sup>6</sup> :

- i. Son productos altamente fiables y eficaces. Con frecuencia los herbicidas ofrecen un control casi completo sobre un amplio abanico de especies indeseadas, a la vez que resultan prácticamente inocuos en los cultivos que protegen. Esta eficacia suele estar muy por encima de la presentada por otras opciones de control en la mayoría de los cultivos.
- ii. Son de fácil manejo. La mayoría de los herbicidas no requieren de una maquinaria especial o de prácticas culturales específicas antes o después de su aplicación.
- iii. Son económicamente rentables. Tras una buena selección y correcto uso, los herbicidas producen un menor coste por unidad de superficie que cualquiera de los otros métodos utilizados. Esta comparación es aún más favorable cuando se incluye el tiempo requerido para aplicar las medidas de control.
- iv. Son agronómicamente versátiles. Los herbicidas ofrecen al agricultor la posibilidad de elegir cuándo y cómo controlar el problema de las malas hierbas, permitiendo un margen de uso que va desde la preemergencia a la postemergencia tardía y diversas opciones de tratamiento en cada cultivo.

Existen diversos criterios para la clasificación de los herbicidas, todos ellos tienen alguna utilidad, pero puede que ninguno sea completo. Entre los criterios utilizados podemos destacar:

- a) uso según cultivos
- b) efecto observado (quemaduras, clorosis,...)
- c) tiempo de aplicación (presembrado, preemergencia, postemergencia,...)
- d) comportamiento en la planta (sistémico, contacto,...)
- e) comportamiento en suelo (persistencia, lixiviación,...)

- f) estructura química (según analogía en la estructura química)
- g) modo de acción

La clasificación que se muestra en la Tabla I.1 está basada en el modo de acción. Esta clasificación ha sido definida por la HRAC (Herbicide Resistance Action Committee) y es la que proporciona más información sobre la interacción última entre herbicida y planta, y consecuentemente expresa el efecto fitotóxico del herbicida. También nos permite ayudar a escoger herbicidas de diferentes modos de acción y planificar rotaciones o mezclas para combatir la resistencia de las malas hierbas.

**Tabla I.1.** Clasificación de los herbicidas según su modo de acción.

GRUPO	MODO DE ACCIÓN	FAMILIA QUÍMICA
A	Inhibición de la acetil CoA carboxilasa (ACCase)	Ariloxifenoxipropionatos, ciclohexanodionas
B	Inhibición de la acetolactato sintasa (ALS)	Imidazolinonas, sulfonilureas, triazolopirimidinas, pirimidiniltiobenzoatos
C1	Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Triazinas, triazinonas, uracilos, piridazinona, fenil-carbonatos
C2	Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Ureas, amida
C3	Inhibición de la fotosíntesis en el fotosistema II	Nitrilos, benzotiadiazol, fenil-piridazina
D	Desviación del flujo electrónico en el fotosistema I	Bipiridilos
E	Inhibición del protoporfirinógeno oxidasa (PPO)	Difeniléteres, N-fenil-ftalamidas, tiadiazoles, oxadiazol, triazolinona
F1	Decoloración: inhibición de la síntesis de carotenoides a nivel de la fitoeno desaturasa (PDS)	Piridazinona, nicotinanilida, otros
F2	Decoloración: inhibición de la 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenasa (4-HPPD)	Trikenona, ixosazol, pirazol
F3	Decoloración: inhibición de la síntesis de carotenoides	Triazol, isoxazolidinona, urea
G	Inhibición de la EPSP sintetasa	Glicinas

H	Inhibición de la glutamino sintetasa	Ácido fosfínico
I	Inhibición del DHP (dihidropterato) sintetasa	Carbamato
K1	Inhibición de la unión de los microtúbulos de la mitosis	Dinitroanilinas, fosforoamidatos, piridazina, ácido benzoico
K2	Inhibición de la mitosis	Carbamatos, benzileter
K3	Inhibición de la división celular	Cloroacetamidas, carbamato, acetamida, benzamida, oxiacetamida
L	Inhibición de la síntesis de la pared celular (celulosa)	Nitrilos, benzamida
M	Desacopladores (alteración de la membrana)	Dinitrofenoles
N	Inhibición de la síntesis de los lípidos (no ACCasa)	Tiocarbamatos, fosforoditioato, benzofurano, ácidos clorocarbónicos
O	Auxinas sintéticas (como la acción del ácido indolacético, AIA)	Acidos fenoxi-carboxílicos, ácido benzoico, ácido piridin-carboxílico, ácido quinolin-carboxílico
P	Inhibición del AIA	Ftalamato, diflufenzopir
R/S/T/Z	Desconocido	Acido arilamino propiónico, organoarsenicales

La mayoría de los herbicidas resultan letales para las plantas debido a su actuación sobre un sitio primario de especial relevancia biológica. Esta actuación suele conducir a una serie de efectos secundarios y terciarios que acaban produciendo la muerte de la planta. Este sitio primario es el lugar al que se une el herbicida o con el que éste interfiere de alguna manera produciendo en último lugar la muerte de la planta.

La acción del herbicida se puede estudiar en dos fases: la primera fase conlleva el movimiento del herbicida al sitio de acción, mientras la segunda fase conlleva las consecuencias metabólicas que resultan de la interacción con este sitio. La primera fase empieza con la aplicación del herbicida en la planta, bien por vía foliar o por vía radicular. La entrada en la planta es seguida rápidamente por una serie de pasos que preceden la llegada del herbicida a su sitio de acción. Aquí se incluye la entrada a las células, la difusión en distancias cortas, el transporte a largas distancias, la conversión metabólica del herbicida y la entrada en orgánulos subcelulares. La

interacción del herbicida con el sitio de acción se puede considerar como el primer paso de la segunda fase; esto está seguido por una serie de consecuencias tóxicas que producen la muerte de la planta.

El problema que representa controlar las plagas varía a lo largo y a lo ancho del país sobre la base del clima, los tipos de suelos y muchas otras condiciones. Como resultado, el control químico de las plagas se ha ganado un sitio de privilegio en la agricultura moderna y mucho contribuye al aumento de los rendimientos de los cultivos que se fueron registrando en las últimas décadas. Gracias al uso de los herbicidas, los agricultores pueden producir ciertos cultivos de manera rentable en tierras que de otra manera no serían aptas, pueden ampliar las temporadas de cultivo, mantener la calidad de los productos y aumentar la vida de estante.

En la mayoría de las aplicaciones ambientales se utilizan formulaciones de herbicidas, es decir, productos que contienen el herbicida en un porcentaje más o menos elevado conjuntamente con aditivos y coadyudantes que facilitan su acción. Los tratamientos fitosanitarios se hacen por fumigación desde una avioneta o helicóptero en el caso de tratamientos de áreas extensas, o por fumigación manual en los tratamientos locales. Una vez aplicado, la concentración de pesticida en el medio va variando como consecuencia de procesos de dispersión, de volatilización, de degradación química y biológica y de lixiviación. La medida con que se producen todos estos procesos depende en gran parte de las características físico-químicas de cada compuesto y también de las propiedades de las aguas y del suelo, así como de las condiciones ambientales de la zona y del método de aplicación. Los compuestos más volátiles son eliminados más rápidamente del ambiente, especialmente durante el transcurso de la aplicación. Una vez los pesticidas se han posado sobre el medio acuático, el potencial de volatilización dependerá de su solubilidad en el agua, de forma que, una vez disueltos, los plaguicidas menos solubles son los que se eliminan más fácilmente<sup>7</sup>.

Aunque los pesticidas han sido diseñados para ofrecer una alta especificidad de acción, su uso genera innumerables efectos indeseados como la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos<sup>8-14</sup>. Al aparecer resistencia a la especie a combatir, se requiere un incremento de las cantidades necesarias de pesticida o la sustitución por agentes más tóxicos para lograr controles efectivos. Los organoclorados son un ejemplo de persistencia ambiental, pues permanecen en los suelos sin degradación significativa hasta 30 años después de ser aplicados. La contaminación de los cursos de agua se produce en forma directa por la aplicación de pesticidas en las aguas, por lavado de envases o equipos y por descarga de remanentes y residuos. Es igualmente importante la contribución indirecta producida por lixiviación (infiltración) de productos, caída por desniveles y por contaminación de suelos. Las aguas contaminadas expanden el tóxico a la flora y fauna produciendo la muerte de especies, el aumento de la intoxicación humana, la pérdida del curso de agua como recurso utilizable y la probable contaminación de las reservas hídricas (acuíferos).

Muchas de los herbicidas usados no son biodegradables, lo que supone que posean una potencial tendencia a incorporarse a las cadenas alimenticias del hombre y de los animales; de esta manera, se acumulan en los tejidos y órganos de los seres vivos, creando graves distorsiones en el sistema endocrino y produciendo graves efectos en nuestro sistema inmunitario, nervioso y reproductor<sup>15-18</sup>.

Los motivos principales de la aparición de herbicidas en las aguas cercanas a zonas agrícolas son debidos al uso indiscriminado de herbicidas y a la lenta degradación de los mismos<sup>19,20</sup>. En los cultivos extensivos como el olivar el uso generalizado de herbicidas acaba contaminando pozos, aguas subterráneas y embalses, ya que las lluvias y escorrentías arrastran los residuos de los pesticidas hasta los acuíferos. Este problema es muy frecuente en amplias zonas del valle del Guadalquivir, en las provincias

andaluzas de Sevilla y Jaén. No obstante, el uso masivo de herbicidas está generalizado, utilizándose actualmente en casi todo el mundo.

Otro de los factores que ha puesto de manifiesto la importancia de la contaminación de las aguas por herbicidas es la situación de sequía que se ha dado en varias regiones españolas. La aplicación inapropiada de dichos productos favorece su arrastre a los pantanos y cauces, situación que se agrava por la escasez de precipitaciones. En algunos pantanos la concentración de herbicidas excede los niveles indicados por la normativa, lo que ha hecho necesaria la toma de medidas de control. Sin embargo, la solución al problema pasa por una mejora en las prácticas agrícolas. La Asociación de Abastecimientos de Agua y Saneamientos de Andalucía (ASA) ha manifestado recientemente que el problema se encuentra generalizado en Andalucía, donde la mayoría de los pantanos se encuentran afectados por la presencia de herbicidas en sus aguas.

En respuesta al aumento constante de herbicidas encontrados en las aguas, la Unión Europea (EU Directiva 98/83/EC) establece un umbral límite máximo de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cualquier herbicida en aguas potables, y una concentración total de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para la suma de todos los herbicidas, incluyendo los productos de degradación<sup>4</sup>, sin embargo, a menudo son detectadas concentraciones más altas<sup>21</sup>. Los últimos episodios de contaminación producidos por el abuso en el uso de herbicidas se detectaron en el pantano de Iznájar (Córdoba), en julio de 2005, por contaminación difusa del herbicida terbutilazina ó en el año 2007 en la provincia de Jaén, cuando la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG) detectó niveles de contaminación en tres embalses de la cabecera de la cuenca: Quiebrajano, que abastece a la capital y su área de influencia; Giribaile, en la comarca de La Loma y dedicado al regadío; y el Rumblar, que abastece a la zona de la Campiña. La solución dada a este problema, por los técnicos de la CHG fue la instalación de filtros de carbón activado para evitar que la contaminación llegase al agua de los domicilios.

En líneas generales, se puede afirmar que la estabilidad y comportamiento de los herbicidas en el ambiente viene condicionado por una serie de factores, muchos de ellos interrelacionados, de manera que no puede definirse un único parámetro como responsable de su destino final en el medio ambiente.

De entre el elevado número de herbicidas existentes, para llevar a cabo esta Tesis se ha elegido el herbicida fluroxypyr (FLX). Este herbicida ha sido recientemente introducido para un control de postemergencia temprana en una amplia gama de malas hierbas en la caña de azúcar, cereal, maíz y olivo<sup>22,23</sup>. Pertenece a la familia de los herbicidas hormonales, más concretamente es un derivado del ácido piridin-carboxílico ( $C_6H_5NO_2$ ) y exhibe características de reguladores del crecimiento tipo auxina (Grupo O). Se puede usar solo o en combinación con otros herbicidas<sup>24,25</sup>. Posee 100 veces más actividad fisiológica que el 2,4-D y una larga residualidad, lo cual obliga a manejarlo con precisión, a los efectos de no generar inconvenientes para los cultivos que suceden en la rotación. Resulta efectivo sobre malezas de hoja ancha. La US Environmental Protection Agency (EPA) lo clasifica con toxicidad de Categoría II y como un compuesto cancerígeno poco probable, aunque los ensayos de toxicidad llevados a cabo en ratas han mostrado nefrotoxicidad y deterioro de la función renal<sup>23</sup>.

La elección del herbicida FLX fue motivada por varias razones. En primer lugar ya que debido a su amplio uso en cultivos y plantaciones, la contaminación en aguas superficiales y subterráneas en las zonas limítrofes es muy alta, y en segundo lugar por pertenecer a una familia de herbicidas de la que existe escasa bibliografía. Además, son muy pocos los estudios de adsorción de FLX en sólidos porosos.

Actualmente se utilizan centenares de pesticidas diferentes. En marzo de 2010, el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Marino publicó la última actualización de la "Lista comunitaria de las sustancias activas" incluidas en el Anexo I de la Directiva 91/414/CEE. Se trata de la última actualización de sustancias activas de productos fitosanitarios aceptados,

excluidos y en revisión. Dentro de esta lista el fluroxypyr se encuentra entre las sustancias aceptadas.

### **3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS**

La preocupación por la calidad del agua en sus diversos usos ha crecido de forma exponencial en la última década; de hecho, cada vez es mayor el número y la variedad de sustancias potencialmente contaminantes que preocupan a la sociedad y que motivan disposiciones legales de prevención y reducción de las concentraciones de éstas en las aguas.

En la actualidad, existe una amplia gama de tecnologías de tratamiento de aguas<sup>26,27</sup> cuyos objetivos fundamentales son: 1) adecuar el abastecimiento para que su consumo no provoque daño alguno al organismo humano, y 2) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos provenientes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente.

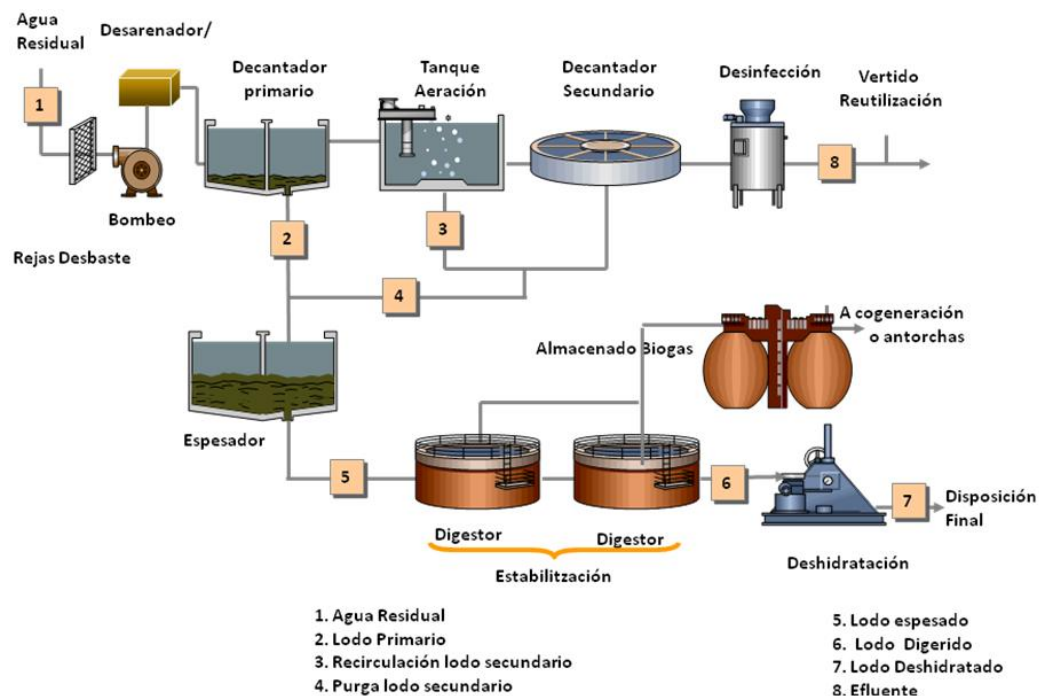
Las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento pueden tener distintos orígenes (superficiales, subterráneas o marinas), pero, en general, este agua no suele ser adecuada para el consumo humano o su empleo en la industria, sino que es necesario un tratamiento de las mismas para que sean aceptables para su finalidad. El agua para el consumo humano puede ser destinada a uso doméstico (biológico o higiene), público (limpieza y riegos) o industrial, pero siempre que el suministro sea conjunto, la calidad exigida al agua quedará determinada por el uso biológico (apenas el 1-2% del total).

Las aguas residuales se pueden definir como la combinación de líquidos que transportan residuos procedentes de residencias, instalaciones públicas, centros comerciales e industriales a la que, eventualmente se pueden

añadir aguas subterráneas, superficiales y pluviales. La calidad de estas aguas, recogidas por el sistema de colectores y que posteriormente llegan a las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) viene condicionada tanto por el volumen como por la composición de los aportes industriales.

El tratamiento de las aguas residuales se lleva a cabo por combinación de procesos físicos, químicos y/o biológicos. El diseño de cada una de estas operaciones depende del tipo de agua a tratar, de sus características, del volumen y de la calidad del efluente deseado, siendo sin embargo las EDARs instalaciones bastante estandarizadas, que se diferencian unas de otras más en el tamaño que en las operaciones que en ellas se realizan (Figura I.1).

La directiva europea de aguas residuales urbanas 91/271/CEE marca los niveles de tratamiento a alcanzar para garantizar la mínima perturbación del ecosistema en el que se engloban. A continuación, se revisan, de forma general, los principales procesos de tratamiento de las aguas residuales urbanas.



**Figura I.1.** Esquema general de una estación depuradora de aguas residuales urbanas.

Las primeras etapas de tratamiento a las que se somete el agua residual, englobadas bajo la denominación genérica de **pretratamiento**, incluyen una serie de operaciones físicas como las de desbaste mediante rejillas, para la eliminación de los materiales de mayor tamaño que arrastra el agua residual proveniente de los colectores seguida de la eliminación combinada de arenas y grasas en tanques con aporte controlado de aire.

En la etapa posterior, o **tratamiento primario**, el agua se deja en reposo en sedimentadores (rectangulares o circulares) de gran área (primarios). Durante este proceso, se separan partículas inorgánicas y orgánicas que debido a su tamaño escapan de los tratamientos anteriores. Cuando la carga que llega al sedimentador es elevada o la naturaleza del agua a tratar así lo aconseja, se pueden añadir productos químicos que favorezcan la formación de flóculos de mayor tamaño y, por consiguiente, una mejor eliminación de la materia en suspensión en esta etapa. Este último tratamiento es de obligada práctica cuando el agua a tratar contiene metales o algún compuesto tóxico que pueda inhibir los procesos biológicos de depuración que le suceden.

Los sólidos separados (fangos o lodos primarios) se envían a la **línea de fangos** para su tratamiento mientras que el agua llega a la que se considera la etapa más importante del proceso de depuración y que tradicionalmente recibe el nombre de **tratamiento secundario**. El fundamento de esta etapa no es otro que el de acelerar el proceso biológico que tendría lugar en la naturaleza, es decir, la eliminación de la materia orgánica mediante una población multiespecífica de microorganismos. En el proceso más habitual, el sistema de fangos activados en sus diferentes configuraciones, este proceso se lleva a cabo en unos bioreactores fuertemente aireados (tratamiento aerobio) manteniendo la biomasa en suspensión. A pesar de que la eliminación de nutrientes (nitrógeno y fósforo) se considera un tratamiento terciario, físicamente suele llevarse a cabo en este mismo bioreactor, mediante combinación de secuencias de reacción en condiciones aerobias y anóxicas.

Como operación intrínseca al tratamiento biológico en sistemas de fangos activados, se encuentra el sedimentador secundario. El objetivo de éste no es otro que conseguir una buena separación del agua tratada y de la biomasa responsable de la degradación de los contaminantes. Parte de la biomasa se retorna al bioreactor mientras que el exceso es purgado del sistema y sometido a tratamiento en la línea de lodos.

Los sistemas de tratamiento convencionales (primario y secundario) resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua, es necesario someterla **a tratamientos terciarios**, los cuales son más específicos y costosos que los tratamientos primarios y secundarios. Los tratamientos terciarios más importantes son:

- a) Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno.
- b) Intercambio iónico con resinas y aluminosilicatos naturales para la eliminación de iones.
- c) Adsorción sobre carbón activado para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos.
- d) Precipitación química para eliminación de fósforo.
- e) Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.
- f) Extracción líquido-líquido.
- g) Procesos de reducción.
- h) Procesos de oxidación química, tradicionales (cloro, dióxido de cloro, ozono, etc.) y avanzados (reactivo fenton, ozonización catalítica, procesos fotoquímicos, etc.).

De todos estos procesos el más utilizado es el de adsorción, siendo el carbón activado el adsorbente más utilizado, de hecho su demanda se ha incrementado durante los últimos años. Actualmente la adsorción sobre carbón activado, ha sido reconocida por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas<sup>28</sup>. En el tratamiento de agua, el carbón activado actúa como adsorbente y tiene el papel de mejorar el color, sabor y olor del agua, eliminar contaminantes como pesticidas y reducir la materia orgánica natural y así limitar al máximo la formación de productos de desinfección y/o oxidación como trihalometanos.

#### **4. ADSORCIÓN DE HERBICIDAS SOBRE CARBÓN ACTIVADO**

Los materiales de carbón empleados en el tratamiento de aguas contaminadas son carbones activados granulares (CAG) y en polvo (CAP), fibras y telas de carbón activado (FCA y TCA). Estos materiales se usan como adsorbentes para eliminar los contaminantes disueltos en el agua debido a que son materiales porosos con una elevada área superficial que puede llegar a aproximadamente unos 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Además, la superficie se puede funcionalizar con determinados grupos funcionales para aumentar la capacidad de adsorción. En la actualidad también se está ensayando a escala de laboratorio el uso de nanotubos de carbono como adsorbentes de contaminantes en fase acuosa.

El tratamiento de las aguas contaminadas con carbones activados se considera un método técnicamente viable, efectivo y económico. De tal forma que en EEUU la enmienda al acta del agua potable segura (*safe drinking water act*) señala que cualquier otra tecnología de tratamiento que se use debe ser al menos tan efectiva, como las que utilizan carbón activado granular<sup>29</sup>.

Los carbones activados presentan numerosas ventajas respecto a otros materiales adsorbentes, siendo la principal su versatilidad, pudiéndose alterar fácilmente tanto su porosidad (distribución del tamaño de poro y superficie aparente) como su química superficial (incorporando átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, etc., lo que modifica la acidez, la polaridad y el grado de hidrofobicidad de la superficie). Según esto, los carbones activados pueden fabricarse casi a la medida de las aplicaciones a las que vayan destinados.

Las aplicaciones generales de los carbones activados son: tratamiento de aguas (vertidos industriales, potables y residuales) y gases (purificación de aire, eliminación de gases tóxicos, recuperación de disolventes). También se usan ampliamente en la industria como decolorantes, como catalizadores, como soporte de catalizadores, almacenamiento de gases, filtros de gases, etc. Por todo ello, sus aplicaciones afectan a todo tipo de industrias: alimentaria, farmacéutica, química, la del petróleo, la nuclear, la automovilística, medioambiental. Hoy en día, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción en fase líquida es la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y aguas residuales municipales e industriales, y es considerada la mejor tecnología disponible para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos presentes en solución acuosa; entre estos compuestos destacan los pesticidas, compuestos fenólicos, compuestos orgánicos volátiles (VOC), polibifenilclorados (PCB) y complejos orgánicos sintéticos.

El papel de los carbones activados en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos ha sido ampliamente revisado en los últimos años<sup>30-34</sup>. Entre los factores que influyen en el proceso de adsorción se encuentran: las características del adsorbente y del adsorbato, la química de la disolución y la temperatura de adsorción<sup>28,35-39</sup>.

Existe una amplia bibliografía sobre los procesos de adsorción de herbicidas sobre carbones activados. La Tabla I.2 recoge las últimas publicaciones relativas a los procesos de adsorción de pesticidas/ herbicidas sobre diferentes carbones activados.

**Tabla I.2.** Publicaciones más relevantes sobre la adsorción de pesticidas en carbones activados.

Autores	Herbicida	Carbón activado
Foo y col. <sup>40</sup> (2010)	--	--
Ignatowic <sup>41</sup> (2009)	2,4-D, MCPA, MCPP	CA comerciales de cáscara de coco
Qiu y col. <sup>42</sup> (2009)	2,4-D, prometon, propanil	Negro de carbón, BC
Hameed y col. <sup>43</sup> (2009)	2,4-D	Carbón activado de huesos de frutos.
Kitous y col. <sup>44</sup> (2009)	Metribuzin	CAG
Young Kim y col. <sup>45</sup> (2008)	CPA, 2,4-D, MCPA	CAG, F-400
El-Sheikh y col. <sup>46</sup> (2008)	Atracina, Propoxur, Methidathion	Nanotubos de carbón y carbón activado
Fontecha-Cámara y col. <sup>47</sup> (2007)	Diuron, aminotriazol	FCA, FCA-ox
Sarkar y col. <sup>48</sup> (2007)	Isoproturon	Carbón activado en polvo (CAP)
Coelho et al. <sup>49</sup> (2006)	Molinato	Norit CAG, norit ROX.
Cougnaud y col. <sup>50</sup> (2005)	Atrazina, TFS-metil	FCA, CAG
Ayranci y col. <sup>51</sup> (2005)	Ametryn, aldicarb, dinoseb, diuron	TCA
Hamadi y col. <sup>52</sup> (2004)	Paraquat	Carbón comercial Carbón de neumático
Aksu y col. <sup>53</sup> (2004)	2,4-D	CAG
Yang y col. <sup>54</sup> (2004)	Bromoxynil, diurón	Carbón comercial DarcoG-60
Matsui y col. <sup>55</sup> (2002)	Simazina, asulam	Filtrisorb 400 GAC
Pelekani y col. <sup>56</sup> (2001)	Atrazina	FCA
Martin-Gullón y col. <sup>57</sup> (2001)	Atrazina	FCA CAG

Foo y col.<sup>40</sup> recientemente han publicado una revisión acerca de la utilización de pesticidas y sus características fundamentales, de estudios anteriores relacionados e implicaciones medioambientales. Además en este trabajo se resumen y discuten los avances en adsorción de estos compuestos sobre carbones activados y sus expectativas de futuro.

Ignatowicz<sup>41</sup> estudió la adsorción de varios herbicidas fenoxi-ácidos (2,4-D, MCPA, MCPP) sobre carbones activados comerciales. El estudio mostró que la adsorción de estos herbicidas sobre los carbones activados está influenciada por las propiedades del adsorbente (área superficial, porosidad, química superficial), del adsorbato (carácter ácido de los herbicidas, presencia de anillos aromáticos, tamaño molecular, solubilidad, naturaleza de grupos sustituyentes), así como de las características de la disolución.

Qiu y col.<sup>42</sup> evaluaron la influencia del pH y del ácido tánico, como compuesto modelo de la materia orgánica natural, sobre la adsorción de los pesticidas 2,4-D, prometon y propanil. Cantidades de ácido tánico de 100 y 300  $\mu\text{mol/g}$  redujeron la superficie del carbón en un 18 y un 63%, respectivamente. Esto estaba principalmente relacionado con el bloqueo de los microporos. La mayor capacidad de los herbicidas se obtuvo cuando predominaron las interacciones de dispersión. La variación del pH provocó la disociación de los adsorbatos y la disminución de la adsorción.

Hameed y col.<sup>43</sup> estudiaron el efecto del pH en la adsorción del 2,4-D y encontraron que la capacidad de adsorción aumentó cuando disminuía el pH, observando que el proceso de adsorción depende fuertemente del pH de la disolución que afecta a la carga superficial de los adsorbentes y al grado de ionización y especiación del adsorbato.

Kitous y col.<sup>44</sup> usaron un tratamiento combinado para la eliminación del pesticida metribuzin que consistía en la adsorción sobre una columna de carbón activado granular seguido de la aplicación de un potencial electroquímico. Los resultados obtenidos mostraron que la capacidad de

adsorción en el punto de rotura de la columna, cuando se aplicó el potencial, se incrementó en más del 100% en comparación con la columna de carbón en condiciones experimentales similares sin aplicación de potencial.

Young Kim y col.<sup>45</sup> estudiaron las características del proceso de adsorción-desorción de los herbicidas CPA, 2,4-D y MCPA en disolución acuosa sobre distintos carbones activados. Estos autores encontraron que la adsorción de estos herbicidas aumentó con una disminución del pH. Los parámetros cinéticos del proceso, como el coeficiente de transferencia de masa y el coeficiente de difusión se evaluaron. Los autores indicaron que el rendimiento del proceso de desorción sobre carbones activados fue aproximadamente de un 95% cuando se usaba agua destilada como disolvente.

El-Sheikh y col.<sup>46</sup> estudiaron la eficacia de los adsorbentes silica C18, nanotubos de carbón y carbón activado en la optimización de un proceso de extracción en fase sólida. Los autores mostraron que la oxidación del carbón activado con varios agentes oxidantes proporcionó carbones con diferentes propiedades superficiales que favorecieron el proceso de extracción. Los carbones oxidados mostraron mejores resultados que los nanotubos de carbón.

Fontecha-Cámara y col.<sup>47</sup> estudiaron el efecto de la química superficial de los carbones, del pH de la disolución y de la fuerza iónica en la eliminación de los pesticidas diurón y aminotriazol de disoluciones acuosas sobre una fibra de carbón activado y su correspondiente oxidada. Estos autores concluyeron que la cantidad adsorbida del herbicida diurón fue mucho mayor que la del aminotriazol, debido a que el diuron es una molécula mas insoluble y mas hidrófoba que el aminotriazol y posee un mayor momento dipolar, por tanto las interacciones hidrófobas y de van der Waals fueron mayores en el caso del diurón. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 7 cuando las moléculas de diurón están sin disociar y la superficie de

la fibra no tiene carga. Estos autores también estudiaron el efecto de la fuerza iónica de la disolución mostrando una mayor capacidad de adsorción al aumentar la concentración de KCl lo cual se relacionaba con una disminución en la solubilidad del diuron y una disminución de las repulsiones electrostáticas. La oxidación del adsorbente produjo un menor valor de la capacidad de adsorción debido a la disminución en las interacciones hidrófobas.

Sarkar y col.<sup>48</sup> estudiaron el tratamiento combinado de coagulación-adsorción-nanofiltración para la eliminación selectiva del herbicida isoproturon de aguas contaminadas de lagos y ríos. El proceso de adsorción se llevó a cabo con varios adsorbentes obteniendo los mejores resultados con un carbón activado en polvo. Después de los tratamientos se obtuvieron aguas potables.

Coelho y col.<sup>49</sup> estudiaron la influencia de las propiedades superficiales de los carbones activados en la adsorción del herbicida molinato y la posterior bio-regeneración del adsorbente. Estos autores encontraron que la adsorción de molinato y la parcial bio-regeneración del adsorbente está favorecida por carbones activados que contienen principalmente meso y macroporos. La mayor capacidad de adsorción se obtenía cuando el carbón original fue sometido a un tratamiento térmico ya que originó un carbón más hidrófobo.

Cougnaud y col.<sup>50</sup> mostraron la importancia de las propiedades del adsorbente en la capacidad de adsorción de pesticidas por carbones activados. La cinética de adsorción sobre fibras de carbón activado fue mucho más rápida que en el caso de carbones granulares, debido fundamentalmente al tamaño mucho más pequeño de la fibra (10  $\mu\text{m}$  de diámetro) que el carbón granular (1 mm de diámetro). La influencia del tamaño del adsorbato también se evaluó.

Ayranci y col.<sup>51</sup> estudiaron la adsorción de varios herbicidas sobre una tela de carbón activado. Según estos autores la estructura de los diferentes pesticidas juega un papel importante en la extensión de la adsorción, ya que la presencia del anillo aromático en la estructura de los pesticidas favorece las interacciones de dispersión entre los electrones del anillo aromático del pesticida y los electrones de las capas grafénicas de la superficie del carbón. Para los herbicidas estudiados la cinética de adsorción encontrada sigue una ley de pseudo primer o pseudo segundo orden.

Hamadi y col.<sup>52</sup> estudiaron el comportamiento de un carbón preparado en el laboratorio a partir de neumáticos en la eliminación del herbicida paraquat. El efecto del tamaño de partícula del carbón no afectó significativamente a la capacidad de adsorción, sin embargo otros factores, como pH y temperatura, si tuvieron mayor influencia en el proceso de adsorción.

Aksu y col.<sup>53</sup> estudiaron el efecto del pH y de la temperatura y de la concentración inicial en la adsorción del 2,4-D sobre un carbón activado granular. Estos autores mostraron que la capacidad de adsorción fue mayor a 45 °C que a 25 °C, lo que atribuyeron a que la adsorción puede ser parcialmente química, a un aumento del tamaño de poros, a la activación de la superficie del adsorbente o a la creación de nuevos sitios activos sobre la superficie del adsorbente. Otra de las razones posibles es la mayor movilidad que poseen los iones 2,4-D para pasar de la disolución a los sitios activos del adsorbente. El efecto del pH fue el mismo que el observado por otros autores<sup>43,45</sup>.

Yang y col.<sup>54</sup> estudiaron el efecto de la superficie química de los carbones activados en el proceso de adsorción de diferentes herbicidas. Estos autores mostraron que la superficie de los carbones que poseen mayor carácter hidrófilo tendrán mayor afinidad por el agua. Estas moléculas de agua impedirían el acceso de las moléculas de pesticidas a la superficie de carbón, dando lugar a una disminución de la cantidad adsorbida.

Matsui y col.<sup>55</sup> estudiaron la adsorción de pesticidas por carbones activados granulares. El principal objetivo de este estudio fue dilucidar los mecanismos por los que la materia orgánica natural afecta a la adsorción de un herbicida no polar (simazina) y otro polar (asulam). Los resultados de este estudio mostraron que la extensión con la cual la materia orgánica natural reduce la adsorción de los pesticidas de las aguas naturales estaba fuertemente relacionada con las características del pesticida.

Pelekani y col.<sup>56</sup> estudiaron la importancia de la distribución del tamaño de poros de los adsorbentes en la adsorción de pesticidas. Estos autores mostraron que por debajo de una concentración de equilibrio de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , la adsorción depende del volumen total de poros. Por otro lado, cuando la concentración de equilibrio es superior a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , la capacidad de adsorción está más influenciada por el volumen de microporos y por la superficie específica.

Martín-Gullón y col.<sup>57</sup> estudiaron la adsorción del herbicida atracina en presencia de materia orgánica natural en régimen dinámico. Estos autores encontraron que la principal razón por la que las fibras de carbón activado presentan mejor comportamiento que los carbones activados granulares para la adsorción es debido a su rápida cinética de adsorción. Además, observaron que la presencia de materia orgánica natural disminuía la adsorción de atracina.

## **5. OBJETIVOS Y CONTENIDOS DE LA TESIS**

Esta Memoria se encuadra dentro del proyecto de investigación "Eliminación de herbicidas y alpeorujos de aguas contaminadas mediante adsorción en materiales avanzados de carbón poroso" (CTQ2004-07783-C02-02), financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER.

Los objetivos de esta Tesis son los siguientes:

- Estudio del efecto de la temperatura, de la dureza y la alcalinidad del agua sobre la adsorción del herbicida FLX en carbones activados con distintas formas. Se ha llevado a cabo la adsorción del herbicida en régimen estático y en régimen dinámico mediante el empleo de isotermas de adsorción y curvas de rotura, respectivamente. Previo a la obtención de las isotermas de adsorción, se estudió la cinética de adsorción del herbicida sobre los diferentes adsorbentes para conocer el tiempo de equilibrio necesario para llevar a cabo los procesos de adsorción del herbicida.
- Efecto del pH en la adsorción y desorción térmica del herbicida en fibras y telas de carbón activado.
- Estudio comparativo de las cinéticas de adsorción con diferentes sistemas de obtención, un método convencional de matraces en baño termostático con agitación a diferentes periodos de tiempo y un segundo método consistente en una columna diferencial de adsorción. Esta columna de adsorción proporciona datos fundamentales e independientes de las condiciones experimentales.
- Estudio de la adsorción competitiva fluroxypyr-materia orgánica natural (ácido tánico) bajo condiciones estáticas y dinámicas.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo de Tesis han sido realizados, en su mayor parte, en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén y complementados en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y en el centro de investigación del CNRS IRCELYON durante la estancia pre-doctoral de cuatro meses que realicé en la Universidad de Lyon (Francia).

El trabajo desarrollado durante la realización de esta Tesis Doctoral se ha estructurado en diferentes capítulos, que se exponen a continuación:

Capítulo II: Isotermas de adsorción y curvas de rotura del herbicida fluroxypyr en disolución acuosa obtenidas sobre diferentes tipos de

carbones activados. Efecto de la temperatura, de la dureza y alcalinidad del agua.

Capítulo III: Adsorción y desorción térmica del herbicida fluroxypyr en fibras y telas de carbón activado a diferentes valores de pH.

Capítulo IV: Adsorption kinetics of fluroxypyr herbicide in aqueous solution onto granular activated carbon. Este Capítulo ha sido redactado en inglés para cumplir con la normativa para la obtención del doctorado europeo.

Capítulo V: Estudio de la adsorción competitiva de fluroxypyr y ácido tánico bajo condiciones estáticas y dinámicas.

El Capítulo VI consiste en un resumen que sintetiza los resultados más relevantes obtenidos en los capítulos de esta Memoria.

Parte de los resultados obtenidos en esta Tesis han sido publicados en revistas internacionales y presentados en varias reuniones científicas.

### **Revistas internacionales:**

- L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón y C. Moreno-Castilla. "Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated fibers and cloth at different pH values". *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 2-7, **2009**.  
doi: 10.1016/j.jcis.2008.11.004
- L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, M.A. Fontecha-Cámara y C. Moreno-Castilla. "Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity". *Water Research*, 44, 879-885, **2010**.  
doi: 10.1016/j.watres.2009.09.053

- L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J.P. Joly, A. Perrard y C. Morlay. "Adsorption kinetics of fluroxypyr herbicide in aqueous solution onto granular activated carbon"  
Enviado a *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*

### Reuniones científicas:

- IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Teruel (España), 2007.
- Carbon 2009, Biarritz (Francia), 2009.
- CESEP`09, Torremolinos (España), 2009.
- X Reunión del Grupo Español del Carbón, Gerona (España), 2010.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> X. Doménech, J. Peral. *Química ambiental de los sistemas terrestres*, Reverté, Barcelona, España (2006).
- <sup>2</sup> B.N. Yong, A.M.O. Mohamed, B.P. Warkentin. *Principles of contaminant transport in soils*, Elsevier, Netherlands, (1992).
- <sup>3</sup> C. Orozco, A. Pérez, M.N. González, F.J. Rodríguez, J.M. Alfayate. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*, Thomson, Madrid, España (2002).
- <sup>4</sup> EU. Council Directive 98/83/EC. On the quality of water intended for human consumption. Off. J. Eur. Commum. L330, p. 32-54, (1998).
- <sup>5</sup> I. Heap. *International survey of herbicide resistant weeds: lessons and limitations*. Proceedings of the 1999 Brighton Crop Protection Conference Weeds, p. 769-77, (1999).
- <sup>6</sup> H.D. Coble. *Weed management tools and their impact on the agro-ecosystem*. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Weed Control Congress, p. 1143-6, (1996).

- <sup>7</sup> H.H. Cheng. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*, Madison, Wisconsin, USA, (1990).
- <sup>8</sup> A.M.A. Van Der Linden. *Monitoring ground and surface waters: sampling strategy and implementation of legislation*, Proc. 5<sup>th</sup> Intern, Workshop on Environ, Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Brussels, (1994).
- <sup>9</sup> R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, M.E. Fernández-Laespada, F.J. Sánchez-San Román. Evaluation of surface and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *J. Chromatogr. A* **869**, 471-80, (2000).
- <sup>10</sup> M.J. Cerejeira, P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M.J. Valério, A. Silav, M. Ferreira, A.M. Silva-Fernandes. Pesticides in Portuguese surface and ground water. *Water Res.* **37**, 1055-63, (2003).
- <sup>11</sup> L. Guzella, F. Pozzoni, G. Giuliano. Herbicide contamination of superficial groundwater in Northern Italy. *Environ. Pollut.* **142**, 344-53, (2006).
- <sup>12</sup> D.A. Lambropoulou, V.A. Sakkas, D.G. Hela, T.A. Albanis. Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *J. Chromatogr. A* **963**, 107-16, (2002).
- <sup>13</sup> M.B. Woudneh, M. Senela, T. Tuominen, M. Gledhill. Acidic herbicides in surface waters of Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. *J. Chromatogr. A* **1139**, 121-9, (2007).
- <sup>14</sup> D.B. Cohen. Groundwater contamination by toxic substances—a California assessment. *In Evaluation of Pesticides in Groundwater*. Eds. W.Y Garner, R.C. Honeycutt, H.N. Nigg. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, Vol. **315**, p. 499-529, (1986).
- <sup>15</sup> M. Gavrilescu. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Eng. Life Sci.* **5**, 497-526, (2005).

- <sup>16</sup> E. Corsini, J. Liesivuori, T. Vergieva, H. Van Loveren, C. Colosio. Effects of pesticide exposure on the human immune system. *Hum. Exp. Toxicol.* **27**, 671-80, (2008).
- <sup>17</sup> J. Dich, S.H. Zahm, A. Hanberg, H.O. Adami. Pesticides and cancer. *Cancer Causes Control* **8**, 420-43, (1997).
- <sup>18</sup> E.P. Hodgson, E. Levi. Pesticides: an important but underused model for the environmental health science. *Environ. Health Perspect.* **104**, 97-105, (1996).
- <sup>19</sup> M. Pieuchot. C. Perrin-Ganier. J.M. Portal. M. Schiavon. Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils. *Chemosphere* **33**, 467-78, (1996).
- <sup>20</sup> A. Khadrani. F. Seigle-Murandi. R. Steiman. T. Vroumsia. Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. *Chemosphere* **38**, 3041-50, (1999).
- <sup>21</sup> J.E. Barbash, G.P. Thelin, D. W. Kolpin, R.J. Gilliom. Major herbicides in ground water: results from the national water-quality assessment. *J. Environ. Qual.* **30**, 831-45, (2001).
- <sup>22</sup> M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano. Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today* **101**, 187-93 (2005).
- <sup>23</sup> Fluroxypyr Fact sheet; [www.epa.gov/opprd001/factsheets/fluroxypyr.pdf](http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/fluroxypyr.pdf).
- <sup>24</sup> R.G. Lehmann, J.R. Miller, C.B. Cleveland. Fate of fluroxypyr in water. *Weed Res.* **33**, 197-204, (1993).
- <sup>25</sup> R. Chorbadjian, M. Kogan. Interaction between glyphosate and fluroxypyr improve mallow control. *Crop Protection* **21**, 689-92, (2002).
- <sup>26</sup> R.H. Perry, D. Green. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6<sup>o</sup> Ed., Mc Graw Hill, New York, (1984).

- <sup>27</sup> Metcalf & Eddie. *Waste Water Enginnerin: Treatment, Disponsal and Reuse*, 3º Ed., Mc Graw Hill, New York, (1991).
- <sup>28</sup> L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. **27**, p. 227-405, (2001).
- <sup>29</sup> F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martín-Gullón, E. Grulke. In *Chemistry and Physics of Carbons*, Ed. L. R. Radovic, Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. **27**, p. 1-66, (2001).
- <sup>30</sup> J. S. Mattson, H.B. Jr. Mark. Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, New York. p. 64-8, (1971).
- <sup>31</sup> C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**, 83-94, (2004).
- <sup>32</sup> C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions. *Adsorption by Carbons*. Eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascón, Elsevier, Amsterdam, p. 653-78, (2008).
- <sup>33</sup> C. Faur, P. Le Cloirec. Adsorption of organic compounds onto activated carbon applications in water and air treatments. *Activated Carbon Surfaces in Enviromental Remediation*. Ed. T.J. Badosz, Elsevier, France p. 375-419, (2006).
- <sup>34</sup> F. Rodríguez-Reinoso. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. *Introduction to Carbon Technologies*. Eds. E.A. Mars, F. Heintz, F. Rodriguez Reinoso, Universidad de Alicante, p. 35-102, (1997).
- <sup>35</sup> J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Fundamentals*, Academic Press, New York, Vol. **I**, (1993).
- <sup>36</sup> R.W. Coughlin, F.S. Ezra. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants of the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2**, 291-7, (1968).

- <sup>37</sup> G. Müller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. *J. Colloid Interface Sci.* **103**, 446-83, (1985).
- <sup>38</sup> G. Müller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part II. Multisolute systems. *J. Colloid Interface Sci.* **103**, 484-92, (1985).
- <sup>39</sup> A.P. Terzyk. Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **275**, 9-29, (2004).
- <sup>40</sup> K.Y. Foo, B.H. Hameed. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* **175**, 1-11, (2010).
- <sup>41</sup> K. Ignatowicz. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *J. Hazard. Mater.* **169**, 953-7, (2009).
- <sup>42</sup> Y. Qiu, X. Xiao, H. Cheng, Z. Zhou, G.D. Sheng. Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4973-8, (2009).
- <sup>43</sup> B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Hazard. Mater.* **163**, 121-6, (2009).
- <sup>44</sup> O. Kitous, A. Cheikh, H. Lounici, H. Grib, A. Pauss, N. Mameri. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *J. Hazard. Mater.* **161**, 1035-9, (2009).
- <sup>45</sup> Tae-Young Kim, Seung-Sik Park, Seung-Jai Kim, Sung-Yong Cho. Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution. *Adsorption* **14**, 611-9, (2008).
- <sup>46</sup> A.H. El-Sheikh, J.A. Sweileh, Y.S. Al-Degs, A.A. Insisi, N. Al-Rabady. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-

- walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters. *Talanta* **74**, 1675-80, (2008).
- <sup>47</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. *Langmuir* **23**, 1242-7, (2007).
- <sup>48</sup> B. Sarkar, N. Venkateswralu, R.N. Rao, C. Bhattacharjee, V. Kale. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach. *Desalination* **212**, 129-40, (2007).
- <sup>49</sup> C. Coelho, A.F. Oliveira, M.F.R. Pereira, O.C. Nunes. The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bio-regeneration of the adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **138**, 343-9, (2006).
- <sup>50</sup> A. Cougnaud, C. Faur, P. Le Cloirec. Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties. *Environ. Technol.* **26**, 857-66, (2005).
- <sup>51</sup> E. Ayranci, N. Hoda. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere* **60**, 1600-7, (2005).
- <sup>52</sup> N.K. Hamadi, S. Swaminathan, X.D. Chen. Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *J. Hazard. Mater.* **112**, 133-41, (2004).
- <sup>53</sup> Z. Aksu, E. Kabasakal. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation Purification Technol.* **35**, 223-40, (2004)

- <sup>54</sup> Y.N. Yang, Y. Chun, G.Y. Sheng, M.S. Huang. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir* **20**, 6736-41, (2004).
- <sup>55</sup> Y. Matsui, D.R.U. Knappe, R. Takagi, Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3432-8, (2002).
- <sup>56</sup> C. Pelekani, V.L. Snoeyink. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **39**, 25-37, (2001).
- <sup>57</sup> I. Martin-Gullón, R. Font. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Water Res.* **35**, 516-20, (2001).

## CAPÍTULO II

Isotermas de adsorción y curvas de rotura del herbicida fluroxypyr en disolución acuosa obtenidas sobre diferentes tipos de carbones activados.  
Efecto de la temperatura, dureza y alcalinidad del agua

## 1. INTRODUCCIÓN

Una característica relevante de las aguas subterráneas y superficiales para consumo humano es el grado de dureza y alcalinidad que presentan. La dureza del agua<sup>1</sup> no es atribuible a un constituyente simple y convencionalmente se expresa como la concentración equivalente de  $\text{CaCO}_3$ , aunque es una propiedad de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . El agua se puede clasificar según su dureza de la siguiente forma (Tabla II.1):

**Tabla II.1.** Grado de dureza del agua.

Grado de Dureza	Blanda	Moderadamente dura	Dura	Muy dura
$\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$	<75	75-150	150-300	>300

La alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos. Se debe al efecto neto de varios constituyentes, particularmente aniones bicarbonato, carbonato e hidroxilo y al igual que en el caso de la dureza, se expresa convencionalmente como la concentración de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{mg L}^{-1}$ .

Existen dos formas mediante las cuales la dureza y la alcalinidad del agua pueden afectar a la adsorción de microcontaminantes sobre el carbón activado. En primer lugar, un aumento en la concentración de sales reduce las interacciones electrostáticas (atractivas o repulsivas) adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, en disolución o adsorbido, debido a un efecto de apantallamiento<sup>2</sup>. En segundo lugar, la solubilidad del contaminante orgánico depende de la concentración de sales presentes en el medio, lo cual afecta tanto a la energía libre de hidratación como al coeficiente de actividad de los contaminantes<sup>3-5</sup>. De tal forma que cuando la concentración de electrolito aumenta, puede haber una disminución en la solubilidad (fenómeno salting-out) o un aumento en la solubilidad del contaminante orgánico (fenómeno salting-in). Esta variación en solubilidad afectará a las interacciones hidrófobas adsorbente-adsorbato.

Además, se ha puesto de manifiesto que los materiales inorgánicos, tales como el Ca, se acumulan en los filtros de carbón activado usados en los tratamientos de agua por formación de complejos con la materia orgánica natural, por precipitación en forma de  $\text{CaCO}_3$  o por intercambio de iones con la superficie del carbón activado<sup>6,7</sup>. Esto provoca una reducción de la capacidad de los carbones activados para adsorber los microcontaminantes. Tal es el caso de la adsorción del herbicida simazina<sup>7</sup>, debido a la acumulación de materia inorgánica en los sitios activos para la adsorción.

Hasta la fecha existen pocos estudios sobre la influencia de la dureza y la alcalinidad del agua en el proceso de eliminación de herbicidas de las aguas. Por ello, el objetivo de este Capítulo es determinar el efecto de estos parámetros (dureza y alcalinidad del agua) en el proceso de adsorción en régimen estático y dinámico del herbicida FLX sobre carbones activados comerciales de diferente naturaleza química y textural. Este Capítulo también recoge los efectos de la temperatura sobre la adsorción de FLX. Los experimentos de adsorción se han llevado a cabo con agua destilada, aguas preparadas en el laboratorio con diferentes grados de dureza y alcalinidad y con agua de grifo. Las isotermas de adsorción así obtenidas se analizaron mediante las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, y los datos de adsorción en columna se usaron para obtener las curvas de rotura y a partir de éstas, se obtuvieron las características de las mismas. Estos resultados serán de gran importancia en la aplicabilidad de los carbones activados en los procesos de tratamientos de aguas contaminadas con FLX, ya que plantea el estudio de adsorción con aguas encontradas en la naturaleza.

## **2. EXPERIMENTAL**

En el presente Apartado se describen los materiales de carbón elegidos como adsorbentes para la eliminación del herbicida FLX. También se hace una descripción detallada de cada una de las técnicas y métodos utilizados para la caracterización, tanto química como textural, de los carbones

activados y para la caracterización del herbicida. Además, se explicará la metodología empleada para el estudio de la adsorción en condiciones estáticas, mediante el uso de cinéticas e isothermas de adsorción, y en condiciones dinámicas, con la adsorción en columna.

## **2.1. Carbones activados**

En este estudio se han utilizado como adsorbentes cuatro carbones activados comerciales:

- Carbón activado granular (CAG), tipo 208C, con tamaño de partícula de 1,5 mm suministrado por la casa Chemviron Carbon. El carbón original se tamizó hasta alcanzar un tamaño igual a 0,5 mm. El origen de este carbón activado es la cáscara de coco y se preparó por activación con vapor de agua.
- Carbón activado en forma de pellet de la casa Norit (Norit Row 0,8 Supra) de 0,7-0,8 mm de diámetro y 4,0-4,5 mm de longitud, cuyo origen es un material de carbón natural, como la turba, y obtenido por activación con vapor de agua.
- Fibra de carbón activado (FCA) suministrada por Kynol Europe, de 9  $\mu\text{m}$  de diámetro y 3 mm de longitud. Preparada a partir de fibras fenólicas sintéticas novoloid Kynol por carbonización en atmósfera de  $\text{N}_2$  a 800 °C, y posterior activación con vapor de agua a 900-1100 °C.
- Tela de carbón activado (TCA) suministrada por Kynol Europe, con un espesor de 0,45 mm. La tela original se cortó en forma de círculos de 6 mm de diámetro para el mejor manejo de la misma. Esta tela se obtuvo del mismo material utilizado para la fabricación de la fibra de carbón activado. De esta manera, las fibras Kynol antes de carbonizarse y activarse se tejieron para obtener una tela y, posteriormente, se carbonizaron y activaron en un proceso de una sola etapa con vapor de agua a 900-1100 °C. Esta información fue suministrada por la casa Kynol Europe.

Con el fin de eliminar la mayor parte de la materia mineral presente en los carbones activados, CAG y Norit, parte de la muestra de carbón inicial se sometió a desmineralización. Para ello, porciones de los carbones activados CAG y Norit se desmineralizaron usando HCl y HF, siguiendo el método propuesto por Bishop y Ward<sup>8</sup>. Este método consiste en el tratamiento del carbón activado con una solución de HCl 5 M. La mezcla se agitó durante 1 h a una temperatura de 55-60 °C. Pasado este tiempo, el carbón se filtró, se añadió una disolución concentrada de HF, y se mantuvo en agitación a temperatura constante (60 °C) durante 1 h. Después se volvió a filtrar y se mezcló con una disolución concentrada de HCl. Las muestras de carbón así desmineralizadas se lavaron con agua destilada mediante la utilización de un soxhlet hasta la ausencia de cloruros en las aguas de lavado. Los carbones activados desmineralizados se designaron con el nombre del carbón seguido por -D (CAG-D y Norit-D).

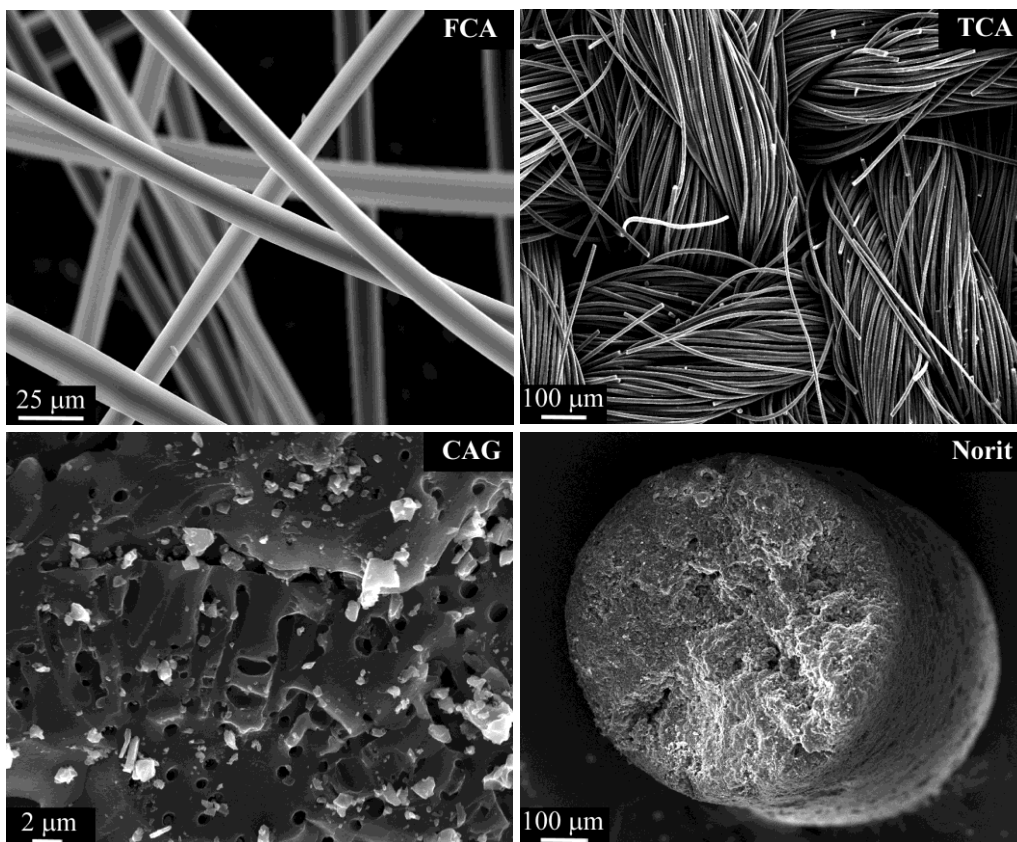
## **2.2. Caracterización de los carbones activados**

Los carbones activados se caracterizaron mediante distintas técnicas experimentales con objeto de estudiar su morfología, estructura porosa y química superficial.

El análisis morfológico de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El estudio del área superficial y de la porosidad se llevó a cabo mediante adsorción física de gases (adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C) y determinación de densidades. La química superficial se estudió mediante las siguientes técnicas: análisis elemental, caracterización de los grupos ácidos y básicos superficiales, determinación del pH en el punto de carga cero (pH<sub>PCC</sub>), calorimetría de inmersión y determinación del contenido en cenizas.

### 2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras empleadas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado fue un microscopio JSM-5800 (marca JEOL) del Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén. Las imágenes se obtuvieron a una energía de excitación de 10 kV. En la Figura II.1 se pueden observar unas microfotografías de los adsorbentes usados obtenidos mediante esta técnica.



**Figura II.1.** Microfotografías de SEM de los carbones activados.

### 2.2.2. Adsorción de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  se llevaron a cabo en un aparato volumétrico AUTOSORB-1C de la casa Quantachrome Instruments.

Este equipo permite alcanzar un vacío de  $10^{-7}$  mbar mediante la acción combinada de una bomba seca y una turbomolecular con trampa fría de  $N_2$  líquido.

Para obtener las isothermas se colocó en un bulbo de vidrio, alrededor de 0,1 g de muestra seca y se desgasificó durante una noche a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en vacío dinámico de aproximadamente  $10^{-6}$  mbar. El nitrógeno (99,99 %) fue suministrado por Air Liquide.

El área superficial y porosidad de los carbones se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Los datos de las isothermas se han utilizado para el cálculo del área superficial aparente ( $S_{\text{BET}}$ ), mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller<sup>9</sup> (BET). Las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich<sup>10</sup> y Stoeckli<sup>11</sup> se aplicaron para obtener el volumen de microporos ( $W_0$ ), la energía de adsorción característica en microporos ( $E_0$ ) y la anchura media de éstos ( $L_0$ ).

La distribución del tamaño de poros se calculó a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  suponiendo que a una presión relativa de 0,01 se llenan los microporos con anchura de hasta 0,8 nm ( $V_{\text{ultra-}\mu}$ ), a una presión relativa entre 0,01 y 0,4 se llenan los microporos con anchura comprendida entre 0,8 y 2 nm ( $V_{\text{super-}\mu}$ ). El volumen de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) de las muestras se obtuvo a partir de la diferencia entre la cantidad de  $N_2$  adsorbida a la presión relativa de 0,95 y  $W_0$ .

#### 2.2.2.1. APLICACIÓN DEL MODELO BET

Para calcular el área superficial de un sólido poroso se necesita conocer la capacidad de la monocapa de adsorción, esto es, la cantidad de adsorbato que se necesita para formar una monocapa estadística sobre la superficie del adsorbente. Para obtener la capacidad de la monocapa existen varios modelos. El modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller<sup>9,12</sup> es el

procedimiento más usado para la determinación del área superficial de sólidos no microporosos y requiere el uso de la ecuación de BET. En este modelo se consideran las fuerzas de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción y por consiguiente, sólo es aplicable a fenómenos de fisisorción, ya que estas fuerzas son de naturaleza física. En estos casos, las moléculas de adsorbato interactúan con la superficie del adsorbente, manteniendo en todo momento el carácter de molécula. El modelo enfoca el proceso de adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Además, esta ecuación amplía el concepto desarrollado previamente por Langmuir<sup>13</sup>, sobre el mecanismo de adsorción en monocapa a través de un proceso de condensación- evaporación a las segundas y restantes capas adsorbidas, considerando que la superficie del sólido es energéticamente uniforme y sus centros activos equivalentes. Este modelo supone que la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa y así sucesivamente. También considera que a presiones relativas cercanas a la saturación, el número de capas adsorbidas es infinito y el vapor condensa como si de un líquido se tratara.

El modelo BET de adsorción no es aplicable a sólidos microporosos. Esto se debe a que el mecanismo de adsorción en sólidos microporosos es por llenado de los microporos con el adsorbato líquido y no por formación de monocapas y multicapas como en el caso de sólidos no microporosos. Sin embargo también se utiliza para obtener un área superficial aparente en sólidos microporosos, como son los carbones activados<sup>14,15</sup>.

La ecuación de BET<sup>16</sup> [II.1], obtenida por el desarrollo matemático de esta teoría es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad [\text{II.1}]$$

donde  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato. Los valores de  $V_m$  (volumen de la monocapa) y  $C$  (constante estadística relacionada con el calor de adsorción) se calculan a partir de la representación lineal de  $P/V_{ads}$  ( $P_0-P$ ) frente a  $P/P_0$ , utilizando la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente.

El área superficial aparente se calcula mediante la fórmula [II.2]:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22400} A_m N_A 10^{-18} \quad [II.2]$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $A_m$  es el área ocupada por la molécula de  $N_2$  a  $-196$  °C ( $0,162 \text{ nm}^2$ )<sup>12</sup>. El valor  $10^{-18}$  es un factor de unidades para expresar el valor de área superficial en  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  cuando  $A_m$  viene dado en  $\text{nm}^2$ .

#### 2.2.2.2. APLICACIÓN DEL MODELO DE DUBININ-RADUSHKEVICH

Para el estudio de la porosidad de materiales microporosos el término de superficie específica pierde su significado físico y se utiliza el volumen de poros, ya que como se ha dicho anteriormente el mecanismo de adsorción es por llenado de los microporos. Por ello, a las isothermas de  $N_2$  a  $-196$  °C se les aplicó también la ecuación de Dubinin-Radushkevich<sup>10</sup> [II.3]:

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad [II.3]$$

donde  $W$  es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio  $P/P_0$ ,  $W_0$  es el volumen de microporos y  $A$  es el trabajo molar diferencial, definido por la ecuación [II.4]. Los parámetros  $E_0$  y  $\beta$  son específicos del sistema adsorbato-adsorbente;  $E_0$  es la energía característica de adsorción y  $\beta$  es el coeficiente de afinidad, siendo igual a 0,33 para el

$N_2$ <sup>17</sup> a -196 °C. El volumen molar empleado para el  $N_2$  a la temperatura de trabajo fue<sup>18</sup> de  $34,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

$$A = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [\text{II.4}]$$

Al aplicar logaritmos a la ecuación [II.3] se obtiene una recta cuya ordenada en el origen corresponde al valor del volumen de microporos ( $W_0$ ) y de la pendiente se puede conocer la energía característica de adsorción ( $E_0$ ) la cual está inversamente relacionada con la anchura media de los microporos ( $L_0$ ). Existen diferentes ecuaciones empíricas que relacionan  $E_0$  con  $L_0$ . La ecuación que se ha utilizado en este trabajo es la obtenida por Stoeckli<sup>11</sup>, ecuación [II.5]:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4 \text{ kJ/mol})} \quad [\text{II.5}]$$

### **2.2.3. Determinación de densidades**

Se determinaron la densidad de partícula ( $\rho_p$ ) y la densidad aparente en agua ( $\rho_{H_2O}$ ). La determinación de la densidad de partícula se llevó a cabo con mercurio a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para ello, alrededor de 0,2 g de carbón previamente secados en estufa a 110 °C durante 12 h, se colocaron en un penetrómetro de peso conocido. El penetrómetro se colocó en un sistema de vacío con objeto de alcanzar el vacío necesario para, posteriormente, introducir el mercurio lentamente a través del vástago capilar de dicho penetrómetro. La densidad de partícula de la muestra de carbón se determinó a partir del volumen de mercurio en el penetrómetro y la masa de muestra.

Con objeto de conocer el volumen de poros del carbón activado accesible al agua ( $V_{H_2O}$ ), también se determinó la densidad de los carbones usando

agua como fluido picnométrico ( $\rho_{H_2O}$ ). Para ello aproximadamente 0,5 g de carbón (para el caso de la FCA sólo se emplearon 0,2 g), previamente secados en estufa a 110 °C durante 12 h, se colocaron en un picnómetro de volumen conocido, el cual se adaptó a un sistema de vacío para desgasificar la muestra hasta un vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  mbar. Posteriormente el picnómetro se llenó con agua destilada, previamente desgasificada, hasta la señal del enrase y a continuación se pesó, repitiéndose esta operación cada 24 horas hasta alcanzar pesada constante. De este modo se puede conocer el volumen de  $H_2O$  desplazado por el carbón y, así, determinar su densidad. El volumen de poros de carbón accesible al agua se calculó a partir de la densidad de partícula y la densidad determinada con agua, mediante la aplicación de la ecuación [II.6]:

$$V_{H_2O} = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad [II.6]$$

#### **2.2.4. Análisis elemental**

El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo mediante un analizador elemental Fisons Carlo Erba EA 1108 CHNS O del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Mediante esta técnica se determinó el contenido de C, H, N y S; el contenido de O se calculó por diferencia.

#### **2.2.5. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales**

La cantidad de grupos ácidos superficiales se obtuvo por valoración con bases de diferente fortaleza NaOH,  $Na_2CO_3$  y  $NaHCO_3$ , siguiendo el método propuesto por Boehm<sup>19</sup>. Para ello se prepararon tres suspensiones donde se mezclaron 0,25 gramos de carbón con 25 mL de disoluciones de NaOH 0,1 M,  $NaHCO_3$  0,1 M y  $Na_2CO_3$  0,05 M. Las suspensiones se agitaron durante

48 horas en un baño termostatzado a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, una alícuota de líquido sobrenadante de cada una de estas suspensiones se valoró con una disolución de HCl 0,1 M (todas estas valoraciones se repitieron al menos tres veces).

El número de los diferentes grupos ácidos se puede obtener debido a que el NaOH valora los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> valora los grupos carboxílicos y lactónicos y el NaHCO<sub>3</sub> valora los grupos carboxílicos. Los grupos básicos presentes en la superficie se valoraron con HCl<sup>20</sup>. Para ello se mezclaron 0,5 gramos de carbón con 50 mL de una disolución de HCl 0,1 M. Las suspensiones se agitaron durante 48 horas en un baño termostatzado a 25 °C; posteriormente, una alícuota de líquido sobrenadante se valoró con una disolución de NaOH 0,1 M (todas estas valoraciones se repitieron al menos tres veces). También se llevaron a cabo los blancos con las disoluciones de las bases y el ácido sin carbón en paralelo.

#### **2.2.6. Valoraciones potenciométricas. Determinación del pH en el punto de carga cero (pH<sub>PCC</sub>).**

La determinación de la carga superficial de los carbones activados a 25 °C se llevó a cabo mediante valoración potenciométrica siguiendo el método descrito por Benaddi y col.<sup>21</sup>. Para ello se utilizó un valorador automático marca Metrohm 702 SM Titrino. Dicho valorador consta de una celda de valoración termostatzada, un agitador magnético, un electrodo de pH combinado de vidrio Metrohm, una bureta de 20 ml, conectada a una botella que contiene el reactivo, y un baño termostático. La gestión de las valoraciones automáticas se realizó con el software TIAMO versión 1.2.1. (2007). A través de la celda de valoración se burbujeó una corriente de N<sub>2</sub>, con objeto de eliminar la influencia del CO<sub>2</sub> atmosférico.

Para este estudio se prepararon diferentes suspensiones que contenían 0,1 g de carbón en 40 mL de una disolución de NaCl 0,01 M. Las suspensiones se introdujeron en un baño termostático a 25 °C durante 48 horas. Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se valoraron unas con HCl 0,1 N y otras con NaOH 0,1 N, añadiendo 0,01 mL de agente valorante, con un tiempo de 180 segundos de equilibrio entre cada adición hasta alcanzar pH = 2 o pH = 12, respectivamente. Las curvas de valoración obtenidas consistían en 200-300 puntos experimentales. Para cada uno de los materiales de carbón estudiados también se realizó la valoración de un blanco de referencia a las mismas condiciones usadas anteriormente.

La cantidad total de sitios desprotonados,  $Q$  (mmol g<sup>-1</sup>), se obtuvo usando la siguiente ecuación de balance de protones [II.7] y un blanco teórico como referencia<sup>22,23</sup>:

$$Q = \frac{1}{m} [V_0 \{ [H^+]_i - [OH^-]_i \} + V_t N_t - (V_0 + V_t) \{ [H^+]_f - [OH^-]_f \}] \quad [\text{II.7}]$$

donde  $m$  es la masa de la muestra (g),  $V_0$  (mL) es el volumen inicial de la disolución,  $V_t$  (mL) es el volumen de agente valorante añadido,  $N_t$  la normalidad de agente valorante, los subíndices  $i$  y  $f$  se refieren a las concentraciones iniciales y de equilibrio, respectivamente, de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Un valor negativo de  $Q$  indica la presencia de grupo ácidos, mientras que un valor positivo revela la presencia de grupos básicos.

De los resultados obtenidos aplicando la ecuación [II.7], se determinó la variación de la carga superficial frente al pH. De las curvas obtenidas se determinó el  $pH_{PCC}$  para cada carbón de la intersección con el eje de abscisas.

La variación de la carga superficial de los carbones activados se llevó a cabo en agua destilada y con aguas de distinto grado de dureza y alcalinidad, con objeto de estudiar su efecto sobre la carga superficial.

### **2.2.7. Calorimetría de inmersión**

Con objeto de estudiar el grado de hidrofobicidad de los adsorbentes, se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno,  $\Delta_i H(C_6H_6)$ , y agua,  $\Delta_i H(H_2O)$ , usando un calorímetro tipo Tian-Calvet, Setaram C80D.

Para ello se desgasificaron alrededor de 0,1 g de carbón activado manteniéndolo durante 12 horas a una presión de  $10^{-6}$  mbar y a una temperatura de 110 °C. Después, una vez cerrada la ampolla de vidrio, la muestra se mantuvo durante 4 horas en el calorímetro para estabilizar su temperatura (30 °C) antes de cada experimento. Se realizaron las calorimetrías de inmersión utilizando 2 mL de adsorbato. Cada experimento se repitió al menos tres veces.

### **2.2.8. Determinación del contenido en cenizas**

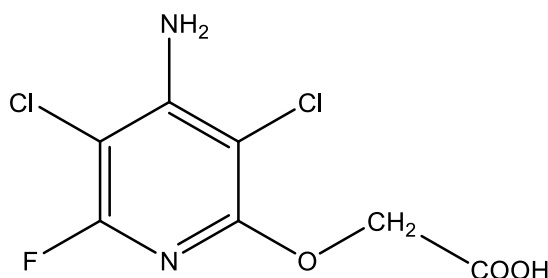
El contenido en cenizas se determinó bajo condiciones controladas según la norma ASTM número D 3174-73. Para ello, se tomaron muestras de carbón de entre 1 y 2 g, y se tamizaron hasta un tamaño de partícula entre 0,15 y 0,25 mm. Las muestras se colocaron en crisoles de porcelana en una mufla a temperatura ambiente que se calentó hasta llegar a una temperatura de 900 °C en 4 horas. El calentamiento se realizó gradualmente con el objeto de evitar pérdidas de muestra debido a una rápida expulsión de volátiles. Los crisoles se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador antes de pesar la muestra. El cálculo del porcentaje de cenizas se realizó según la siguiente ecuación [II.8]:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{P_f - P_i}{P_m} \times 100 \quad [\text{II.8}]$$

donde  $P_f$  es el peso final del crisol más las cenizas,  $P_i$  el peso inicial del crisol y  $P_m$  el peso de la muestra.

### 2.3. Fluroxypyr

El herbicida fluroxypyr fue suministrado por la casa Sigma-Aldrich con una pureza química del 99 %. Por lo general se comercializa como un éster llamado fluroxypyr-meptyl, el cual se degrada rápidamente a ácido fluroxypyr.



**Figura II.2.** Estructura del fluroxypyr.

La Figura II.2 muestra la estructura molecular del FLX, y en la Tabla II.2 se recoge la fórmula química junto con algunas de las características más relevantes del mismo.

**Tabla II.2.** Características del fluroxypyr.

Nombre químico (IUPAC)	Fórmula molecular	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión <sup>24</sup> (°C)	Estabilidad <sup>24</sup>
Ácido (4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil) oxiacético	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	255,03	232-233	Estable en medio ácido, a temperaturas superiores al punto de fusión y a la luz visible.

## **2.4. Caracterización del adsorativo**

El herbicida fue caracterizado con diversas técnicas para determinar las dimensiones moleculares y los conformeros más estables. También se determinaron el momento dipolar y el área molecular. El diagrama de distribución de especies en función del pH se obtuvo por valoración potenciométrica del herbicida. Por último, se determinó la solubilidad de este compuesto para las distintas condiciones de trabajo.

### **2.4.1. Determinación del tamaño y polaridad de FLX**

Las dimensiones moleculares del FLX se calcularon mediante un equipo de difracción de Rayos-X, marca Bruker-Nonius, modelo Kappa CCD ya que estos datos no estaban presentes en ninguna base de datos estructural. Para ello, la molécula de FLX fue recristalizada en etanol.

Los datos de difracción de Rayos-X se obtuvieron en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén. Las distancias máximas longitudinales y transversales moleculares del FLX se calcularon con el programa Mercury (Cambridge Crystallographic Data Centre, UK).

El momento dipolar y el área molecular de la superficie del adsorbato se obtuvieron utilizando el programa Gaussian03<sup>25</sup>.

### **2.4.2. Diagrama de distribución de especies del FLX. Estudio de los equilibrios de protonación**

La determinación del diagrama de distribución de especies del FLX se llevo a cabo con agua destilada y con agua dura (200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>), con objeto de estudiar el posible efecto de la dureza y la alcalinidad del agua en dicho

diagrama. Estos diagramas nos proporcionan información acerca de la distribución de las diferentes formas (neutra, aniónica o catiónica) en medio acuoso del herbicida estudiado a diferentes valores de pH<sup>26</sup>.

Los valores de  $pK_a$  del herbicida se obtuvieron a partir del diagrama de distribución de especies. Para ello, se determinaron los equilibrios de protonación-desprotonación del FLX por medio de valoraciones potenciométricas.

El sistema de medida empleado fue el mismo que el descrito en el Apartado 2.2.6. Así, a través de la celda de valoración se burbujeaba una corriente continua de  $N_2$ , que pasaba a través de una trampa de KOH con objeto de eliminar el  $CO_2$  atmosférico. Las valoraciones se realizaron a una temperatura constante de 25 °C desde pH 2 hasta aproximadamente pH 12, usando un volumen inicial de 40 mL de una disolución que contenía FLX en una concentración de aproximadamente  $2 \times 10^{-4}$  M. Antes de la valoración se realizó el calibrado del electrodo mediante el método de Gran<sup>27</sup> y la determinación de la constante de hidrólisis del agua ( $K_w$ )<sup>28</sup>.

Las valoraciones se realizaron dos veces y los datos obtenidos se procesaron mediante el programa Hyperquad. Todos los datos, obtenidos por duplicado, se procesaron conjuntamente para obtener un valor final de las constantes de formación de las especies del compuesto. A partir de dichas constantes y mediante el programa HYSS2<sup>29</sup> se obtuvo el diagrama de distribución de las distintas especies en función del pH.

### **2.4.3. Determinación de la solubilidad**

La solubilidad de FLX en agua se determinó para las diferentes temperaturas y para los distintos grados de dureza y alcalinidad del agua estudiada.

En todos los casos, disoluciones acuosas saturadas de herbicida contenidas en matraces enlermeyer se mantenían en agitación continua en baños termostáticos durante al menos diez días. La cantidad de herbicida usada aseguraba que en todos los casos se iba a obtener una disolución saturada de FLX en equilibrio con el FLX sólido no disuelto. Pasado el tiempo de equilibrio las suspensiones se filtraban a través de filtros millipore (0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) y se determinaron las concentraciones finales de FLX en cada caso, tomando como referencia una disolución de solubilidad conocida. Todas las medidas se repitieron al menos tres veces.

#### **2.4.4. Determinación de FLX**

La determinación de las distintas concentraciones de FLX se llevó a cabo espectrofotométricamente, usando un espectrofotómetro de doble haz CECIL modelo CE7200. Las medidas se determinaron a la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{máx.}}$  212 nm). A continuación se prepararon disoluciones de distinta concentración de FLX para obtener una recta de calibrado con la que efectuar la cuantificación del herbicida. Las rectas de calibrado se determinaron en diferentes condiciones de dureza y pH de la disolución. En la Figura AII.1 del Apéndice se recoge, a título de ejemplo, una de estas rectas de calibrado.

#### **2.5. Determinación de las cinéticas de adsorción**

Previo a la obtención de las isothermas de adsorción se estudió la cinética de adsorción del fluroxypyr. Estas experiencias se llevaron a cabo en disolución acuosa al pH de la disolución (pH  $\approx$  4). Para ello diferentes matraces que contenían una misma cantidad de carbón (0,05 g) se pusieron en contacto con 500 mL de disolución de 40 mg L<sup>-1</sup> de FLX. Las suspensiones se agitaron mecánicamente a 300 rpm en un baño termostático orbital (Memmert IPP200-500) a 25 °C y se mantuvieron en agitación continua

durante el tiempo que duraba la experiencia. Periódicamente estas muestras se separaban del carbón mediante un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, y se determinaba la concentración del herbicida hasta que ésta se mantenía constante. Las concentraciones de las diferentes disoluciones se determinaron espectrofotométricamente, tal y como se describe en el Apartado 2.4.4. En todos los casos estudiados el tiempo máximo necesario para alcanzar el equilibrio fue diferente.

## **2.6. Adsorción en régimen estático**

### **2.6.1. Determinación de las isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción se obtuvieron adicionando 0,05 g de adsorbente a matraces que contenían 500 mL de disolución de concentraciones crecientes de herbicida (5-90 mg/ L). Las suspensiones se agitaron mecánicamente a 300 rpm en un baño termostático orbital (Mettler IPP200-500) hasta alcanzar el equilibrio, el cual variaba entre 1 y 7 días dependiendo del adsorbente empleado (1 día para la FCA; 2,5 días para la TCA y 7 días para CAG, CAG-D, Norit y Norit-D). Una vez alcanzado el equilibrio, las disoluciones se filtraron empleando un filtro de membrana de diámetro de poro 0,45  $\mu\text{m}$  y después se determinaron las concentraciones de FLX. De este modo, se pudo determinar la cantidad adsorbida de FLX por el carbón en función de la concentración de equilibrio.

Todas las concentraciones de equilibrio se determinaron espectrofotométricamente, tal y como se indica en el Apartado 2.4.4. La determinación de las isotermas de adsorción de FLX en disolución acuosa sobre los diferentes carbones utilizados se llevo a cabo a distintas temperaturas (15, 25 y 35 °C) y con aguas de distinto grado de dureza y alcalinidad.

Las disoluciones de FLX se prepararon usando agua destilada, agua de distinto grado de dureza y alcalinidad (preparada en el laboratorio) y agua de grifo (tomada de la ciudad de Jaén). Como se ha comentado anteriormente, la dureza y la alcalinidad total del agua se expresan habitualmente como concentración de  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y se calcularon a partir de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) en el caso de la dureza, y a partir de las concentraciones de  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), en el caso de la alcalinidad, mediante las ecuaciones [II.9] y [II.10] respectivamente<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \text{dureza total (mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3\text{)} = \\ 2,50 \left[ \text{Ca}^{2+}, \text{mg L}^{-1} \right] + 4,12 \left[ \text{Mg}^{2+}, \text{mg L}^{-1} \right] \end{aligned} \quad \text{[II.9]}$$

$$\begin{aligned} \text{alcalinidad total (mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3\text{)} = \\ 0,82 \left[ \text{HCO}_3^-, \text{mg L}^{-1} \right] + 1,67 \left[ \text{CO}_3^{2-}, \text{mg L}^{-1} \right] \end{aligned} \quad \text{[II.10]}$$

Para la preparación del agua con distinto grado de dureza y alcalinidad se usaron cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) disueltos en agua destilada, ya que contienen los principales iones que contribuyen a la dureza y a la alcalinidad de las aguas naturales<sup>30</sup>.

En este trabajo se prepararon tres aguas sintéticas con una dureza de 40, 100 y 200  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ . Estas durezas corresponden a un agua blanda, moderadamente dura y dura, respectivamente<sup>1</sup> (Tabla II.1). En la preparación de estas aguas se mantuvieron siempre las relaciones molares de 1,5 y 2 para  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$  y  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ , respectivamente.

En el caso del agua de grifo, antes de recoger la muestra del sistema de abastecimiento se dejaba correr el agua por las tuberías durante un tiempo con objeto de asegurar que la muestra fuese representativa del suministro.

El agua de grifo se recolectó y se almacenó en frascos grandes de polipropileno ámbar.

El pH, tanto de las aguas sintéticas como del agua de grifo, variaba entre 8,0 y 8,7; de acuerdo con el diagrama de distribución de especies del sistema carbonato-bicarbonato<sup>1</sup> (Figura AII.2 del Apéndice), solo los iones bicarbonato están presentes en este rango de pH.

Las concentraciones de bicarbonatos<sup>31,32</sup> se determinaron por valoración de la muestra con una disolución valorada de un ácido fuerte, por medio del cambio de color de un indicador ácido-base adecuado. Cuando se agrega a la muestra de agua indicador de fenolftaleína y aparece un color rosa, esto es indicativo de la presencia de carbonatos. En nuestro caso, las muestras no cambiaron de color lo que nos indicó la ausencia de carbonatos y por tanto la valoración se llevo a cabo en una sola etapa. Para ello se agregaron unas gotas del indicador azul de bromofenol (0,04%) apareciendo una coloración azul y se procedió a valorar con una disolución de HCl 0,01N, previamente contrastado con una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,01N, hasta la aparición de un color verde. La cantidad de meq L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se calculó con la ecuación [II.11]. Este método tiene una precisión de ± 0,5%.

$$meq L^{-1} HCO_3^{-} = \frac{V_x N_x 1000}{V_{muestra}} \quad [II.11]$$

donde V es el volumen de la disolución de HCl gastado en la valoración y N es la normalidad de la disolución de HCl.

Las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> se determinaron por la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo empleando un espectrómetro ICP-MS AGILENT SERIE7500. Estas medidas se llevaron a cabo en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén.

### 2.6.1.1. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para el estudio de las isotermas de adsorción se aplicaron dos de los modelos más ampliamente usados en sistemas líquido-sólido como son: el modelo de Langmuir<sup>13</sup> y el modelo de Freundlich<sup>33</sup>.

Mediante la aplicación del modelo de Langmuir se puede estimar la capacidad de adsorción de los carbones y el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente implicadas en el proceso de adsorción. En este modelo, la atracción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se basa, principalmente, en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). El modelo tiene como base las siguientes suposiciones: i) la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente, ii) cada molécula ocupa un lugar sin que pueda ocurrir posteriormente otra adsorción en ese lugar y sin que existan interacciones entre las moléculas adyacentes adsorbidas y iii) la energía de adsorción es igual para cada sitio de adsorción.

La ecuación de Langmuir [II.12] se ha usado en su forma linearizada:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{BX_m} + \frac{C_e}{X_m} \quad \text{[II.12]}$$

donde  $X$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente a una concentración de equilibrio  $C_e$ ,  $X_m$  representa la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa y  $B$  es una constante relacionada con la variación de la energía libre del proceso de adsorción. La afinidad relativa de los adsorbatos por la superficie del carbón viene dada por el producto  $BX_m$ <sup>34,35</sup>. Así, representando  $C_e/X$  frente a  $C_e$  se obtiene un línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan los valores de los parámetros  $X_m$  y  $B$ .

El modelo de Freundlich también se aplicó a las isotermas de adsorción. Este modelo considera que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial. Es decir, la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Además, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se eleva la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones, como ocurre con la isoterma de Langmuir.

La ecuación de Freundlich [II.13] relaciona la cantidad de soluto adsorbido  $X$  y la concentración de equilibrio  $C_e$  de la siguiente forma:

$$X = K_F C_e^{1/n} \quad [\text{II.13}]$$

en esta ecuación  $C_e$  y  $X$  tienen el mismo significado que en la ecuación de Langmuir [II.12].  $K_F$  y  $n$  son dos constantes,  $K_F$  está relacionada con la capacidad de adsorción y  $n$  con la intensidad de la adsorción. Los valores de  $K_F$  corresponden a la capacidad de adsorción a una concentración de equilibrio  $C_e = 1 \text{ mg L}^{-1}$ .

La ecuación [II.13] puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log X = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad [\text{II.14}]$$

Representando  $\log X$  frente a  $\log C_e$ , se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se obtienen los valores de  $K_F$  y  $n$ , respectivamente.

## 2.7. Adsorción en régimen dinámico

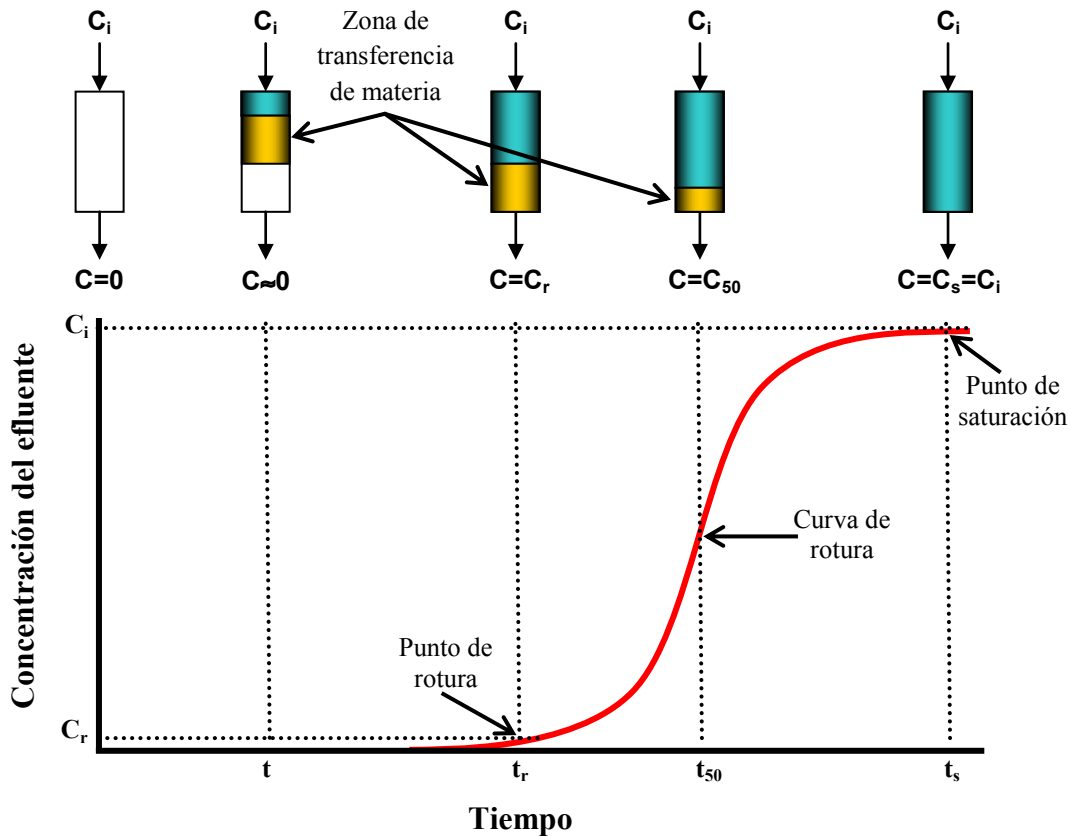
El estudio de la adsorción en régimen estático se completó con el estudio de la adsorción del herbicida en régimen dinámico. La determinación de las curvas de rotura se llevó a cabo con agua destilada y con agua de grifo para

estudiar también la influencia de la dureza y alcalinidad en la adsorción en columna de FLX.

### **2.7.1. Concepto de zona de transferencia de masa y curva de rotura**

La metodología para abordar el estudio del diseño de las columnas de rotura puede variar en función del enfoque que se le dé al sistema. Fundamentalmente, se pueden agrupar en métodos de microaproximación o de macroaproximación. La microaproximación se basa en el desarrollo de una ecuación matemática que describe la distribución espacial y temporal del adsorbato en el lecho. Esta ecuación debe incluir todos los coeficientes de transferencia de masa correspondientes a las diferentes etapas del proceso de adsorción. El método que ha sido elegido para nuestro caso es el de la macroaproximación, basado en el concepto de zona de transferencia de masa (ZTM), descrito originalmente por Michaels<sup>36</sup> para columnas de resina de cambio iónico y, posteriormente, por Weber<sup>37</sup> y Lukchis<sup>38</sup> para lechos de carbón activado. En contraste con el método de microaproximación, sólo se considera la resistencia global al proceso de adsorción de un flujo continuo. Esta resistencia viene indicada por su frente de transferencia de masa, el cual se caracteriza frecuentemente a partir de las curvas de rotura.

En la Figura II.3 aparecen recogidos los principios básicos de este concepto, donde la concentración de entrada y salida de la columna se designan como  $C_i$  y  $C$ , respectivamente.



**Figura II.3.** Movimiento del frente de adsorción a través de un lecho adsorbente.

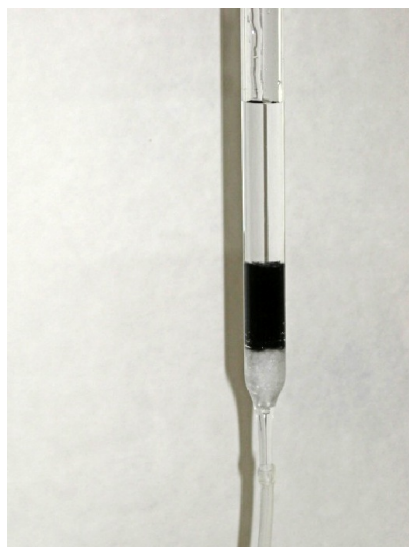
La ZTM es la región de la columna que se encuentra entre el carbón activado que ya está saturado y el punto donde la concentración del adsorbato, en la fase acuosa, ha alcanzado el valor límite aceptable en el efluente. En definitiva, es la zona donde tienen lugar los procesos de adsorción. Cuando el flujo es continuo, la zona de transferencia de masa se mueve a través del lecho del adsorbente. Si las características físico-químicas de los procesos se mantienen constantes durante todo el tiempo que dura el proceso, la ZTM se desplaza a velocidad constante. Esta zona es característica del sistema, por tanto su longitud no varía mientras quede adsorbente libre de soluto.

### 2.7.2. Determinación de las curvas de rotura

Para el estudio del proceso de adsorción en condiciones dinámicas, se emplearon columnas de vidrio de 9 mm de diámetro interno y 25 cm de

longitud. Estas columnas se empaquetaron con distintas cantidades de carbón activado para obtener diferentes alturas de lecho adsorbente. En los extremos de la columna se colocaba una pequeña cantidad de lana de vidrio para que el lecho de carbón permaneciese inmóvil durante la operación y un filtro millipore de  $0,45\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro. Previamente, los adsorbentes fueron tratados con agua destilada durante 3 días con objeto de eliminar el aire localizado en los poros del material, para evitar la formación de bolsas en la columna que darían lugar a la aparición de canales, una caída alta de presión y tiempos de rotura distintos de los reales.

Los adsorbentes seleccionados para este estudio fueron: el carbón activado granular (CAG) que se molturó y tamizó a un tamaño de partícula entre  $0,15$  y  $0,325\ \text{mm}$ , y tela de carbón activado (TCA), la cual se cortó en círculos de igual diámetro que el diámetro interno de la columna, empaquetándose estos posteriormente dentro de la misma. Las cantidades de carbón activado empleado variaron con el fin de conseguir diferentes alturas de lecho ( $1$ ,  $2$  y  $4\ \text{cm}$ ). A través de los lechos de carbón se pasaba la disolución que contenía el herbicida a una concentración inicial de  $30\ \text{mg L}^{-1}$ , y con un flujo constante de  $2\ \text{mL min}^{-1}$ , mediante una bomba peristáltica. La Figura II.4 muestra una fotografía de una columna rellena con el adsorbente TCA.



**Figura II.4.** Fotografía de una columna de carbón.

Todas las experiencias se llevaron a cabo a 25 °C. A la salida de la columna se recogían, periódicamente, muestras y se determinaba su concentración. A partir de estos datos, se determinaron las curvas de rotura de las columnas de carbón, al representar la relación entre la concentración de salida y de entrada de la columna ( $C/C_0$ ) en función del volumen de disolución que atravesaba el lecho de carbón<sup>39</sup>.

### **2.7.3. Determinación de las características de las columnas**

De las curvas de rotura se obtienen varios parámetros de las columnas, los cuales se utilizan para determinar los factores fisicoquímicos que influyen en el proceso de adsorción. Estos parámetros son:

- a) Volumen de rotura ( $V_B$ ), es el volumen de efluente tratado hasta el punto de rotura de la columna y viene dado directamente de las curvas de rotura. Este es el punto de la curva de rotura a partir del cual la concentración del contaminante en el efluente es la máxima permitida. Generalmente se determina a una concentración relativa en el efluente de 0,02.
- b) Cantidad de soluto adsorbida en el momento que se produce la rotura ( $X_B$ ), determinada por la integración de dichas curvas y la cantidad adsorbida a una concentración relativa de 0,90;  $X_{0,90}$ .
- c) Capacidad fraccional ( $\phi$ ), se define como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la ZTM. Es una medida de la eficiencia del adsorbente localizado dentro de la ZTM, de forma que cuanto mayor sea ésta, mayor será el valor de  $\phi$  y más pronunciada será la pendiente de la curva de rotura. Los valores de  $\phi$  varían entre 0 y 1 y se ha calculado según la ecuación [II.15]:

$$\phi = \frac{\int_{V_{0,02}}^{V_{0,90}} (C_0 - C) dV}{(V_{0,90} - V_{0,02}) C_0} \quad [\text{II.15}]$$

donde  $V_{0,90}$  y  $V_{0,02}$  son los volúmenes de rotura a concentraciones relativas de 0,90 y 0,02, respectivamente, siendo  $C_0$  la concentración de entrada y  $C$  la concentración del efluente a un tiempo determinado.

- d) Altura de la zona de transferencia de masa ( $H_{ZTM}$ ) es una medida de la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente. Cuanto mayor sea la facilidad de eliminación del adsorbato, menor será el valor de  $H_{ZTM}$ . Por tanto, se deberá trabajar en aquellas condiciones experimentales en las que este parámetro sea menor. Este parámetro es independiente de la altura del lecho y, generalmente, presenta pocas variaciones con  $C_0$ , mientras que a velocidades de flujo mayores le corresponden mayores alturas. La  $H_{ZTM}$  se ha calculado a partir de la ecuación [II.16]:

$$H_{ZTM} = h \left( \frac{V_{0,90} - V_{0,02}}{V_{0,02} + (V_{0,90} - V_{0,02})\varphi} \right) \quad [\text{II.16}]$$

donde  $h$  es la altura del lecho.

- e) El grado de empaquetamiento de la columna ( $GE$ ) se ha calculado según la ecuación [II.17]:

$$GE = \frac{V_{\text{carbón}}}{V_{\text{columna}}} = \frac{m}{\rho_p \pi r^2 h} \times 100 \quad [\text{II.17}]$$

donde  $V_{\text{carbón}}$  y  $V_{\text{columna}}$  son los volúmenes del carbón en la columna y el de la columna vacía, respectivamente;  $m$  es la masa usada;  $\rho_p$  es la densidad de partícula de cada uno de los materiales de carbón empleados obtenida mediante porosimetría de mercurio,  $h$  es la altura del lecho de carbón y  $r$  el radio interno de la columna (0,45 cm).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados

La caracterización textural y química de los adsorbentes va a determinar el comportamiento de los mismos en los procesos de adsorción del FLX. A partir de los datos de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C sobre los materiales de carbón usados como adsorbentes, Figura AII.3 del Apéndice, se obtuvieron los valores de diferentes parámetros texturales, como el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) y los distintos volúmenes de poros. Además, a las isothermas de N<sub>2</sub> también se les aplicó la ecuación de DR. Las representaciones gráficas obtenidas para los carbones originales aparecen en la Figura AII.4 del Apéndice. Estos valores junto con el volumen de microporos ( $W_0$ ), energía de adsorción característica ( $E_0$ ) y anchura media de los microporos ( $L_0$ ), se recogen en la Tabla II.3.

De los resultados recogidos en la Tabla II.3 se observa que los carbones presentan un intervalo amplio de área superficial, que varía entre 920 y 2128 m<sup>2</sup>/g. El área superficial y el volumen de microporos decrecen en el siguiente orden TCA > FCA > CAG > CAG-D > Norit > Norit-D, siendo también los carbones TCA y FCA los que poseen los microporos más anchos comparados con el resto de carbones activados. Los adsorbentes empleados son todos de naturaleza microporosa, con microporos cuya anchura media oscila entre 1,21 (Norit-D) y 1,69 (FCA y TCA).

**Tabla II.3.** Área superficial y porosidad de los carbones activados.

Carbón	$S_{\text{BET}}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{ultra-}\mu}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{super-}\mu}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{meso}}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$W_0$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$L_0$ nm
FCA	1709	0,517	0,212	0,012	0,734	15,21	1,69
TCA	2128	0,637	0,268	0,020	0,913	15,16	1,69
CAG	1191	0,383	0,107	0,002	0,494	17,92	1,41
CAG-D	1144	0,366	0,100	0,010	0,471	17,84	1,35
Norit	948	0,310	0,107	0,085	0,393	18,63	1,35
Norit-D	920	0,305	0,091	0,123	0,372	19,79	1,21

El volumen total de microporos,  $W_0$ , es similar a la suma de los ultramicroporos y supermicroporos, a pesar de que estos se determinaron por métodos diferentes. Como se puede comprobar todos los carbones tienen una microporosidad mucho más desarrollada que la mesoporosidad.

En la Tabla II.4 se recogen los valores del volumen de poros accesible al agua, densidad de partícula y contenido en cenizas de los distintos adsorbentes. Es de destacar el alto volumen de poros accesibles al agua ( $V_{H_2O}$ ) que presenta la TCA. Este parámetro del carbón activado es determinante en los procesos de adsorción en fase acuosa, como por ejemplo la adsorción en columnas, ya que algunas de sus características como el volumen de rotura y la altura de la zona de transferencia de masa dependen de este volumen de poros<sup>40</sup>. Como se puede observar de los valores de la Tabla II.4 el menor contenido en cenizas de los cuatro carbones originales lo presentan la TCA y FCA. Por otra parte, estos resultados también muestran que el tratamiento de desmineralización fue muy efectivo reduciendo el contenido en cenizas de los carbones activados CAG y Norit.

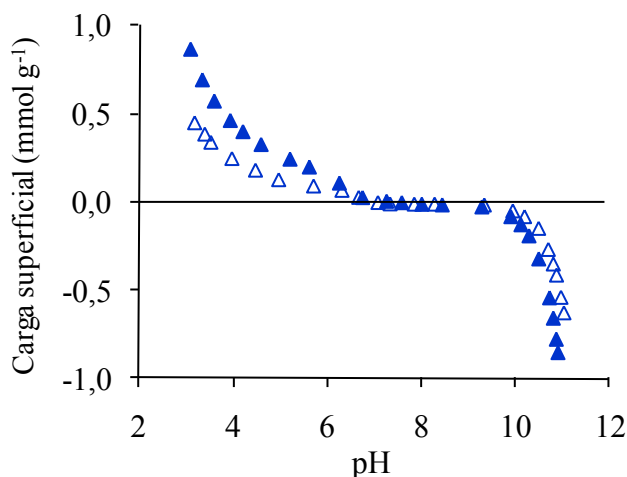
**Tabla II.4.** Características de los carbones activados.

Carbón	$V_{H_2O}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$\rho_p$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Cenizas (%)
FCA	0,410	1,049	0,3
TCA	0,650	0,834	0,2
CAG	0,352	1,114	2,4
CAG-D	---	0,911	0,1
Norit	---	0,868	5,1
Norit-D	---	0,774	0,3

Con el objetivo de analizar la influencia de la química superficial de los carbones activados usados en los procesos de adsorción del FLX, también se llevó a cabo la caracterización química de los mismos.

La variación de la carga superficial de los carbones usados en función del pH de la disolución se representa, a título de ejemplo, para los carbones FCA y TCA en las Figuras II.5 y II.6 respectivamente.

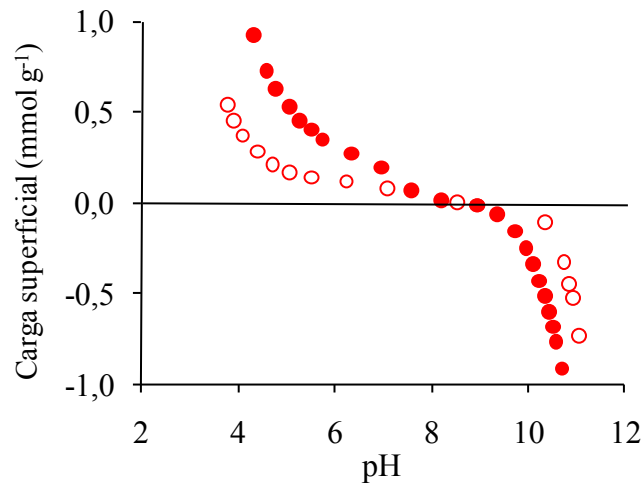
Estas curvas fueron obtenidas mediante valoraciones potenciométricas y a partir de ellas se calculó el pH en el punto de carga cero,  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ , el cual se recoge en la Tabla II.5. Esta tabla también muestra los contenidos de los distintos grupos superficiales ácidos y básicos obtenidos según el método propuesto por Boehm, con bases de distinta fortaleza para neutralizar grupos fenólicos, lactónicos y carboxílicos presentes en los carbones activados y con una disolución de HCl para determinar los grupos superficiales básicos. Por último, también se incluye el porcentaje en peso de O calculado por análisis elemental.



**Figura II.5.** Variación de la carga superficial total en función del pH de la disolución a dos concentraciones de NaCl para la muestra FCA. (0,01 M, símbolos en blanco y 0,3 M, símbolos rellenos).

Los carbones FCA, TCA y CAG no poseen grupos carboxílicos superficiales (Tabla II.5). Sin embargo, la FCA tiene un alto contenido en grupos lactónicos y fenólicos. Este carbón, además, posee prácticamente el mismo número de grupos ácidos que básicos y, en este caso, su  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  es 7, por tanto se trata de un carbón neutro. Para los carbones TCA, CAG y Norit, la cantidad de grupos superficiales básicos es mayor que de ácidos mostrando

un cierto carácter básico, con  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  superiores a 7. En cambio los carbones desmineralizados, CAG-D y Norit-D, son ligeramente ácidos mostrando un  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  de 6,0 y 6,8 respectivamente.



**Figura II.6.** Variación de la carga superficial total en función del pH de la disolución a dos concentraciones de NaCl para la muestra TCA. (0,01 M, símbolos en blanco y 0,3 M, símbolos rellenos).

La desmineralización de los carbones CAG y Norit (Tabla II.3) produjo una ligera disminución en el área superficial, microporosidad y anchura de poro y un leve incremento en la mesoporosidad, probablemente debido a la eliminación de la materia mineral alojada en el interior de estos poros. Este tratamiento también produce un incremento en la acidez total, lo que conlleva una disminución del  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ . El contenido en oxígeno también disminuye durante el proceso de desmineralización (Tabla II.5).

**Tabla II.5.** Concentración de grupos ácidos y básicos (meq g<sup>-1</sup>) y pH<sub>PCC</sub> de los adsorbentes.

Carbón	O (%)	Carboxílico	Lactónico	Fenólico	Grupos ácidos totales	Grupos básicos totales	pH <sub>PCC</sub>
FCA	2,9	0,000	0,219	0,217	0,436	0,401	7,0
TCA	1,7	0,000	0,109	0,055	0,164	0,502	8,0
CAG	4,1	0,000	0,000	0,161	0,663	0,696	7,6
CAG-D	2,4	0,310	0,180	0,250	0,740	0,330	6,0
Norit	3,4	0,060	0,330	0,020	0,410	0,790	8,0
Norit-D	2,8	0,140	0,090	0,280	0,510	0,390	6,8

La calorimetría de inmersión es una técnica muy útil que proporciona información de la energía superficial y de la estructura de los carbones activados. Las entalpías de inmersión en agua y benceno de los diferentes carbones activados se recogen en la Tabla II.6. La entalpía de inmersión en benceno,  $\Delta_i H(C_6H_6)$ , no depende de la naturaleza química superficial del carbón, sino fundamentalmente, de los parámetros estructurales del sólido. Esta entalpía se asume que es proporcional al área superficial del carbón accesible a las moléculas de benceno debido a que se trata de interacciones no específicas con los grupos superficiales de oxígeno, tal y como revela el análisis de las isothermas y la entalpía de inmersión de los carbones con diferentes grupos superficiales de oxígeno<sup>41</sup>. Así, en el caso de CAG, Norit y sus correspondientes desmineralizados, la entalpía de inmersión en benceno no varía por el contenido de oxígeno del carbón. Por el contrario, la entalpía de inmersión en agua,  $\Delta_i H(H_2O)$ , depende tanto de las interacciones específicas como de las no específicas. Las interacciones específicas incluyen a las interacciones de los complejos superficiales de oxígeno, especialmente los de carácter ácido, las interacciones con los grupos básicos que no contienen oxígeno y con la materia mineral. Las interacciones no específicas son el llenado de microporos y la adsorción en la superficie externa<sup>41,42</sup>.

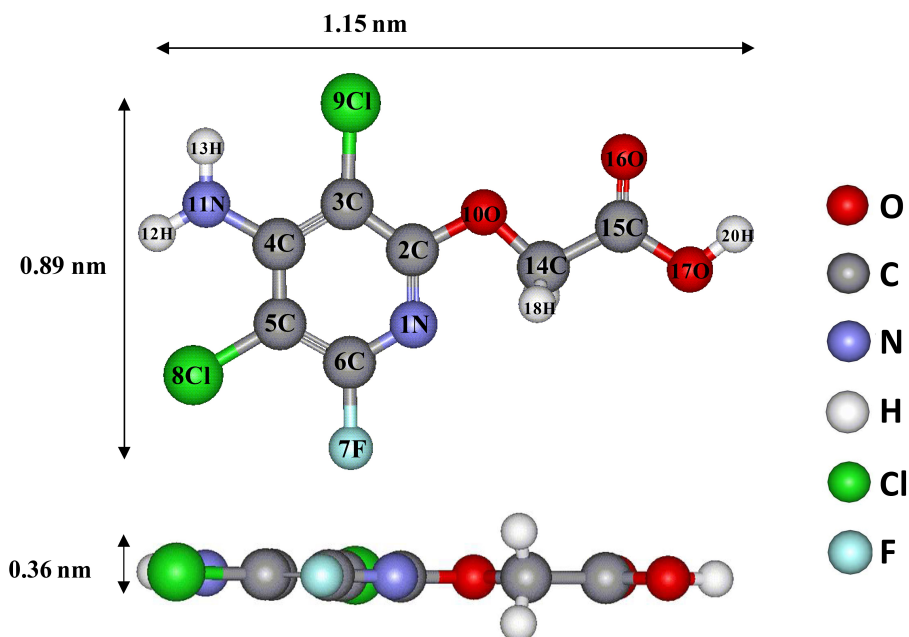
**Tabla II.6.** Resultados de la calorimetría de inmersión de los carbones activados en agua y benceno.

Carbón	$-\Delta_i H(C_6H_6)$ (J g <sup>-1</sup> )	$-\Delta_i H(H_2O)$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta_i H(H_2O)/\Delta_i H(C_6H_6)$
FCA	179,0 ± 1,0	60,5 ± 1,1	0,34
TCA	204,0 ± 1,1	67,0 ± 0,5	0,33
CAG	134,5 ± 0,5	60,4 ± 1,6	0,45
CAG-D	131,0 ± 1,0	53,0 ± 1,0	0,40
Norit	111,2 ± 0,8	56,3 ± 0,5	0,51
Norit-D	116,2 ± 0,7	49,1 ± 0,3	0,42

La relación entre las entalpías de inmersión en agua y benceno,  $\Delta_i H(H_2O)/\Delta_i H(C_6H_6)$ , se usó como una medida de la hidrofobicidad de la superficie de los adsorbentes. Por tanto, un menor valor de este cociente indica una mayor hidrofobicidad. Estos resultados aparecen recogidos en la Tabla II.6 donde se muestra que la TCA y la FCA poseen una hidrofobicidad similar, y la más elevada de todos los carbones usados. Por el contrario, los carbones CAG y Norit muestran la menor hidrofobicidad, y ello es debido al mayor contenido en cenizas y contenido en oxígeno y a la basicidad superficial total de estas muestras. La desmineralización de estos dos carbones produce un incremento en la hidrofobicidad debido a la disminución de todos estos parámetros.

### 3.2. Caracterización del adsortivo

La estructura de la molécula de FLX, junto con sus dimensiones moleculares se recoge en la Figura II.7. Algunas propiedades físico-químicas de este herbicida se recogen en la Tabla II.7.



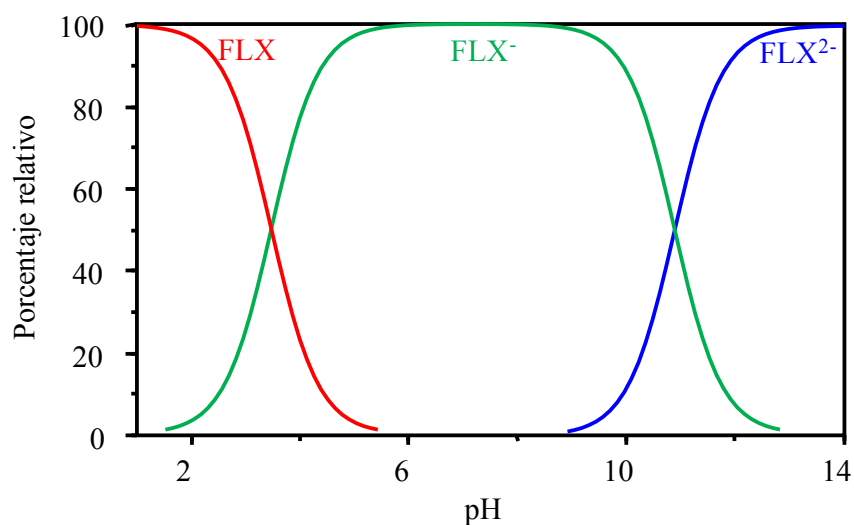
**Figura II.7.** Dimensiones moleculares del fluroxypyr.

**Tabla II.7.** Principales propiedades fisicoquímicas del fluroxypyr.

Solubilidad en agua <sup>24</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Momento dipolar (debyes)	Área molecular (nm <sup>2</sup> /moléc.)	log K <sub>ow</sub> <sup>24</sup>
91	1,74	0,73	1,24

La molécula de FLX puede existir con diferentes conformaciones moleculares. Para determinar todos los posibles conformeros se llevó a cabo un estudio con el programa Gaussian 03<sup>25</sup> mediante la Teoría del Funcional de la Densidad<sup>43</sup> (DFT) y usando el funcional híbrido B3LYP con la base Pople 6-31+G\*<sup>44</sup>. Los resultados mostraron que sólo los ángulos diedros C14-O10-C2-C3 y O16-C15-C14-O10 (Figura II.7) variaron durante el transcurso del barrido, mientras que los parámetros moleculares permanecieron inalterados. Se obtuvieron dos confórmeros, de los cuales el más estable fue el que tenía los ángulos C14-O10-C2-C3 y O16-C15-C14-O10 igual a 180° y 0°, respectivamente. Al mismo nivel de la teoría, esta última estructura fue de nuevo optimizada con la aproximación de la molécula aislada, obteniéndose de esta forma un valor para el momento dipolar de 1,26 Debyes.

Con objeto de simular los efectos del disolvente en la estructura molecular del FLX, se utilizó el método PCM (Polarizable Continuum Model) dentro del formalismo de ecuaciones integrales (Integral Equation Formalism, IEF)<sup>44</sup>. En este caso se obtuvo un valor de 1,74 Debyes para el momento dipolar de la molécula. El área molecular efectiva del FLX se obtuvo a partir del volumen calculado por el programa Gaussian 03. La conformación más estable fue la que se tuvo en cuenta para determinar los tamaños moleculares que aparecen en la Figura II.7 y el área molecular efectiva (Tabla II.7). De acuerdo con las dimensiones moleculares que presenta la molécula de FLX, ésta es totalmente accesible a la microporosidad de los adsorbentes empleados (Tabla II.3). La molécula de FLX tiene un momento dipolar relativamente alto. El valor de  $K_{ow}$  es el coeficiente de partición en octanol-agua, y se suele tomar como una medida del carácter hidrófobo del adsorativo. Cuanto mayor es este valor mayor será el carácter hidrófobo de la molécula en cuestión.



**Figura II.8.** Diagrama de distribución de especies del fluroxypyr.

A partir de las valoraciones potenciométricas se obtuvo el diagrama de distribución de especies en función del pH. Este diagrama (Figura II.8) nos proporciona información acerca de las distintas especies que están presentes: neutra, protonada o desprotonada, en función del pH de la disolución. Así, este diagrama muestra que las moléculas de FLX se encuentran en estado no dissociado (o neutro) a pHs inferiores a 2, (FLX). Por encima de este pH, aparecen especies aniónicas (FLX<sup>-</sup>) debido a la

desprotonación del grupo carboxílico ( $pK_a = 3,46$ ), esta es la única especie aniónica presente entre pH 6 y 9. A pH superiores a 9 aparece otra especie aniónica ( $FLX^{2-}$ ), la cual es debida a la desprotonación del grupo amino ( $pK_a = 10,80$ ). Esta es la única especie aniónica que se observa a pHs superiores a 13.

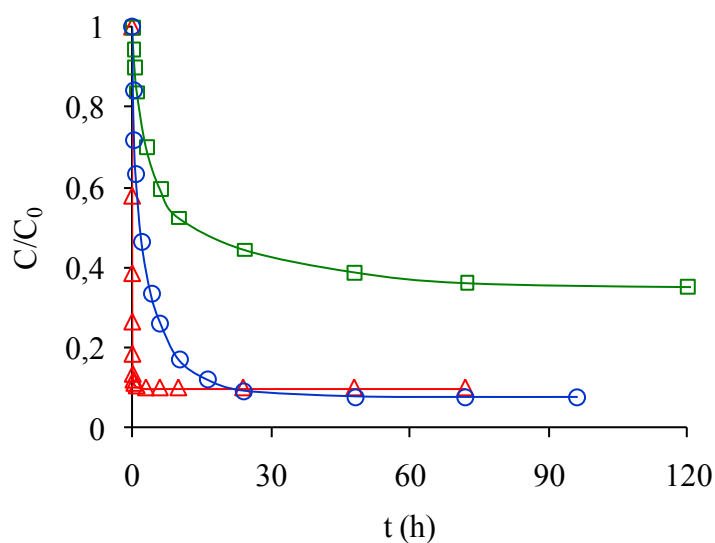
### 3.3. Cinética de adsorción

Con el fin de comparar la velocidad de adsorción de los distintos materiales de carbón, se han representado en la Figura II.9 las curvas de las cinéticas de adsorción de FLX en los carbones activados TCA, FCA y CAG. En ella puede apreciarse la variación en la concentración relativa en función del tiempo. Estas curvas se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Estos dos modelos son bien conocidos y se han aplicado a muchos otros procesos de adsorción en disolución<sup>45-50</sup>. La aplicabilidad de los modelos usados se puede confirmar mediante representación lineal. Las ecuaciones [II.18] y [II.19] representan los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad [\text{II.18}]$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [\text{II.19}]$$

donde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) son las constantes de velocidad de primer y segundo orden, respectivamente y  $q_e$  y  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son las cantidades adsorbidas en el equilibrio y en el tiempo  $t$ , respectivamente. Estos modelos son descritos ampliamente en el Capítulo IV.



**Figura II.9.** Cinéticas de adsorción de FLX sobre las muestras FCA ( $\Delta$ ), TCA ( $\Delta$ ○) y CAG ( $\square$ ) al pH de la disolución,  $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $m = 0,05 \text{ g}$  de carbón.

Cuando se comparan los valores de  $q_e$ , calculados y experimentales, para las cinéticas de adsorción de FLX (Tabla II.8) se deduce que el modelo que mejor se ajustó a los datos de adsorción fue el de pseudo segundo orden, como se deduce al comparar los valores de  $q_e$  calculados y experimentales. La cinética de adsorción sobre FCA fue mucho más rápida que en el caso del CAG, como se deduce del valor de  $k_2$  y de la Figura II.9, debido fundamentalmente al tamaño mucho más pequeño de la fibra ( $9 \mu\text{m}$  de diámetro) que el CAG ( $0,5 \text{ mm}$  de diámetro). Además, la estructura microporosa de las fibras de carbón activado es diferente a la de los carbones activados. Así, las fibras de carbón activado suelen estar constituidas principalmente por microporos perpendiculares al eje de la fibra y que se abren directamente a la superficie externa, mientras que los carbones activados granulares o en polvo, suelen tener una estructura porosa más compleja formada por micro, meso y macroporos, siendo los primeros accesibles a través de los otros. Por otra parte, la cinética de adsorción fue más lenta en la TCA que en la FCA debido al aumento en tamaño a partir del tejido de las fibras, a pesar de esto, la cinética de adsorción para la TCA fue más rápida que para el CAG<sup>51</sup>.

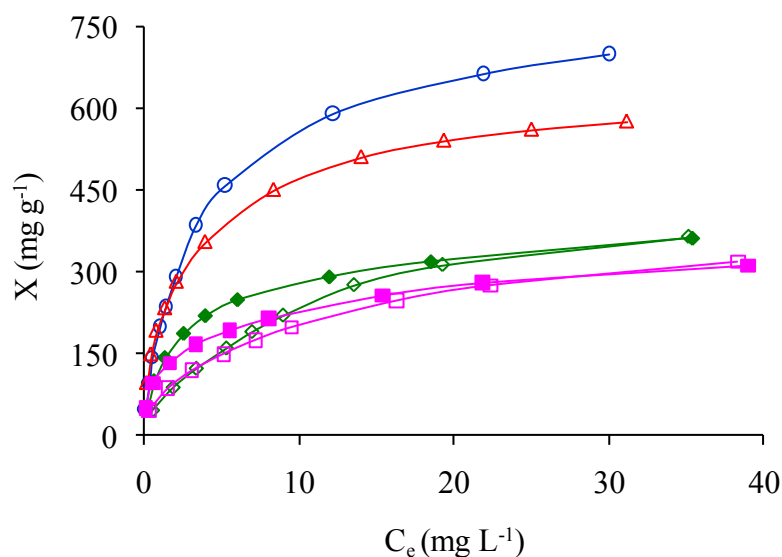
**Tabla II.8.** Constantes de velocidad de adsorción de primer orden,  $k_1$ , y de segundo orden,  $k_2$ , y valores de la cantidad adsorbida en el equilibrio,  $q_e$ , calculado y experimental, para la adsorción de FLX sobre CAG, TCA y FCA.

Carbón	Modelo cinético de pseudo 1 <sup>er</sup> orden			$q_e(\text{exp})$ $\text{mg g}^{-1}$	Modelo cinético de pseudo 2 <sup>o</sup> orden		
	$k_1$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e(\text{cal})$ $\text{mg g}^{-1}$		$q_e(\text{cal})$ $\text{mg g}^{-1}$	$k_2$ $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	$R^2$
CAG	0,0022	0,967	232,0	258,9	263,2	$1,85 \times 10^{-5}$	0,999
TCA	0,0027	0,971	252,0	369,7	370,4	$3,80 \times 10^{-5}$	0,999
FCA	0,3130	0,920	238,0	360,9	360,9	$6,20 \times 10^{-3}$	0,999

### 3.4. Isotermas de adsorción

En la Figura II.10 se recogen las isotermas de adsorción de FLX en agua destilada a 25 °C en todos los carbones activados utilizados en esta Memoria. Las disoluciones acuosas de FLX se prepararon sin tamponar y el pH final al cual se alcanzó el equilibrio era próximo a 4. A este valor de pH, las moléculas de FLX se encuentran disociadas alrededor de un 80 % en la forma aniónica  $\text{FLX}^-$  (Figura II.8), mientras que las superficies de los carbones activados se encuentran cargadas positivamente. Por tanto, las interacciones electrostáticas atractivas adsorbato-adsorbente aparecen además de las interacciones no electrostáticas.

Las isotermas obtenidas se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La representación de la aplicación de estas ecuaciones a las isotermas de adsorción se recoge en las Figuras AII.5 - AII.16 del Apéndice. Los parámetros obtenidos al aplicar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los datos de adsorción se muestran en las Tablas II.9 y II.10, respectivamente.



**Figura II.10.** Isotermas de adsorción de FLX sobre los carbones activados: TCA (○), FCA (△), CAG (◇), CAG-D (◆), Norit (□), Norit-D (■).

Los resultados presentados en las Tablas II.9 y II.10 indican que, en general, el modelo de Langmuir ajusta mejor los resultados experimentales que el modelo de Freundlich, si atendemos al valor del coeficiente de regresión lineal,  $R^2$ . A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no impone ningún requerimiento de que el recubrimiento deba aproximarse a un valor constante, que correspondería a una monocapa completa, conforme la concentración de equilibrio aumenta. Por esta razón el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos obtenidos a bajas concentraciones y falla a altas concentraciones de adsorbato<sup>52</sup>.

**Tabla II.9.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de fluroxypyr sobre los materiales de carbón empleados en disolución acuosa a 25 °C y superficie cubierta ( $\theta$ ).

Carbón	$X_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	B (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\theta$ (%)
FCA	606 ± 10	0,46 ± 0,05	0,997	61
TCA	746 ± 19	0,40 ± 0,05	0,994	60
CAG	451 ± 20	0,12 ± 0,02	0,982	65
CAG-D	415 ± 11	0,24 ± 0,03	0,996	63
Norit	360 ± 12	0,15 ± 0,02	0,990	65
Norit-D	344 ± 11	0,30 ± 0,04	0,992	64

De los resultados obtenidos por aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción (Tabla II.9) se observa que la capacidad de adsorción,  $X_m$ , de los carbones activados empleados, independientemente de sus características químicas y texturales, es muy elevada, presentando valores comprendidos entre 344 mg g<sup>-1</sup> para el carbón Norit-D y 746 mg g<sup>-1</sup> para la TCA.

El valor de  $K_F$  (Tabla II.10) varía en el orden: FCA  $\approx$  TCA > CAG-D  $\approx$  Norit-D > CAG  $\approx$  Norit, el cual es el mismo que el orden encontrado para la variación en hidrofobicidad superficial. Por tanto, a bajas concentraciones de FLX, cuando las interacciones adsorbato-adsorbente se ponen de manifiesto<sup>53</sup>, la cantidad de FLX adsorbido está relacionada con la hidrofobicidad superficial.

**Tabla II.10.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Freundlich a las isotermas de adsorción de fluroxypyr sobre los materiales de carbón empleados en disolución acuosa a 25 °C.

Carbón	$K_F$	n	$R^2$
FCA	$219 \pm 1$	$3,2 \pm 0,2$	0,985
TCA	$210 \pm 3$	$2,1 \pm 0,3$	0,920
CAG	$78 \pm 1$	$2,3 \pm 0,1$	0,980
CAG-D	$127 \pm 1$	$2,5 \pm 0,3$	0,963
Norit	$76 \pm 1$	$2,5 \pm 0,1$	0,994
Norit-D	$118 \pm 1$	$3,6 \pm 0,1$	0,995

Las unidades de las constantes  $K_F$  y n están basados en las unidades de X ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y C ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

La desmineralización de los carbones CAG y Norit produce un codo más cerrado en las isotermas de adsorción, tal y como se muestra en la Figura II.10 para CAG-D frente a CAG y Norit-D frente a Norit. Este efecto está relacionado con el valor de la constante de la ecuación de Langmuir, B, la cual es mucho mayor en los carbones desmineralizados (CAG-D y Norit-D) que en los originales (Tabla II.9). Las mayores interacciones adsorbato-adsorbente que se dan en las muestras desmineralizadas frente a las originales, pueden ser debidas al hecho de que después de la desmineralización se produce un incremento de la hidrofobicidad de las superficies de los carbones. Esto explicaría el alto valor de  $K_F$  obtenido para los carbones desmineralizados frente a los originales. A pesar de esto, la forma de las isotermas de adsorción de CAG y CAG-D y de Norit y Norit-D, no difieren a altas concentraciones de herbicida, y por lo tanto sus valores de la capacidad de adsorción ( $X_m$ ) son prácticamente similares.

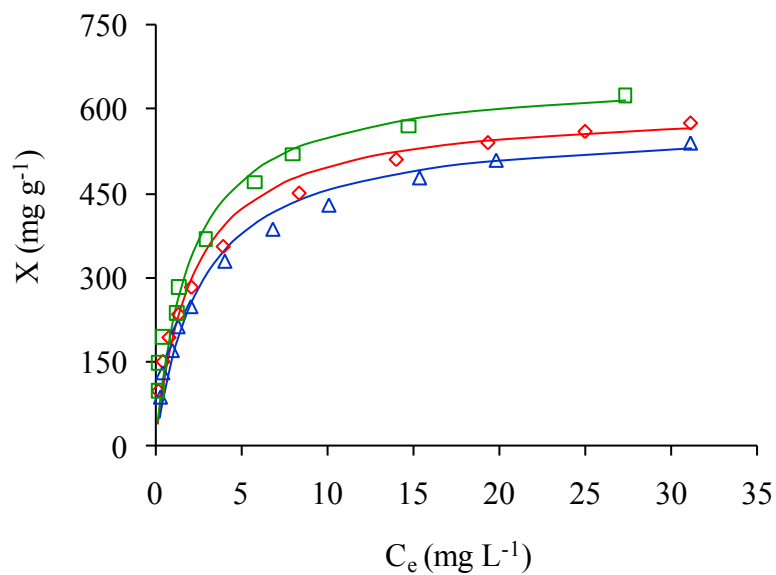
A partir de los valores de  $X_m$  recogidos en la Tabla II.9 y el área molecular del FLX ( $0,73 \text{ nm}^2/\text{moléc.}$ )<sup>54</sup>, se calculó el área superficial de los carbones cubierta por las moléculas de FLX ( $\theta$ ), la cual se incluye en la Tabla II.9, presentando valores próximos para todos los carbones, variando entre 60 y

65 %. Por tanto en el proceso de adsorción no se llega a utilizar completamente el área superficial del adsorbente. Este hecho puede deberse a los impedimentos estéricos que presentan las moléculas de FLX ya adsorbidas, a las mayores repulsiones electrostáticas entre las moléculas de FLX adsorbidas a un alto recubrimiento y/o a la menor accesibilidad a los microporos más estrechos para las moléculas de FLX en comparación con las moléculas de N<sub>2</sub> usadas para determinar la S<sub>BET</sub>.

### **3.4.1. Influencia de la temperatura en el proceso de adsorción**

La temperatura es un factor importante que influye en el proceso de adsorción en disolución acuosa de compuestos orgánicos sobre materiales de carbón. El efecto más común de la temperatura en las isothermas de adsorción es una disminución de la capacidad de adsorción con el incremento en temperatura y ello es debido a que la adsorción es un proceso espontáneo.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la adsorción del herbicida FLX se llevó a cabo la adsorción de éste a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C, al pH de la disolución, sobre los adsorbentes FCA, CAG y CAG-D. Las isothermas de FLX sobre FCA se encuentran recogidas, a título de ejemplo, en la Figura II.11. El ajuste de estas isothermas a la ecuación de Langmuir se encuentran recogidas en las Figuras AII.17 a AII.19 del Apéndice. Los resultados de la aplicación de esta ecuación se recogen en la Tabla II.11, obteniéndose valores de R<sup>2</sup> bastantes altos.



**Figura II.11.** Isothermas de adsorción de FLX sobre FCA a 15 (□), 25 (◇) y 35 °C (△). Las curvas representan el ajuste del modelo de Langmuir a los datos experimentales.

Los valores de  $X_m$  y  $BX_m$  recogidos en la Tabla II.11 muestran que en el proceso de adsorción del FLX tanto la capacidad de adsorción como la interacción adsorbato-adsorbente disminuyen al aumentar la temperatura entre 15 y 35 °C. Esto indica que el proceso de adsorción entre 15 y 35 °C es exótermico y ello es debido al aumento de la energía vibracional de las moléculas adsorbidas con el incremento de la temperatura. Por consiguiente, más moléculas adsorbidas tienen la energía suficiente para superar las interacciones atractivas y volver a desorberse a la disolución.

**Tabla II.11.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de FLX a diferentes temperaturas sobre FCA, CAG y CAG-D, al pH de la disolución.

Carbón	T (°C)	X <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	BX <sub>m</sub> (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
FCA	15	663 ± 14	330 ± 7	0,997
	25	606 ± 10	279 ± 5	0,998
	35	575 ± 12	220 ± 5	0,997
CAG	15	465 ± 9	59 ± 2	0,997
	25	451 ± 20	54 ± 6	0,982
	35	425 ± 4	49 ± 2	0,998
CAG-D	15	430 ± 6	118 ± 3	0,995
	25	415 ± 11	100 ± 2	0,996
	35	399 ± 4	90 ± 2	0,997

La ecuación de Van 't Hoof [II.20] se usó para obtener los valores de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ), de los procesos de adsorción.

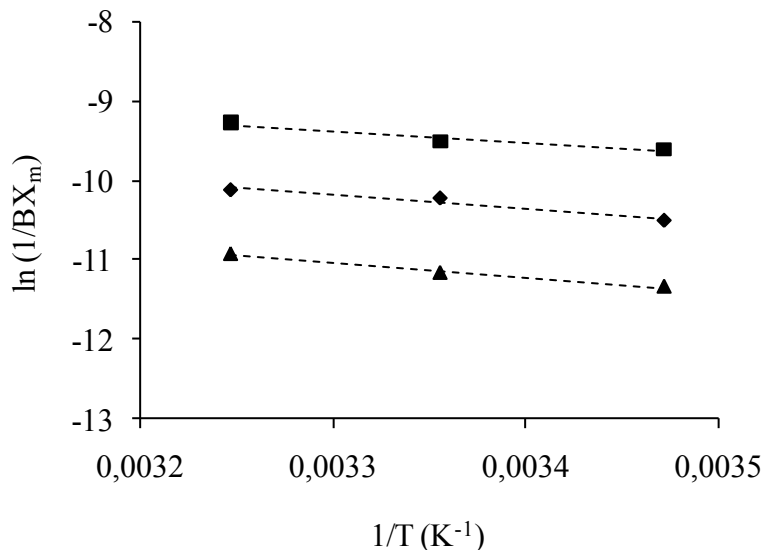
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad [\text{II.20}]$$

El valor de K viene definido por la siguiente ecuación [II.21]:

$$K = \frac{\gamma_a X}{\gamma_s C_e} \quad [\text{II.21}]$$

donde  $\gamma_a$  y  $\gamma_s$  son los coeficientes de actividad del adsorbato adsorbido sobre el adsorbente y en disolución, respectivamente. X y  $C_e$  tienen el mismo significado que en la ecuación de Langmuir [II.12]. Cuando  $C_e$  se aproxima a 0, los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad y, por tanto, el valor de K se puede obtener por extrapolación del valor de  $C_e$  a cero<sup>48,55</sup>.

Así,  $K$  es la inversa del valor de  $BX_m$  obtenido de la representación de  $C_e/X$  frente a  $X$ , que es la forma linearizada de la ecuación de Langmuir [II.12]. La representación de  $\ln(1/BX_m)$  frente a  $1/T$  se recoge en la Figura II.12.



**Figura II.12.** Representación de la ecuación de Van 't Hoff para los carbonos activados: FCA (▲), CAG (■) y CAG-D (◆), a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C.

En la Tabla II.12 se recogen los parámetros termodinámicos obtenidos de las isotermas de adsorción entre 15 y 35 °C. Si comparamos los resultados obtenidos en esta tabla, podemos afirmar que la adsorción de FLX sobre FCA es el proceso más exotérmico, indicando una interacción adsorbato-adsorbente muy fuerte. La menor variación de entropía encontrada para la FCA es debida a que en este caso las moléculas adsorbidas tienen menor libertad que en el resto de carbonos estudiados. Las interacciones FCA-FLX fueron las más fuertes debido a que la FCA es un carbón más hidrófobo que los carbonos CAG y CAG-D, y por tanto con mayores interacciones hidrófobas. Además, bajo las condiciones experimentales usadas ( $pH \approx 4$ ), la carga positiva es mayor en la FCA que en el CAG-D y por tanto las interacciones electrostáticas entre las moléculas de FLX y la FCA serán mayores que en el caso de CAG-D. La entalpía de adsorción del CAG-D es más exotérmica que la encontrada para CAG, indicando mayores interacciones adsorbato-adsorbente para CAG-D que para CAG.

**Tabla II.12.** Parámetros termodinámicos obtenidos de las isotermas de adsorción entre 15 y 35 °C.

Carbón	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
FCA	-15,2 ± 1,7	41,6 ± 5,6
CAG	-6,4 ± 0,6	56,2 ± 2,2
CAG-D	-9,8 ± 1,1	52,4 ± 3,2

### 3.4.2. Influencia de la dureza y la alcalinidad en el proceso de adsorción

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la dureza y la alcalinidad del agua en la adsorción del herbicida FLX, se eligieron los carbones activados TCA y CAG.

Las cantidades de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, así como los valores de dureza y alcalinidad, medidos para los distintos tipos de aguas empleadas, se recogen en la Tabla II.13. Según los datos obtenidos, las muestras recogidas de agua de grifo de la ciudad de Jaén, tienen una dureza de 315 mg L<sup>-1</sup>, que corresponde con un agua muy dura. Este grado de dureza solo se ve reflejado en las cantidades de los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, ya que la cantidad de iones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es similar a la del agua sintética de 200 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabla II.13.** Dureza, alcalinidad y concentraciones de iones inorgánicos presentes en las diferentes aguas usadas.

Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	[Ca <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Mg <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )
40	46	9,7	3,9	56,2
100	101	24,2	9,5	123,5
200	202	48,0	19,1	247,0
315 (Agua Grifo)	202 (Agua Grifo)	79,1	28,4	246,0

La estabilidad de los iones  $\text{HCO}_3^-$  en presencia de FLX se determinó usando agua con una dureza de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  y alcalinidad  $202 \text{ mg L}^{-1}$  en  $\text{CaCO}_3$  en presencia de  $90 \text{ mg L}^{-1}$  de FLX. Las concentraciones de los iones  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , no mostraron cambio alguno después de una semana a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

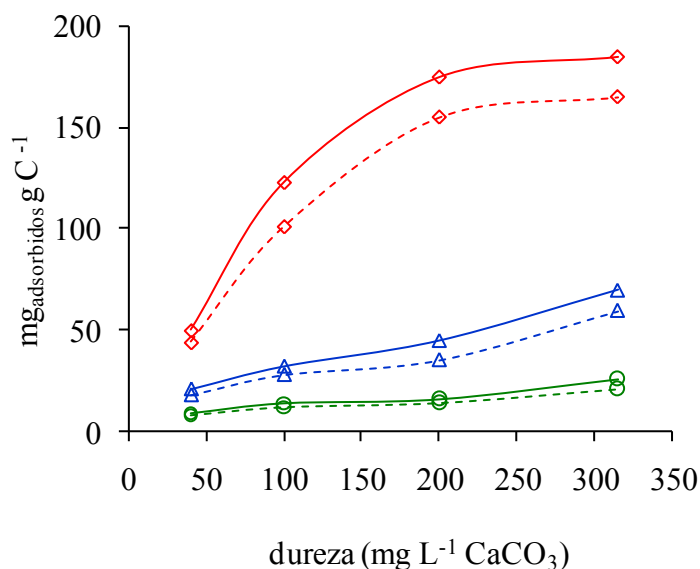
En la Tabla II.14 se recoge la variación de la solubilidad del FLX con la dureza y alcalinidad del agua y el pH de la disolución. Estos resultados muestran que se produce un aumento en la solubilidad del FLX cuanto mayor es la dureza del agua o efecto "salting-in". Este fenómeno se debe al aumento en la hidratación de las moléculas de FLX como consecuencia de su mayor disociación al aumentar el pH. Así, como podemos ver en su diagrama de distribución de especies (Figura II.8) las moléculas de FLX están disociadas en la forma  $\text{FLX}^-$  un 80 % en agua destilada ( $\text{pH} \approx 4$ ) y 100% disociadas cuanto mayor es la dureza y alcalinidad del agua ( $\text{pH} 8,0 - 8,7$ ).

**Tabla II.14.** Variación de la solubilidad de FLX a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  con la dureza del agua y el pH de la disolución.

Dureza ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	Alcalinidad ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	Solubilidad ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH
0	0	91	4,0
40	46	146	8,0
100	101	150	8,4
200	202	166	8,7
315 (Agua Grifo)	202 (Agua Grifo)	155	8,5

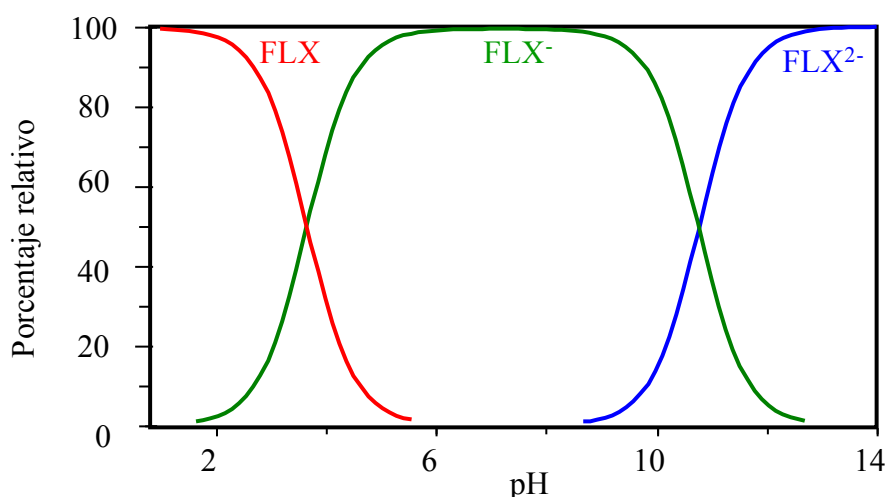
Con objeto de estudiar el efecto de la presencia de los iones  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el proceso de adsorción de FLX sobre los carbones activados, estos iones se adsorbieron sobre los carbones TCA y CAG en presencia y en ausencia de FLX. Los resultados obtenidos para la TCA aparecen recogidos en la Figura II.13, y para CAG en la Figura AII.20 del Apéndice. Como podemos ver en la Figura II.13, cuando el FLX está presente en la

disolución se adsorbe una menor cantidad de estos iones inorgánicos debido a la competición que se produce entre estos iones con las moléculas de FLX por los sitios activos del adsorbente.



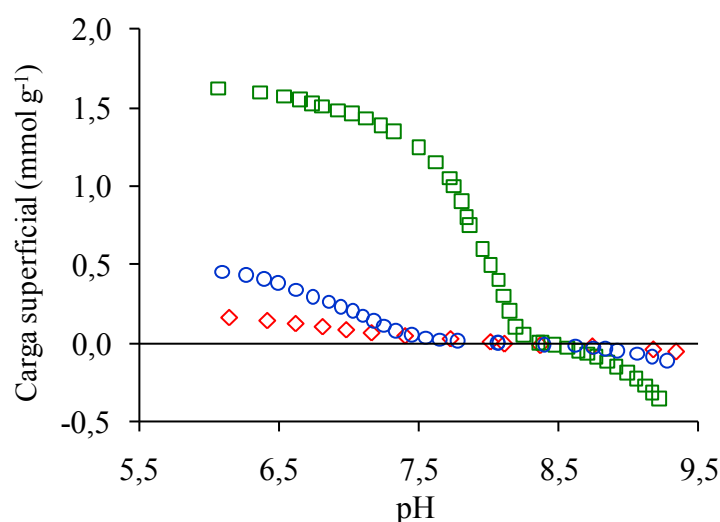
**Figura II.13.** Adsorción de iones inorgánicos sobre la TCA a 25 °C en ausencia (línea continua) y en presencia (línea discontinua) de FLX. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (◇), Ca<sup>2+</sup> (△), Mg<sup>2+</sup> (○). [FLX] = 90 mg L<sup>-1</sup>.

En la Figura II.14 se representa el diagrama de distribución de especies del FLX en disolución acuosa con dureza 200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>. Si comparamos este diagrama con el obtenido en disolución acuosa empleando agua destilada (Figura II.8) se observa que entre ambos diagramas solo se produce un ligero cambio en los valores de pK, indicando que la dureza y alcalinidad del agua prácticamente no tienen efecto en el diagrama de distribución de especies del FLX. El valor de pK<sub>1</sub> varía de 3,40 a 3,70 y el pK<sub>2</sub> de 10,89 a 10,77 cuando la dureza del agua incrementa de 0 a 200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>.



**Figura II.14.** Diagrama de distribución de especies de FLX en agua con una dureza de 200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> a 25 °C.

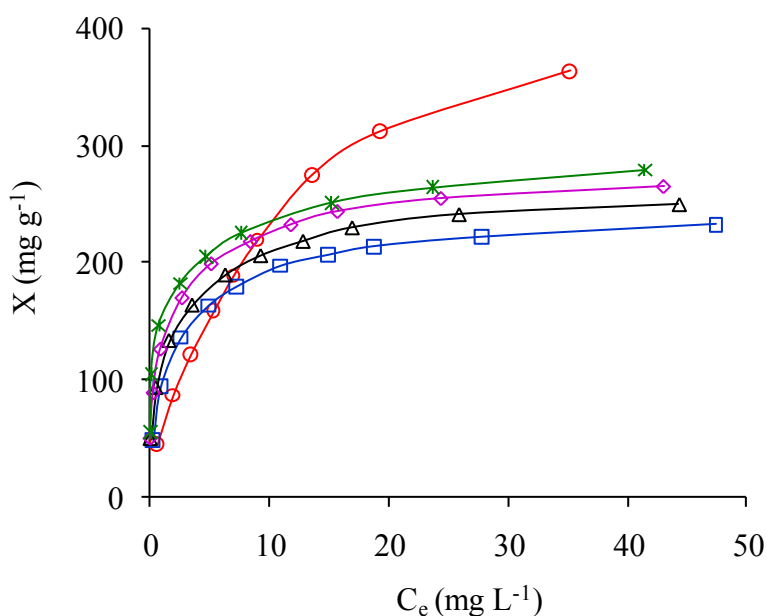
Por el contrario, valores más altos de dureza y alcalinidad producen un aumento de la carga superficial de los carbones (positiva ó negativa) a un valor dado del pH de la disolución y un ligero incremento del pH<sub>PCC</sub> de los carbones activados. Así, en el caso de la TCA el pH<sub>PCC</sub> se incrementó de 8,0 a 8,4 (Figura II.15) y en el caso del CAG de 7,0 a 8,0 (Figura AII.21 del Apéndice). Este aumento producido en la carga superficial de los carbones es debido a la adsorción de iones inorgánicos como se ha comentado anteriormente.



**Figura II.15.** Variación de la carga superficial de la TCA en función del pH de la disolución. 0,01 M NaCl (◇), 40 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> (○), 200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> (□).

Las isotermas de adsorción de FLX sobre CAG en disoluciones acuosas con diferente dureza y alcalinidad se representan, como ejemplo, en la Figura II.16 y en la Figura AII.22 del Apéndice los correspondientes a la TCA. A partir de estas isotermas se han obtenido los resultados que aparecen en las Tablas II.15 y II.16 para TCA y CAG, respectivamente, mediante la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

El pH final de las disoluciones de FLX varió desde 8 hasta 8,7 dependiendo de la dureza y de la alcalinidad del agua (Tabla II.14). Bajo estas condiciones, la superficie del carbón se encuentra muy próxima al punto cero de carga (Tabla II.5), mientras que las moléculas de FLX se encuentran completamente disociadas en la especie  $FLX^-$  (Figura II.8). Por tanto, el tipo de interacciones que predominarán serán interacciones no electrostáticas adsorbente-adsorbato.



**Figura II.16.** Isoterma de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en agua con diferentes grados de dureza. Agua destilada (○); 40 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (□); 100 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (△); 200 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (◇); y 315 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (\*).

Las isotermas de adsorción (Figura II.16), muestran que por debajo de una concentración de equilibrio de alrededor de 6 mg L<sup>-1</sup>, la cantidad de FLX adsorbido aumenta cuando la dureza y la alcalinidad del agua aumenta. Sin

embargo, la cantidad adsorbida al emplear como disolución agua destilada fue la mayor a las concentraciones de equilibrio más altas.

**Tabla II.15.** Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en agua con diferentes grados de dureza y alcalinidad.

CaCO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Langmuir			Freundlich		
	X <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	BX <sub>m</sub> (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
0	746 ± 19	298 ± 6	0,994	2,1 ± 0,3	210 ± 3	0,920
40	505 ± 6	732 ± 9	0,999	2,2 ± 0,2	213 ± 1	0,980
100	527 ± 6	632 ± 7	0,999	2,3 ± 0,1	234 ± 1	0,990
200	545 ± 7	578 ± 7	0,999	2,4 ± 0,1	260 ± 1	0,990
315	565 ± 9	523 ± 8	0,998	3,0 ± 0,1	290 ± 1	0,992

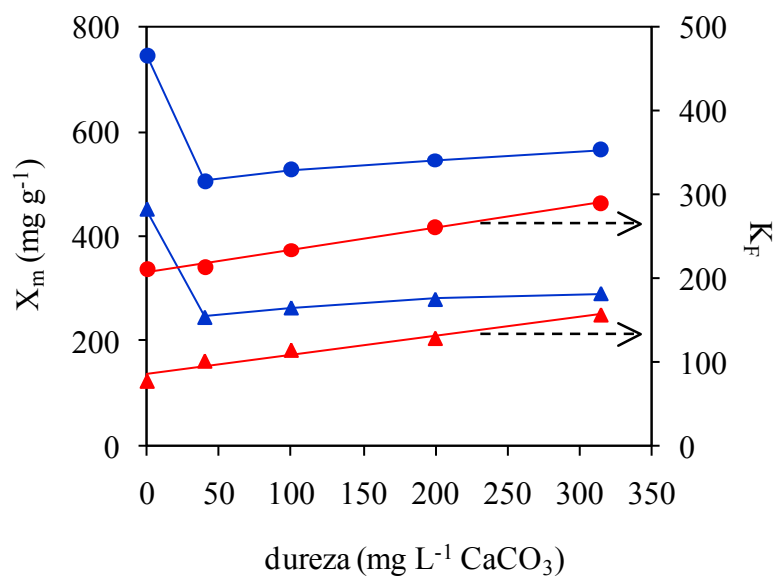
Las unidades de las constantes K<sub>F</sub> y n están basados en las unidades de X (mg g<sup>-1</sup>) y C (mg L<sup>-1</sup>).

**Tabla II.16.** Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en agua con diferentes grados de dureza y alcalinidad.

CaCO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Langmuir			Freundlich		
	X <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	BX <sub>m</sub> (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
0	451 ± 20	54 ± 3	0,982	2,3 ± 0,1	78 ± 1	0,980
40	246 ± 2	600 ± 5	0,999	3,4 ± 0,2	101 ± 1	0,990
100	264 ± 3	572 ± 6	0,999	3,7 ± 0,2	114 ± 1	0,993
200	280 ± 4	515 ± 7	0,999	3,9 ± 0,2	128 ± 1	0,994
315	291 ± 4	454 ± 7	0,998	5,6 ± 0,1	156 ± 1	0,999

Las unidades de las constantes K<sub>F</sub> y n están basados en las unidades de X (mg g<sup>-1</sup>) y C (mg L<sup>-1</sup>).

La Figura II.17 recoge la variación de  $K_F$  y  $X_m$  con la dureza del agua para la TCA y CAG, y refleja la forma de las isothermas de adsorción. Así, el valor del coeficiente  $K_F$  incrementa linealmente al aumentar la dureza del agua, y ello es debido a que cuando predominan las interacciones no-electrostáticas adsorbente-adsorbato, la sal apantalla las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de FLX cargadas ( $FLX^-$ ) en disolución produciéndose un incremento en la adsorción<sup>56,57</sup>.



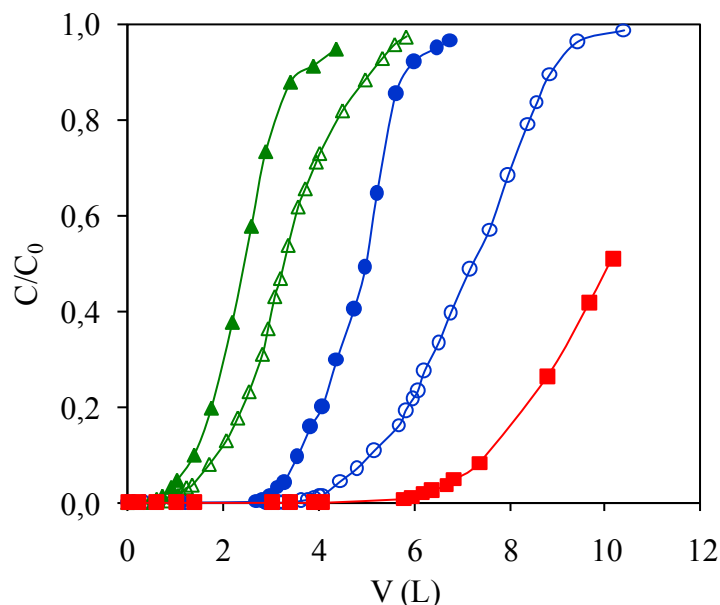
**Figura II.17.** Variación de  $K_F$  (símbolos en rojo) y  $X_m$  (símbolos en azul) en función de la dureza del agua. TCA (círculos) y CAG (triángulos).

Tal y como se ha comentado anteriormente, los valores más altos de  $X_m$  se encontraron al emplear agua destilada, y ello es debido a que en este caso no existe competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de FLX por los sitios de adsorción del adsorbente. Esta competición se pone de manifiesto para concentraciones de equilibrio por encima de aproximadamente 6 mg L<sup>-1</sup> (Figura II.16). Por tanto, cuando se emplea agua destilada, los iones bicarbonato y el resto de iones inorgánicos,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , no cubren la superficie del adsorbente, la cual es sólo accesible a las moléculas de FLX.

### 3.5. Estudio en régimen dinámico. Influencia de la dureza y alcalinidad del agua

Para estudiar la adsorción de FLX en régimen dinámico se han usado columnas de carbón activado (TCA y CAG) y con objeto de estudiar el efecto de la dureza y alcalinidad del agua se ha empleado agua destilada y agua de grifo. Para ello se usaron columnas con distintas alturas de lecho.

Las curvas de rotura obtenidas para el FLX sobre la TCA a 25 °C, a distintas alturas de lecho, se encuentran representadas, a título de ejemplo, en la Figura II.18 y las obtenidas para el CAG se encuentran en el Apéndice, Figura AII.23. A partir de estas curvas y aplicando el método experimental que se recoge en el Apartado 2.7.3 se han obtenido las características de las columnas, las cuales se exponen en las Tablas II.17 y II.18.



**Figura II.18.** Curvas de rotura para FLX sobre TCA a 25 °C. Disolución de FLX en agua destilada (símbolos en blanco) y en agua de grifo (símbolos rellenos).  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\Delta$ ), 2,0 ( $\circ$ ) y 4,0 cm ( $\square$ ).

**Tabla II.17.** Variación de las características de las columnas de carbón con la altura de lecho en el proceso de adsorción de FLX, a 25 °C en agua destilada.  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ .

Carbón	m (g)	h (cm)	$V_B$ (L)	$X_B$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$X_{0,9}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$H_{ZTM}$ (cm)	$\varphi$	GE (%)
TCA	0,130	1,1	1,13	263	1192	1,3	0,6	22
	0,255	2,0	4,14	471	1009	1,3	0,6	24
CAG	0,323	1,0	0,90	89	712	1,7	0,5	41
	0,630	2,0	4,05	191	491	1,7	0,5	44

**Tabla II.18.** Variación de las características de las columnas de carbón con la altura de lecho en el proceso de adsorción de FLX, a 25 °C en agua de grifo.  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ .

Carbón	m (g)	h (cm)	$V_B$ (L)	$X_B$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$X_{0,9}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$H_{ZTM}$ (cm)	$\varphi$	GE (%)
TCA	0,130	1,1	0,79	183	844	1,3	0,6	22
	0,255	2,0	3,03	364	717	1,3	0,6	24
	0,503	4,0	6,19	376	--	--	--	24
CAG	0,323	1,1	0,71	64	429	1,6	0,5	41
	0,630	2,0	3,42	155	395	1,6	0,6	44
	1,265	4,0	6,94	168	--	--	--	45

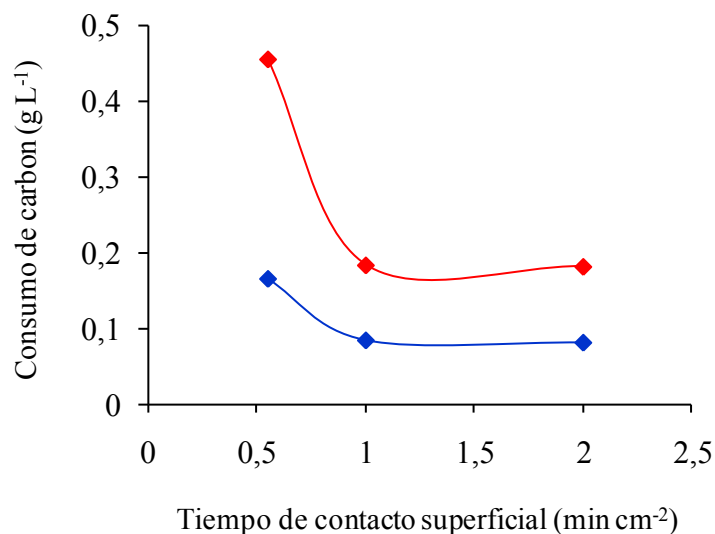
Los resultados recogidos en la Tablas II.17 y II.18 muestran que los valores de  $V_B$  y  $X_B$  son más pequeños en agua del grifo que en agua destilada. Esto es debido a que a la concentración de entrada de FLX utilizada ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), hay competición entre las moléculas de FLX y los iones inorgánicos presentes en el agua del grifo, como ya se ha comentado anteriormente en el estudio de las isotermas de adsorción. De estos resultados también se observa, que para un carbón determinado, el valor de  $H_{ZTM}$  es independiente de la altura del lecho, dentro de los límites estudiados. Este es el resultado

esperado cuando las características fisicoquímicas del proceso de adsorción no varían con la altura de lecho<sup>58</sup>.

Si comparamos ambos adsorbentes para una misma altura de lecho, vemos que la TCA es la que presenta las mejores características para la eliminación de FLX, ya que el valor de  $H_{ZTM}$  es el menor y los correspondientes valores de  $X_B$  son los mayores. En el caso de CAG, para la misma altura de lecho, la cantidad de carbón empaquetada en la columna es más del doble de la empleada con la TCA y los valores de GE son también más altos para el CAG que para la TCA. Sin embargo, la TCA se comporta como mejor adsorbente que el CAG debido que posee una porosidad más apropiada para la adsorción en régimen dinámico.

La velocidad de saturación de carbón depende de las condiciones de trabajo y de la cantidad y de la naturaleza del contaminante. Como el consumo de carbón depende del tiempo de contacto superficial, un buen método de presentar estos datos es representar el consumo de carbón para un tratamiento específico frente al tiempo de contacto superficial individual de cada columna. El consumo de carbón requerido es el cociente entre la masa de carbón en la columna y el volumen de rotura, mientras que el tiempo de contacto es el cociente entre la altura de lecho y el flujo de la disolución a través de él.

La representación de estos dos parámetros permite determinar la combinación óptima entre el tiempo de contacto superficial y la velocidad de saturación del carbón. Así, las curvas obtenidas para los carbones TCA y CAG en agua de grifo se recoge en la Figura II.19. Este gráfico muestra que para un mismo tiempo de contacto se requiere mayor consumo de CAG que de TCA.



**Figura II.19.** Consumo de carbón en función del tiempo de contacto superficial para FLX disuelto en agua de grifo a 25 °C,  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . TCA (◆) y CAG (◆).

La eficiencia de la TCA en la eliminación de FLX del agua de grifo fue mayor en condiciones estáticas frente a condiciones dinámicas. Así, 93 mg de FLX se eliminaron usando 0,225 g de carbón activado en el punto de rotura después de un tiempo de contacto de aproximadamente 25 h, mientras que la misma cantidad de herbicida se eliminó usando solo 0,16 g de TCA en el caso del régimen estático. Estos resultados indican que, en el proceso de adsorción en régimen dinámico, se acentúan los problemas de difusión del herbicida al interior de la microporosidad del carbón, por tanto, una cierta fracción de las muestras de carbón que es efectiva al proceso de adsorción en régimen estático, no lo es en régimen dinámico.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización de los adsorbentes muestran que los carbones originales usados en este Capítulo son todos de naturaleza microporosa, siendo los carbones FCA y TCA los de mayor área superficial y los que poseen los microporos más anchos. La desmineralización de los carbones originales CAG y Norit para obtener CAG-D y Norit-D, respectivamente, produce una ligera disminución en el área superficial,

microporosidad y anchura de poro, probablemente debido a la eliminación de la materia mineral alojada en el interior de estos poros.

Para todos los carbones activados usados, se ha encontrado que cuando la concentración superficial de FLX es baja, es decir cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son predominantes, la cantidad de FLX adsorbido está relacionada con la hidrofobicidad superficial. Así, a mayor hidrofobicidad superficial de los carbones, mayor es la cantidad de FLX adsorbido.

El área superficial de los carbones cubierta por las moléculas de FLX, presenta valores próximos para todos los carbones activados y varía entre el 60 y 65%. Por tanto, no toda la superficie del carbón se utiliza en la eliminación del herbicida FLX. Esto se debe probablemente a las mayores repulsiones electrostáticas entre las moléculas de FLX a un alto recubrimiento y/o a la menor accesibilidad de las moléculas de FLX a los microporos más estrechos.

Cuando la temperatura de adsorción aumenta de 15 a 35 °C se produce una disminución de la capacidad de adsorción (proceso exotérmico) debido a un aumento en la energía vibracional de las moléculas adsorbidas de FLX. La entalpía de adsorción aumenta cuando la hidrofobicidad de la superficie del carbón activado es mayor.

Cuando se estudia la adsorción de FLX en función de la dureza y la alcalinidad del agua se observa que por debajo de una concentración de equilibrio de FLX de aproximadamente 6 mg L<sup>-1</sup>, la cantidad adsorbida incrementa con la dureza del agua. Así, los valores de  $K_F$  obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich aumentan linealmente cuando la dureza del agua aumenta, debido a las repulsiones electrostáticas por apantallamiento de la sal entre las moléculas de FLX cargadas cuando predominan las interacciones de atracción adsorbente-adsorbato no electrostáticas, aumentando su adsorción. Sin embargo, la máxima capacidad de

adsorción, obtenida de la ecuación de Langmuir, se obtuvo al emplear agua destilada a las mayores concentraciones de equilibrio, ya que en este caso no existe efecto competitivo entre los iones inorgánicos y las moléculas de FLX por los sitios activos del adsorbente. Esta competición se pone de manifiesto a concentraciones de FLX superiores a  $6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Cuando se estudia la adsorción de FLX en régimen dinámico mediante el empleo de columnas de carbón activado, con agua destilada y agua de grifo, se observa que el volumen de rotura de la columna y la cantidad adsorbida en el punto de rotura obtenidos fueron menores en el caso del agua de grifo para los carbones activados utilizados. La comparación entre ambos adsorbentes, a la misma altura de lecho, muestra que la TCA es la que presenta unas mejores características para la eliminación de FLX. Además, el consumo de carbón fue menor con la TCA que con el uso de CAG.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> E.R. Weiner. *Applications of Environmental Chemistry. A Practical Guide for Environmental Professionals*. Lewis Publishers, Washington, DC, (2000).
- <sup>2</sup> M.A. Stuart, G.J. Fleer, J. Lyklema, W. Norde, J.M.H. M. Scheutjens. Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. *Adv. Colloid Interface Sci.* **34**, 477-535, (1991).
- <sup>3</sup> R. Breslow, T. Guo. Surface tension measurements show that chaotropic salting-in denaturants are not just water-structure breakers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **87**, 167-9, (1990).
- <sup>4</sup> J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Fundamentals*, Academic Press, New York, Vol. **I**, (1993).

- <sup>5</sup> W.H. Xie, W.Y. Shiu, D. Mackay. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.* **44**, 429-44, (1997).
- <sup>6</sup> N.D. McCafferty, M.E.Callow, L. Hoggert, B. Holden, B.S.C. Leadbeater. Application of method to quantify carbonate precipitated on granular activated carbon used in potable water treatment. *Water Res.* **34**, 2199-206, (2000).
- <sup>7</sup> S.H. Lee, W. Nishijima, C.H. Lee, M. Okada. Calcium accumulation on activated carbon deteriorates synthetic organic chemicals adsorption. *Water Res.* **37**, 4631-6, (2003).
- <sup>8</sup> M. Bishop, D. L. Ward. The direct determination of mineral matter in coal. *Fuel* **37**, 191-200, (1958).
- <sup>9</sup> S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-19, (1938).
- <sup>10</sup> M.M. Dubinin. Contemporary state of the theory of volume filling of micropores of adsorbents in the adsorption of gases and vapors on carbon adsorbents. *Russ. J. Phys. Chem.* **39**, 1305-17, (1965).
- <sup>11</sup> F. Stoeckli. *Porosity in carbons-characterization and applications*, Ed. J. Patrick, Arnold, London, (1995).
- <sup>12</sup> S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press, London, (1982).
- <sup>13</sup> I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-403, (1918).
- <sup>14</sup> F. Carrasco-Marín, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Microporous activated carbons from a bituminous coal. *Fuel* **75**, 966-70, (1996).
- <sup>15</sup> R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation

- of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials* **92**, 64-70, (2006).
- <sup>16</sup> S. Brunauer. *The Adsorption of Gases and Vapors: Physical Adsorption*. Princeton Univ. Press, Princeton, Vol. **I**, (1945).
- <sup>17</sup> M.M. Dubinin, E.G. Zhukovskaya. Adsorption properties of carbon adsorbents IV : Study of the adsorption properties of active charcoals with a developed transitional porosity. *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1705-15, (1959).
- <sup>18</sup> D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano. CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* **14**, 4589-96, (1998).
- <sup>19</sup> H.P. Boehm. *Advances in Catalysis*, Eds. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Academic Press: New York, U.S.A., Vol. **16**, p. 179-287, (1966).
- <sup>20</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla. Activated carbons as adsorbents of sulfur dioxide in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity. *Langmuir* **9**, 1378-83, (1993).
- <sup>21</sup> H. Benaddi, T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzard, D. Legras, F. Béguin. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon* **38**, 669-74, (2000).
- <sup>22</sup> T.J. Bandoz, J. Jagiello, C. Contescu, J.A. Schwarz. Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon* **31**, 1193-202, (1993).
- <sup>23</sup> J. Jagiello, T. J. Bandoz, J. A. Schwarz. Carbon surface characterization in terms of its acidity constant distribution. *Carbon* **32**, 1026-8, (1994).
- <sup>24</sup> C.D.S. Tomlin. *The Pesticide Manual*, 13<sup>th</sup> Edition, A World Compendium, The British Crop Protection Council Publications, England, (2003).

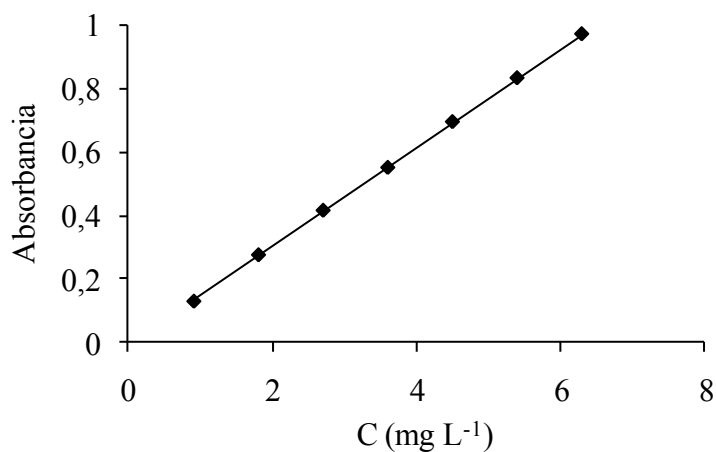
- <sup>25</sup> M.J. Frisch. Gaussian 03. Revision C.02. Gaussian. Inc. Wallingford CT, (2004).
- <sup>26</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. *Langmuir* **23**, 1242-7, (2007)
- <sup>27</sup> G. Gran. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661-71, (1952).
- <sup>28</sup> A. Liberti, T.S. Light. Potentiometric determination of  $K_w$  with the glass electrode. *J. Chem. Education* **39**, 236-9, (1962).
- <sup>29</sup> P. Gans. *Hyperquad Simulation and Speciation*, Lead, England, Protonic Software, (1998).
- <sup>30</sup> C.K. Lai Keith, M. C. Lo Irene. Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1238-44, (2008).
- <sup>31</sup> American Society for testing and Materials. Annual book of Standards. Determinación de la Alcalinidad del agua. Método ASTM D 1067-92, (1994).
- <sup>32</sup> Standard methods for the examination of water and waste water, publicado por la APHA. Determinación de Alcalinidad en agua, Método 2320 B, (1995).
- <sup>33</sup> H. Freundlich. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, Vol. **120**, (1926).
- <sup>34</sup> I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla. Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: Effect of sodium chloride and humic acid. *Carbon* **32**, 93-100, (1994).

- <sup>35</sup> C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* **33**, 845-51, (1995).
- <sup>36</sup> A. Michaels. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. *J. Ind. Eng. Chem. Washington, D.C.*, **44**, 1922-30, (1952).
- <sup>37</sup> W.J. Jr. Weber. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New York, (1972).
- <sup>38</sup> G. M. Luckchis. Adsorption systems 1. Design by mass-transfer-zone concept. *Chem. Eng.* **80**, 111-6, (1973).
- <sup>39</sup> M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, E. Utrera-Hidalgo, C. Moreno-Castilla. The use of activated carbon columns for the removal of ortho-phosphate ions from aqueous solutions. *Carbon* **28**, 91-5, (1990).
- <sup>40</sup> J. Rivera-Utrilla, E. Utrera-Hidalgo, M. A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla. Comparison of activated carbons prepared from agricultural raw materials and spanish lignites when removing chlorophenols from aqueous solutions. *Carbon* **29**, 613-9, (1991).
- <sup>41</sup> M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín. Specific and nonspecific interactions between methanol and ethanol and active carbons. *Langmuir* **16**, 5967-72, (2000).
- <sup>42</sup> F. Carrasco-Marín, A. Mueden, T.A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla. Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2211-5, (1997).
- <sup>43</sup> R.G. Parr. W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. núm. 16 en International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, (1989).

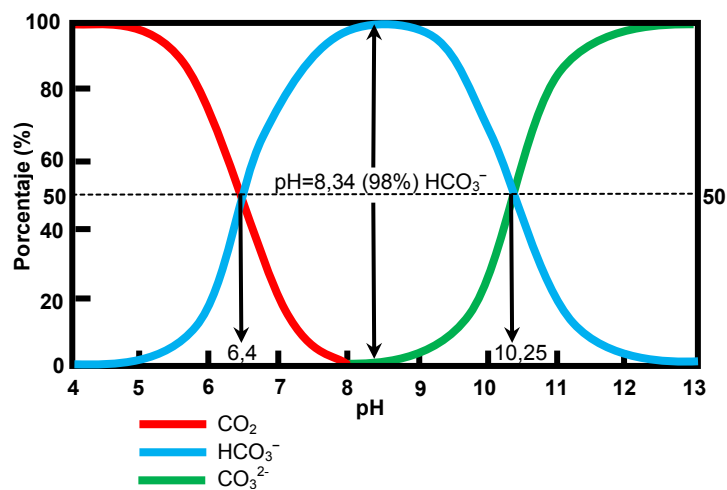
- <sup>44</sup> C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models*. John Wiley & Sons. Inc.. New York, (2002).
- <sup>45</sup> K. Banerjee, P. N. Cheremisinoff, S. L. Cheng. Adsorption kinetics of o-xylene by fly ash. *Water Res.* **31**, 249-61, (1997).
- <sup>46</sup> D. Mohan, V. K. Gupta, S. K. Srivastava, S. Chander. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **177**, 169-81, (2001).
- <sup>47</sup> M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 307-13, (2004).
- <sup>48</sup> Z. Aksu, E. Kabasakal. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation Purification Technol.* **35**, 223-40, (2004).
- <sup>49</sup> X. Yang, B. Al-Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 25-34, (2005).
- <sup>50</sup> D. Mohan, K.P. Singh, S. Sinha, D. Gosh, Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. *Carbon* **43**, 1680-93, (2005).
- <sup>51</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *J. Hazard. Mater.* **156**, 472-7, (2008).
- <sup>52</sup> B. Crittenden, W.J. Thomas. *Adsorption Technology & Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., (1998).
- <sup>53</sup> G. Mueller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. *J. Colloid Interface Sci.* **103**, 466-83, (1985).

- <sup>54</sup> L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 2-7, (2009).
- <sup>55</sup> P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 434-42, (2006).
- <sup>56</sup> H. van de Steeg, M. Cohen Stuart, A. de Keizer, B. H. Bijsterbosch. Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces. *Langmuir* **8**, 2538-46, (1992).
- <sup>57</sup> G. Newcombe, M. Drikas. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* **35**, 1239-50, (1997).
- <sup>58</sup> J.S. Zogorski, S.D. Faust. Operational Parameters for Optimum Removal of Phenolic Compounds from Polluted Waters by Columns of Activated Carbon. In: *Carbon Adsorption Handbook*; Eds. P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch, Ann Arbor Science, Ann Arbor (MI), p. 753-77, (1978).

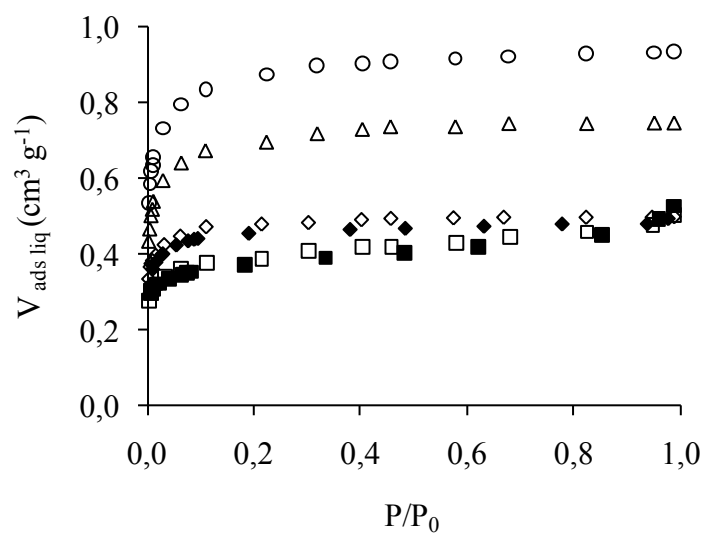
## APENDICE



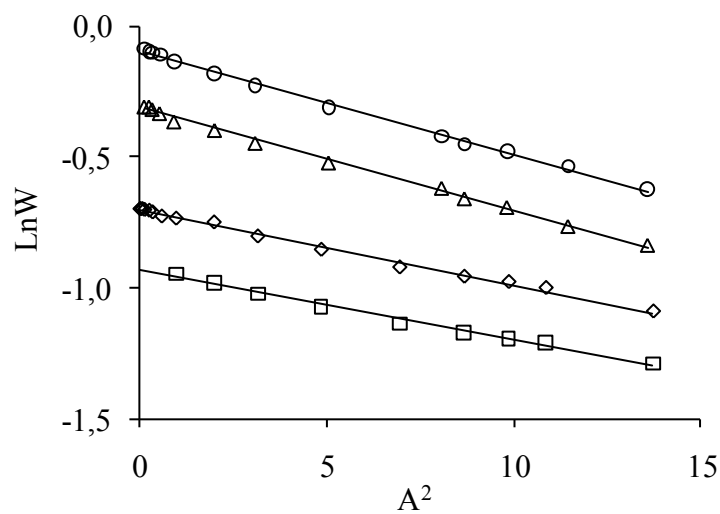
**Figura AII.1.** Recta de calibrado obtenida al aplicar la Ley de Lambert- Beer al espectro de absorción de FLX al pH de la disolución,  $\lambda_{\max} = 212 \text{ nm}$ .



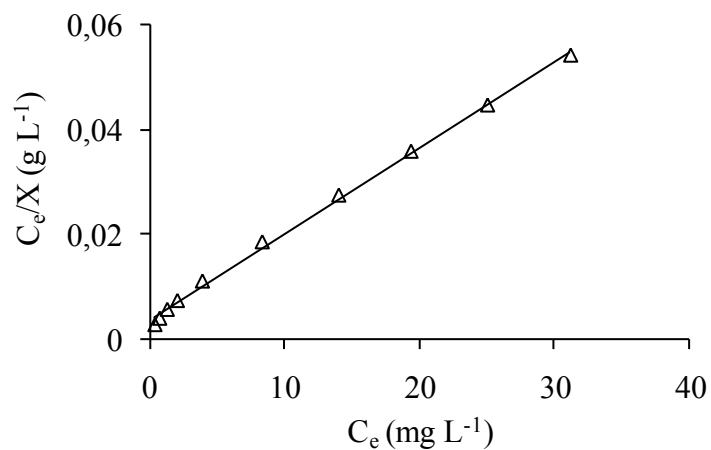
**Figura AII.2.** Diagrama de distribución de las especies carbonato y bicarbonato en agua.



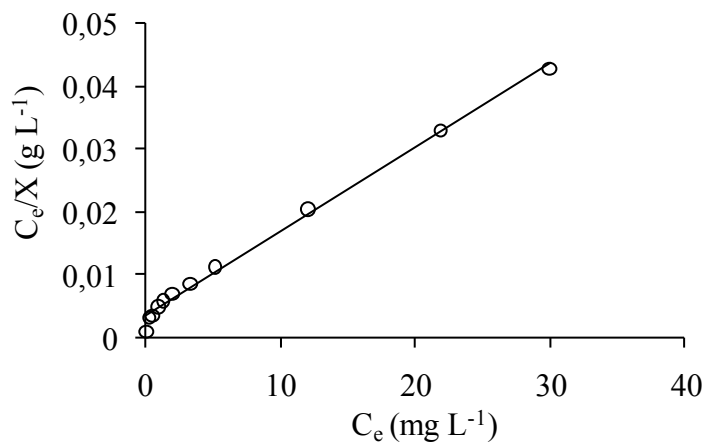
**Figura AII.3.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. TCA (○), FCA (△), CAG (◇), Norit (□), CAG-D (◆) y Norit-D (■).



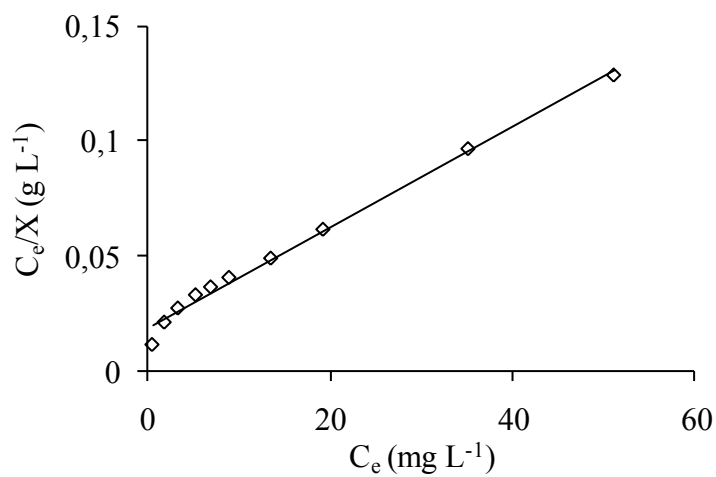
**Figura AII.4.** Representación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. TCA (○), FCA (△), CAG (◇), Norit (□).



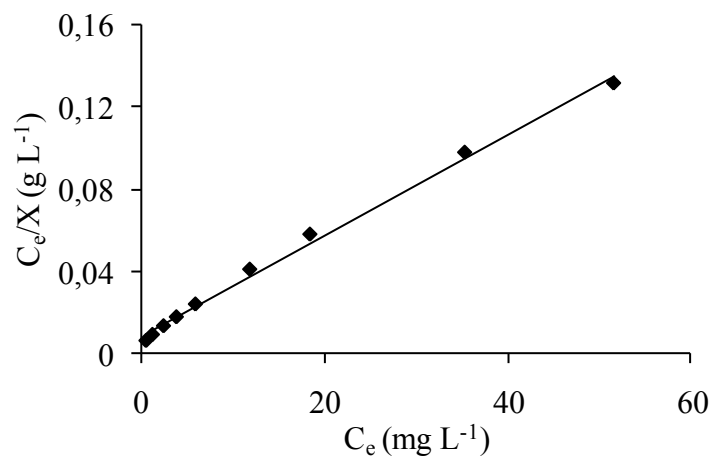
**Figura AII.5.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA al pH de la disolución y 25 °C.



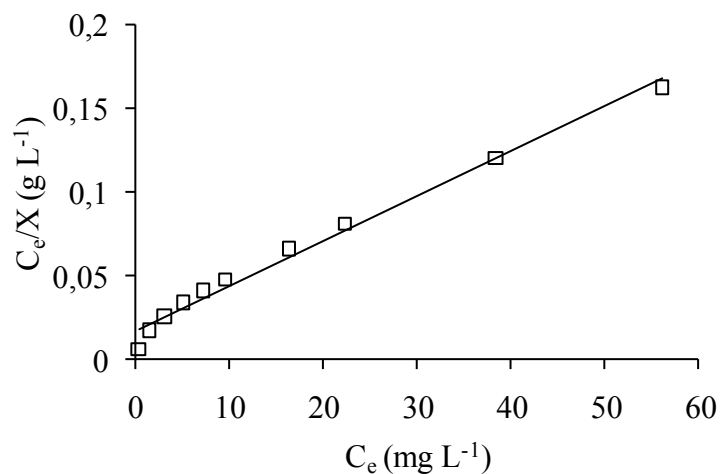
**Figura AII.6.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA al pH de la disolución y 25 °C.



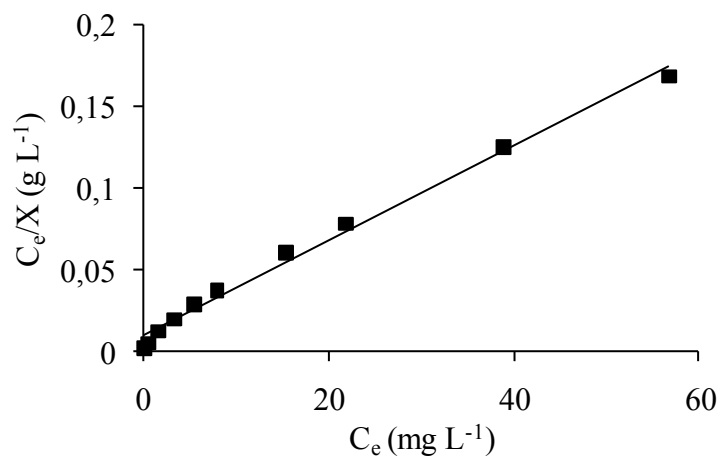
**Figura AII.7.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG al pH de la disolución y 25 °C.



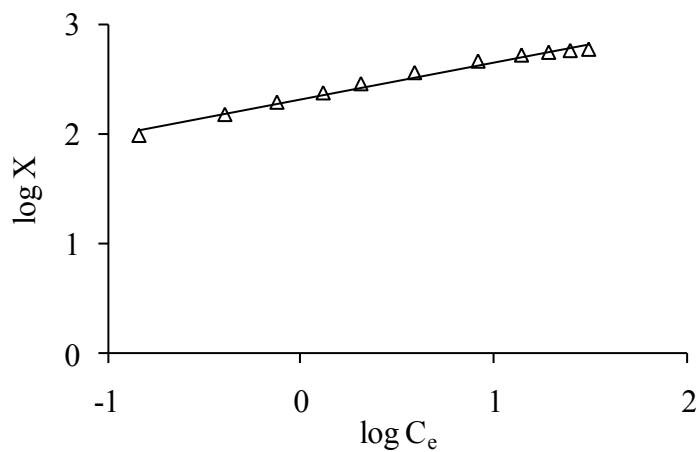
**Figura AII.8.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG-D al pH de la disolución y 25 °C.



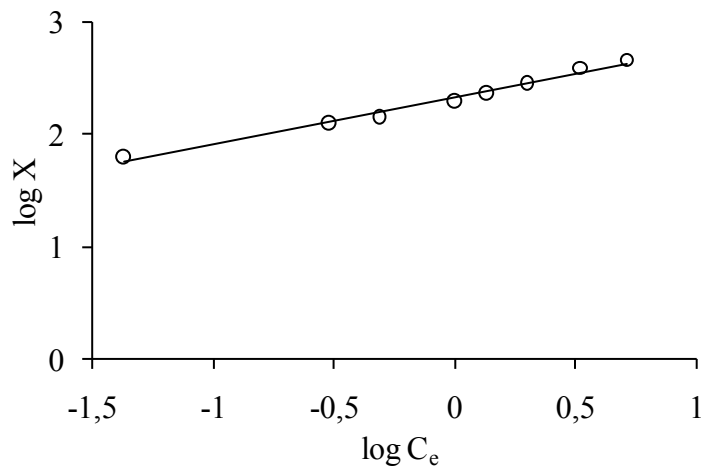
**Figura AII.9.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre Norit al pH de la disolución y 25 °C.



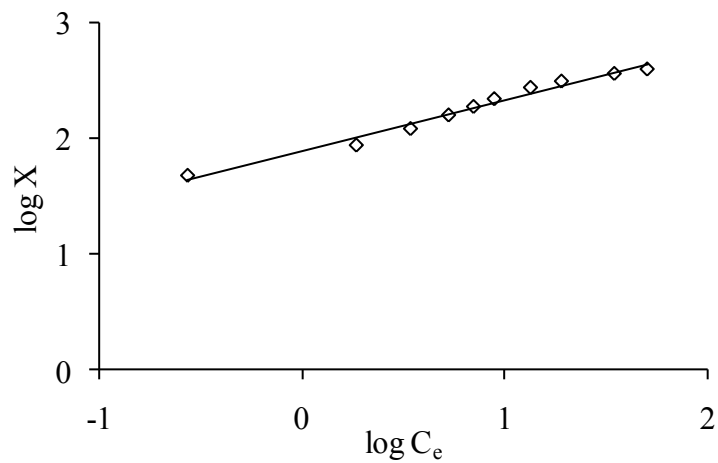
**Figura AII.10.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre Norit-D al pH de la disolución y 25 °C.



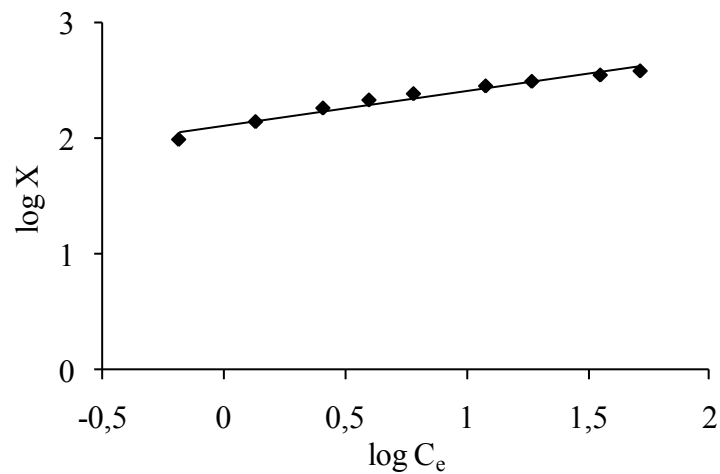
**Figura AII.11.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA al pH de la disolución y 25 °C.



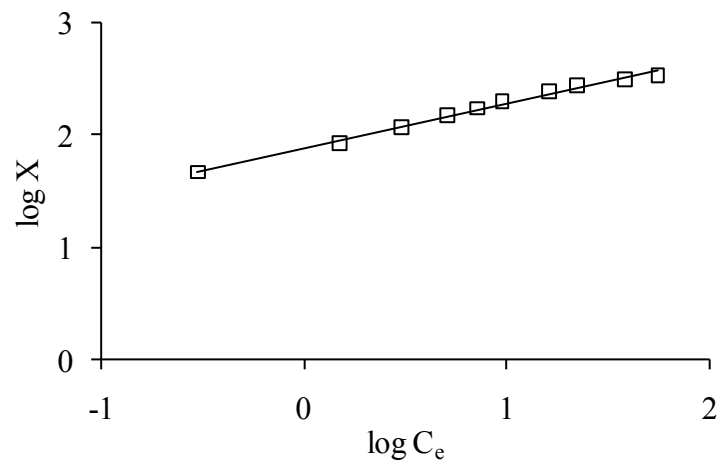
**Figura AII.12.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA al pH de la disolución y 25 °C.



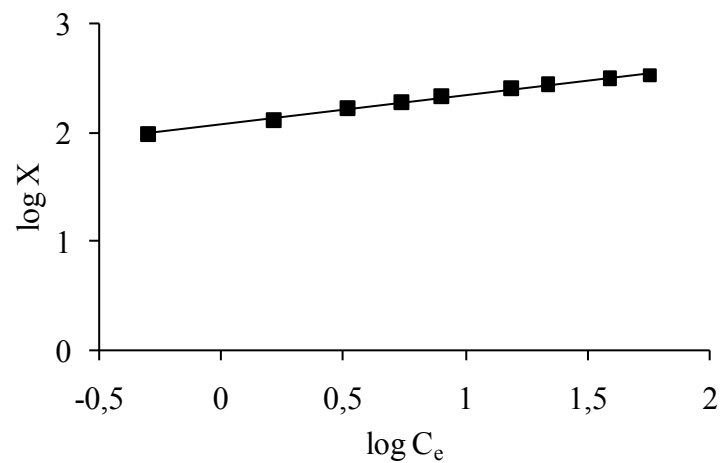
**Figura AII.13.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG al pH de la disolución y 25 °C.



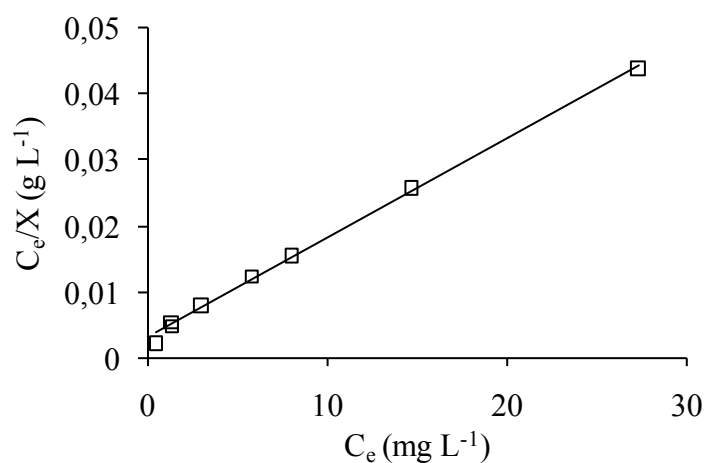
**Figura AII.14.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG-D al pH de la disolución y 25 °C.



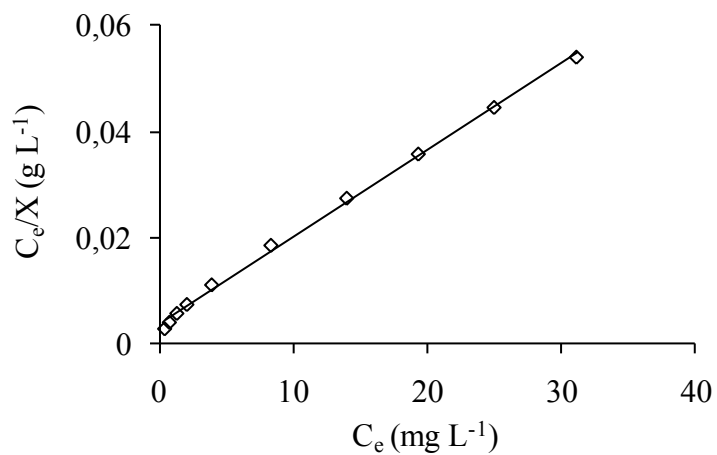
**Figura AII.15.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre Norit al pH de la disolución y 25 °C.



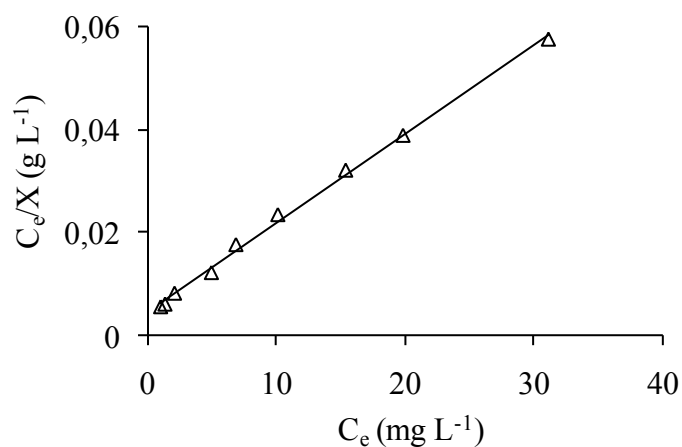
**Figura AII.16.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre Norit-D al pH de la disolución y 25 °C.



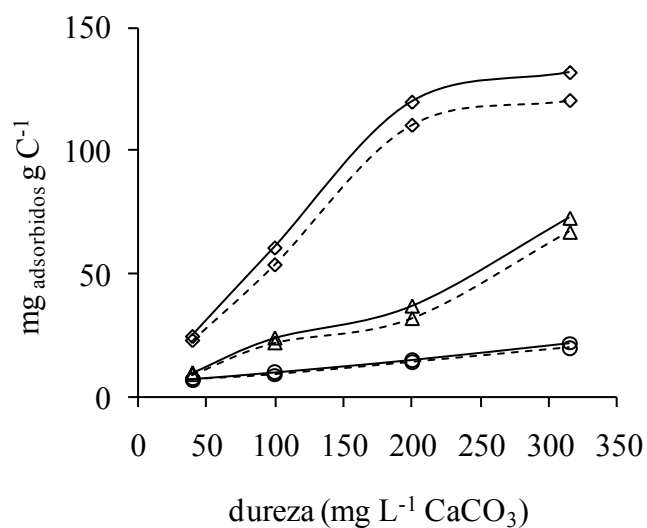
**Figura AII.17.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA y 15 °C.



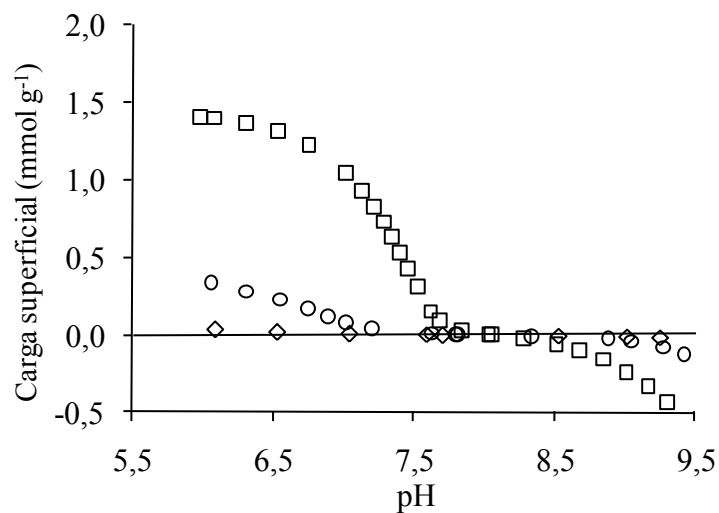
**Figura AII.18.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA y 25 °C.



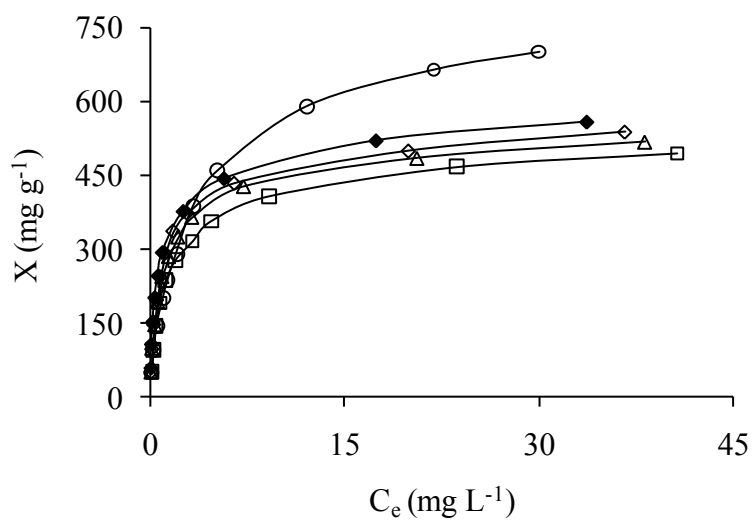
**Figura AII.19.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA y 35 °C.



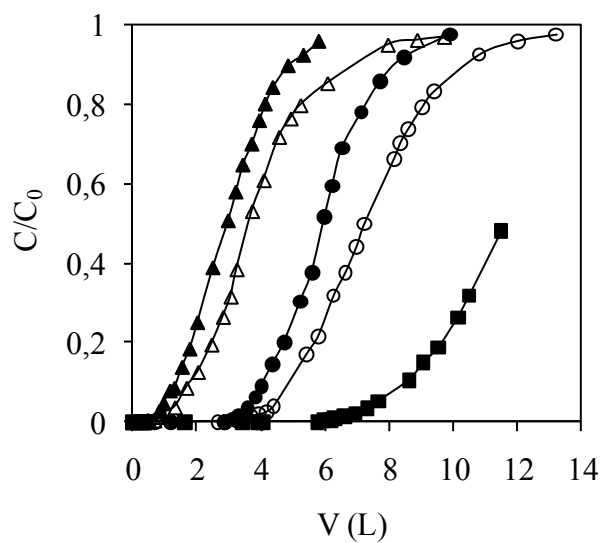
**Figura AII.20.** Adsorción de iones inorgánicos sobre CAG a 25 °C en ausencia (línea continua) y en presencia (línea discontinua) de FLX. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (◇), Ca<sup>2+</sup> (△), Mg<sup>2+</sup> (○). [FLX] = 90 ppm.



**Figura AII.21.** Variación de la carga superficial del CAG en función del pH de la disolución. 0,01 M NaCl (◇), 40 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> (○), 200 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> (□).



**Figura AII.22.** Isotherma de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en agua con diferentes grados de dureza. Agua destilada (○); 40 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (□); 100 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (△); 200 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (◇); y 315 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> (◆).



**Figura AII.23.** Curvas de rotura para FLX sobre CAG a 25 °C. Disolución de FLX en agua destilada (símbolos en blanco) y en agua de grifo (símbolos rellenos).  $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\Delta$ ); 2,0 ( $\circ$ ) y 4,0 cm ( $\square$ ).

## CAPÍTULO III

Adsorción y desorción térmica del  
herbicida fluroxypyr en fibras y telas de  
carbón activado a diferentes valores de  
pH

## 1. INTRODUCCIÓN

Entre los factores que influyen en el proceso de adsorción se encuentran: las características del carbón activado y del adsorbato, la química de la disolución y la temperatura de adsorción<sup>1</sup>. El pH de la disolución, uno de los factores clave que controla la química de la disolución, es muy importante cuando el adsorbato es un electrolito débil. Tanto la disociación del adsorbato como la carga superficial del carbón dependen del pH de la disolución, y por lo tanto controlará las interacciones adsorbato-adsorbente durante el proceso de adsorción. El pH de la disolución también puede controlar la etapa de desorción una vez agotada la capacidad de adsorción del adsorbente. Esta es de importancia a la hora de regenerar los carbones activados, una vez que se ha agotado su capacidad de adsorción, con objeto de volver a reutilizarlos<sup>2-6</sup>.

En el presente Capítulo se recogen los resultados obtenidos del estudio del efecto del pH en la adsorción de FLX en disolución acuosa sobre fibra y tela de carbón activado. Así como la desorción térmica en atmósfera inerte a 800 °C de la TCA una vez saturada.

## 2. EXPERIMENTAL

La solubilidad del FLX en agua se determinó a diferentes valores de pH y temperatura, siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.4.3 del Capítulo II. Los pHs se obtuvieron empleando los siguientes tampones:

- pH = 2: Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y dihidrogenofosfato de potasio ( $KH_2PO_4$ ).
- pH = 7: Dihidrogenofosfato de potasio ( $KH_2PO_4$ ) e hidrogenofosfato de sodio ( $Na_2HPO_4$ ).
- pH = 10: Ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), cloruro de potasio (KCl) e hidróxido de sodio (NaOH).

Las isothermas de adsorción de FLX se obtuvieron a diferentes valores de pH y temperatura (25 y 40 °C) usando disoluciones acuosas de fluroxypyr sin tamponar y tamponadas (pH 2, 7 y 10). El pH de la disolución sin tamponar tenía un valor aproximado de 4 variando ligeramente con la concentración de herbicida. El procedimiento seguido se describió en el Apartado 2.6 (Capítulo II). Para todos los puntos de las isothermas se midieron los pH iniciales y finales.

Para medir el posible efecto competitivo de los tampones sobre la adsorción de FLX, se llevaron a cabo experimentos de adsorción empleando la misma concentración de tampón que la usada para obtener las isothermas de adsorción a los distintos pHs, pero en este caso sin la presencia del herbicida. Los resultados obtenidos mostraron que a pH 2 existía una ligera adsorción de la disolución tampón, considerándose despreciable en comparación con la cantidad adsorbida de herbicida a ese mismo pH. Sin embargo, en los experimentos llevados a cabo con las disoluciones a pH 7 y 10, en ausencia de FLX sobre los carbones activados, no se producía la adsorción de estos tampones.

## **2.1. Análisis termogravimétrico**

Para el estudio de desorción térmica de FLX después de su adsorción a los diferentes valores de pH, se eligió como material la TCA, por la mejor manejabilidad que la FCA. Para esto, se pusieron en contacto 0,05 g de TCA con 500 mL de una disolución que contenía 90 mg L<sup>-1</sup> de herbicida con el correspondiente tampón. En el caso de pH 2, la cantidad de carbón empleada fue de 0,025 g con disoluciones de 50 mg L<sup>-1</sup> de herbicida, debido a la menor solubilidad del FLX a este pH. Los matraces se mantuvieron en agitación continua durante 2 días a 300 rpm y 25 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad adsorbida de herbicida,  $X_m$ , se determinó por espectrofotometría UV. Después de la adsorción, la muestra se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h, y una vez fría se pesó cuidadosamente,

calculándose la cantidad de compuesto que permanecía después del secado,  $X_m^*$ , así como la pérdida de peso en este último proceso,  $W_{110}$ , mediante la ecuación [III.1]:

$$W_{110} (\%) = \frac{X_m - X_m^*}{X_m} \times 100 \quad [\text{III.1}]$$

Con la muestra TCA saturada y seca, se obtuvieron las curvas de pérdida de peso (TG) y su derivada (DTG) usando una termobalanza Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851. Para ello, la muestra se calentó hasta 800 °C en una corriente de N<sub>2</sub> seco (80 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) a diferentes velocidades de calentamiento (10, 20, 30 y 40 °C min<sup>-1</sup>)<sup>7,8</sup>.

Los perfiles de DTG de la muestra TCA saturada y seca obtenidos a cada pH se corrigieron con un blanco obtenido después de tener en contacto durante el tiempo de equilibrio de 2 días una masa de TCA con una disolución que contenía solo el tampón o la disolución sin tamponar (pH 4). De estos experimentos se determinaron el porcentaje de pérdida de peso después de calentar hasta 800 °C,  $W_{800}$ , y el residuo dejado en la superficie del carbón,  $R_{800}$ . Todos los cálculos de pérdida de peso se hicieron con respecto a la cantidad de FLX adsorbida y determinada por espectrofotometría UV.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Efecto del pH

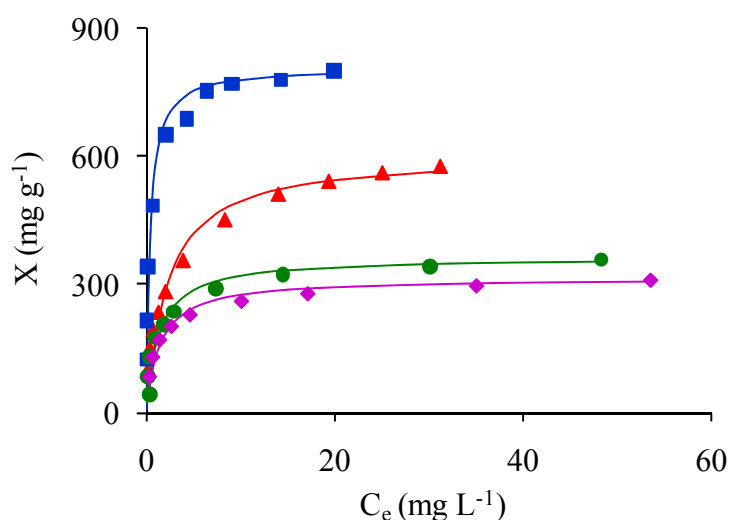
En la Tabla III.1 se recogen los valores de solubilidad en agua del FLX a los distintos valores de pH y a 25 y 40 °C. La solubilidad del FLX en agua a 25 y 40 °C aumenta notablemente cuando el pH de la disolución aumenta de 2 a 10. Esto es debido a un aumento en la disociación de las moléculas de FLX en el mismo sentido. Así, tal y como se deduce de su diagrama de distribución de especies las moléculas de FLX se encuentran en estado no

disociado (FLX) a pH 2. Entre pH 6 y 9 sólo aparecen las especies aniónicas FLX<sup>-</sup>, debido a la desprotonación del grupo carboxílico y, finalmente, a pH superiores a 9 aparece también la especie aniónica FLX<sup>2-</sup>, la cual es debida a la desprotonación del grupo amino.

**Tabla III.1.** Solubilidad del herbicida FLX en función del pH y de la temperatura.

Solubilidad agua (mg L <sup>-1</sup> )	pH 2	pH 4	pH 7	pH 10
25 °C	48	91	180	183
40 °C	85	--	255	260

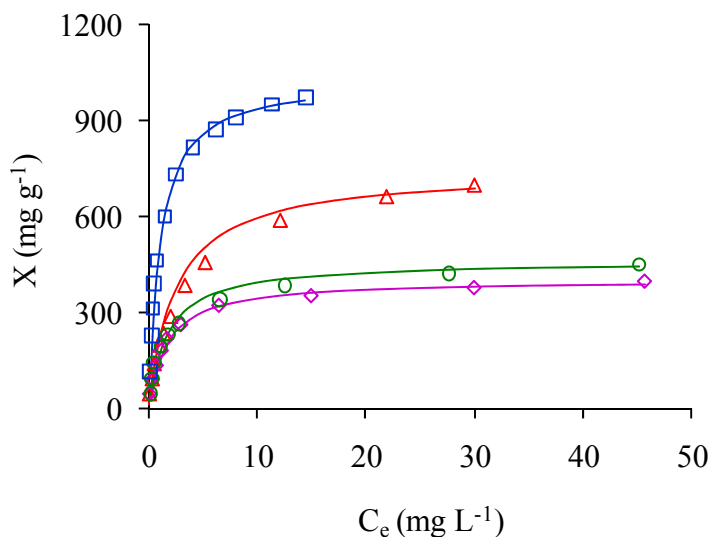
Las isothermas de adsorción de FLX sobre las muestras FCA y TCA a los distintos valores de pH seleccionados y a 25 °C así como el ajuste del modelo de Langmuir a estos datos, se recogen en las Figuras III.1 y III.2, respectivamente.



**Figura III.1.** Isothermas de adsorción de FLX sobre la muestra FCA a 25 °C, a diferentes pHs: pH 2 (■), pH 4 (▲), pH 7 (●) y pH 10 (◆). Las curvas representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir.

De acuerdo con la clasificación de Giles et al.<sup>9</sup>, las isothermas obtenidas son, en general, de tipo L (curvatura inicial cóncava). Estas isothermas indican

una gran afinidad del adsorbente por el adsorbato siendo más difícil encontrar lugares vacantes a medida que aumenta la concentración de la disolución.



**Figura III.2.** Isothermas de adsorción de FLX sobre la muestra TCA a 25 °C, a diferentes pHs: pH 2 (□), pH 4 (△), pH 7 (○) y pH 10 (◇). Las curvas representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir.

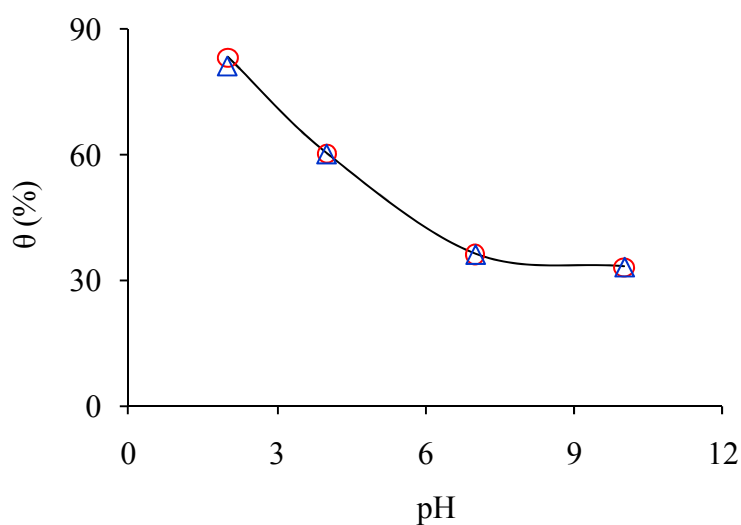
a representación de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción se recoge en las Figuras AIII.1-AIII.8 del Apéndice. Los resultados obtenidos de la aplicación de esta ecuación a las isotermas de adsorción se incluyen en la Tabla III.2. La ecuación de Langmuir ajusta muy bien los resultados experimentales obtenidos, tal y como se muestra en las Figuras III.1 y III.2 y en todos los casos, el coeficiente de correlación lineal obtenido,  $R^2$ , fue mayor de 0,994.

**Tabla III.2.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de FLX sobre FCA y TCA a 25 °C y a diferentes pHs.

Carbón	pH	$X_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$BX_m$ (L g <sup>-1</sup> )	$\theta$ (%)	$R^2$
FCA	2	807 ± 10	2222 ± 27	81	0,999
	4	606 ± 10	278 ± 5	60	0,998
	7	364 ± 5	270 ± 3	36	0,999
	10	314 ± 4	222 ± 3	31	0,999
TCA	2	1031 ± 6	1035 ± 6	83	0,999
	4	746 ± 19	299 ± 8	60	0,994
	7	455 ± 6	270 ± 4	36	0,998
	10	403 ± 4	250 ± 3	33	0,999

Los resultados obtenidos indican que se produce una disminución de la capacidad de adsorción a medida que aumenta el pH. De esta forma, la máxima capacidad de adsorción se obtuvo para pH 2, siendo la superficie cubierta por el herbicida,  $\theta$ , de aproximadamente un 80%. Por tanto, no toda la superficie del carbón queda cubierta por las moléculas de FLX, aun bajo las mejores condiciones experimentales estudiadas, es decir a pH 2. Este hecho puede ser debido, como se indicó anteriormente, a los impedimentos estéricos que presentan las moléculas de FLX ya adsorbidas y a que los microporos más estrechos, a los que son accesibles las moléculas de N<sub>2</sub>, podrían no serlo para la molécula de FLX.

La Figura III.3 muestra la variación de  $\theta$  en función del pH, esta variación es igual para ambos carbones activados estudiados.

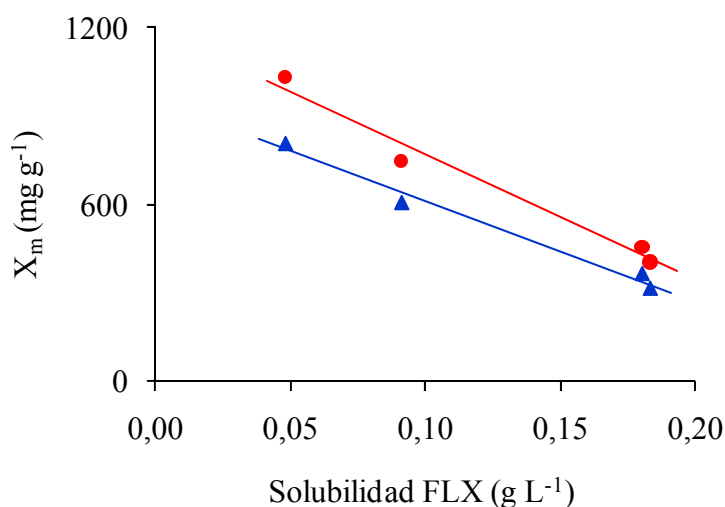


**Figura III.3.** Variación de la superficie del carbón cubierta por el FLX en función del pH a 25 °C. FCA (Δ) y TCA (○).

La disminución en el valor de  $\theta$  es muy pronunciada entre los valores de pH 2 y 7 y por encima de estos valores de pH se estabiliza. Este comportamiento puede ser explicado por las siguientes razones:

- i) variación de la solubilidad del FLX con el pH.
- ii) interacciones de dispersión entre los electrones del anillo aromático del FLX y los electrones de las capas grafénicas de la superficie del carbón.
- iii) interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente y entre las mismas moléculas de FLX adsorbidas.

La variación en la solubilidad del FLX con el pH (Tabla III.1) afecta a las interacciones hidrófobas de forma que un incremento en la solubilidad en agua del adsorbato reduce sus interacciones con las partes hidrófobas del adsorbente. La Figura III.4 muestra una disminución lineal de la capacidad de adsorción ( $X_m$ ) cuando la solubilidad de FLX aumenta. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 2, pH al cual el adsorbato mostraba su menor solubilidad.



**Figura III.4.** Variación de la capacidad de adsorción para las muestras FCA (▲) y TCA (●) con la solubilidad de FLX a 25 °C.

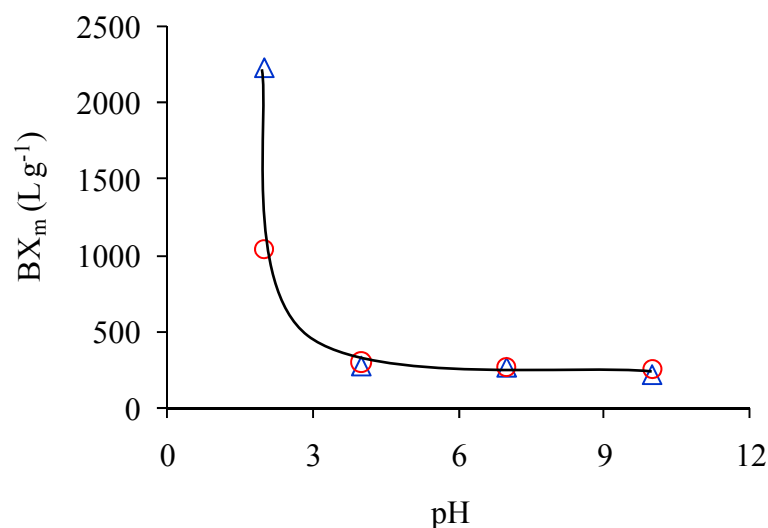
La mayor capacidad de adsorción obtenida a pH 2 es también debida al predominio de las interacciones de dispersión entre las capas grafénicas del adsorbente y las moléculas de FLX que se encuentran en estado no disociado. Además, en este caso no habrá interacciones repulsivas entre las moléculas de FLX adsorbido. Estos resultados están de acuerdo con trabajos previos de investigación publicados para la adsorción de otros electrolitos orgánicos sobre materiales de carbón<sup>1,10,11</sup> lo que indica una mayor adsorción cuando predominan las interacciones no-electrostáticas entre adsorbente y adsorbato.

De acuerdo con la variación de las cargas superficiales de la FCA y TCA en función del pH, Figuras II.5 y II.6, del Capítulo II y del diagrama de distribución de especies del FLX (Figura II.8, Capítulo II), cuando la disolución tiene un pH superior a 2, las moléculas de FLX están cargadas negativamente mientras que la superficie del carbón está cargada positivamente a pH por debajo de 7 en el caso de la FCA o inferior a 8 en el caso de TCA. Así, las moléculas de FLX se encuentran disociadas en un 80% a pH 4, dando la especie aniónica FLX<sup>-</sup>. Esto aumenta las atracciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente y las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de adsorbato adsorbidas a pH 4, al

mismo tiempo que disminuyen las interacciones de dispersión entre las moléculas no disociadas y la superficie del carbón. El hecho de que a pH 4 la capacidad de adsorción sea menor que a pH 2 es debido a que las atracciones electrostáticas no puedan superar la disminución de la capacidad de adsorción provocada por las repulsiones electrostáticas y por la disminución en las interacciones hidrófobas y de dispersión.

Cuando la adsorción se lleva a cabo a pH 7, la superficie de la fibra de carbón activado está en estado neutro y la superficie de la tela de carbón activado tendrá una ligera carga positiva, mientras las moléculas de FLX se encuentran completamente disociadas como  $\text{FLX}^-$ . Bajo estas condiciones, las interacciones electrostáticas que predominan son las de repulsión entre las moléculas de FLX adsorbidas.

Finalmente, a pH 10 existe un predominio de las interacciones repulsivas entre la superficie del carbón activado (cargada negativamente) y las moléculas de adsorbato (también cargadas negativamente) y entre las moléculas de FLX adsorbidas.



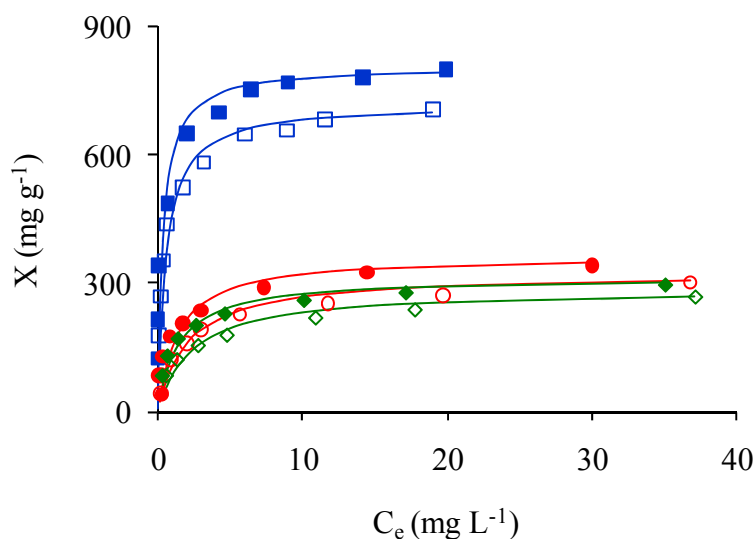
**Figura III.5.** Correlación entre  $\text{BX}_m$  y el pH de la disolución para las muestras FCA ( $\Delta$ ) TCA ( $\circ$ ) a 25 °C.

La relación entre  $BX_m$  y el pH de la disolución a 25 °C se ha representado en la Figura III.5. Para ambos materiales de carbón, la relación encontrada entre  $BX_m$  y el pH es similar.  $BX_m$  está relacionada con las interacciones adsorbato-adsorbente. Los resultados encontrados indican que estas interacciones son muy altas a pH 2 cuando las moléculas de FLX se encuentran en estado no disociado y predominan las interacciones hidrófobas y de dispersión con la superficie del carbón.  $BX_m$  decrece en gran medida cuando el pH aumenta (entre pH 2 y 4), permaneciendo prácticamente sin cambios desde pH 4 a 10 (Figura III.5).

### 3.2. Efecto de la temperatura

La adsorción de FLX a los distintos pHs se ha llevado a cabo a las temperaturas de 25 y 40 °C sobre la FCA y la TCA. Las isothermas de adsorción de FLX sobre la FCA a los distintos valores de pH a las dos temperaturas elegidas aparecen recogidas, a título de ejemplo, en la Figura III.6, y sobre la TCA en la Figura AIII.9 del Apéndice. El ajuste de estas isothermas a la ecuación de Langmuir se encuentra en las Figuras AIII.10 a AIII.15 del Apéndice. Los resultados de la aplicación de esta ecuación a las isothermas de adsorción a 40 °C se recogen en la Tabla III.3 y a 25 °C en la Tabla III.2. Los valores de  $R^2$  son bastante altos en todos los casos.

En las Figuras III.7 y III.8 se representa la variación de la capacidad de adsorción ( $X_m$ ) con el pH a dos temperaturas para los adsorbentes empleados en este estudio. Estos resultados indican que se produce una ligera disminución en la capacidad de adsorción cuando la temperatura aumenta desde 25 hasta 40 °C. Esto es debido tanto al aumento de la solubilidad de FLX (Tabla III.1) como al aumento en la energía vibracional de las moléculas adsorbidas con el incremento de la temperatura. Por lo tanto, se produce una disminución de las interacciones hidrófobas y, además, más moléculas adsorbidas tendrán la energía suficiente para superar las interacciones atractivas y desorberse de nuevo en la disolución.

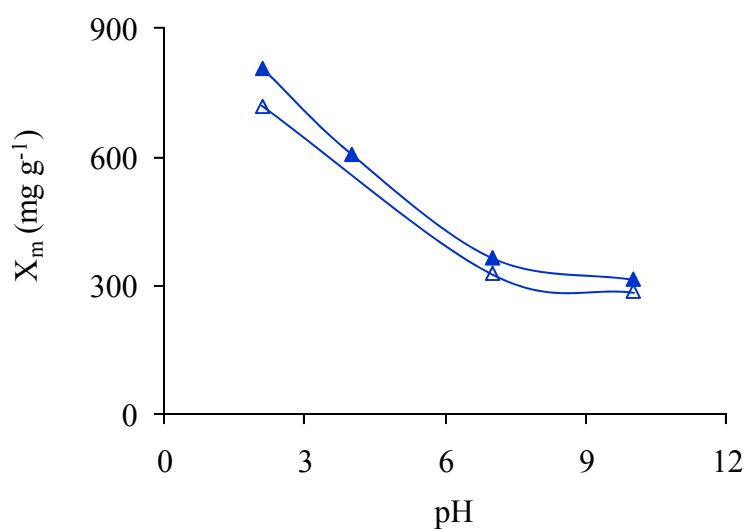


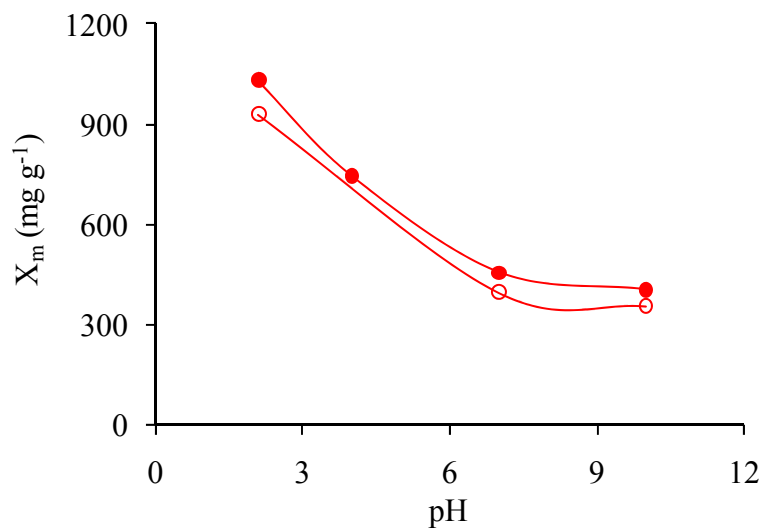
**Figura III.6.** Isotermas de adsorción de FLX sobre FCA a pH 2 ( $\square$ ), pH 7 ( $\circ$ ) y pH 10 ( $\diamond$ ) a 25 °C (símbolos rellenos) y 40 °C (símbolos en blanco).

El comportamiento mostrado por el herbicida FLX en función de la temperatura de adsorción difiere del encontrado para el herbicida diuron, mostrando un comportamiento similar al de otro herbicida estudiado con anterioridad por nuestro grupo de investigación como es el amitrol<sup>12</sup>. Ello se debe probablemente a que tanto el FLX como el amitrol no muestran cambios en su tamaño molecular con el aumento de temperatura, mientras que las moléculas de diuron aumentan su planaridad con el aumento de temperatura<sup>12,13</sup>, aumentando su momento dipolar y la difusión de las moléculas de diuron dentro de la microporosidad del adsorbente.

**Tabla III.3.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de FLX sobre FCA y TCA a 40 °C y a diferentes pHs.

Carbón	pH	$X_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$BX_m$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$\theta$ (%)	$R^2$
FCA	2	$719 \pm 8$	$1299 \pm 14$	72	0,999
	7	$327 \pm 7$	$156 \pm 3$	33	0,996
	10	$285 \pm 4$	$121 \pm 2$	29	0,999
TCA	2	$930 \pm 6$	$990 \pm 6$	76	0,999
	7	$397 \pm 6$	$147 \pm 2$	33	0,998
	10	$356 \pm 5$	$143 \pm 2$	29	0,999

**Figura III.7.** Variación de la capacidad de adsorción de FLX sobre la muestra FCA con el pH a 25 °C ( $\blacktriangle$ ) y 40 °C ( $\triangle$ ).

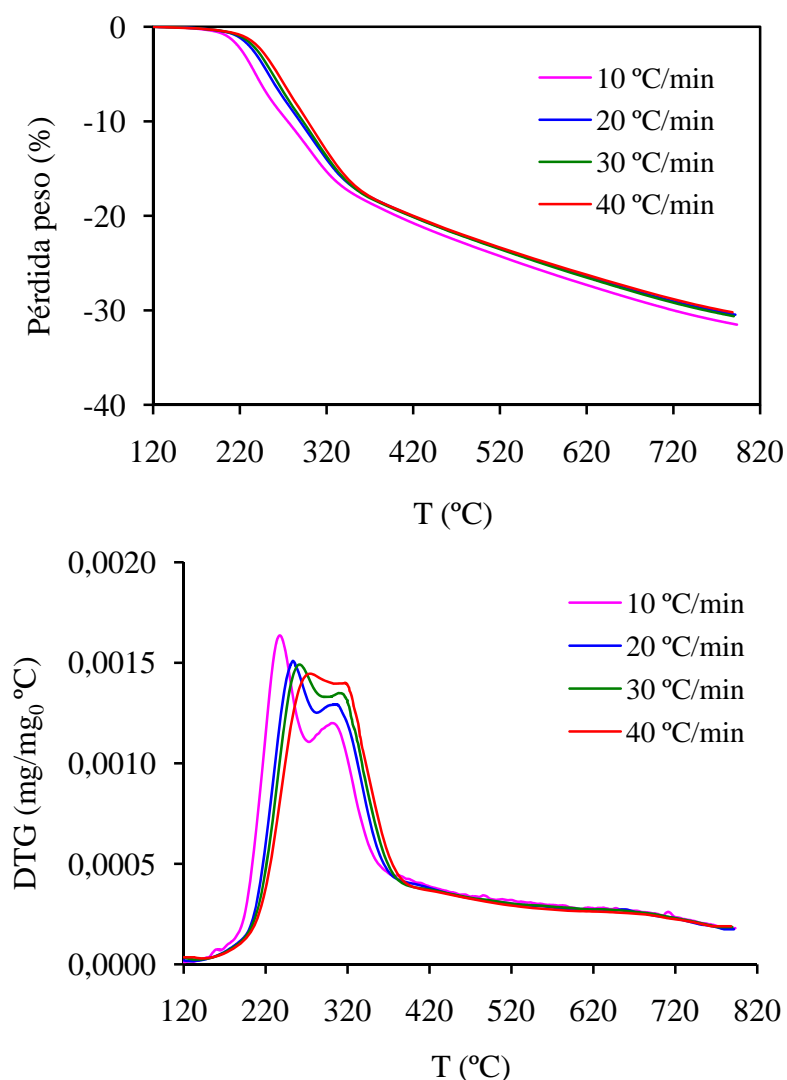


**Figura III.8.** Variación de la capacidad de adsorción de FLX sobre la muestra TCA con el pH a 25 °C (●) y 40 °C (○).

La variación de  $BX_m$  con el pH de la disolución a 40 °C (Tabla III.3) muestra un comportamiento similar al encontrado a 25 °C (Tabla III.2), aunque en este caso los valores de  $BX_m$  son más bajos que los encontrados a 25 °C.

### 3.3. Estudio de la desorción térmica del FLX

El estudio de la desorción térmica del FLX se ha llevado a cabo usando la muestra TCA saturada y seca, tal y como se indicó en el Apartado de Experimental. Durante la etapa de secado en la estufa a 110 °C, se libera una determinada cantidad de FLX de la muestra saturada TCA debido al arrastre de las moléculas de adsorbato durante la fase de evaporación de agua y a la eliminación de las moléculas de FLX débilmente adsorbidas.



**Figura III.9.** Perfiles de TG-DTG de la muestra TCA saturada y seca al pH de la disolución, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

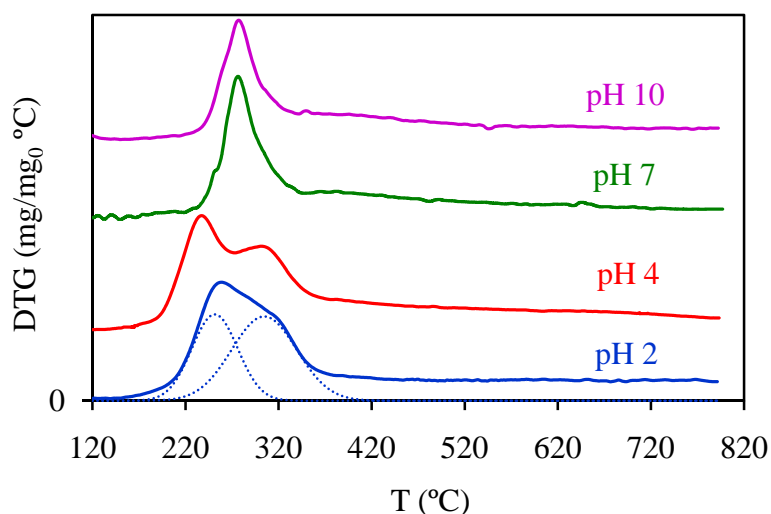
Los perfiles de TG y DTG obtenidos para la muestra TCA a 800 °C, una vez sometida al proceso de adsorción de FLX y de secado en la estufa a 110 °C, se muestran, a título de ejemplo, en la Figura III.9 para pH 4. El resto de curvas de TG-DTG para los pH 2, 7 y 10 se recogen en las Figuras AIII.16 a AIII.18 del Apéndice.

En todos los casos estudiados se observa como los perfiles de DTG se desplazan hacia mayores temperaturas al aumentar la velocidad de

calentamiento. Estos resultados están de acuerdo con la teoría clásica de la desorción térmica programada<sup>14-17</sup>.

Los perfiles de DTG obtenidos de las curvas de TG a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, a los diferentes valores de pH, se muestran como ejemplo en la Figura III.10. En esta figura se observa como aparecen dos picos de desorción para los pH 2 y 4, mientras que solo aparece un pico para el resto de pHs (7 y 10). La temperatura de cada uno de estos picos de desorción,  $T_m$ , aparece recogida en la Tabla III.4.

El perfil de DTG obtenido a pH 2, para todas las velocidades de calentamiento, se deconvolucionó para determinar la temperatura ( $T_m$ ) de cada pico, ya que no era fácilmente apreciable a ese pH. Para ello se usó una función gaussiana múltiple, tomando la posición central del pico como estimación inicial<sup>18</sup>.



**Figura III.10.** Perfiles de DTG de la muestra TCA saturada y seca a diferentes valores de pH. Velocidad de calentamiento 10 °C/min

En la Tabla III.4 se recogen los resultados obtenidos para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En ella se muestran el porcentaje de pérdida de peso después de secar la muestra saturada en estufa a 110 °C ( $W_{110}$ ), porcentaje de pérdida de peso al calentar la muestra hasta 800 °C ( $W_{800}$ ), el

residuo restante en la superficie de carbón ( $R_{800}$ ), y la temperatura de los picos de desorción ( $T_m$ ).

Los resultados recogidos en la Tabla III.4, muestran que cuando el pH de la disolución durante el proceso de adsorción aumenta desde 2 hasta 10, los valores de  $W_{110}$  y  $W_{800}$  disminuyen y de esta manera se incrementa el residuo sobre la superficie de carbón,  $R_{800}$ , desde un 11 a un 35%. Esto indica que cuando las interacciones dispersivas y las interacciones hidrófobas son las mayoritarias en el proceso de adsorción, como ocurre en el caso de pH 2, las moléculas de FLX se eliminan más fácilmente de la superficie del carbón, dejando una menor cantidad de residuo en la superficie de carbón.

**Tabla III.4.** Porcentaje de pérdida de peso después de calentar la muestra saturada TCA a 110 °C ( $W_{110}$ ), y a 800 °C ( $W_{800}$ ), residuo restante sobre el carbón ( $R_{800}$ ) y temperatura de los picos de desorción ( $T_m$ ). Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

pH	$W_{110}$ (%)	$W_{800}$ (%)	$R_{800}$ (%)	$T_m$ (°C)	
				Pico I	Pico II
2	30	89	11	236	297
4	8	78	22	237	301
7	8	69	31	277	--
10	4	65	35	277	--

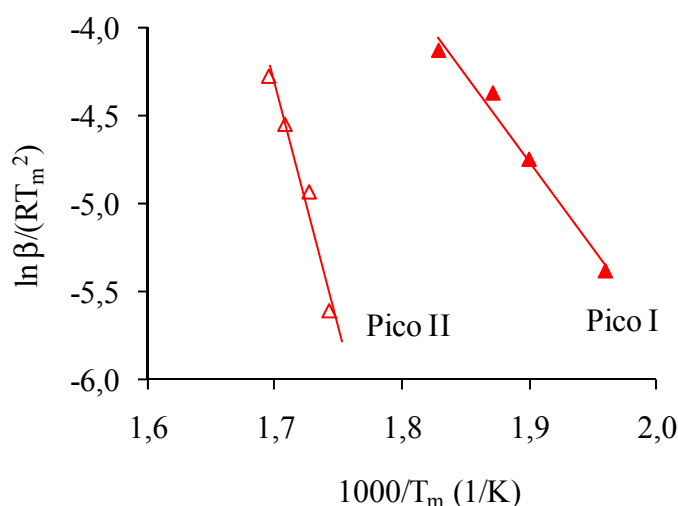
La energía de activación en el proceso de desorción,  $E_a$ , se puede calcular a partir de la variación de la temperatura,  $T_m$ , con la velocidad de calentamiento,  $\beta$ , de acuerdo a un proceso de desorción de primer orden, que viene dado por la siguiente ecuación [III.2]:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad \text{[III.2]}$$

En el caso de procesos de fisisorción,  $E_a$  corresponde al calor de adsorción, mientras que el factor pre-exponencial  $A$  depende del mecanismo de desorción. Así, el factor pre-exponencial es un factor de frecuencia que de acuerdo con la teoría de la velocidad de reacción absoluta es igual a  $kT_m/h$ , donde  $k$  y  $h$  son las constantes de Boltzman y Planck, respectivamente. El valor de  $T_m$  varía entre 509 y 574 K (Tabla III.4), por tanto  $A$  debe de tener un valor del orden de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  para un proceso de desorción elemental sin readsorción<sup>15-17</sup>.

Los valores de  $E_a$  y  $A$ , se obtienen de la transformada lineal de la ecuación [III.2]. Representando  $\ln(\beta/RT_m^2)$  frente a  $1000/T_m$  (1/K) se obtiene la ecuación de una recta de cuya pendiente se deduce el valor de  $E_a$  y de la ordenada en el origen el valor de  $A$ .

La Figura III.11 muestra, como ejemplo, la representación de la transformada lineal de la ecuación [III.2] para los dos picos observados a pH 4. El resto de gráficos para pH 2, 7 y 10 se encuentran en las Figuras AIII.19 a AIII.21 del Apéndice. Los resultados obtenidos de  $E_a$  y  $A$  para los picos observados a pH 2, 4, 7 y 10, se recogen en la Tabla III.5.



**Figura III.11.** Transformada lineal de la ecuación [III.2] para los perfiles de DTG de la TCA obtenidos a pH 4 y a 1073 K.

**Tabla III.5.** Energía de activación de desorción ( $E_a$ ) y factor pre-exponencial ( $A$ ) a los distintos valores de pH.

pH	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		$A$ (s <sup>-1</sup> )	
	Pico I	Pico II	Pico I	Pico II
2	89±5	226±8	(4,4±0,3)x10 <sup>6</sup>	(3,5±0,1)x10 <sup>18</sup>
4	81±8	231±20	(1,4±0,1)x10 <sup>6</sup>	(1,7±0,2)x10 <sup>19</sup>
7	213±15	--	(2,5±0,2)x10 <sup>18</sup>	--
10	233±20	--	(2,1±0,2)x10 <sup>20</sup>	--

Como se ha comentado anteriormente, los perfiles de DTG observados para la muestra saturada y seca obtenidos a 10 °C/min (Figura III.10), muestran dos picos de desorción cuando la adsorción es llevada a cabo a pH 2 y 4 y un solo pico a pH 7 y 10. En el caso de pH 2 y 4, el pico de desorción observado a la menor temperatura corresponde a la desorción de las moléculas de FLX débilmente enlazadas o al FLX fisisorbido, mientras que el pico observado a la mayor temperatura corresponde al FLX fuertemente enlazado ó quimisorbido. A pH 7 y 10, el único pico que aparece correspondería a una temperatura intermedia entre los dos picos que aparecen a pH 2 y 4.

La aparición de uno o dos picos en los perfiles de DTG obtenidos, está relacionada con el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente establecida durante el proceso de adsorción. De esta manera, estas interacciones son no-electrostáticas a pH 2 y parcialmente no-electrostáticas a pH 4, debido a que alrededor de un 20% de las moléculas de FLX se encuentran en estado no disociado. Sin embargo, para el resto de valores de pH, 7 y 10, las únicas interacciones que se dan son las interacciones electrostáticas, dando lugar a un solo pico de desorción. Por lo tanto, el predominio de interacciones electrostáticas puede favorecer los enlaces fuertes o el FLX quimisorbido. Una conclusión importante que se puede obtener de estos resultados es que las mayores cantidades de FLX son adsorbidas y

térmicamente desorbidas cuando sólo se dan interacciones no-electrostáticas entre las moléculas FLX y la superficie del carbón.

Las energías de desorción obtenidas de los picos de menor temperatura correspondientes a las moléculas de FLX débilmente enlazadas son 89 y 81 kJ/mol a valores de pH 2 y 4, respectivamente. Los correspondientes factores pre-exponenciales para la desorción son del orden de magnitud de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valor considerablemente menor que el valor teórico de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  para un proceso de desorción primario sin readsorción<sup>15-17</sup>. Esto puede ser debido a la readsorción del FLX fisisorbido durante el experimento de termogravimetría. Esta readsorción se da con bastante frecuencia en materiales altamente porosos, como es el caso de la TCA8.

El alto valor en la energía de activación y orden de magnitud del factor pre-exponencial obtenidos para las moléculas de FLX fuertemente enlazadas, indican que el pico corresponde a una reacción química irreversible debido a su descomposición, lo cual conduce a la producción de un residuo carbonoso sobre la superficie del carbón y a la aparición de diferentes gases.

Con objeto de investigar el proceso de desorción del FLX adsorbido a pH 2 y 4 y poner de manifiesto el FLX fisisorbido y quimisorbido, la muestra de TCA saturada y seca obtenida a estos dos valores de pH, se lavó con 500 mL de agua destilada a 25 °C. El proceso consistió en poner en contacto la TCA con 100 mL de agua destilada y agitar la suspensión en un baño termostático a 300 rpm durante un día. Pasado este tiempo, la suspensión se filtraba y la TCA se ponía nuevamente en contacto con 100 mL de agua destilada, repitiendo el proceso 5 veces. Seguidamente, se repitió el proceso empleado para la realización de los perfiles de TG, es decir, la muestra de TCA de nuevo se secó en la estufa a 110 °C durante 24 h. La pérdida de peso obtenida después de esta segunda etapa de secado, se designó como  $W'_{110}$ . Estas muestras se calentaron de nuevo hasta 800 °C en corriente de  $\text{N}_2$  ( $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) y a velocidades de calentamiento de 10, 20, 30 y 40 °C/min. De estos experimentos se obtuvieron nuevamente los

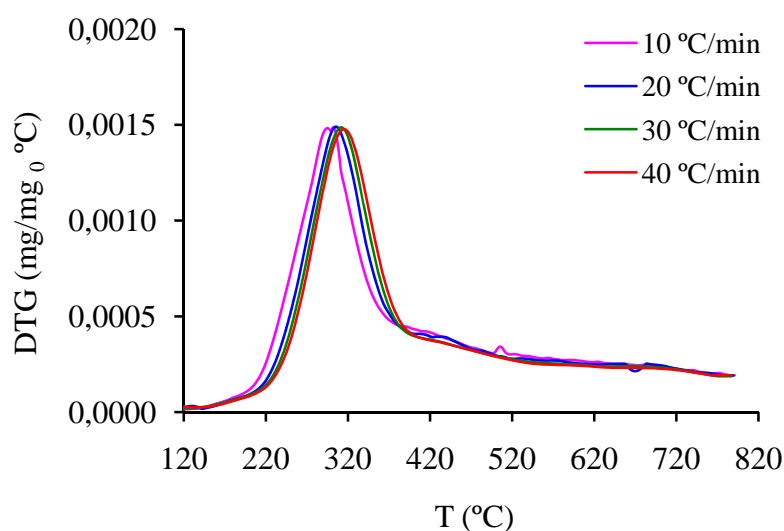
perfiles de DTG correspondientes, obteniéndose los valores de  $W'_{800}$  y  $R'_{800}$ . Estos resultados se muestran en la Tabla III.6.

**Tabla III.6.** Resultados obtenidos después del lavado con agua destilada de la TCA saturada y seca, a pH 2 y 4. Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

pH	$W_{110}$	$W'_{110}$	$W_{800}$	$W'_{800}$	$R_{800}$	$R'_{800}$	$T_m$ (°C)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
2	30	50	89	93	11	7	297	217 ± 18	(1,0 ± 0,1)x10 <sup>18</sup>
4	8	29	78	85	22	15	299	228 ± 10	(1,1 ± 0,1)x10 <sup>19</sup>

Los valores de  $W_{110}$ ,  $W'_{110}$ ,  $W_{800}$ ,  $W'_{800}$ ,  $R_{800}$  y  $R'_{800}$  vienen dados en %.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla III.6), podemos concluir que después del lavado con agua de la muestra de TCA saturada y seca, se eliminó una mayor cantidad de FLX del carbón, por lo tanto, los valores obtenidos después del lavado con agua destilada de la TCA,  $W'_{110}$  y  $W'_{800}$ , son mayores que los obtenidos antes del lavado,  $W_{110}$  y  $W_{800}$ , respectivamente. Además, como se observa en la Figura III.12, para pH 4, el primer pico de desorción desaparece de los perfiles de DTG obtenidos para las distintas velocidades de calentamiento, permaneciendo solo el pico de desorción a la mayor temperatura, que está alrededor de 297 °C, y con unos valores de energía de activación,  $E_a$ , y de factor pre-exponencial,  $A$ , similares a los obtenidos antes del lavado con agua.



**Figura III.12.** Perfiles de DTG de la muestra TCA saturada y seca después de los lavados con agua destilada al pH de la disolución, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

Estos resultados indican que el FLX fisisorbido es eliminado de la TCA saturada y seca con el lavado con agua destilada, dejando una pequeña cantidad de residuo en la superficie del carbón después del tratamiento térmico a 800 °C. Estos resultados son importantes en relación con el tratamiento de regeneración de carbones activados.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la adsorción del herbicida FLX por los adsorbentes TCA y FCA disminuye cuando el pH de la disolución se incrementa desde pH 2 hasta 10. Este comportamiento se explica debido a las variaciones en la solubilidad del FLX y a las interacciones electrostáticas y de dispersión que aparecen con los cambios en el pH de la disolución. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 2, pH en el cual el adsorbato se encuentra en estado no disociado y muestra la menor solubilidad y cuando las interacciones de dispersión adsorbente-adsorbato son las predominantes y, además, no existen interacciones repulsivas entre las moléculas de FLX adsorbidas.

Cuando la temperatura de adsorción aumenta de 25 a 40 °C se produce una disminución de la capacidad de adsorción debido a un aumento en la solubilidad del FLX y a la energía vibracional de las moléculas adsorbidas.

El estudio de la desorción térmica a 800 °C en atmósfera inerte una vez saturado el carbón con el FLX ha puesto de manifiesto que, cuando el pH de la disolución aumenta en el proceso de adsorción desde 2 a 10, se produce un incremento del 11 al 35 % en el residuo que queda sobre la superficie de carbón. Los perfiles de DTG obtenidos de la muestra de TCA saturada y seca, muestran dos picos de desorción cuando el proceso de adsorción se llevó a cabo a pH 2 y 4 y un solo pico cuando la adsorción se realiza a pH 7 y 10. El hecho de que aparezcan uno o dos picos de desorción está relacionado con el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente establecidas durante el proceso de adsorción. El predominio de interacciones electrostáticas favorece los enlaces fuertes o el FLX quimisorbido.

Las mayores cantidades de FLX adsorbido y térmicamente desorbido se producen a pH 2, es decir cuando sólo intervienen en el proceso de adsorción interacciones no-electrostáticas entre las moléculas de FLX y la superficie de carbón activado. La readsorción del FLX fisisorbido se produce durante el proceso de desorción térmica. Esta readsorción suele ser muy común en materiales altamente porosos, como es el caso de la TCA.

El pico de desorción correspondiente a enlaces fuertes de la molécula de FLX es debido a una reacción química irreversible que conduce a su descomposición, dejando un residuo carbonoso sobre la superficie de TCA.

Cuando la TCA saturada y seca se lava con agua destilada, el FLX fisisorbido se elimina, dejando una pequeña cantidad de residuo sobre la superficie del carbón activado después del tratamiento térmico a 800 °C.

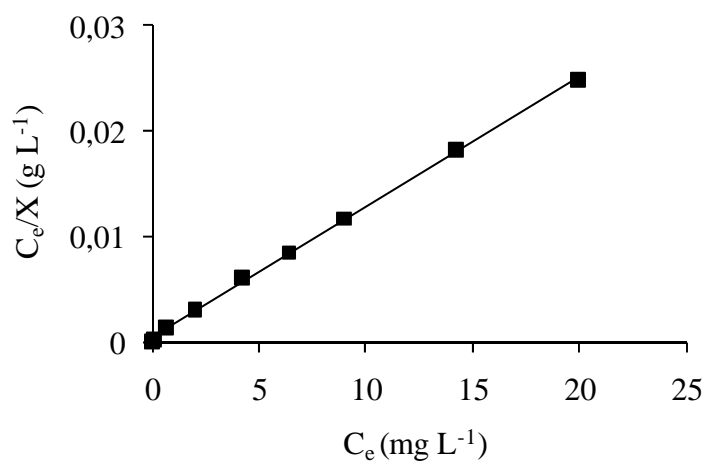
## 5. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **42**, 83-94, (2004).
- <sup>2</sup> J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, C. Sánchez-Jiménez, F. Salvador, M.D. Merchán. Regeneration of ortho chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature. *Water Res.* **37**, 1905-11, (2003).
- <sup>3</sup> M. Suzuki, D.M. Misic, O. Koyama, K. Kawazoe. Study of thermal regeneration of spent activated carbons thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chem. Eng. Sci.* **33**, 271-9, (1978).
- <sup>4</sup> P. Magne, P.L. Jr. Walker. Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. *Carbon* **24**, 101-7, (1986).
- <sup>5</sup> J.S.J. Van Deventer, B.S. Camby. Kinetics of the thermal regeneration of spent activated carbon in a fluidized bed. *Thermochim. Acta.* **136**, 179-89, (1988).
- <sup>6</sup> C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, J.P. Joly, M.V. López-Ramón, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon* **33**, 1417-23, (1995).
- <sup>7</sup> J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, I. Bautista-Toledo, J.P. Joly, Thermal desorption of gallic acid from activated carbon surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 3213-7, (1995).
- <sup>8</sup> M.A. Ferro-García. J.P. Joly. J. Rivera-Utrilla. C. Moreno-Castilla. Thermal Desorption of Chlorophenols from Activated Carbons with Different Porosity. *Langmuir* **11**, 2648-51, (1995).

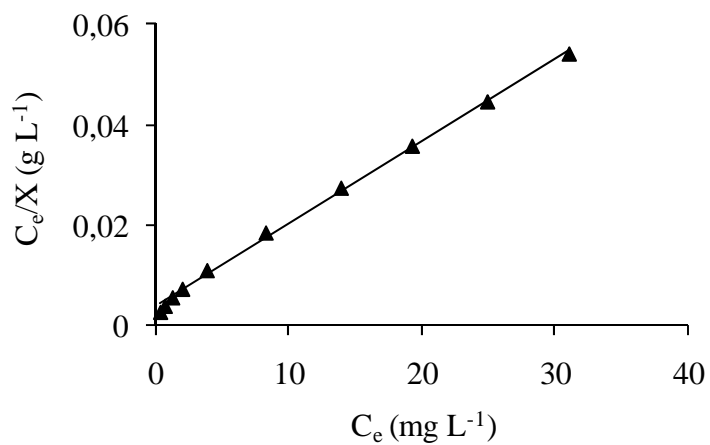
- <sup>9</sup> C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* **786**, 3973-93, (1960).
- <sup>10</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. *Langmuir* **23**, 1242-7, (2007).
- <sup>11</sup> L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. L. R. Radovic, Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. **27**, p. 227-405, (2001).
- <sup>12</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Temperature dependence of herbicide adsorption from aqueous solutions on activated carbon fiber and cloth. *Langmuir* **22**, 9586-90, (2006).
- <sup>13</sup> M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon* **44**, 2335-8, (2006).
- <sup>14</sup> P.A. Redhead. Thermal desorption of gases, *Vacuum* **12**, 203-11, (1962).
- <sup>15</sup> R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya. Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies. *Advances in Catalysis*. Eds. D.D. Eley, H.Pines, P.B. Weisz, Academic Press: New York. Vol. **17**, p. 103-49, (1967).
- <sup>16</sup> J.M. Thomas. W.J. Thomas. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press: New York, (1967).

- 
- <sup>17</sup> A. Perrard. J.P. Joly. A classical model for temperature-programmed superficial reactions. *Vacuum* **39**, 551-6, (1989).
- <sup>18</sup> M.A. Álvarez-Merino, M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla. Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon* **46**, 778-87, (2008).

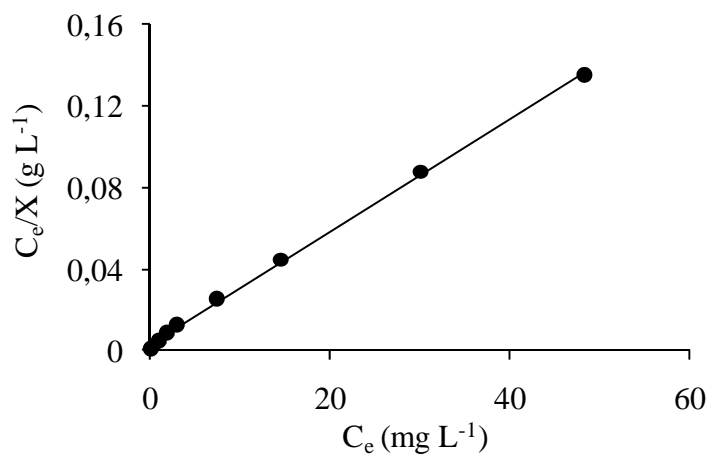
## APENDICE



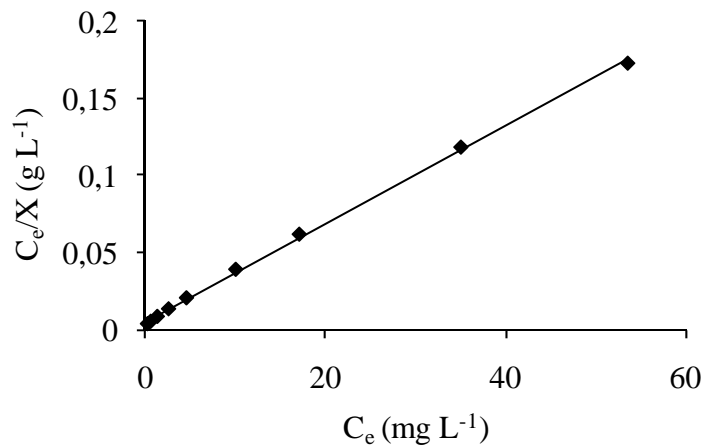
**Figura AIII.1.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 2 y 25 °C.



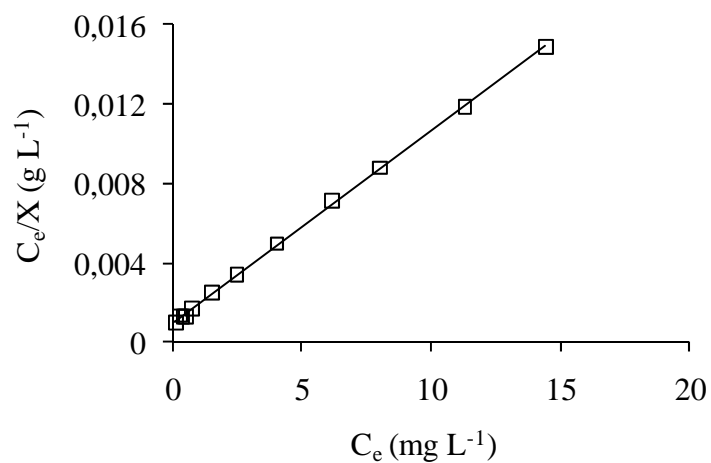
**Figura AIII.2.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 4 y 25 °C.



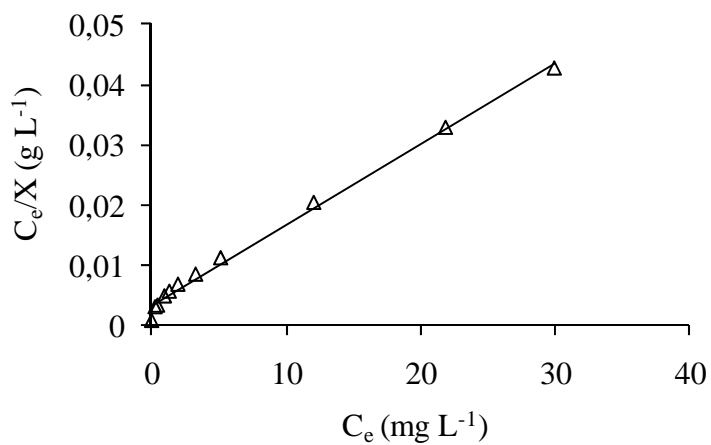
**Figura AIII.3.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 7 y 25 °C.



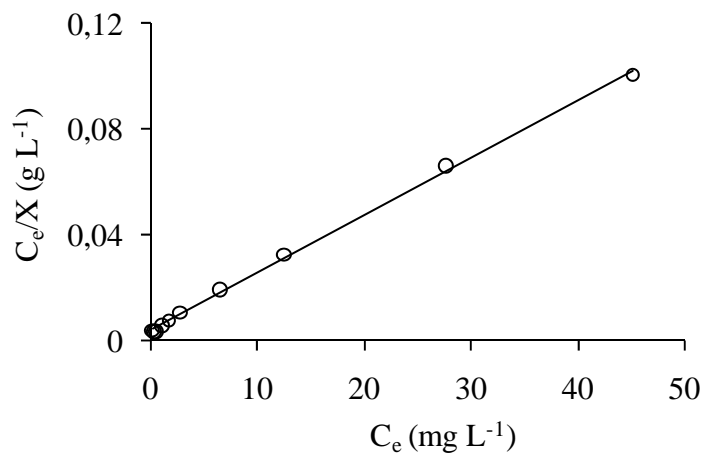
**Figura AIII.4.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 10 y 25 °C.



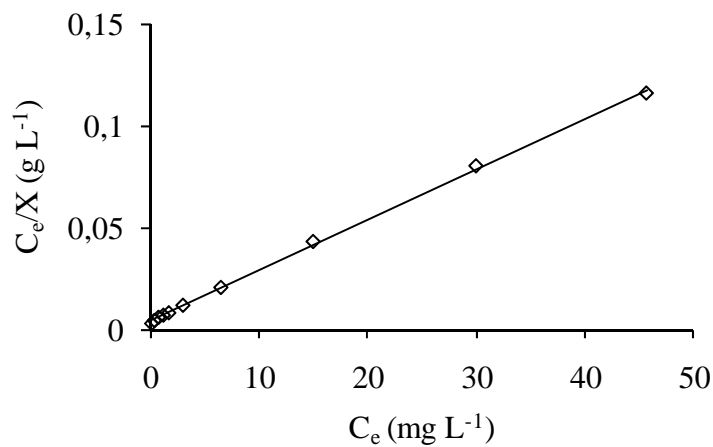
**Figura AIII.5.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 2 y 25 °C.



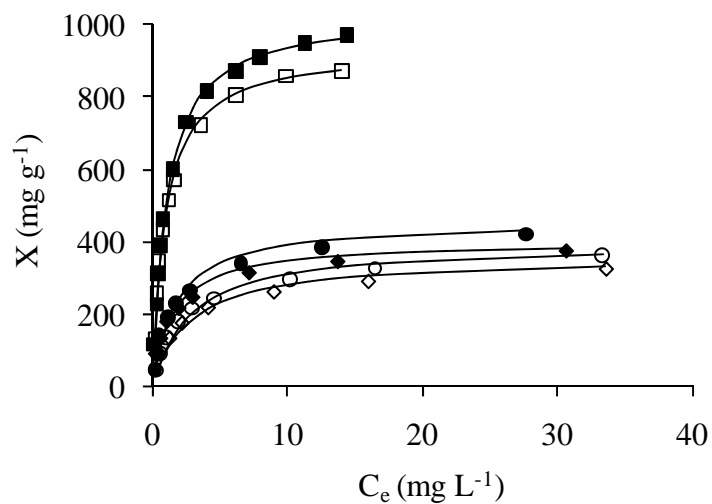
**Figura AIII.6.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 4 y 25 °C.



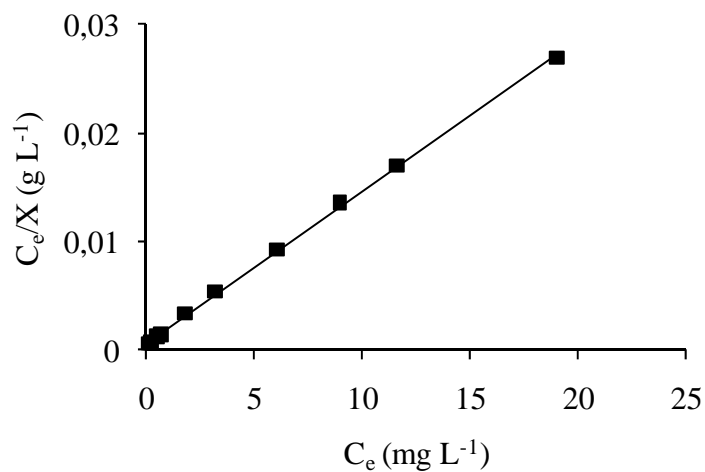
**Figura AIII.7.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 7 y 25 °C.



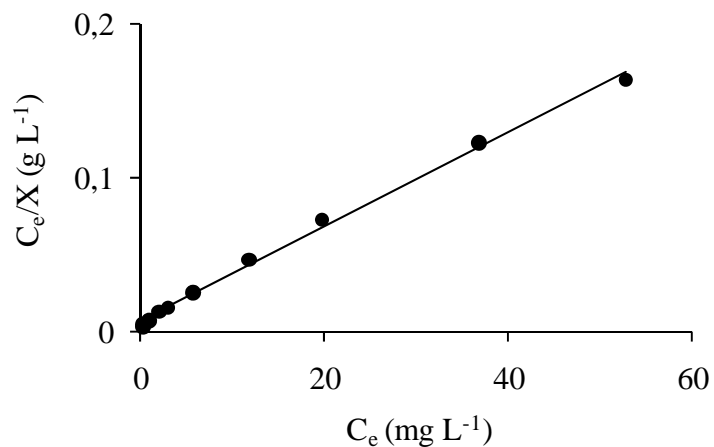
**Figura AIII.8.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 10 y 25 °C.



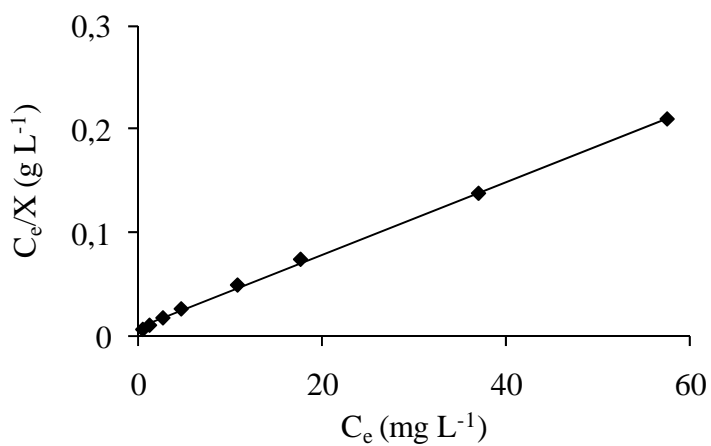
**Figura AIII.9.** Isotermas de adsorción de FLX sobre TCA a pH 2 (□), pH 7 (○) y pH 10 (◇) a 25 °C (símbolos rellenos) y 40 °C (símbolos en blanco).



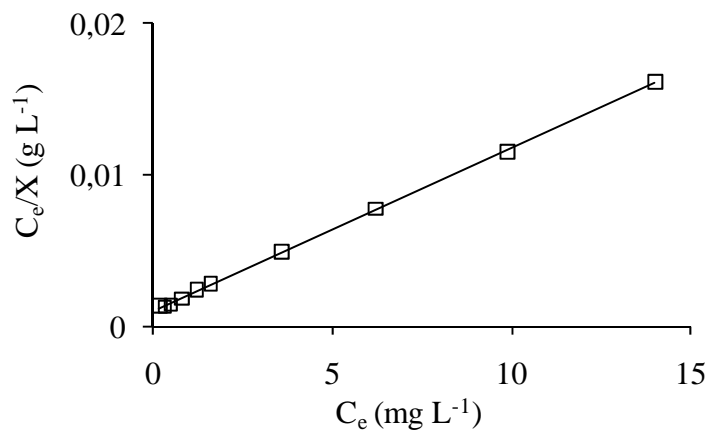
**Figura AIII.10.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 2 y 40 °C.



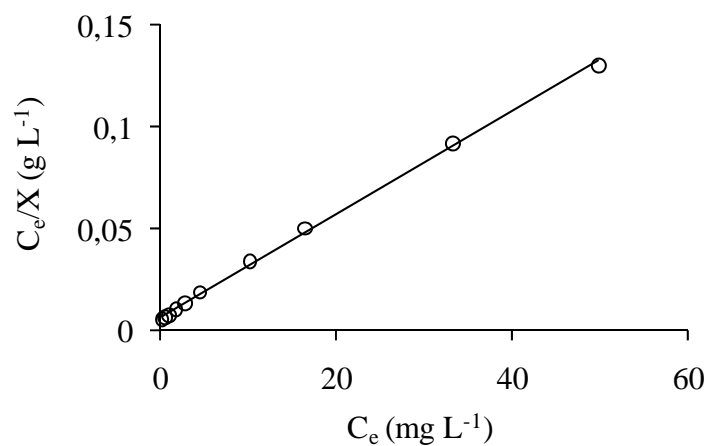
**Figura AIII.11.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 7 y 40 °C.



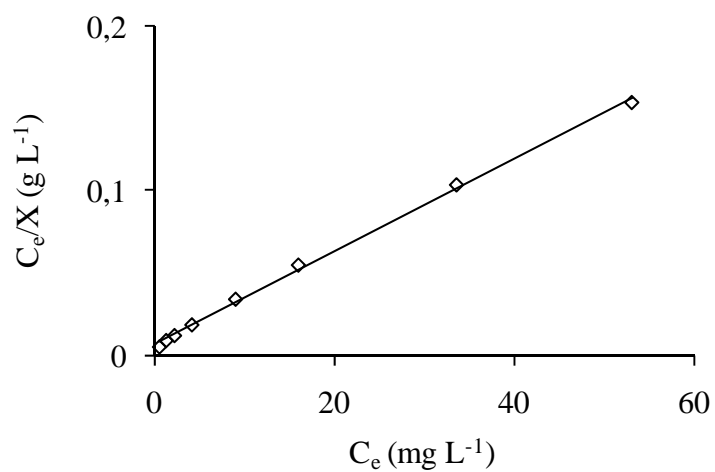
**Figura AIII.12.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre FCA a pH 10 y 40 °C.



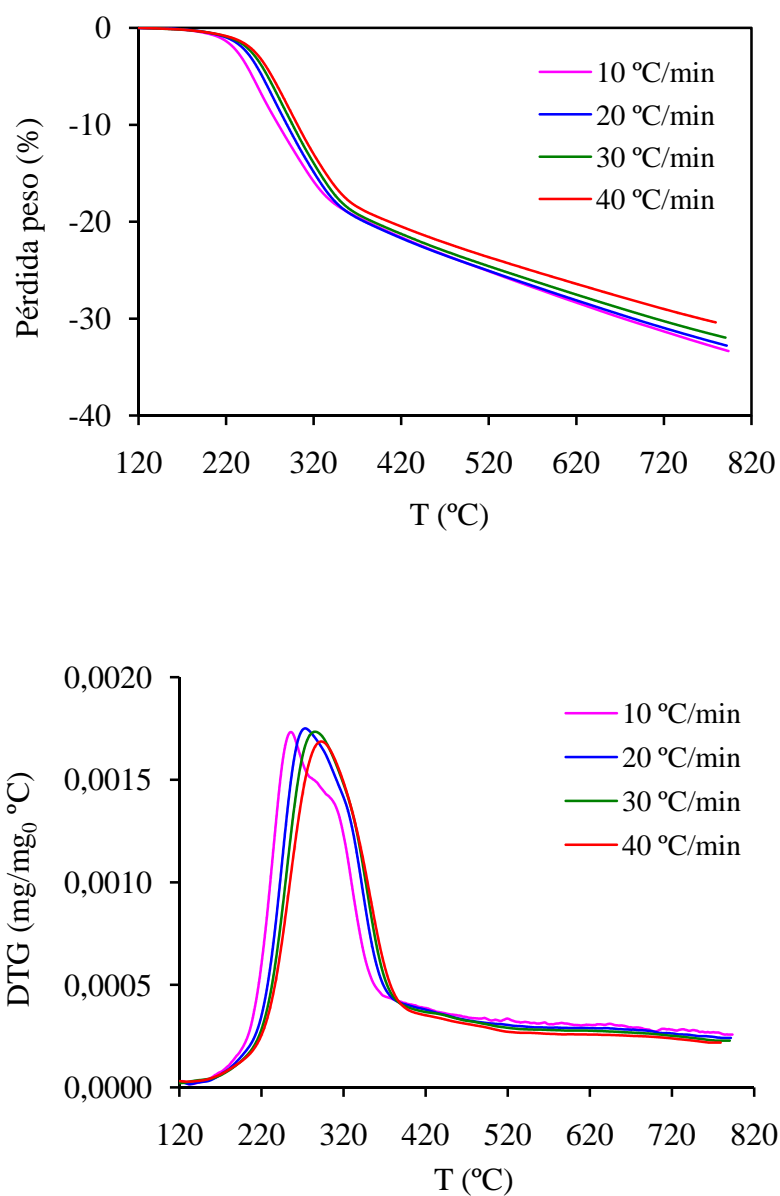
**Figura AIII.13.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 2 y 40 °C.



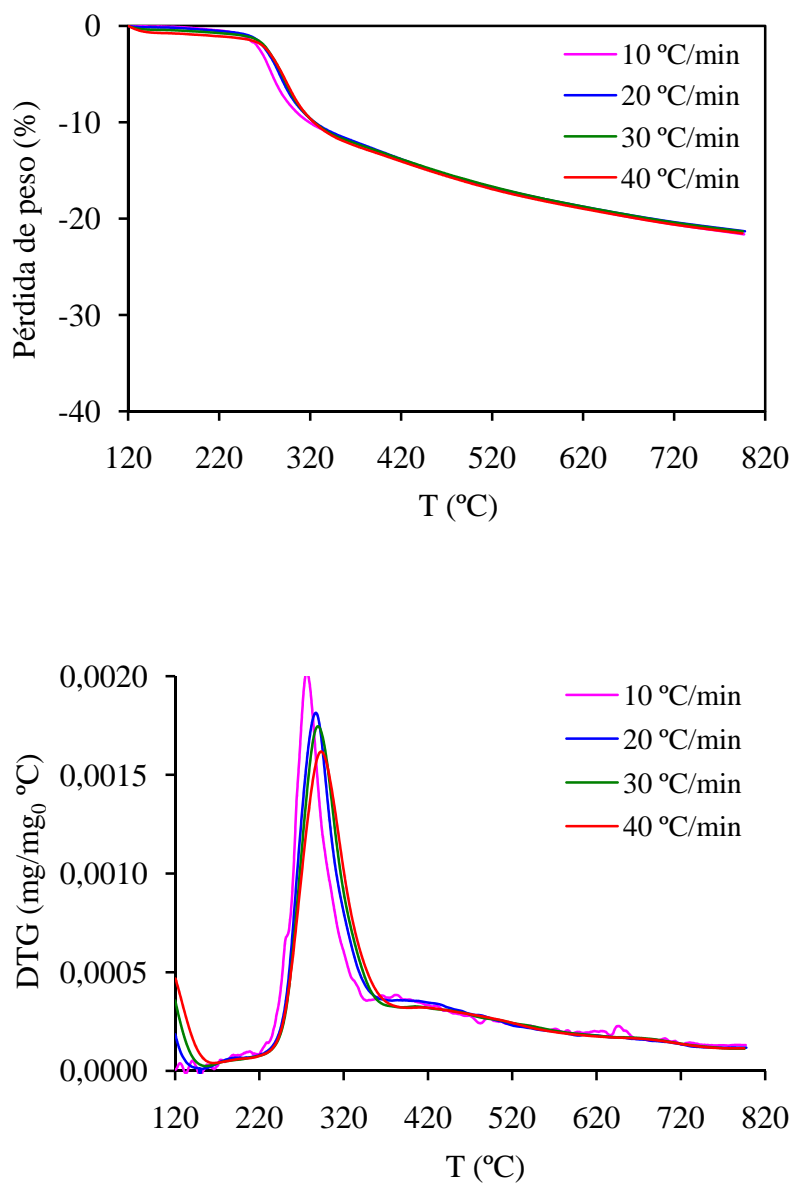
**Figura AIII.14.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 7 y 40 °C.



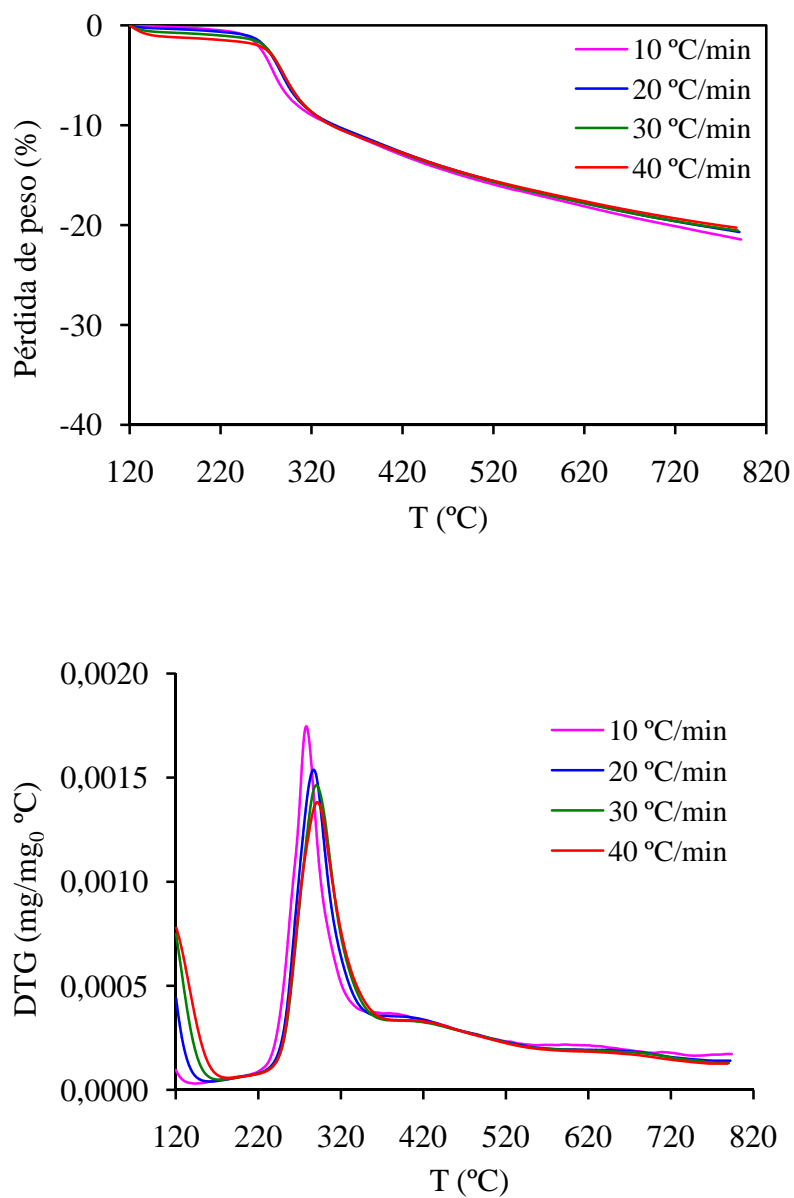
**Figura AIII.15.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a pH 10 y 40 °C.



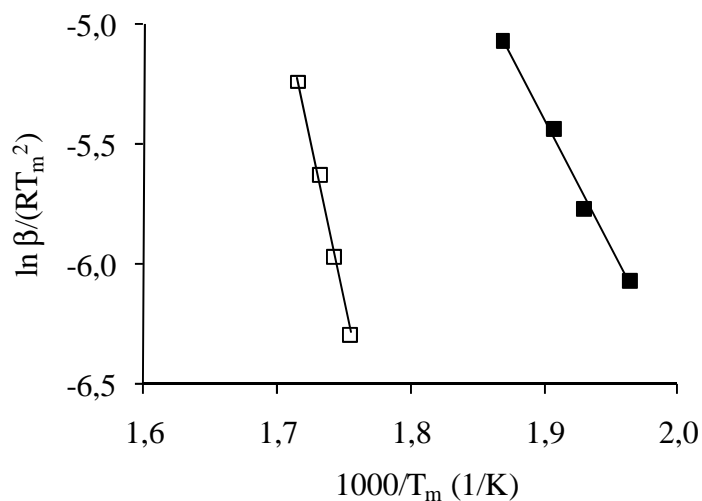
**Figura AIII.16.** Perfiles de TG-DTG de la muestra TCA saturada y seca a pH 2, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.



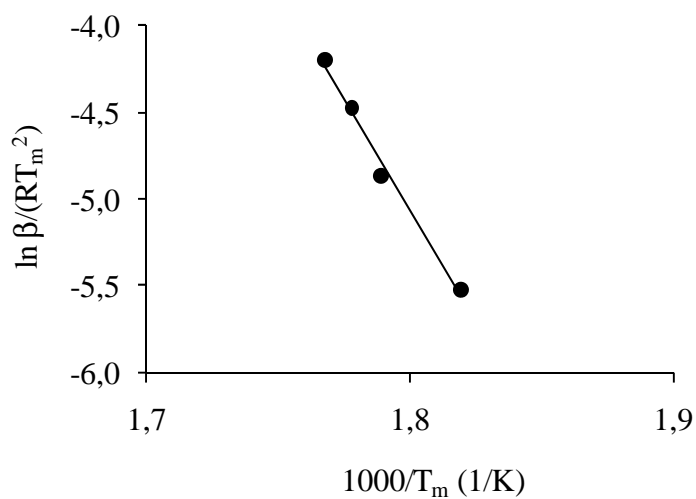
**Figura AIII.17.** Perfiles de TG-DTG de la muestra TCA saturada y seca a pH 7, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.



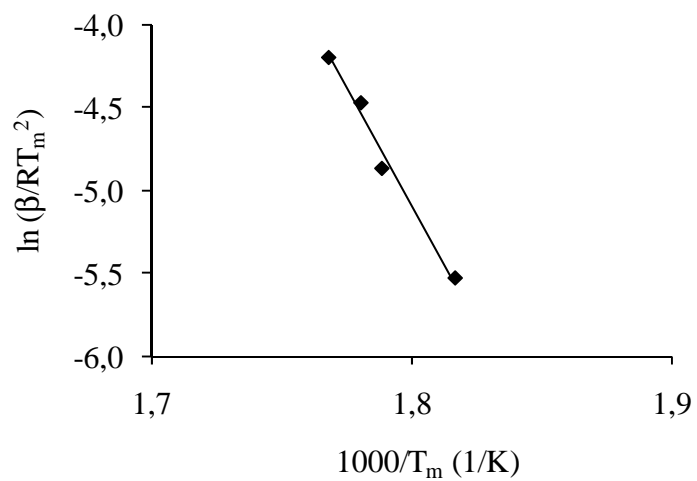
**Figura AIII.18.** Perfiles de TG-DTG de la muestra TCA saturada y seca a pH 10, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura AIII.19.** Transformada lineal de la ecuación [III.2] para los perfiles de DTG de la TCA obtenidos a pH 2 y a 1073 K.



**Figura AIII.20.** Transformada lineal de la ecuación [III.2] para los perfiles de DTG de la TCA obtenidos a pH 7 y a 1073 K.



**Figura AIII.21.** Transformada lineal de la ecuación [III.2] para los perfiles de DTG de la TCA obtenidos a pH 10 y a 1073 K.

## CHAPTER IV

Adsorption kinetics of fluroxypyr herbicide  
in aqueous solution onto granular  
activated carbon

## 1. IBHFC8I 77=é B

Almost all the kinetic studies in the field of adsorption of solutes from liquid solutions onto activated carbons are carried out with shaken or stirred batch apparatuses (SBA)<sup>1-8</sup>. Apart from the possibility of grain attrition, their main drawback is that the hydrodynamic conditions in the adsorbent suspension are too poorly characterized and consequently, data provided by such apparatuses are not portable to other set-ups, unless the stirring speed is sufficiently high to ensure that there is no influence of the external transport phenomenon.

A convenient possibility to overcome these difficulties is to use a differential column batch adsorber (DCBA)<sup>9-11</sup>, where the concentration of contaminant is virtually the same at the outlet and at the inlet of the bed. Hence a single value of this concentration may be attributed for the whole bed. In this case, hydrodynamic conditions are characterized by the adsorbent particle size, column packing and the so-called superficial velocity ( $u$ ), which is easily estimated from the solution flow through the column. In this work we use a shaken batch adsorber (SBA) and a DCBA for various superficial velocities of the solution.

Experimental results are interpreted in the frame of the so-called "Homogeneous Surface Diffusion Model" (HDSM)<sup>10-13</sup>, which is described by a system of partial-derivative or integral equations accompanied with boundary and initial conditions. This task is greatly helped by the availability of FAST 2.0, a ready-to-use integration software<sup>14,15</sup>. In addition, tabulated user-oriented solutions are published for the particular case corresponding to the absence of external film transport limitation<sup>16</sup>.

On the other hand, kinetic data about contaminants adsorption from liquid solution onto divided or porous materials are often fitted with the so-called "pseudo-first order", "pseudo-second order", Elovich or "intra particule diffusion" popular models, for instance. The mathematical expressions and

the origins of these models have been recently reviewed<sup>17</sup>. These models are based on various simple adsorption mechanisms with defined boundary conditions. In the following these models will be termed "formal models". Thus, fittings of kinetic data with formal models are also examined.

## 2. T < 9CFM

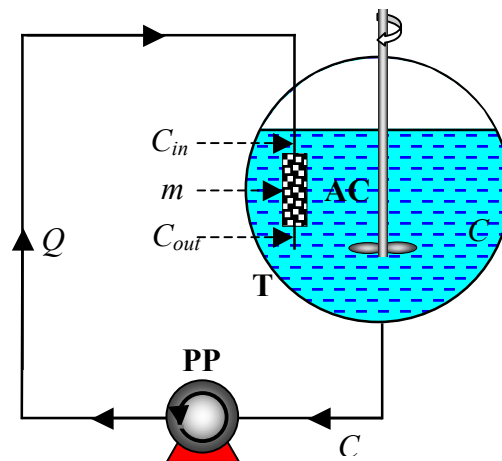
### 2.1. Differential column batch adsorber

Figure IV.1 shows the scheme of the DCBA we used, consisting of an adsorption column AC containing the granular activated carbon, of a stirred tank T and of a peristaltic recycling pump PP.

The average adsorption rate of fluroxypyr  $\overline{r_{ads}}$  is defined writing the mass balance over the whole column AC, neglecting the term of accumulation in the liquid phase:

$$\overline{r_{ads}} = \frac{(C_{in} - C_{out})Q}{m} \quad [IV.1]$$

where  $Q$  and  $m$  denote the volumetric flow rate through the column and carbon mass.  $C_{in}$  and  $C_{out}$  are the concentrations of fluroxypyr at the inlet and at the outlet of the column, respectively.



**Figure IV.1.** Schematic diagram of the differential column batch adsorber.

On the other hand, the mass balance over the perfectly stirred whole volume of the solution, adsorber column excluded, is written:

$$QC_{out} - QC = V_T \frac{dC}{dt} \quad [\text{IV.2}]$$

where  $t$ ,  $C$  and  $V_T$  denote time, the concentration of fluroxypyr in the tank and the volume of the solution in the apparatus, column excluded, respectively. The volume of the column AC, smaller than 1 mL, is negligible compared to  $V_T$ . It is clear that  $C$  is equal to  $C_{in}$ .

Combining equations [IV.1] and [IV.2] one obtains equation [IV.3]:

$$\frac{r_{ads}}{m} = -\frac{V_T}{m} \frac{dC}{dt} \quad [\text{IV.3}]$$

By definition, the carbon column works in differential regime if:

$$C_{in} - C_{out} \rightarrow 0 \quad [\text{IV.4}]$$

which means in practice:

$$C_{in} - C_{out} \ll C_{in} \quad [IV.5]$$

As underlined by Baup *et al.*<sup>10</sup> the described set-up closely approaches the ideal batch-recycle reactor when the column works under conditions of differential-reactor operation. Indeed, under this condition,  $\overline{r_{ads}}$  in equations [IV.1] and [IV.3] reduces to  $r_{ads}$ , which is the adsorption rate under the concentration  $C_{in} \approx C_{out}$ .

If equation [IV.5] is not fulfilled, the meaning of  $\overline{r_{ads}}$  is not obvious.

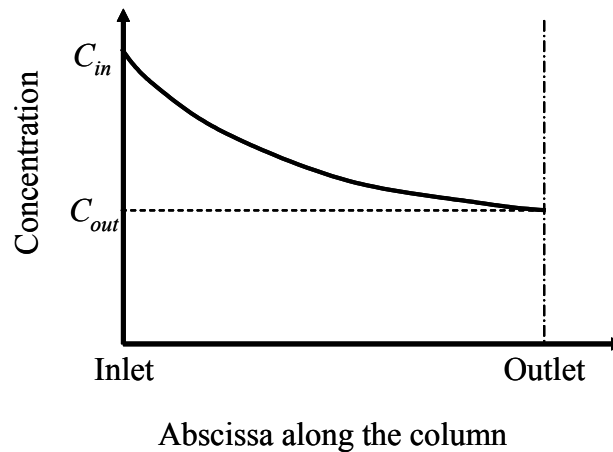
Nevertheless, under initial conditions ( $t = 0$ ) in which the surface coverage of the carbon is equal to 0, it is possible to write:

$$\overline{r_{ads}} < r_{ads} \quad \text{at } t = 0 \quad [IV.6]$$

since the average concentration  $\overline{C}$  of fluroxypyr in the column is lower than  $C_{in}$  as shown in Figure IV.2. In a first approximation, we assume that the average adsorption rate  $\overline{r_{ads}}$  is the adsorption rate under the concentration:

$$\overline{C} = \frac{C_{in} + C_{out}}{2} \quad [IV.7]$$

provided that  $C_{out}$  is not too close to 0.



**Figure IV.2.** Schematic representation of the solution pesticide concentration profile in the adsorber under initial conditions ( $t = 0$ ).

## 2.2. Homogeneous surface diffusion model

This model<sup>18,19</sup> has been designed to interpret adsorption kinetic data from column and batch adsorbers. It has been successfully used to model adsorption kinetics of organic molecules<sup>10,13,20,21</sup> from aqueous solutions onto activated carbons. It involves an external mass transfer through the solution film surrounding carbon particle and an intraparticle mass transfer due to the diffusion of the adsorbate at the inner surface of the particle. The equations describing the HSDM are recalled thereafter. Notations are those used by Roy *et al*<sup>22</sup>:

$$-QdC = m \frac{dq_{avg}}{dt} \quad [IV.8]$$

$$q_{avg} = \frac{3}{(d_p/2)^3} \int_0^{d_p/2} q(r,t) r^2 dr \quad [IV.9]$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [IV.10]$$

$$q(r,0)=0 \quad \text{[IV.11]}$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 \quad \text{[IV.12]}$$

$$\rho_p D_s \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=d_p/2} = k_L (C - C_S) \quad \text{[IV.13]}$$

$$q_S = K_F C_S^{1/n} \quad \text{[IV.14]}$$

Equation [IV.14] assumes that the adsorption equilibrium follows the model of Freundlich. For this isotherm, user-oriented solutions (provided as logarithm polynomials) in the particular case of a fast film transfer are found in the literature<sup>16</sup>. On the other hand, a ready-to-use integration software is available on the Web<sup>14</sup>. This software is denominated "FAST 2.0". We have verified that the solutions provided by the logarithm polynomial approximation and by the software FAST 2.0 coincide for input data chosen in the range of interest for this study.

## 2.3. Adsorption models

### 2.3.1. Pseudo-first-order rate equation

Lagergren<sup>23</sup> (1898) presented a first-order rate equation to describe the kinetic process of liquid-solid phase adsorption of oxalic acid and malonic acid onto charcoal, which is believed to be the earliest model pertaining to the adsorption rate based on the adsorption capacity. It can be presented by the following equation [IV.15]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad \text{[IV.15]}$$

where  $q_e$  and  $q$  (mg/g) are the adsorption capacities at equilibrium and time  $t$  (min), respectively  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) is the pseudo-first-order rate constant for the kinetic model. Integrating equation [IV.15] with the boundary conditions of  $q = 0$  at  $t = 0$  yields equation [IV.16]:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{[IV.16]}$$

To distinguish kinetic equations based on adsorption capacity from solution concentration, Lagergren's first order rate equation has been called pseudo-first-order. In recent years, it has been widely used to describe the adsorption of pollutants from wastewater in different fields<sup>3,5,7,8,24-27</sup>.

### **2.3.2. Pseudo-second-order rate equation**

The experimental data were also analyzed using the pseudo-second-order model<sup>28</sup>. The driving force,  $(q_e - q)$ , is proportional to the available fraction of active sites. Then it yields equation [IV.17]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad \text{[IV.17]}$$

where  $k_2$  is the pseudo-second-order rate constant of adsorption ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Integrating equation [IV.17] with the boundary conditions of  $q = 0$  at  $t = 0$  and after some rearrangement, a linear plot is obtained, equation [IV.18]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{[IV.18]}$$

This equation has been successfully applied to the adsorption of metal ions, dyes, herbicides, oils, and organic substances from aqueous solutions<sup>3,5,8,24-27,29</sup>.

### **Elovich equation**

The Elovich equation has general application to chemisorption kinetics. This equation has been applied satisfactorily to some chemisorption data and has been found to cover a large range of slow adsorption. The Elovich equation is often valid for systems in which the adsorbing surface is heterogeneous. This equation has also been applied to describe the adsorption process of pollutants from aqueous solutions<sup>8,27</sup>. The equation is formulated as equation [IV.19]:

$$\frac{dq}{dt} = k_E \exp(-bq) \quad \text{[IV.19]}$$

where  $k_E$  represents the kinetic constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) and  $b$  is the desorption constant ( $\text{g mg}^{-1}$ ) during any one experiment. Applying the boundary conditions  $q=0$  at  $t=0$ , equation [IV.20] then becomes:

$$q = \frac{1}{b} \ln(k_E b) + \frac{1}{b} \ln t \quad \text{[IV.20]}$$

### **2.3.4. Intraparticle diffusion model**

Intraparticle diffusion model assumes that the film diffusion is negligible and intraparticle diffusion is the only rate controlling step, which is usually true for well-mixed solutions. The intraparticle diffusion model is a single-resistance model in nature and can be derived from Fick's second law under two assumptions: first, the intraparticle diffusivity  $D_S$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) is constant; second, the uptake of sorbate by the adsorbent is small relative to the total quantity of sorbate present in the solution<sup>5,26,27,29</sup>. The mathematical expression thus obtained for the intraparticle diffusion model is equation [IV.21]:

$$q = k_d t^{0.5} \quad [\text{IV.21}]$$

where  $k_d$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$ ) is defined as the intraparticle diffusion rate constant and is related to the intraparticle diffusivity in the following way:

$$k_d = \frac{6q_e}{r} \sqrt{\frac{D_s}{\pi}} \quad [\text{IV.22}]$$

where  $r$  (cm) is the particle radius and  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the solid phase concentration at equilibrium.

### 3. MATERIALS AND METHODS

The activated carbon GAC was used in this study. The as-received GAC had a particle size of 1.5 mm and was then ground and sieved to particles of diameters in the range  $d_p = 0.150\text{-}0.325$  mm. Their characteristics were given in Chapter II together with those of FLX.

In the experiments with the DCBA, a small adsorbent column consisting in a plastic cylinder (internal diameter  $D = 4$  mm) was used. This adsorber was submerged in the tank solution at 25 °C. The packed bed of activated carbon (typically  $m = 10$  mg) was approximately 2 mm high and was maintained immobile by Millipore filters ( $0.45 \mu\text{m}$ ) and glass wool plugs. The column-to-particle diameter ratio of 17 essentially eliminates hydrodynamically related wall effects<sup>30</sup>. The apparent density of the carbon bed (determined using a calibrated glass cylinder) is  $\rho_b = 0.548 \text{ g cm}^{-3}$ . The volume of solution in the tank was approximately equal to 100 mL. The initial concentrations of FLX were close to  $C_0 = 30$  and  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . The flow rates were  $F = 15, 11, 5.5$  and  $0.45 \text{ mL min}^{-1}$ . Adsorption kinetics was followed by analyzing 0.5 mL aliquots pipetted from the tank. FLX concentrations were evaluated by UV absorption at the wavelength  $\lambda = 212$  nm. The free pH of solutions during adsorption was in the range 4 - 4.6.

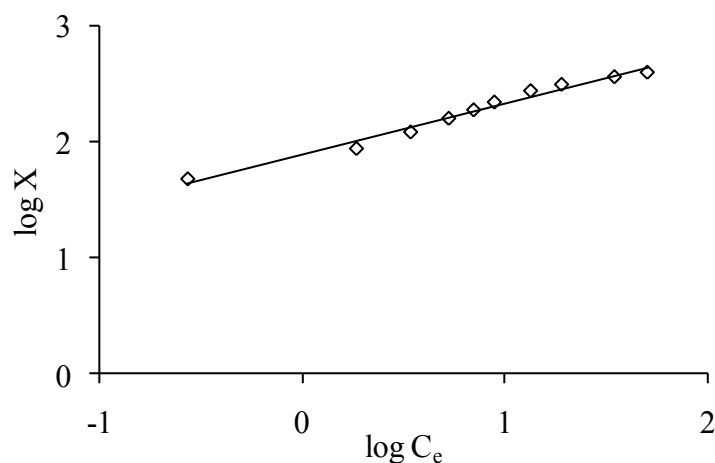
In addition, the adsorption kinetics of FLX was also carried out in a batch apparatus, by contacting 10 mg of activated carbon and 100 mL of aqueous solutions of the herbicide with initial concentrations of 30 and 50 mg L<sup>-1</sup> in tightly closed glass flasks shaken (200 rpm) at 25°C in a thermostated bath for several times up to 2 days.

The adsorption isotherm of fluroxypyr on the activated carbon was obtained with 0.05 g of carbon and 500 mL of herbicide solutions. Suspensions were mechanically shaken at 300 rpm at 25 °C until equilibrium was reached.

#### 4. R9GI @HG'5B8`8=G7I GG=CB

##### 4.1. Adsorption isotherm

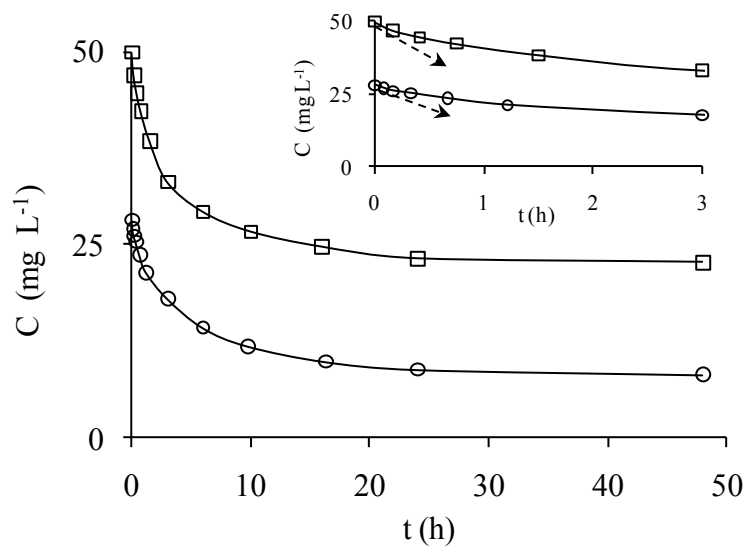
Figure IV.3 shows the adsorption isotherm. From the straight line, the values of the Freundlich parameters are  $1/n = 0.44$  and  $K_F = 77.6 \text{ mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{0.44}$ .



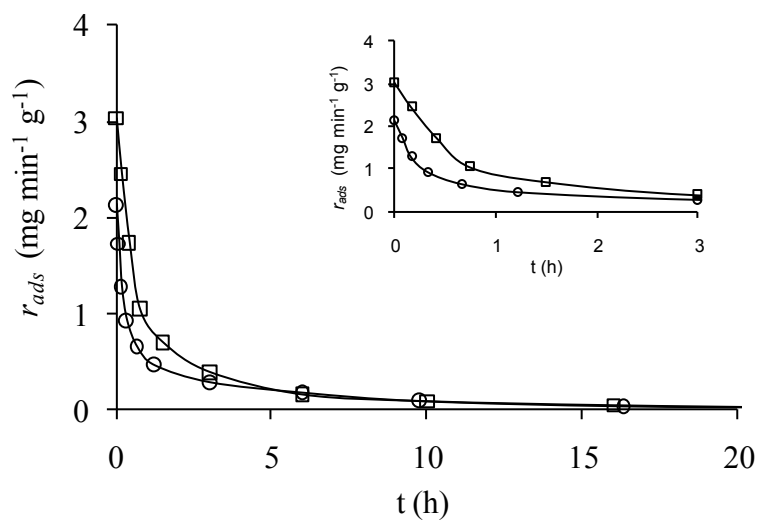
**Figure IV.3.** Adsorption isotherm of Fluroxypyr on GAC at 25°C.

## 4.2. Shaken batch experiments

The variation of Fluroxypyr concentration versus time is shown in Figure IV.4. The upper right frame shows the results for shorter times in order to evidence the differences between the initial slopes (at  $t = 0$ ). Using equation [IV.3] which is also valid for the SBA by replacing  $\overline{r_{ads}}$  by  $r_{ads}$ , the slopes of the curves  $C = f(t)$  allow the determination of the adsorption rates  $r_{ads}$  versus time as shown in Figure IV.5. The initial adsorption rate depends on  $C_0$  and the concentration in the tank virtually reaches the adsorption equilibrium concentration expected from the previously shown adsorption isotherm.



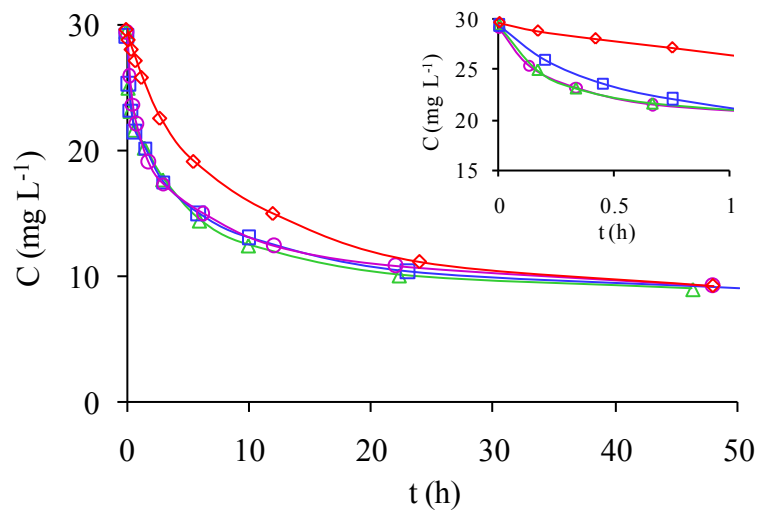
**Figure IV.4.** Fluroxypyr concentration as a function of time at 25°C for SBA set-up experiments. (O):  $C_0 = 28.2$  mg L<sup>-1</sup>; (□):  $C_0 = 49.9$  mg L<sup>-1</sup>.



**Figure IV.5.** Fluroxypyr specific adsorption rate versus time at 25 °C for SBA set-up experiments. (○):  $C_0 = 28.2$  mg L<sup>-1</sup>; (□):  $C_0 = 49.9$  mg L<sup>-1</sup>.

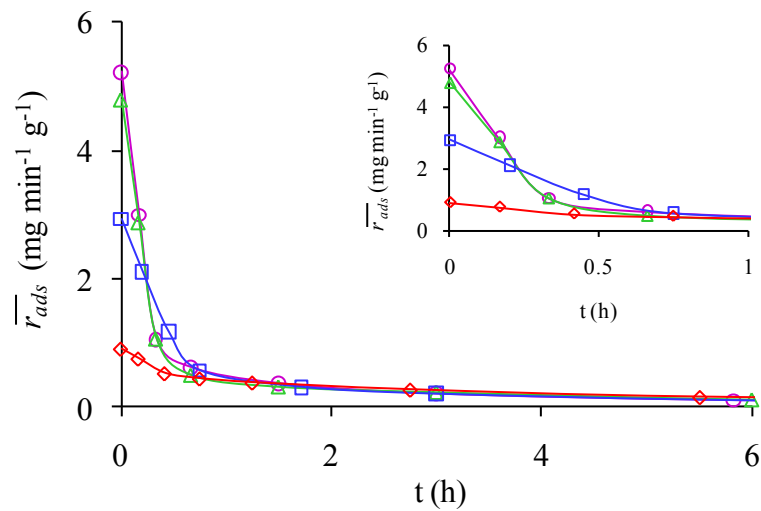
### 4.3. Differential column batch adsorber

Figure IV.6 shows the variation of the FLX concentration in the tank versus time for the four different flow rates in the DCBA. Whatever the experimental conditions, the concentration in the tank virtually reaches the adsorption equilibrium concentration expected from previous batch experiments after 48 hours.



**Figure IV.6.** Fluroxypyr concentration as a function of time at 25 °C with the DCBA set-up experiments for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ . ( $\circ$ ):  $Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$ ; ( $\triangle$ ):  $Q = 11 \text{ mL min}^{-1}$ ; ( $\square$ ):  $Q = 5.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; ( $\diamond$ ):  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ .

Figure IV.7 shows the adsorption rates  $\overline{r_{ads}}$  determined, for  $C_0 \approx 30 \text{ mg/L}$ , from the slopes of the curves  $C = f(t)$  using equation [IV.3]. It is seen that, in an initial period of time, this adsorption rate is higher when the solution flow rate through the adsorber is larger. This means that the role of the external mass transfer phenomenon is preponderant at the beginning of the adsorption. In contrast, for times larger than 1.5 hour, this adsorption rate becomes virtually independent from the flow rate.



**Figure IV.7.** Fluroxypyr mean specific adsorption rate as a function of time at 25°C with the DCBA set-up experiments for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ . (○):  $Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$ ; (△):  $Q = 11 \text{ mL min}^{-1}$ ; (□):  $Q = 5.5 \text{ mL min}^{-1}$ ; (◇):  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ .

Table IV.1 shows experimental data which allow the differential regime to be checked for experiments carried out at a flow rate of  $15 \text{ mL min}^{-1}$  and for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ . The concentration difference  $C_{in} - C_{out}$  has been calculated from the experimental value of  $\overline{r_{ads}}$  and equation [IV.2] for each adsorption time. Longer times result in a smaller difference between  $C_{in}$  and  $C_{out}$ . Thus, the differential-reactor operation, equation [IV.5] is approached for times larger than 1 h and approximately valid for shorter times with a maximum discrepancy of 12% for  $t = 0$ .

**Table IV.1** Fluroxypyr adsorption extent at 25°C with the DCBA set-up for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$ .

t (h)	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\overline{r}_{ads}$ ( $\text{mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )	$C_{in} - C_{out}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
0.00	29.2	5.22	3.48
0.13	25.8	3.00	2.00
0.33	24.2	1.06	0.71
0.67	22.2	0.62	0.41
1.50	20.2	0.37	0.25
3.00	17.5	0.21	0.14
5.83	15.1	0.11	0.07
10.00	13.1	0.06	0.04
23.00	10.4	0.01	0.00
50.00	9.1	0.01	0.00

Table IV.2 shows data about the initial experimental conditions and corresponding adsorption rates. Columns in this Table give the initial FLX concentrations,  $C_0$ , the superficial velocity,  $u$ , calculated by dividing the solution flow rate by the column cross section, the average adsorption rate  $\overline{r}_{ads}$ , the difference  $C_{in} - C_{out}$  and the average concentration in the adsorber

assessed as the arithmetic mean between inlet and outlet concentrations (equation [IV.7]). It is seen that the differential regime condition (equation [IV.2]) of the carbon column is approached for the three highest flow rates for both initial concentrations. This is not true for the lowest flow rate, though the nominal residence time in carbon bed ( $\approx 3 \text{ s}$ ) was much shorter than the duration of the adsorption experiment ( $\approx 20 \text{ h}$ ).

**Table IV.2.** Fluroxypyr initial average adsorption rates at 25 °C and differential operation check at  $t = 0$  with the DCBA set-up.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$u$ (cm s <sup>-1</sup> )	$(\overline{r_{ads}})_0$ (mg min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	$C_{in} - C_{out}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{in} + C_{out}}{2}$ (mg L <sup>-1</sup> )
29.2	2.00	5.23	3.48	27.5
29.5	1.46	4.80	4.36	27.3
29.5	0.73	2.93	5.33	26.8
29.7	0.06	0.90	20.22	19.7
49.9	2.00	8.57	5.71	47.0
48.2	1.46	5.75	5.23	45.6
49.6	0.73	4.44	8.07	45.6
49.7	0.06	1.83	40.67	29.7

#### 4.3.1. External diffusion

As we mentioned before, the fact that initial adsorption rate obtained with the DCBA depends on  $u$ , shows, that the role of the external mass transfer phenomenon is preponderant at the beginning of the adsorption<sup>31</sup>. The same observations are made for the set of experiments at  $C_0 \approx 30$  mg L<sup>-1</sup> and at  $C_0 \approx 50$  mg L<sup>-1</sup>.

The rate of the external mass transfer can be calculated by means of different equations available in chemical engineering literature and, in particular, using the classical Chilton and Colburn<sup>32,33</sup> analogy applied to liquids for  $0.0016 < Re < 55$ , equation [IV.23].

$$k_L = \frac{1.09 u}{\varepsilon} Re^{-2/3} Sc^{-2/3} \quad [IV.23]$$

where  $k_L$  is the external mass transfer coefficient,  $e$  is the void fraction in the column,  $Re$  is the Reynolds number and  $Sc$  is the Schmidt number. The calculated mean initial adsorption rate is related to  $k_s$  by the following equation [IV.24]:

$$\left( \overline{r_{ads}} \right)_0 = \frac{k_L \mathcal{A}_s}{\rho_b} \left( \frac{C_{in} + C_{out}}{2} \right)_0 \quad [IV.24]$$

where  $\mathcal{A}_s$  and  $\rho_b$  denote the total external area of particles per unit value of bed volume and the bed density, respectively.

$Re$ ,  $Sc$ ,  $e$  and  $\mathcal{A}_s$  have been calculated according to the following equations [IV.25], [IV.26], [IV.27] and [IV.28].

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu} \quad [IV.25]$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad [IV.26]$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad [IV.27]$$

$$\mathcal{A}_s = \frac{6}{d_p} \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad [IV.28]$$

where  $d_p$ ,  $r$ ,  $\mu$ ,  $D$ ,  $\rho_p$  denote the diameter of carbon particles, solution density, solution viscosity, the molecular diffusivity and particle density, respectively. The following numerical values have been taken:

$$d_p = 0.0237 \text{ cm},$$

$$r = 1 \text{ g cm}^{-3},$$

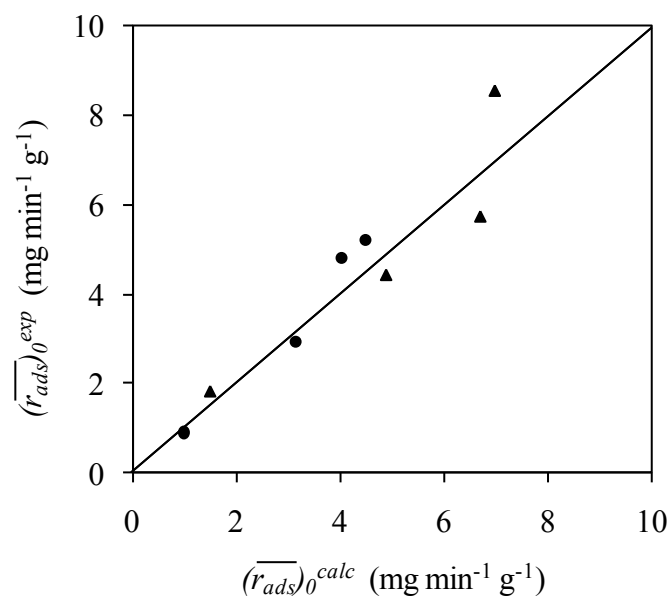
$$\mu = 0.008904 \text{ Po (g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)},$$

$D = 5.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (This value of diffusivity has been calculated from an empirical relationship with molecular weights<sup>34</sup>),

$r_b = 0.548 \text{ g cm}^{-3}$  (measured with a graduated cylinder),

$r_p = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$  (determined by mercury porosimetry).

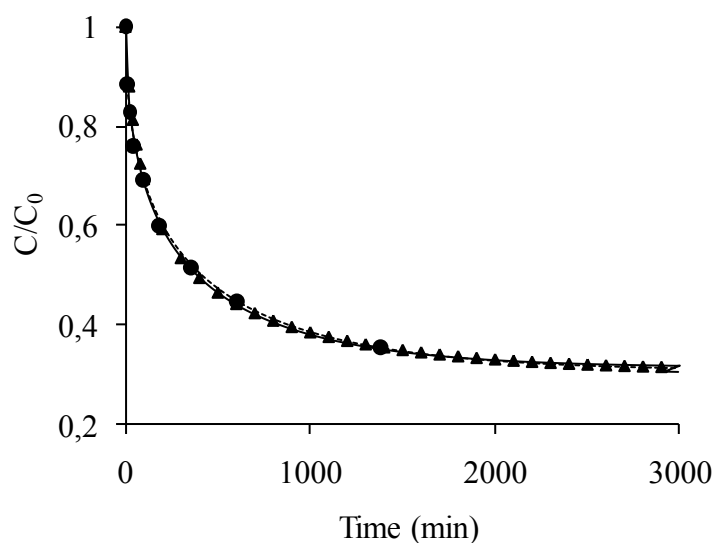
Figure IV.8 shows the comparison of the initial adsorption rates  $(\overline{r_{ads}})_0$  obtained experimentally (Table IV.2) and calculated according to equation [IV.24]. It is seen that there is a satisfactory agreement between experimental and theoretical values knowing that experimental errors on rates reach  $\pm 15\%$ . The fact that points corresponding to the lowest superficial velocity fit the straight line shows that the approximation that consists in using equation [IV.7] in non-differential regime is not unrealistic. The straight line of slope 1 in Figure IV.8 confirms that the initial adsorption rate is controlled by external mass transfer. The values of the mass transfer coefficient  $k_L$  are given in Table IV.3.



**Figure IV.8.** DCBA set-up experiments at 25 °C: Comparison of experimental and theoretical (external mass transfer) initial average adsorption rates. (●):  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; (▲):  $C_0 \approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 4.3.2. Internal diffusion

Figure IV.9 shows the best fit of the experimental data obtained with the DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and at the highest fluid flow rate of  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , using solutions obtained from the software FAST 2.0 on the one hand and from the logarithmic polynomial solution recently tabulated by Zhang *et al*<sup>16</sup> on the other hand.



**Figure IV.9.** DCBA set-up experiments at  $25^\circ\text{C}$ : Fitting of reduced concentration versus time plot by HSDM for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$ . ( $\bullet$ ): Experimental results; ( $\blacktriangle$ ): Polynomial adjust; ( $---$ ): Software adjust with liquid diffusion; ( $- \cdot -$ ): Software adjust without liquid diffusion.

It is seen that a very good fit is obtained with the solution provided by the software FAST run with  $k_L = 1.1 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  (Table IV.3) and  $D_S = 2.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Trials with various values of  $D_S$  showed that  $2.0 \times 10^{-14} < D_S < 3.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . A good fit is also observed with the solutions provided by the software FAST 2.0 without film diffusion with  $D_S = 2.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . It is also seen that experimental data also virtually coincide with the result provided by the logarithmic polynomial solutions calculated with  $D_S = 2.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . This means that internal transfer nearly completely governs the adsorption rate at  $Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$ . This is in agreement with the relatively high value of the Biot number defined by:

$$Bi = \frac{k_L d_p C_0}{2D_S \rho_p q_0} \quad [IV.29]$$

and shown in Table IV.3.

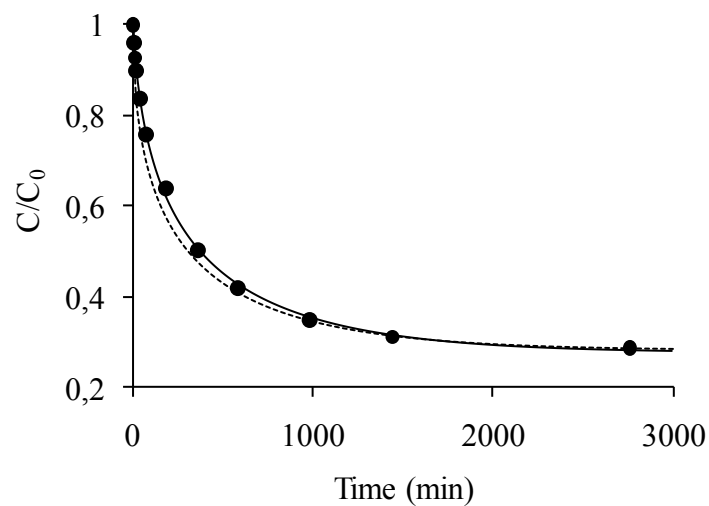
**Table IV.3.** Liquid film mass transfer coefficients  $k_L$  from Chilton and Colburn analogy, intraparticle surface diffusion coefficients  $D_S$  from FAST and Biot numbers.

Experimental set-up	DCBA			SBA
$Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	15	5.5	0.45	
$k_L$ (m s <sup>-1</sup> ) from analogy	$1.1 \times 10^{-4}$	$0.76 \times 10^{-4}$	$0.33 \times 10^{-4}$	
$D_S$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) for $C_0 \approx 30$ mg L <sup>-1</sup>	$2.5 \times 10^{-14}$	$2.8 \times 10^{-14}$	$1.5 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-14}$
$D_S$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) for $C_0 \approx 50$ mg L <sup>-1</sup>	$4.2 \times 10^{-14}$	$4.8 \times 10^{-14}$	$2.7 \times 10^{-14}$	$4.2 \times 10^{-14}$
$k_L$ (m s <sup>-1</sup> ) from fitting				$0.50 \times 10^{-4}$
$Bi$ for $C_0 \approx 30$ mg L <sup>-1</sup>	40	25	20	18
$Bi$ for $C_0 \approx 50$ mg L <sup>-1</sup>	35	21	16	16

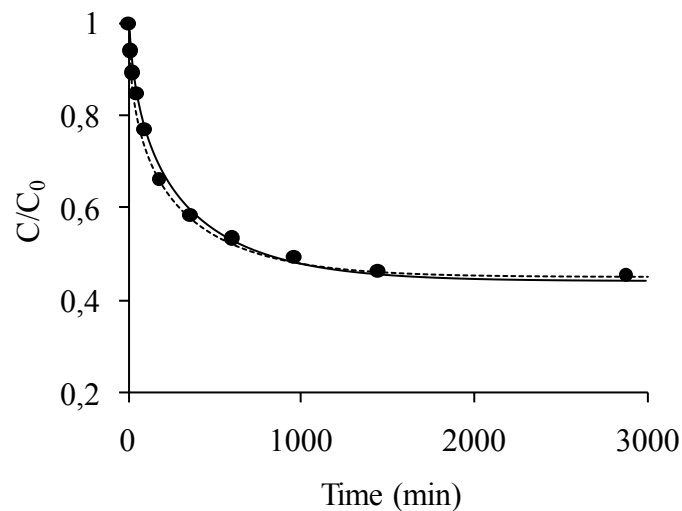
Table IV.3 gathers the results obtained with the software FAST 2.0 for both initial concentrations  $C_0$  and three various solution flow rates  $Q$  used. The values of  $D_S$  for  $Q = 0.45$  mL min<sup>-1</sup> are too low because the fitted experimental curves were essentially obtained away from the differential regime. For this reason, they have to be ruled out. Comparing the results obtained at  $C_0 \approx 30$  and  $C_0 \approx 50$  mg L<sup>-1</sup>, it is seen that  $D_S$  increases with  $C_0$ . This fact has been observed in a study on dye adsorption onto activated carbon<sup>13</sup>. This observation has been interpreted by a dependence of  $D_S$  on surface coverage according to a thermodynamic approach inspired from Darken theory<sup>35</sup>.

Once determined the values of  $D_S$ , it is possible to evaluate  $k_L$  for our batch experiments. Figure IV.10 shows the fittings of the curves concentration versus time with the HSDM using the FAST software. The values of  $D_S$  used

are those previously obtained with the DCBA and reported in Table IV.3, *i.e.*  $2.5 \times 10^{-14}$  and  $4.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for  $C_0$  close to 30 and 50  $\text{mg L}^{-1}$ , respectively. The best fits are obtained with the single value of  $k_L$  equal to  $0.50 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  for both initial concentrations. This value corresponds to the same shaking speed of 200 rpm. The curves resulting of a calculus carried out with the same values of  $D_S$  but for a fast external film transfer are also drawn in Figure IV.10 and Figure IV.11. These curves lay under the experimental points indicating a clear limitation of Fluroxypyr adsorption kinetics by the solution external film transfer in our batch experiments. This is in agreement with the relatively low values of the corresponding Biot number reported in Table IV.3.



**Figure IV.10.** SBA set-up experiments at 25°C: Fitting of reduced concentration versus time plot by HSDM for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ . (●): Experimental results; (---): Software adjust with liquid diffusion; (- · -): Software adjust without liquid diffusion.



**Figure IV.11.** SBA set-up experiments at 25°C: Fitting of reduced concentration versus time plot by HSDM for  $C_0 \approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ . (•): Experimental results; (---): Software adjust with liquid diffusion; (- -): Software adjust without liquid diffusion.

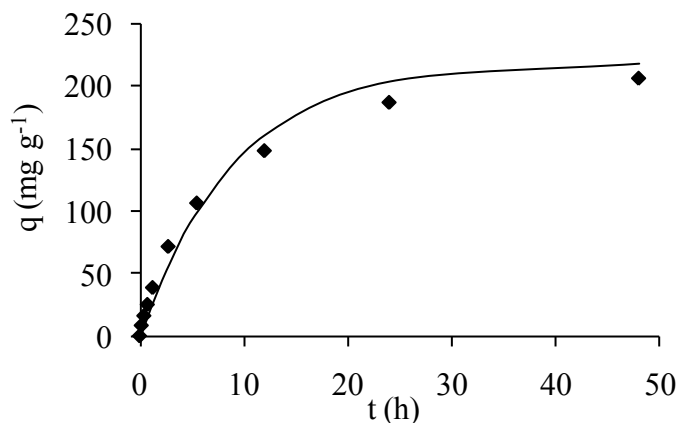
#### 4.4. Analysis by formal models

As we had mentioned before, the kinetic data about FLX adsorption from liquid solution onto GAC was fitted with the so-called pseudo-first order (equation [IV.15]), pseudo-second order (equation [IV.17]), Elovich (equation [IV.19]) and intra particule diffusion models (equation [IV.20]).

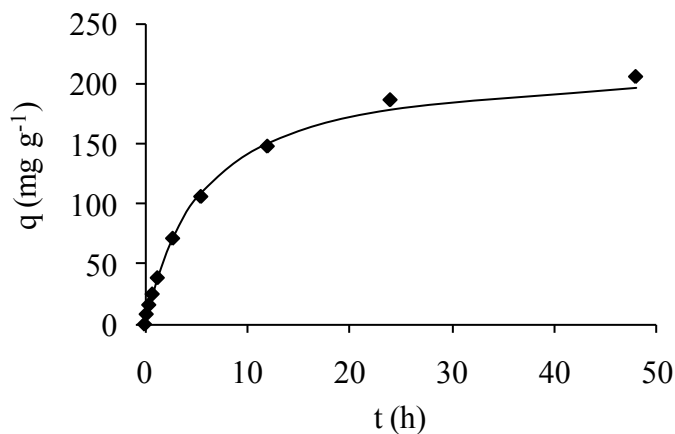
These models have a single adjustable parameter (the kinetic constants:  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_d$ ), except the Elovich model which has two adjustable parameters,  $k_E$  and  $b$ . The values of the equilibrium concentrations,  $q_e$ , have been calculated from the Langmuir constant and the adsorption capacity provided in a previous study of the adsorption isotherms.

#### 4.4.1. Differential column batch adsorber

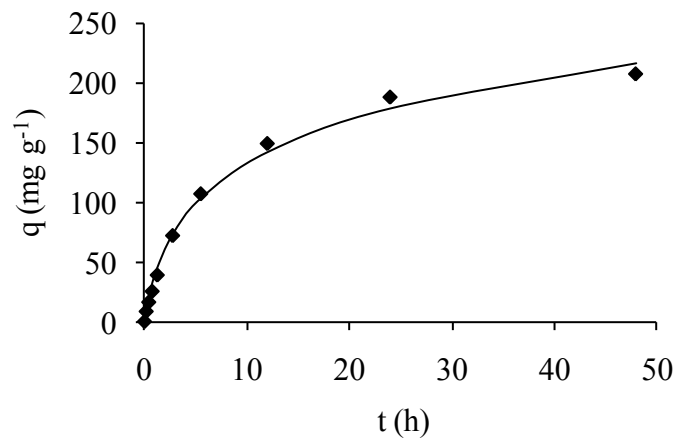
Figures IV.12 to IV.15 show the least squares fitting obtained with the DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ , using the formal models previously mentioned.



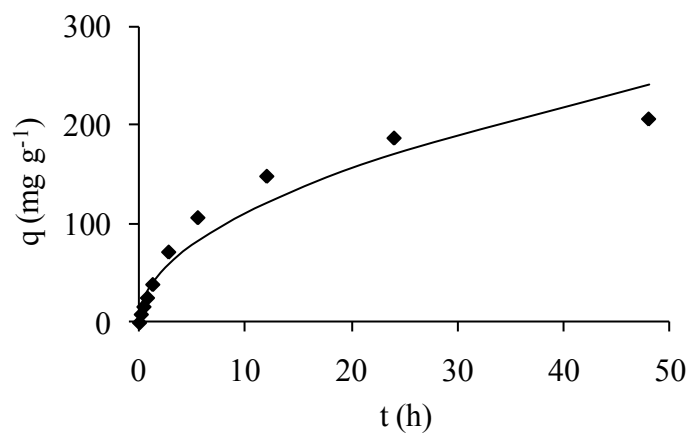
**Figure IV.12.** Formal analysis of DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ . T 25 °C. Dots: experimental points; Curve: pseudo-first order model.



**Figure IV.13.** Formal analysis of DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ . T 25 °C. Dots: experimental points; Curve: pseudo-second order model.



**Figure IV.14.** Formal analysis of DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dots: experimental points; Curve: Elovich model.



**Figure IV.15.** Formal analysis of DCBA for  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$  and  $Q = 0.45 \text{ mL min}^{-1}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dots: experimental points; Curve: Intra particle diffusion model.

Tables IV.4 and IV.5 show the values of the parameters involved in the kinetic models used as well as  $S_{err}$ , calculated from the errors between the experimental value of the amounts of FLX adsorbed  $q_{exp}$  and the calculated value,  $q_{cal}$ , according to equation [IV.30]:

$$\Sigma_{err} = \frac{\sqrt{\Sigma(q_{exp} - q_{cal})^2}}{Nr} \quad \text{[IV.30]}$$

where  $Nr$  denotes the number of experimental points.

**Table IV.4.** Results from the pseudo-first order and with the pseudo-second order models fittings.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$u$ (cm s <sup>-1</sup> )	Pseudo-first order model		Pseudo-second order model	
		$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$\sum_{err}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$\sum_{err}$ (mg L <sup>-1</sup> )
29.7	0.06	0.122	2.8	0.0009	2.0
29.5	0.73	0.330	7.9	0.0026	3.7
29.5	1.46	0.330	8.8	0.0029	5.2
29.2	2.00	0.287	7.9	0.0025	4.2
49.7	0.06	0.192	4.9	0.0010	1.4
49.6	0.73	0.455	12.4	0.0024	6.2
48.2	1.46	0.235	10.2	0.0013	4.7
49.9	2.00	0.431	12.6	0.0025	6.8

**Table IV.5.** Results from the Elovich and with the intra particle diffusion models fittings.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$u$ (cm s <sup>-1</sup> )	Elovich model			Intra particle diffusion model	
		$k_E$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	$\sum_{err}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$k_d$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> )	$\sum_{err}$ (mg L <sup>-1</sup> )
29.7	0.06	57.67	0.0174	1.8	36.15	6.0
29.5	0.73	427.87	0.0295	1.4	40.52	13.8
29.5	1.46	578.76	0.0309	1.9	41.91	14.3
29.2	2.00	430.84	0.0301	2.1	39.28	13.5
49.7	0.06	158.66	0.0149	5.0	53.92	14.1
49.6	0.73	1057.95	0.0232	4.1	57.60	23.2
48.2	1.46	388.12	0.0202	2.9	53.39	16.8
49.9	2.00	1312.31	0.0237	3.1	57.86	24.2

Tables IV.4 and IV.5 evidence the following trends:

- i. Firstly, whatever the initial concentrations  $C_0$ , the value of  $S_{err}$  for the models increases in the order: Elovich < pseudo-second order < pseudo-first order < intra particle diffusion. This is in accordance with previous observations for the adsorption onto activated carbons of other organic compounds from aqueous solutions: fittings with the model of Elovich or with the pseudo-second order model are quite satisfactory<sup>7,27,36-40</sup> although some exceptions are reported<sup>3,41</sup>.
- ii. Secondly, the values of  $S_{err}$  depend on the initial concentrations: they are higher for the largest nominal initial concentration,  $C_0 \approx 50$  mg L<sup>-1</sup>.
- iii. Thirdly, it is observed that, whatever the initial concentrations and for models of pseudo-first order, pseudo-second order and intra particle diffusion, the best fitting is obtained for the lowest superficial rate  $u$

- = 0.06 cm s<sup>-1</sup>. For the model of Elovich, which provides the best fitting, the influence of  $u$  on  $S_{err}$  could not be evidenced.
- iv. Finally, whatever the initial concentrations, the values of the parameters  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  and  $b$  are systematically lower for the smallest superficial rate. As will be seen below, this is due to a strong limitation of the adsorption rate by the external transport at the beginning of the adsorption measurements. The parameter  $k_E$  is not discussed because it is unstable as expected from a preexponential factor after equation [IV.19].

It is worth noting that the model of Elovich provides excellent fittings because it involves two parameters and because it exhibits an adequate mathematical form to qualitatively represent the involved phenomena. However, it cannot be concluded, following the physico-chemical bases of this model, that the chemical adsorption rate at the surface of carbon is rate-determining as reported in the literature for different experimental conditions<sup>36</sup>. A similar negative conclusion about the deduction of adsorption mechanism may be drawn from the satisfactory fits sometimes observed with the other formal models we used. One of the reasons is that the required boundary conditions of the associated models are not met<sup>17</sup>. Nevertheless, when the fitting is satisfactory, formal models give valuable formal mathematical expressions, provided that they are used in the defined concentration ranges and specified hydrodynamic conditions. When dealing with adsorption mechanism, it is clear that, as generally admitted<sup>2,9,10</sup>, mass transport limitations govern the adsorption rate.

#### **4.4.2. Shaken batch adsorber**

The overall trends in  $S_{err}$  dependence upon the chosen model observed for the DCBA are also observed for the batch adsorber (Table IV.6). It can be concluded that satisfactory fittings are obtained with the pseudo-second

order and the Elovich models. The effect of the initial concentrations  $C_0$  on  $S_{err}$  is confirmed.

**Table IV.6.** Results from formal models fitting.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	Models	$k_x$ (*)	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	$\Sigma_{err}$ (mg L <sup>-1</sup> )
28.2	Pseudo-first order	0.203		4.0
	Pseudo-second order	0.0018		1.4
	Elovich	154.5	0.0236	2.2
	Intra particle diffusion	38.79		8.9
49.9	Pseudo-first order	0.204		9.6
	Pseudo-second order	0.00114		3.5
	Elovich	300.54	0.0186	4.1
	Intra particle diffusion	54.50		15.8

(\*)  $k_x = k_1$  (h<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>),  $k_E$  (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) o  $k_d$  (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-0.5</sup>), according to the chosen model.

## 5. CONCLUSIONS

The adsorption kinetics of Fluroxypyr from aqueous solution has been studied by means of a conventional shaken batch apparatus (SBA) and of a differential column batch adsorber (DCBA), which allows the influence of the superficial velocity of the solution upon the adsorption rate to be investigated.

For the DCBA, attention has been paid to the fulfilment of the differential regime which was not met for the lowest solution flow rate employed, though the nominal residence time in carbon bed was much shorter than the duration of the adsorption experiment.

The estimation of the external transfer coefficients through the classical Chilton and Colburn analogy approach showed that, as expected, the experimental initial adsorption rate ( $t = 0$ ) is that of the external film transfer, with a solution concentration equal to zero at the external surface of particles.

Results obtained in the course of the kinetic measurements carried out with the DCBA have been interpreted in the frame of the homogeneous surface diffusion model (HSDM). Solutions obtained through the FAST 2.0 software provided good fits of the experimental results. Logarithmic polynomial user-oriented solutions also provided good fits of the experimental results obtained at the highest solution flow rate because, under this condition, internal mass transfer was predominant most of the time of the kinetic measurements. These fits led to the determination of the superficial diffusion coefficients  $D_S$ . These coefficients were dependant on the solution initial concentration in agreement with results reported in the literature.

Results obtained with the SBA have been quite satisfactorily fitted with solutions obtained with the FAST 2.0 software run with  $D_S$  values obtained from experiments carried out with the DCBA set up.

Finally, a formal kinetic analysis using the models called pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra particle diffusion showed that, in general agreement with literature results for other organic molecules, the best fits are obtained with the second order and the Elovich models. In addition, the corresponding kinetic constants dropped for the lowest superficial velocity used, because of strong kinetic limitations by the external mass transfer in the first stage of the adsorption process. The fittings of experimental data with these models improve when the superficial velocity decreases. Nevertheless, the quality of the fits cannot be used to discriminate between various adsorption mechanisms.

**6. NOTATION**

$A_s$	Total external area of particles per unit volume of bed ( $L^2 L^{-3}$ )
$C$	Concentration of Fluroxypyr in the solution ( $M L^{-3}$ )
$C_s$	Liquid phase adsorbate concentration at external particle surface ( $M L^{-3}$ )
$d_p$	Carbon particle diameter (L)
$D$	Molecular diffusivity ( $L^2 T^{-1}$ )
$D_s$	Intraparticle surface diffusion coefficient ( $L^2 T^{-1}$ )
$k_L$	Liquid film mass transfer coefficient ( $L T^{-1}$ )
$K_F$	Freundlich isotherm coefficient ( $M^{-1/n} L^{3/n}$ )
$m$	Mass of granular activated carbon (M)
$n$	Freundlich isotherm constant
$q$	Adsorbed phase adsorbate concentration ( $M M^{-1}$ )
$q_s$	Adsorbed phase adsorbate concentration at external particle surface ( $M M^{-1}$ )
$Q$	Solution flow rate ( $L^3 T^{-1}$ )
$r$	Radial coordinate (L)
$r_{ads}$	Fluroxypyr adsorption rate ( $M M^{-1} T^{-1}$ )
$t$	Time (T)
$u$	Solution superficial velocity: based upon cross-sectional area of the column ( $L T^{-1}$ )
$V_T$	Solution volume in the apparatus ( $L^3$ )
$e$	Bed void volume fraction ( $L^3 L^{-3}$ )
$\mu$	Solution viscosity ( $M L^{-1} T^{-1}$ )
$\rho$	Solution density ( $M L^{-3}$ )
$\rho_b$	Carbon bed density ( $M L^{-3}$ )
$\rho_p$	Particle density ( $M L^{-3}$ )
$Bi$	Biot number

<i>Re</i>	Reynolds number
<i>Sc</i>	Schmidt number

#### *Subscripts*

<i>0</i>	At time $t = 0$
<i>avg</i>	Average in the particle
<i>e</i>	Equilibrium
<i>in</i>	Adsorption column inlet
<i>out</i>	Adsorption column outlet

#### *Superscript*

<i>s</i>	
<i>calc</i>	Calculated by Chilton and Colburn analogy
<i>exp</i>	Experimental

## 7. REFERENCES

- <sup>1</sup> M.Z. Othman, F.A. Roddick, M.D. Hobday. Evaluation of Victorian low rank coal-based adsorbents for the removal of organic compounds from aqueous systems. *Water Res.* **34**, 4351-8, (2000).
- <sup>2</sup> J.L. Sotelo, G. Ovejero, J.A. Delgado, I. Martinez. Adsorption of lindane from water onto GAC: effect of carbon loading on kinetic behavior. *Chem. Eng. J.* **87**, 111-20, (2002).
- <sup>3</sup> Z. Aksu, E. Kabasakal. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation Purification Technol.* **35**, 223-40, (2004)
- <sup>4</sup> J.P. Chen, L. Wang. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere* **54**, 397-404, (2003).

- <sup>5</sup> X. Yang, B. Al-Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 25-34, (2005).
- <sup>6</sup> T.S.Y. Choong, T.N. Wong, T.G. Chuah, A. Idris. Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, 436-40, (2006).
- <sup>7</sup> I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* **154**, 337-46, (2008).
- <sup>8</sup> C. Valderrama, J.L. Cortina, A. Farran, V. Marti, X. Gamisans, F.X. de las Heras. Characterization of azo dye (Acid Red 14) removal with granular activated carbon: Equilibrium and kinetic data. *Solvent Extraction Ion Exchange* **26**, 271-88 (2008).
- <sup>9</sup> J. Leyva-Ramos, R.A. Femat-Flores. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers. *Carbon* **45**, 2280-9, (2007).
- <sup>10</sup> S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert, A. Laplanche. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption* **6**, 219-28, (2000).
- <sup>11</sup> D.W. Hand, J.C. Crittenden, W.E. Thacker. User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface-Diffusion Model. *J. Environ. Eng., Asce.* **109**, 82-101, (1983).
- <sup>12</sup> K. Hashimoto, K. Miura, S. Nagata. Intraparticle diffusivities in liquid-phase adsorption with nonlinear isotherms. *J. Chem. Eng. Jpn.* **8**, 367-73, (1975).

- <sup>13</sup> K.K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay. Film-surface diffusion during the adsorption of acid dyes onto activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 1181-8, (2004).
- <sup>14</sup> S. Schimmelpfennig, A. Sperlich. Fast fixed-bed adsorption simulation tool <http://www.fast-software.de> (Jan15, 2010).
- <sup>15</sup> A. Sperlich, S. Schimmelpfennig, B. Baumgarten, A. Genz, G. Amy, E. Worch, M. Jekel. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Res.* **42**, 2073-82, (2008).
- <sup>16</sup> Q. Zhang, J. Crittenden, K. Hristovski, D. Hand, P. Westerhoff. User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Res.* **43**, 1859-66, (2009).
- <sup>17</sup> H. Qiu, L. Pan, Q. Zhang, W. Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science* **10**, 716-24, (2009).
- <sup>18</sup> W.J. Weber, J.C. Crittenden, I. Madam. Numeric Method for Design of Adsorption Systems. *J. Water Pollut. Control Federation* **47**, 924-40, (1975).
- <sup>19</sup> W.J. Weber, K.T. Liu. Determination of Mass-Transport Parameters for Fixed-Bed Adsorbers. *Chem. Eng. Commun* **6**, 49-60, (1980).
- <sup>20</sup> V.K.C. Lee, G. McKay. Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems. *Chem. Eng. J.* **98**, 255-64, (2004).
- <sup>21</sup> G. McKay. Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. *Chem. Eng. J.* **81**, 213-21, (2001).
- <sup>22</sup> D. Roy, G-t. Wang, D.D. Adrian. A simplified solution technique for carbon adsorption model. *Water Res.* **27**, 1033-40, (1993).

- <sup>23</sup> S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar* **24**, 1-39, (1898).
- <sup>24</sup> U.F. Alkaram, A.A. Mukhlis, A.H. Al-Dujaili. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *J. Hazard. Mater.* **169**, 324-32, (2009).
- <sup>25</sup> V. Singh, A.K. Sharma, R. Sanghi, Poly(acrylamide) functionalized chitosan: An efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **166** 327-35, (2009).
- <sup>26</sup> H. Zheng, D.H. Liu, Y. Zheng, S.P. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *J. Hazard. Mater.* **167**, 141-47, (2009).
- <sup>27</sup> R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* **41**, 487-95, (2003).
- <sup>28</sup> Y.S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* **34**, 451-65, (1999).
- <sup>29</sup> W.T. Tsai, K.J. Hsien, H.C. Hsu. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.* **166**, 635-41, (2009).
- <sup>30</sup> T. Kataoka, H. Yoshida, K. Ueyama. Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed. *J. Chem. Eng. Jpn.* **5**, 132-6, (1972).
- <sup>31</sup> L.C. Schideman, B.J. Marinas, V.L. Snoeyink, C. Campos. Three-component competitive adsorption model for fixed-bed and moving-bed granular activated carbon adsorbers. Part I. Model development. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6805-11, (2006).
- <sup>32</sup> J.F. Le Page. *Catalyse de Contact. Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*. Technips, Paris, p. 328-43, (1978).

- <sup>33</sup> J.M. Smith. *Chemical engineering kinetics*, 3<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, London, p. 389-412, (1981).
- <sup>34</sup> W. Asman, A. Jorgensen, J.P. Kryger. Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies: Danish ministry of environment. Danish Environmental Protection Agency **66**, p. 1-171, (2003).
- <sup>35</sup> J.S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans AIME* **175**,184-201, (1948).
- <sup>36</sup> R.L. Tseng, S.K. Tseng. Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption. *J. Hazard. Mater.* **136**, 671-80, (2006).
- <sup>37</sup> D. Mohan, K.P. Singh, D. Ghosh. Removal of alpha-picoline, beta-picoline, and gamma-picoline from synthetic wastewater using low cost activated carbons derived from coconut shell fibers. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5076-86, (2005).
- <sup>38</sup> P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 408-16, (2006).
- <sup>39</sup> A. Khaled, A. El Nemr, A. EI-Sikaily, A. Abdelwahab. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* **238**, 210-32, (2009).
- <sup>40</sup> C. Namasivayam, D. Kavitha. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments* **54**, 47-58, (2002).
- <sup>41</sup> R.S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng, Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids Surf. A* **201**, 191-9, (2002).

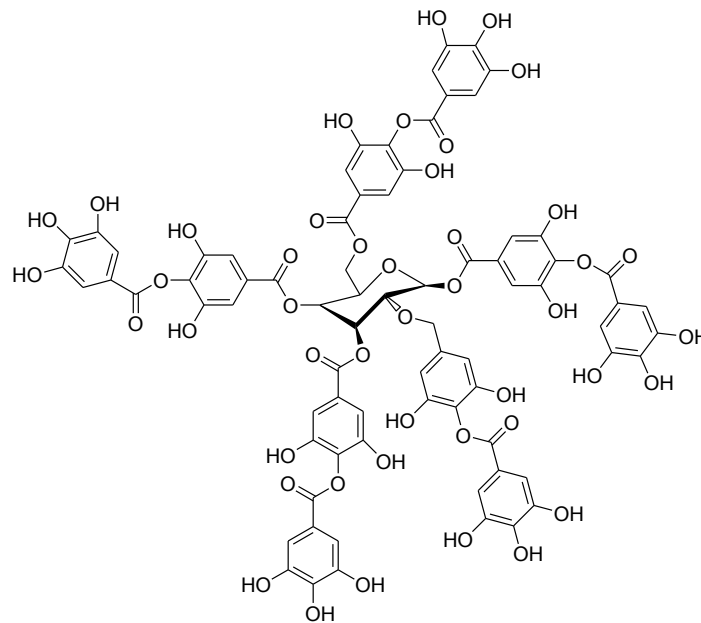
## CAPÍTULO V

Estudio de la adsorción competitiva de fluroxypyr y ácido tánico bajo condiciones estáticas y dinámicas

## 1. INTRODUCCIÓN

La materia orgánica natural (MON) del agua proviene principalmente del arrastre de materia orgánica de los suelos circundantes y de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas, que sufren los subproductos orgánicos, derivados de la descomposición de plantas y animales en el medio acuoso. Consecuentemente está presente en prácticamente todas las aguas superficiales usadas como aguas potables. La composición de esta mezcla es compleja y depende de la procedencia del agua. En esta mezcla se encuentran desde ácidos hidrófilos de bajo peso molecular, proteínas y aminoácidos, hasta compuestos de alto peso molecular. Estos últimos compuestos predominan en la mezcla y son, principalmente, los ácidos fúlvico, tánico y húmico y provienen de la polimerización del ácido gálico (ácido 3,4,5 trihidroxibenzoico) con diferentes azúcares<sup>1,2</sup>. En este estudio se ha utilizado el ácido tánico (AT) como compuesto modelo de MON. En la Figura V.1 se muestra la estructura de la molécula de ácido tánico, derivado de la descomposición de los taninos, que constituyen el 40% de la materia orgánica natural presente en las aguas superficiales.

La mayor parte de la materia orgánica contenida en las aguas naturales está presente en forma disuelta (Carbono Orgánico Disuelto), mientras que una mínima parte (10 %) está en forma coloidal, la diferenciación entre ambas fracciones se obtiene mediante filtrado. La concentración de materia orgánica es usualmente baja en aguas subterráneas y en aguas marinas (en éstas últimas en torno a 1 mg L<sup>-1</sup> MON), variable en aguas superficiales (5-6 mg L<sup>-1</sup> MON) y puede llegar a ser bastante alta en algunos casos concretos como en lagos eutrofizados ( $\geq 30$  mg L<sup>-1</sup> MON)<sup>3</sup>.



**Figura V.1.** Estructura del ácido tánico.

Numerosos investigadores han relacionado la adsorción de MON con la estructura porosa de los carbones activados<sup>4-8</sup>. De acuerdo con los tamaños moleculares estimados por Aiken et al.<sup>9</sup> y los resultados obtenidos recientemente, se pone de manifiesto que la MON se adsorbe en mesoporos y microporos anchos. Así, por ejemplo, Pelekani y Snoeyink<sup>8</sup> mostraron que la adsorción de sustancias húmicas a partir de aguas subterráneas (PM < 3000 Da) sobre una fibra de carbón activado con poros de diámetro inferior a 8 nm era despreciable. Newcombe et al.<sup>7</sup> mostraron que la capacidad de adsorción de MON con distribución de tamaño molecular entre 500 y 3000 Da estaba relacionada con poros de diámetro de entre 0,8 y 50 nm, mientras que la capacidad de adsorción para MON con tamaño molecular > 3000 Da se relacionaba mejor con el volumen de mesoporos.

Debido a la presencia de ácidos carboxílicos y grupos fenólicos en la estructura de la MON, esta puede tener carga negativa a los pHs en los que normalmente se encuentra en los tratamientos de agua potable<sup>10</sup>. Por ello, las interacciones electrostáticas pueden jugar un papel importante en la adsorción de esta MON. Debido a la naturaleza anfótera de los carbones activados, dependiendo del pH del agua tratada, así como de la materia

prima y el proceso de activación empleados para preparar estos carbones activados, la superficie del carbón puede ser positiva, negativa o neutra. Así por ejemplo, en disolución acuosa a pH neutro, los carbones activados ácidos presentan carga superficial negativa, mientras que los carbones básicos presentan carga superficial positiva. Si la superficie del carbón tiene carga positiva, entre la MON y la superficie del carbón se darán interacciones electrostáticas atractivas. Sin embargo, las interacciones electrostáticas repulsivas se dan en las siguientes situaciones: a) cuando la superficie del carbón activado está cargada negativamente; b) cuando la MON adsorbida hace que la superficie del carbón esté cargada negativamente y/o c) las moléculas de MON interactúan a altas concentraciones superficiales<sup>11</sup>.

Newcombe y Drikas<sup>12</sup> estudiaron los efectos de las interacciones electrostáticas y no electrostáticas en la adsorción de MON en dos carbones activados. Dichos autores concluyeron que la distribución del tamaño de poros del adsorbente parece ser que es el principal factor que controla la adsorción de MON, mientras que los efectos electrostáticos juegan un papel secundario.

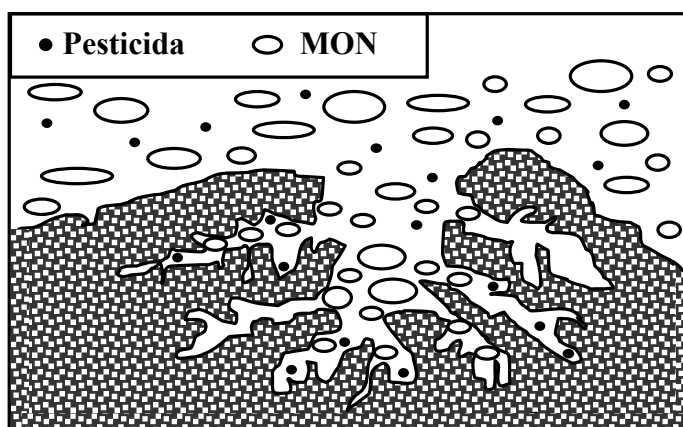
Karanfil et al.<sup>13</sup> estudiaron la adsorción de MON en carbones químicamente modificados. Estos autores encontraron que la adsorción de MON dependía del material de partida, de las condiciones de activación y del tratamiento de la superficie. Así encontraron que la oxidación del carbón producía una disminución en la adsorción de MON. Moreno-Castilla et al.<sup>14</sup> estudiaron la adsorción de ácido tánico (como compuesto modelo para la MON) sobre los carbones activados y sus correspondientes oxidados. La adsorción de ácido tánico sobre estos adsorbentes se reducía considerablemente después de la oxidación, lo cual se debía al aumento en la adsorción preferencial del agua por puentes de hidrógeno con los grupos carboxílicos y a la reducción de la densidad electrónica de las capas grafénicas, debido a estos grupos carboxílicos.

La producción de agua potable a partir de aguas naturales superficiales requiere del uso de tecnologías que puedan proporcionar altas tasas de eliminación tanto de la MON como de los microcontaminantes orgánicos presentes en dichas aguas. Uno de los principales problemas en el tratamiento de aguas potables está relacionado con la presencia de materia orgánica disuelta en las aguas, lo cual implica el uso de una mayor dosis de coagulante y la consecuente formación de productos secundarios potencialmente perjudiciales (ej. compuestos halogenados durante la cloración del agua) y también se pueden producir problemas de crecimiento bacteriano en las redes de distribución.

La capacidad de adsorción de los carbones activados para contaminantes orgánicos disminuye en presencia de la MON<sup>6-8,15-18</sup>. La concentración de la MON en el agua potable suele ser de 3 a 6 órdenes de magnitud mayores que la concentración de la mayoría de los contaminantes<sup>19</sup>, y el grado de competición dependerá de la concentración inicial del contaminante<sup>8,15,17,18</sup>.

Los carbones activados se usan con frecuencia para reducir la concentración de compuestos orgánicos en agua potable tales como los pesticidas. Sin embargo, la presencia de MON puede afectar negativamente tanto a la capacidad de adsorción como a las cinéticas de adsorción de los contaminantes. La adsorción competitiva entre la MON y los compuestos orgánicos depende principalmente de las características de la MON (composición química, adsorbabilidad) de la distribución del tamaño de poros del carbón activado y de la concentración relativa de MON y de los compuestos orgánicos<sup>20</sup>. Dependiendo de estos factores se podrán dar principalmente dos mecanismos de competición: 1) competición directa por los sitios de adsorción y 2) bloqueo de la porosidad<sup>8,21</sup> (Figura V.2). Hasta la fecha han sido muchos los estudios llevados a cabo para estudiar los efectos de la estructura porosa y de la química superficial de los carbones activados en la adsorción de microcontaminantes en presencia de MON, así como para estudiar los mecanismos de dicha adsorción competitiva<sup>6,8,20,22-26</sup>.

La mayor parte de los estudios de adsorción competitiva de contaminantes orgánicos con la MON sobre carbones activados se han llevado a cabo bajo condiciones estáticas. Sin embargo, los resultados del efecto de la MON en un sistema continuo de adsorción pueden ser diferentes de los obtenidos en un sistema en estático como consecuencia de la progresiva acumulación de dicha MON sobre la superficie del carbón. Varios investigadores<sup>20,27</sup> han estudiado la adsorción competitiva de la MON con el herbicida atrazina sobre carbones activados bajo condiciones dinámicas y han encontrado que tanto la capacidad de adsorción como el coeficiente de difusión de la atrazina disminuían al aumentar el tiempo de uso del carbón activado.



**Figura V.2.** Representación esquemática del bloqueo de la porosidad en el carbón activado por MON en la adsorción de pesticida.

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar la eliminación del herbicida FLX en presencia de ácido tánico (AT) a partir de disoluciones acuosas de distinta dureza y alcalinidad (agua destilada y agua de grifo), bajo condiciones estáticas y dinámicas usando carbones activados en forma de grano (CAG) y tela (TCA).

## 2. EXPERIMENTAL

Los adsorbentes utilizados para este estudio han sido el CAG y la TCA. Las técnicas y métodos empleados para llevar a cabo la caracterización química

y textural de los carbones activados se encuentran descritas en el Capítulo II.

El ácido tánico, lo suministró la casa Sigma-Aldrich con una calidad reactivo para análisis.

La determinación de las distintas concentraciones de FLX en presencia de AT se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo Shimadzu modelo LC-10A. Para ello se empleó una columna Hypersil Gold C18 (5 $\mu$ m de tamaño de poro, 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro interno). Las concentraciones de FLX se determinaron por HPLC-UV en régimen isocrático. La fase móvil contenía un 70% de agua desionizada con 0,01% de ácido fórmico y un 30% de acetonitrilo, con un flujo de 1,4 mL min<sup>-1</sup>. La detección se efectuó mediante un detector UV/VIS a la longitud de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{max}}$  212 nm).

Los resultados de estabilidad del FLX en presencia de AT se estudiaron por medio de un equipo compuesto de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución, Alliance 2795 de Waters, acoplado a un espectrómetro de masas, Micromass LCT Premier de Waters (HPLC/MS) donde se comprobó que el herbicida no se degradaba en contacto con la materia orgánica natural.

El estudio de la solubilidad del FLX en agua se determinó en presencia de AT (4 mg L<sup>-1</sup>), siguiendo la metodología empleada en el Capítulo II, Apartado 2.4.3. Para ello, disoluciones acuosas saturadas de FLX con AT contenidos en matraces enlermeyer se mantuvieron en agitación continua en baños termostáticos durante al menos diez días. La concentración final de FLX se determinó tomando como referencia una disolución de solubilidad conocida. Todas las medidas se repitieron al menos tres veces, y se pudo comprobar que la solubilidad del herbicida no variaba en presencia de una concentración de AT de 4 mg L<sup>-1</sup>.

La determinación del AT se llevó a cabo espectrofotométricamente a la longitud de 275 nm usando un espectrofotómetro de doble haz CECIL modelo CE7200.

Para el estudio de la carga superficial del AT, el sistema de medida utilizado ha sido el mismo que el descrito en el Capítulo II, Apartado 2.2.6. Así 0,0008 g de ácido tánico se añadieron a 40 mL de una disolución de NaCl 0,01 M. De las curvas obtenidas se determinó el pH en el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ) de la intersección con el eje de abscisas.

### **2.1. Adsorción competitiva en régimen estático**

Las isothermas de adsorción se obtuvieron adicionando 0,05 g de adsorbente a matraces que contenían 500 mL de disolución de concentraciones crecientes de herbicida ( $5\text{-}90 \text{ mg L}^{-1}$ ) y a estas disoluciones se les añadió una cantidad fija de AT, similar al contenido en MON de algunos pantanos andaluces ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ). Previo a la obtención de las isothermas de adsorción, se llevó a cabo el estudio cinético con objeto de determinar el tiempo de equilibrio en presencia de AT, el cual varió entre 2,5 y 7 días para la TCA y CAG, respectivamente. Una vez alcanzado el equilibrio, se determinó la concentración de FLX y de AT para cada punto de la isoterma. De este modo se pudo determinar la cantidad de FLX y de AT adsorbidos por el carbón en función de la concentración de equilibrio.

Las disoluciones de FLX se prepararon usando agua destilada, AD, y agua del grifo, AG (tomada de la ciudad de Jaén), con objeto de estudiar también la influencia de la dureza y alcalinidad en este proceso de adsorción competitiva. Todas las experiencias se llevaron a cabo a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

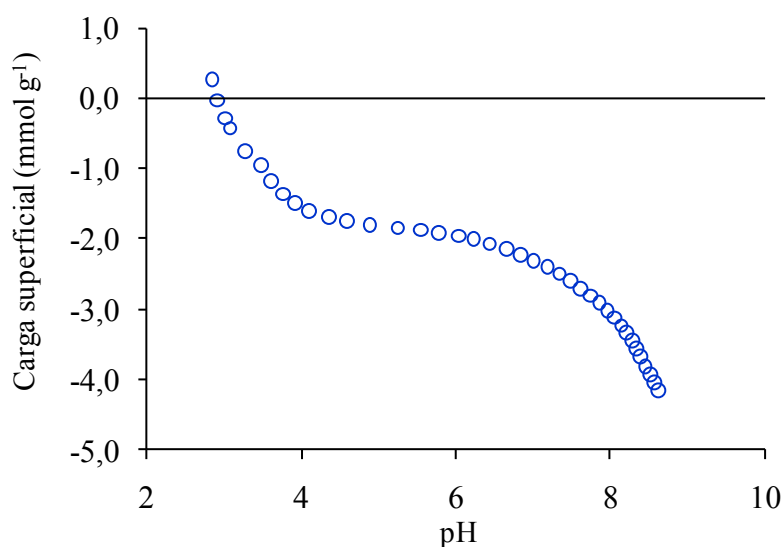
## 2.2. Adsorción competitiva en régimen dinámico

La adsorción de FLX en presencia de AT en columna, se ha estudiado usando el dispositivo experimental descrito previamente en el Apartado 2.7 del Capítulo II. Las columnas se empaquetaron con distintas cantidades de carbón activado para obtener diferentes alturas de lecho adsorbente (1; 1,5; 2; 3 y 4 cm) para la TCA y CAG. A través de los lechos de carbón se pasaba la disolución que contenía el herbicida ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) junto con el AT ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ) y con un flujo constante de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , mediante una bomba peristáltica. Todas las experiencias se llevaron a cabo a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características texturales y químicas de los carbones activados empleados en este estudio, TCA y CAG, se recogen en el Capítulo II (Tablas II.3-II.6). Las propiedades estructurales y químicas del FLX también aparecen recogidas en dicho Capítulo (Figura II.7 y Tabla II.7).

Algunas de las propiedades físico-químicas del AT aparecen recogidas en la Tabla V.1 y su estructura química en la Figura V.1. La variación de la carga del AT con el pH de la disolución, obtenida por valoración potenciométrica, se encuentra representada en la Figura V.3. Estos resultados muestran que la molécula de AT está cargada negativamente a pHs por encima de  $3^{14}$ .



**Figura V.3.** Variación de la carga superficial total del AT en función del pH de la disolución con una concentración de NaCl 0,01 M.

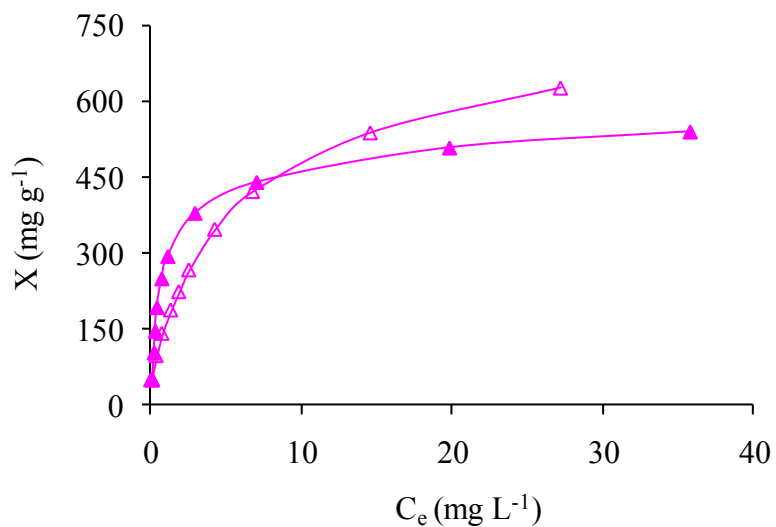
**Tabla V.1.** Propiedades fisicoquímicas del ácido tánico

MON	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidad en agua <sup>28</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>29</sup>
AT	1701	2,5 x 10 <sup>5</sup>	-1,19

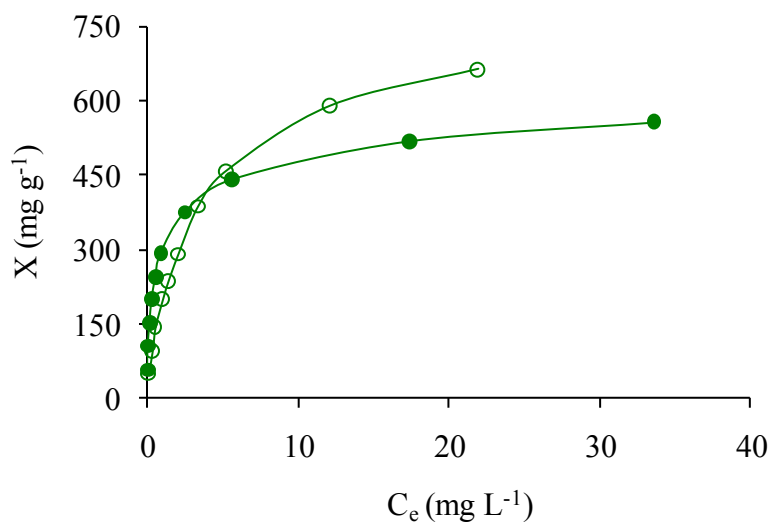
La concentración de AT empleada en este estudio (4 mg L<sup>-1</sup>) corresponde a un valor de 2,1 mg L<sup>-1</sup> en carbono orgánico total.

### 3.1. Isotermas de adsorción de FLX en presencia de AT

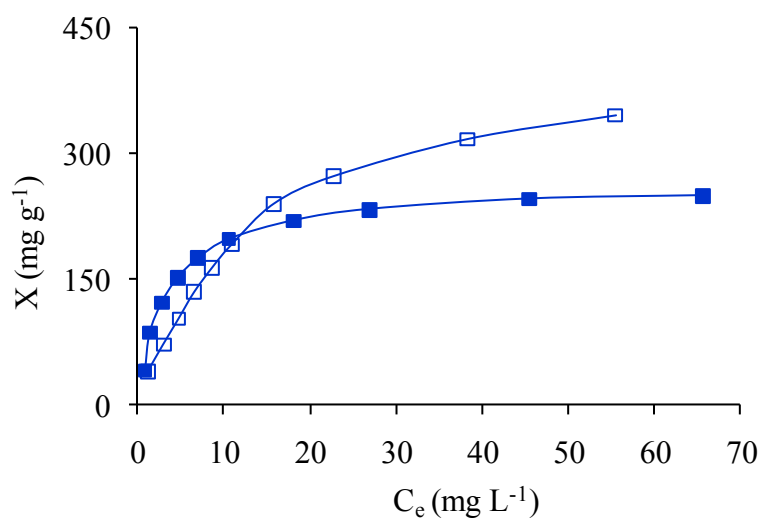
En las Figuras V.4 y V.5 se representan las isotermas de adsorción de FLX sobre TCA en AD y AG en presencia y en ausencia de AT, respectivamente. Las isotermas correspondientes sobre CAG se recogen en las Figuras V.6 y V.7.



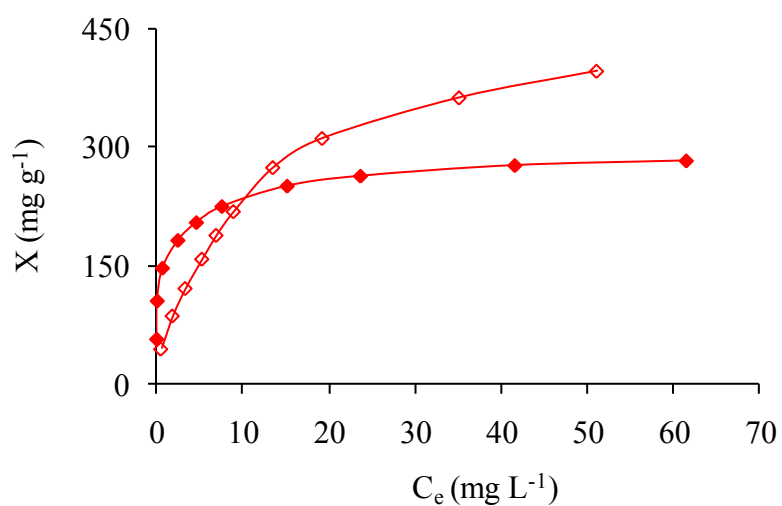
**Figura V.4.** Isothermas de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en presencia de AT (4 mg L<sup>-1</sup>). Agua destilada (△), agua de grifo (▲).



**Figura V.5.** Isothermas de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en ausencia de AT. Agua destilada (○), agua de grifo (●).



**Figura V.6.** Isothermas de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en presencia de AT (4 mg L<sup>-1</sup>). Agua destilada (□); agua de grifo (■).



**Figura V.7.** Isothermas de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en ausencia de AT. Agua destilada (◇), agua de grifo (◆).

Las isotermas de adsorción obtenidas se ajustaron a la ecuación de Langmuir. La representación de la aplicación de esta ecuación se representa en las Figuras AV.1 a AV.4 del Apéndice. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla V.2.

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de AT prácticamente no afecta al valor de  $X_m$  y por tanto al valor de  $\theta$ . Esto se debe a que los carbones usados son muy microporosos y la concentración de AT en disolución es pequeña en comparación a la del herbicida, por lo que a altas concentraciones superficiales de FLX la presencia de AT en el medio tiene poca influencia sobre la cantidad de FLX adsorbida. Sin embargo el valor de  $X_m$  obtenido en agua del grifo es menor que en agua destilada debido a la mayor dureza y alcalinidad de la primera. Este resultado es el mismo tanto en ausencia como en presencia de AT.

**Tabla V.2.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de FLX sobre TCA y CAG para agua destilada y agua de grifo en presencia y en ausencia de AT ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ) y superficie cubierta ( $\theta$ ).

Carbón	$X_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	B ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$\theta$ (%)
TCA <sub>AD</sub>	$746 \pm 19$	$0,40 \pm 0,05$	0,994	60
TCA <sub>AD</sub> + AT	$713 \pm 16$	$0,24 \pm 0,02$	0,997	58
TCA <sub>AG</sub>	$565 \pm 9$	$0,93 \pm 0,11$	0,998	46
TCA <sub>AG</sub> + AT	$549 \pm 8$	$0,82 \pm 0,12$	0,999	45
CAG <sub>AD</sub>	$451 \pm 20$	$0,12 \pm 0,02$	0,982	65
CAG <sub>AD</sub> + AT	$438 \pm 8$	$0,07 \pm 0,01$	0,998	63
CAG <sub>AG</sub>	$286 \pm 4$	$1,22 \pm 0,15$	0,999	41
CAG <sub>AG</sub> + AT	$262 \pm 1$	$0,3 \pm 0,03$	0,999	40

Los valores de B, como se observó en el Capítulo II, incrementan al pasar de agua destilada a agua del grifo tanto en ausencia como en presencia de AT. Esto hace que el codo de las isothermas obtenidas en agua del grifo sea más pronunciado que en agua destilada.

La aplicación de la ecuación de Freundlich a las isothermas anteriores se representa en las Figuras AV.5 a AV.8 del Apéndice y los resultados

obtenidos se recogen en la Tabla V.3. Como se indicó anteriormente en el Capítulo II, la ecuación de Freundlich da fundamentalmente buenos resultados a bajas concentraciones, siendo el valor de  $K_F$  la capacidad de adsorción cuando la concentración de equilibrio en la disolución es la unidad. Como se observa en la Tabla V.3 la presencia de AT en la disolución hace disminuir el valor de  $K_F$ . Estos resultados indican que a bajas concentraciones superficiales de FLX el AT dificulta el acceso a los microporos del carbón produciendo una disminución en la cantidad de FLX adsorbido.

**Tabla V.3.** Resultados de la aplicación de la ecuación de Freundlich a las isotermas de adsorción de FLX sobre TCA y CAG para agua destilada y agua de grifo en presencia y en ausencia de AT ( $4 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Carbón	$K_F$	n	$R^2$
TCA <sub>AD</sub>	$210 \pm 3$	$2,1 \pm 0,3$	0,920
TCA <sub>AD</sub> + AT	$156 \pm 0$	$1,8 \pm 0,0$	0,999
TCA <sub>AG</sub>	$290 \pm 1$	$3,0 \pm 0,1$	0,992
TCA <sub>AG</sub> + AT	$263 \pm 3$	$2,2 \pm 0,3$	0,930
CAG <sub>AD</sub>	$78 \pm 1$	$2,3 \pm 0,1$	0,980
CAG <sub>AD</sub> + AT	$34 \pm 0$	$1,4 \pm 0,0$	0,998
CAG <sub>AG</sub>	$156 \pm 0$	$5,6 \pm 0,1$	0,999
CAG <sub>AG</sub> + AT	$81 \pm 1$	$2,7 \pm 0,2$	0,970

Los parámetros de Freundlich ( $K_F$  y n) están basados en las unidades de X ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y C ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Por otra parte cuando se usa agua del grifo en vez de agua destilada tanto en ausencia como en presencia de AT, el valor de  $K_F$  aumenta. Esto es una consecuencia de la forma de las isotermas de adsorción que se representan en las Figuras V.4 a V.7, ya que como puede verse para concentraciones de equilibrio bajas las isotermas obtenidas en agua del grifo van por encima de

las obtenidas en agua destilada. Este fenómeno también se pone de manifiesto en los valores del parámetro B anteriormente comentado.

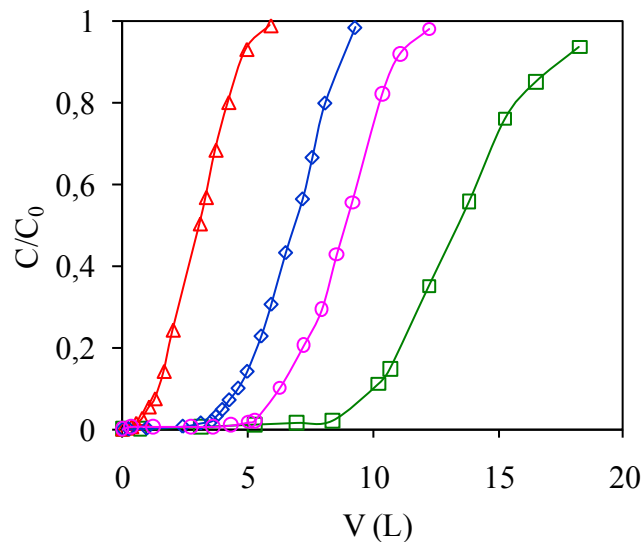
La explicación a estos resultados ya se dio anteriormente en el Capítulo II. Así el pH final de las disoluciones de equilibrio de FLX y AT en agua del grifo fue entre 8 y 8,4. En estas condiciones el carbón se encuentra próximo a su  $pH_{PCC}$  y tanto las moléculas de FLX como de AT están cargadas negativamente. En estas condiciones predominarían las interacciones no electrostáticas adsorbente- adsorbato, y la presencia de sal apantalla las interacciones repulsivas entre las moléculas en disolución favoreciendo la adsorción de FLX. Este efecto se manifiesta para bajas concentraciones de FLX en disolución. Cuando ésta aumenta se produce una inversión en las isothermas y la obtenida en agua del grifo posee una menor adsorción que la obtenida en agua destilada debido a que en este caso no hay competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de FLX por los sitios activos del carbón.

### **3.2. Curvas de rotura de FLX en presencia de AT**

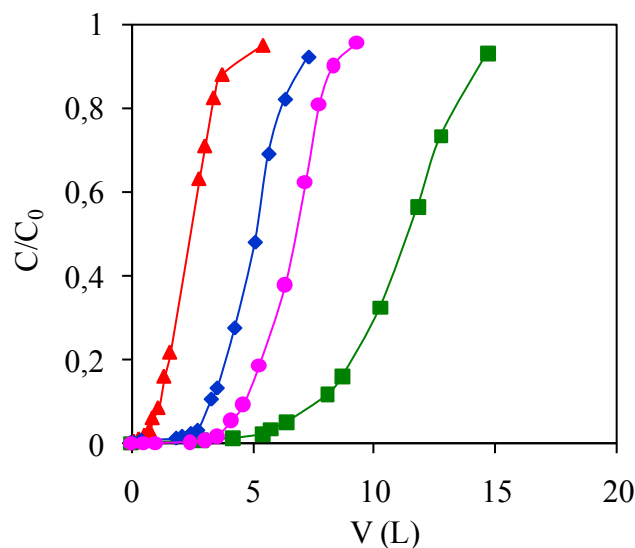
Para estudiar la adsorción de FLX en presencia de AT en régimen dinámico se han usado columnas de carbón activado (TCA y CAG) con distintas alturas de lecho. Con objeto de estudiar también la influencia de la dureza y alcalinidad del agua en este proceso se ha empleado AD y AG.

En las Figuras V.8 y V.9 se han representado, a título de ejemplo, las curvas de rotura obtenidas para el FLX en presencia de AT sobre la TCA a 25 °C y a distintas alturas de lecho. Las curvas de rotura obtenidas para CAG se encuentran en el Apéndice, Figuras AV.9 y AV.10. A partir de estas curvas se han obtenido las características de las columnas, las cuales se recogen en la Tabla V.4. Se observa que para la concentración inicial utilizada, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa el volumen de rotura. Además, los valores de  $V_B$ ,  $X_B$  y  $X_{0,9}$  son menores en presencia de AT, así

como en agua del grifo en comparación con agua destilada. Es decir que se observa un efecto competitivo tanto de la MON como de las sales que dan dureza al agua con las moléculas de FLX.



**Figura V.8.** Curvas de rotura para FLX sobre TCA a 25 °C en AD en presencia de AT (4 mg/L).  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\triangle$ ); 2,0 cm ( $\diamond$ ); 3,0 ( $\circ$ ); y 4,0 cm ( $\square$ ).



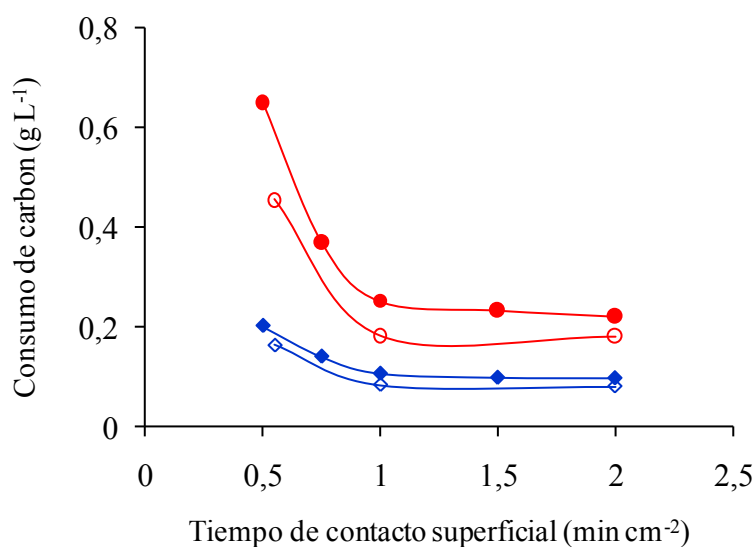
**Figura V.9.** Curvas de rotura para FLX sobre TCA a 25 °C en AG en presencia de AT (4 mg/L).  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\triangle$ ); 2,0 cm ( $\diamond$ ); 3,0 ( $\circ$ ); y 4,0 cm ( $\blacksquare$ ).

Con objeto de estudiar la efectividad de ambos carbones, TCA y CAG, en la eliminación de FLX en presencia y ausencia de AT, en agua del grifo, se ha representado en la Figura V.10 el consumo de carbón requerido frente al tiempo de contacto superficial con los carbones. Los resultados obtenidos indican que el consumo de carbón es menor cuando se emplea la TCA como adsorbente. La presencia de AT en la disolución hace aumentar el consumo de carbón pero este aumento es menor en el caso de la TCA. Este resultado puede estar relacionado con la estructura microporosa más favorable de la TCA que el CAG para que se de una menor competición entre las moléculas de FLX y AT por los sitios de adsorción. Así la TCA tiene un volumen de microporos y poros accesibles al agua mayor que el CAG.

**Tabla V.4.** Variación de las características de las columnas de carbón con la altura de lecho en el proceso de adsorción de FLX en presencia AT en AD y AG a 25 °C.

Carbón	m (g)	h (cm)	Agua Destilada			Agua del Grifo		
			V <sub>B</sub> (L)	X <sub>B</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	X <sub>0,9</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	V <sub>B</sub> (L)	X <sub>B</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	X <sub>0,9</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
TCA	0,115	1,0	0,65 (1,13)	170 (263)	1096 (1192)	0,58 (0,79)	135 (183)	824 (844)
	0,180	1,5	1,81	296	991	1,47	237	720
	0,256	2,0	3,58 (4,14)	417 (471)	976 (1009)	2,37 (3,03)	274 (364)	651 (717)
	0,370	3,0	5,20	444	964	3,55	287	650
	0,505	4,0	8,08	484	950	5,11 (6,19)	302 (376)	--
CAG	0,308	1,0	0,56 (0,90)	55 (89)	622 (712)	0,43 (0,71)	46 (64)	417 (429)
	0,470	1,5	1,52	95	437	1,27	79	399
	0,620	2,0	3,07 (4,05)	148 (191)	439 (491)	2,46 (3,42)	118 (155)	382 (395)
	0,935	3,0	4,70	152	331	3,98	128	319
	1,255	4,0	6,36	152	--	5,91 (6,94)	140 (168)	--

Los valores en paréntesis son los obtenidos de los lechos de iguales características en ausencia de AT.



**Figura V.10.** Consumo de carbón en función del tiempo de contacto superficial para FLX en AG a 25 °C, TCA (◆) y CAG (●). Ausencia de AT (símbolos en blanco) y 4 mg/L de AT (símbolos rellenos).

#### 4. CONCLUSIONES

La presencia de AT en el proceso de adsorción de FLX en régimen estático sobre los carbones TCA y CAG (tanto para AD como para AG) prácticamente no afecta a la cantidad adsorbida y la superficie cubierta por el FLX, obtenidos por la ecuación de Langmuir.

Las isotermas de adsorción de FLX obtenidas en presencia de AT en agua de grifo muestran el mismo comportamiento que el observado en ausencia de AT. Así, la cantidad adsorbida incrementa con la dureza del agua para bajas concentraciones de equilibrio, y ello es debido al apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de FLX cargadas en disolución debido al incremento en la fuerza iónica cuando predominan las atracciones adsorbente-adsorbato no electrostáticas. Sin embargo, a altas concentraciones superficiales, los mayores valores de la capacidad de adsorción se encontraron al emplear AD, debido principalmente a que no

existe competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de FLX por los sitios de adsorción del adsorbente.

El estudio de la adsorción de FLX en presencia de AT en régimen dinámico, muestra que la presencia de AT, en ambos adsorbentes, tanto en AD como en AG, produce un ligero bloqueo de la porosidad disminuyendo la cantidad adsorbida.

El consumo de carbón fue menor cuando se emplea la TCA frente a CAG. La presencia de AT en disolución aumenta el consumo de carbón, siendo este menor al usar TCA en vez de CAG, debido a una estructura microporosa más favorable en la TCA.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

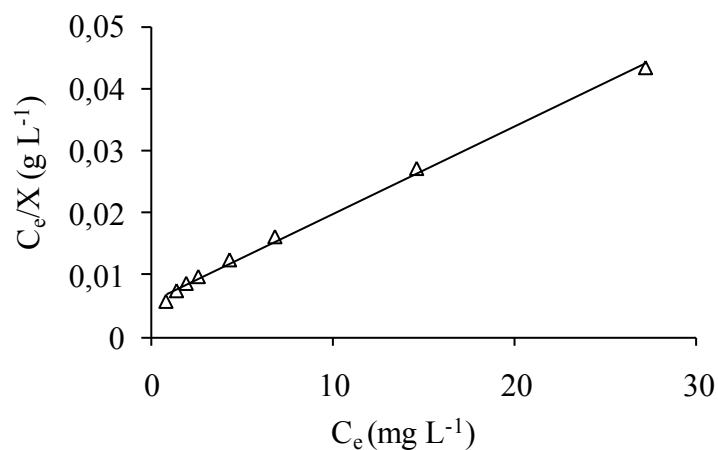
- <sup>1</sup> C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions. *Adsorption by carbons*, Eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascón, Elsevier, Amsterdam, p. 653-78, (2008).
- <sup>2</sup> Y. Matsui, D. R. U. Knappe, K. Iwaki, H. Ohira. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 3432-8, (2002).
- <sup>3</sup> F.J. Rodríguez Vidal. Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización, Díaz de Santos, Madrid, (2003).
- <sup>4</sup> M.C. Lee, V.L. Snoeyink, J.C. Crittenden. Activated carbon adsorption of humic substances. *J. AWWA.* **73**, 440-6, (1981).
- <sup>5</sup> R.S. Summers, P.V. Roberts. Activated carbon adsorption of humic substances II. Size exclusion and electrostatic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 367-81, (1988).

- <sup>6</sup> K. Ebie, F. Li, T. Hagishita. Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds. *Water Supply* **13**, 65-70, (1995).
- <sup>7</sup> G. Newcombe, M. Drikas, R. Haynes. Influence of characterized natural organic matter on activated carbon adsorption. II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2- methylisoborneol. *Water Res.* **31**, 1065-73, (1997).
- <sup>8</sup> C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Res.* **33**, 1209-19, (1999).
- <sup>9</sup> G.R. Aiken, P.A. Brown, T.I. Noyes, D.J. Pinckney. Molecular size and weight of fluvic and humic acids from the Suwannee River. Averett RC. Eds. J.A. Leenheer, D.M. McKinight, k.A. Thorn. Humic substance in the Suwannee River, Georgia: Interactions and Properties. Denver, CO: United States Geological Survey Water-Supply Paper 2373, (1994).
- <sup>10</sup> E.M. Perdue, C.R. Lytle. Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 654-60, (1983).
- <sup>11</sup> G. Newcombe. Charge vs. porosity-Some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon. *Water Sci. Technol.* **40**, 191-8, (1999).
- <sup>12</sup> G. Newcombe, M. Drikas. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* **35**, 1239-50, (1997).
- <sup>13</sup> T. Karanfil, M. Kitis, J.E. Kilduff, A. Wigton. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compound. 2. Natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3225-33, (1999).
- <sup>14</sup> C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla. Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic

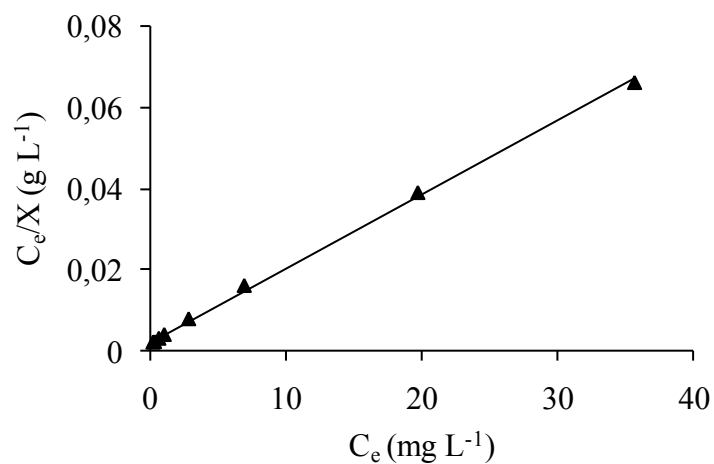
- strength, and dissolved natural organic matter. *Langmuir* **20**, 8142-8, (2004).
- <sup>15</sup> I.N. Najm, V.L. Snoeyink, Y. Richard. Effect of initial concentration of a SOC in natural water on its adsorption by activated carbon. *J. AWWA.* **83**, 57-63, (1991).
- <sup>16</sup> S. Qi, S.S. Adham, V.L. Snoeyink, B.W. Lykins. Prediction and verification of atrazine adsorption by PAC. *J. Environ. Engineering* **120**, 202-18, (1994).
- <sup>17</sup> R.M. Narbaitz, A. Benedek. Adsorption of 1,1,2-trichloroethane from river water. *J. Environ. Engineering* **120**, 1400-15, (1994).
- <sup>18</sup> D.R.U. Knappe, Y. Matsui, V.L. Snoeyink. Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1694-8, (1998).
- <sup>19</sup> P.A. Quinlivan, L. Li, D.R.U. Knappe. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* **39**, 1663-73, (2005).
- <sup>20</sup> Q. Li, V.L. Snoeyink, B.J. Mariñas. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Res.* **37**, 773-84, (2003).
- <sup>21</sup> S.G.J. Heijman, R. Hopman. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloid Surface Physicochem. Eng. Aspect.* **151**, 303-10, (1999).
- <sup>22</sup> L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. L. R. Radovic, Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. **27**, p. 227-405, (2001).

- <sup>23</sup> C. Pelekani, V.L. Snoeyink, A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **39**, 25-7, (2001).
- <sup>24</sup> C. Pelekani, V.L. Snoeyink. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **38**, 1423-36, (2000).
- <sup>25</sup> Y. Matsui, Y. Fukuda, T. Inoue, T. Matsushita. Effect of organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.* **37**, 4413-24, (2003).
- <sup>26</sup> G. Newcombe, J. Morrison, C. Hepplewhite. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* **40**, 2135-47, (2002).
- <sup>27</sup> T. Lebean, C. Lelievre, D. Wolbert, A. Laplanche, M. Prado, P. Cote. Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an again powdered activated carbon slurry. *Water Res.* **33**, 1695-1705, (1999).
- <sup>28</sup> Y. Qiu, X. Xiao, H. Cheng, Z. Zhou, G.D. Sheng. Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4973-8, (2009).
- <sup>29</sup> I. Mueller-Harvey, V. Mlambo, J.L. Sikosana, T. Smith. E. Owen, R. H. Brown. Octanol-water partition coefficients for predicting the effects of tannins in ruminant nutrition. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 5436-44, (2007).

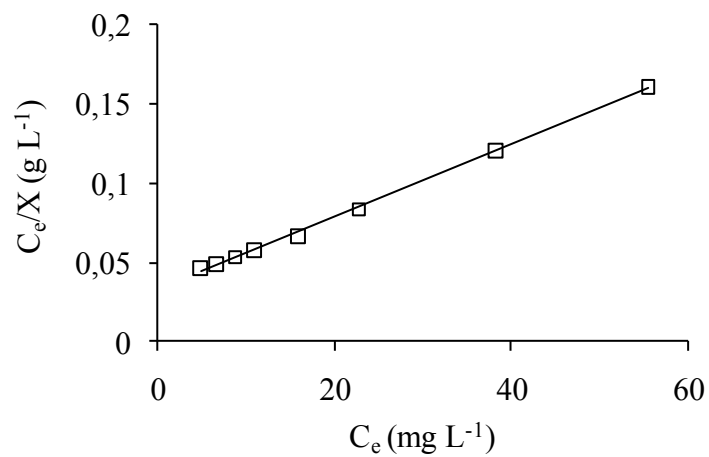
## APENDICE



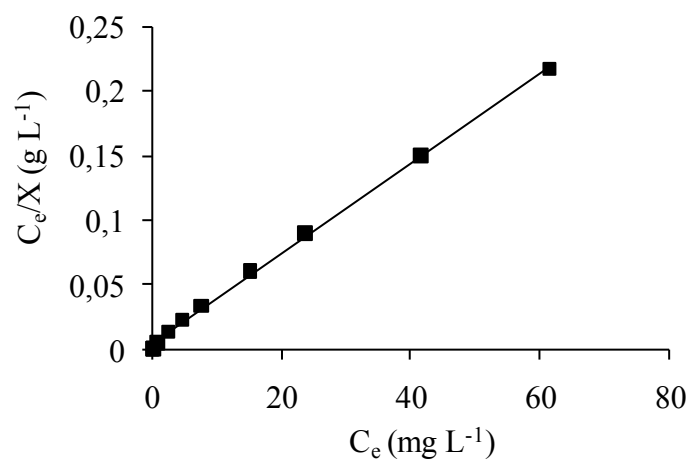
**Figura AV.1.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en AD y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



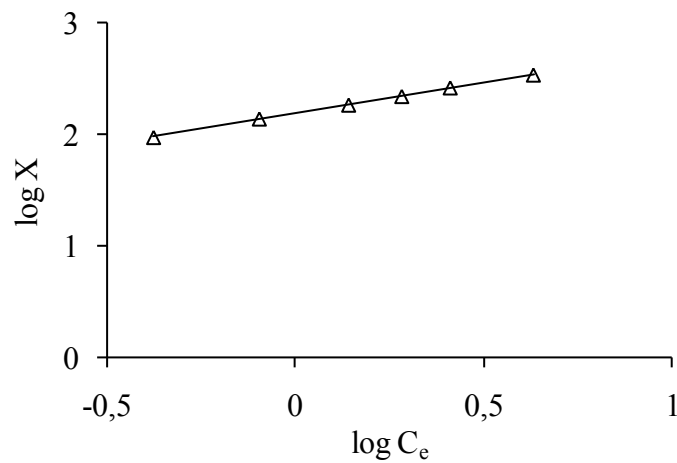
**Figura AV.2.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en AG y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



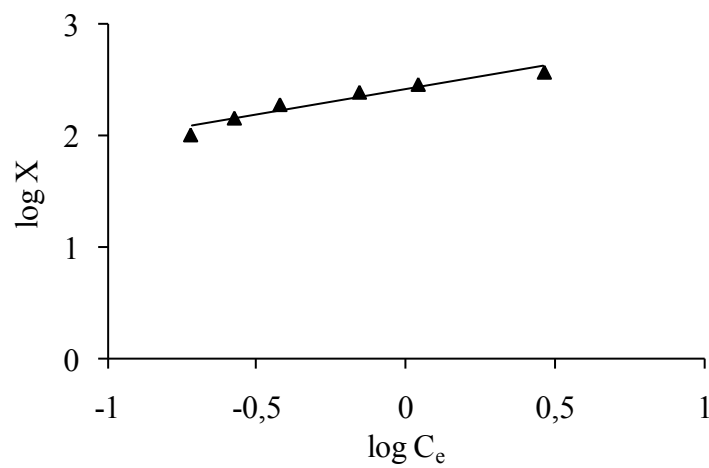
**Figura AV.3.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en AD y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



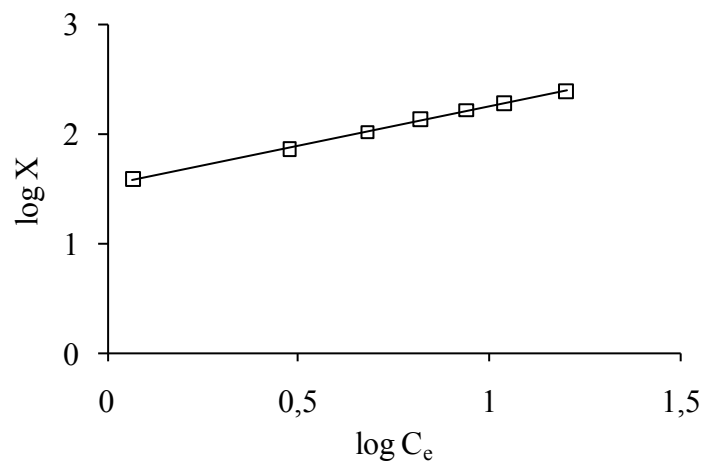
**Figura AV.4.** Representación de la ecuación de Langmuir a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en AG y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



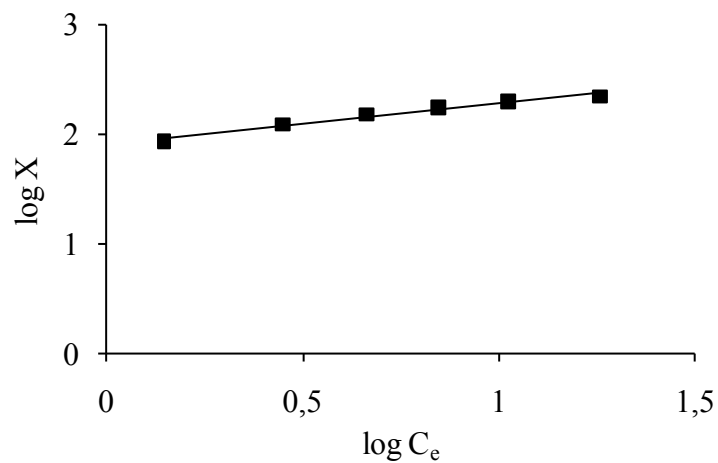
**Figura AV.5.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en AD y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



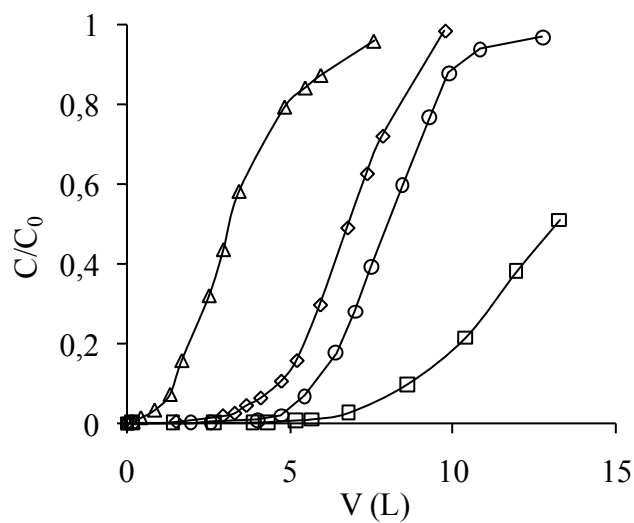
**Figura AV.6.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre TCA a 25 °C en AG y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



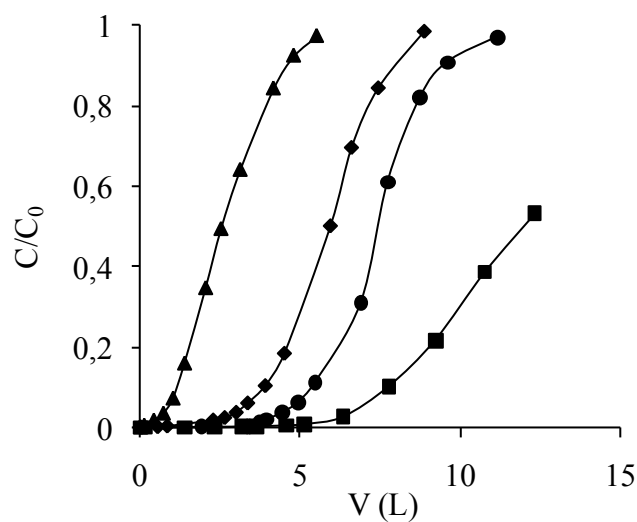
**Figura AV.7.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en AD y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



**Figura AV.8.** Representación de la ecuación de Freundlich a la isoterma de adsorción de FLX sobre CAG a 25 °C en AG y en presencia de 4 mg L<sup>-1</sup> de AT.



**Figura AV.9.** Curvas de rotura para FLX sobre CAG a 25 °C en AD en presencia de AT (4 mg/L).  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\triangle$ ); 2,0 cm ( $\diamond$ ); 3,0 ( $\circ$ ); y 4,0 cm ( $\square$ ).



**Figura AV.10.** Curvas de rotura para FLX sobre CAG a 25 °C en AG en presencia de AT (4 mg/L).  $C_0 \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$ , Flujo =  $2 \text{ mL min}^{-1}$  y altura de lecho 1,0 ( $\blacktriangle$ ); 2,0 cm ( $\blacklozenge$ ); 3,0 ( $\bullet$ ); y 4,0 cm ( $\blacksquare$ ).

## CAPÍTULO VI

Resumen de las conclusiones obtenidas

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio del proceso de adsorción en disolución acuosa del herbicida fluroxypyr sobre carbones activados con distintas formas (fibras, telas y granos). Para ello se han estudiado los siguientes aspectos del proceso de adsorción, como son:

- Estudio del efecto de la temperatura, de la dureza y la alcalinidad del agua sobre la adsorción.
- Efecto del pH en la adsorción y desorción térmica del herbicida en fibras y telas de carbón activado.
- Estudio comparativo de las cinéticas de adsorción.
- Estudio de la adsorción competitiva fluroxypyr - ácido tánico bajo condiciones estáticas y dinámicas.

La adsorción de fluroxypyr sobre los carbones activados al pH de la disolución (pH 4) muestra que, a bajas concentraciones de herbicida, cuando las interacciones adsorbato-adsorbente se ponen de manifiesto, la cantidad de fluroxypyr adsorbido está relacionada con la hidrofobicidad superficial. Las mayores interacciones adsorbato-adsorbente que se dan en las muestras desmineralizadas frente a las originales, se pueden explicar debido a que después de la desmineralización se produce un incremento de la hidrofobicidad de las superficies de los carbones. Bajo las condiciones experimentales usadas, la fibra y la tela de carbón activado son las que presentan mejores resultados debido a sus características texturales.

Los resultados del estudio del efecto de la temperatura muestran que el proceso de adsorción es exótermico entre 15 y 35 °C, debido principalmente al aumento de la energía vibracional de las moléculas adsorbidas con el incremento de la temperatura. Los parámetros termodinámicos obtenidos de las isothermas de adsorción de fluroxypyr sobre la fibra de carbón activado muestran una interacción adsorbato-adsorbente muy fuerte, debido al fuerte carácter hidrófobo de la fibra.

A bajas concentraciones de equilibrio, la cantidad de herbicida adsorbido aumenta cuando la dureza y la alcalinidad del agua aumentan y ello es debido a que cuando predominan las interacciones no-electrostáticas adsorbente-adsorbato, la sal apantalla las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de fluroxypyr cargadas en disolución produciéndose un incremento en la adsorción. Sin embargo, la cantidad adsorbida en agua destilada fue la mayor a las concentraciones de equilibrio más altas ya que en este caso no existe competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de fluroxypyr por los sitios de adsorción del adsorbente.

El estudio de la adsorción del herbicida usando columnas de carbón, muestra que los valores obtenidos del volumen de rotura y cantidad adsorbida del herbicida en el punto de rotura son más pequeños en agua del grifo que en agua destilada. La tela de carbón activado es la que presenta unas mejores características como adsorbente, ya que el valor de la altura de la zona de transferencia de masas es menor y los correspondientes valores de cantidad adsorbida son los mayores. Los resultados obtenidos también indicaron que el consumo de carbón es menor cuando se emplea como adsorbente tela frente a carbón activado granular.

Cuando se estudia la adsorción de FLX en función del pH (2, 4, 7 y 10) se deduce que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir el pH de la disolución. Este comportamiento se explica debido a las variaciones en la solubilidad del fluroxypyr y a las interacciones electrostáticas y de dispersión que aparecen con los cambios en el pH de la disolución. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 2, al cual el adsorbato se encuentra no ionizado y muestra la menor solubilidad. Es decir cuando las interacciones de dispersión adsorbente-adsorbato son las predominantes y además no existen interacciones repulsivas entre las moléculas de fluroxypyr.

El estudio de la desorción térmica del herbicida a los diferentes valores de pH muestra que cuando el pH de la disolución durante el proceso de

adsorción aumenta desde 2 a 10, se produce un incremento del 11 al 35 % en el residuo que queda sobre la superficie de carbón después de la desorción térmica del herbicida adsorbido a 800 °C. Los perfiles de DTG obtenidos de la muestra de tela de carbón activado saturada y seca, muestran dos picos de desorción cuando el proceso de adsorción se llevó a cabo a pH 2 y 4 y un solo pico cuando la adsorción se realiza a pH 7 y 10. La presencia de uno o dos picos está relacionada con el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente establecidas en el proceso de adsorción. El predominio de interacciones electrostáticas favorece los enlaces fuertes o el fluroxypyr quimisorbido. Las mayores cantidades de herbicida adsorbido y térmicamente desorbido se producen a pH 2, cuando sólo intervienen en el proceso de adsorción interacciones no-electrostáticas entre las moléculas de fluroxypyr y la superficie de carbón activado.

Las energías de desorción obtenidas de los picos de menor temperatura corresponden a las moléculas de herbicida débilmente enlazadas. Los correspondientes factores pre-exponenciales para la desorción son del orden de magnitud de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valor considerablemente menor que el valor teórico de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  para un proceso de desorción primario sin readsorción. Esto puede ser debido a la readsorción del fluroxypyr fisisorbido durante el experimento de desorción térmica. Esta readsorción se da con bastante frecuencia en materiales altamente porosos, como es el caso de la tela de carbón activado.

Los perfiles de DTGs obtenidos después del lavado con agua de la muestra de tela de carbón activado saturada y seca, muestran una mayor cantidad de herbicida liberado del carbón. Los resultados obtenidos muestran que el fluroxypyr fisisorbido es eliminado de la tela saturada y seca con el lavado con agua destilada, dejando una pequeña cantidad de residuo en la superficie del carbón después del tratamiento térmico a 800 °C.

En el estudio cinético llevado a cabo sobre carbón activado granular en disolución acuosa se han empleado varios métodos experimentales: un

sistema de baño agitado a temperatura constante y un sistema formado por una columna en régimen diferencial con distintas velocidades de flujo volumétrico. La condición de régimen diferencial se alcanza para las velocidades superficiales más altas empleadas.

Los resultados obtenidos con ambos equipos son equivalentes en términos de la evolución de la concentración del herbicida con el tiempo. Sin embargo, el método de columna de adsorción diferencial presenta la gran ventaja de poder controlar la velocidad superficial de la disolución, parámetro indispensable para poder cuantificar el fenómeno de transferencia externa del proceso. La dependencia de la velocidad inicial de adsorción con la velocidad superficial, indica que la cinética de adsorción al comienzo del proceso, está limitada por la transferencia externa de masa.

El cálculo de la velocidad de transferencia externa de masa muestra una buena correlación entre los valores experimentales y los obtenidos de forma teórica (mediante la teoría clásica de Chilton y Colburn) sabiendo que los errores experimentales resultan de la medida de las pendientes iniciales en las curvas  $C = f(t)$  y pueden alcanzar  $\pm 15\%$ . Este resultado confirma que la velocidad inicial de adsorción está controlada por el fenómeno de transferencia externa de masa con una concentración en la superficie de las partículas igual a cero.

El cálculo del valor del coeficiente de difusión interna (difusión superficial) fue estimado por medio del modelo de difusión superficial homogénea y mediante soluciones polinómicas tabuladas en bibliografía. Los valores del coeficiente de difusión superficial mostraron un buen ajuste para la mayor velocidad de flujo utilizada (con ambos métodos de obtención), mostrando que a esta velocidad superficial, el proceso de adsorción del fluroxypyr está controlado fundamentalmente por la resistencia a la transferencia de masa en el interior de las partículas. El alto valor obtenido del número de Biot confirma este resultado. El valor del coeficiente de difusión interna depende de la concentración inicial de la disolución de herbicida.

Los valores obtenidos del coeficiente de difusión interna para el sistema en columna diferencial fueron utilizados para el cálculo de este coeficiente en el sistema en baño agitado. Los resultados mostraron una mayor limitación por transferencia externa, y la obtención de un menor número de Biot en las cinéticas de adsorción llevadas a cabo en baño agitado.

Las cinéticas de adsorción obtenidas con ambos métodos se ajustaron con el modelo cinético de pseudo-primero, pseudo-segundo orden, modelo de Elovich y modelo de difusión intraparticular. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, independientemente de la concentración inicial, el mejor ajuste corresponde a los modelos de segundo orden y de Elovich. Las constantes cinéticas obtenidas fueron menores para la menor velocidad superficial empleada debido a las fuertes limitaciones por la transferencia externa de masa en la primera etapa del proceso de adsorción. El ajuste de estos modelos a los datos obtenidos experimentalmente mejora cuando la velocidad superficial disminuye.

El estudio del efecto de la materia orgánica natural (ácido tánico) en las isothermas de adsorción de fluroxypyr sobre los materiales de carbón empleados pone de manifiesto que la presencia de ácido tánico prácticamente no afecta al valor de la capacidad de adsorción. Esto se debe a que los carbones usados son muy microporosos y la concentración de ácido tánico en disolución es pequeña en comparación a la del herbicida.

La disminución de la capacidad de adsorción cuando la concentración de equilibrio en la disolución es la unidad ( $K_F$ ) indica que la presencia de ácido tánico dificulta el acceso a los microporos del carbón produciendo una disminución en la cantidad de fluroxypyr adsorbido.

Para bajas concentraciones de fluroxypyr en disolución, cuando se usa agua del grifo en vez de agua destilada tanto en ausencia como en presencia de ácido tánico, el valor de  $K_F$  aumenta. En estas condiciones predominaran las interacciones no electrostáticas adsorbente-adsorbato y la presencia de sal

apantalla las interacciones repulsivas entre las moléculas en disolución favoreciendo la adsorción de fluroxypyr. Sin embargo cuando aumenta la concentración de fluroxypyr en disolución, la mayor capacidad de adsorción se obtiene en agua destilada debido a que en este caso no hay competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de herbicida.

La adsorción del herbicida en régimen dinámico muestra que los valores de  $V_B$ ,  $X_B$  y  $X_{0,9}$  son menores en presencia de ácido tánico, así como en agua del grifo en comparación con agua destilada. Es decir que se observa un efecto competitivo tanto de la materia orgánica natural como de las sales que dan dureza al agua con las moléculas de herbicida.

La presencia de ácido tánico en la disolución aumenta el consumo de carbón pero este aumento es menor en el caso de la tela de carbón activado que en el carbón activado granular. Este resultado puede estar relacionado con la estructura microporosa más favorable de la tela que del carbón granular.

ARTÍCULOS PUBLICADOS  
HASTA LA FECHA



## Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values

L.M. Pastrana-Martínez<sup>a</sup>, M.V. López-Ramón<sup>a</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 June 2008

Accepted 1 November 2008

Available online 7 November 2008

#### Keywords:

Herbicide adsorption

Herbicide thermal desorption

Activated carbon fibers

Activated carbon cloth

pH influence on adsorption

### ABSTRACT

Adsorption of fluroxypyr was studied at pH values between 2 and 10 and at temperatures of 298 and 313 K. Adsorption capacity decreased when the solution pH increased. This was explained by changes in fluroxypyr solubility and in dispersive and electrostatic adsorbent–adsorbate interactions with the increase in pH. The highest adsorption was found at pH 2, when the solubility was the lowest and only dispersive interactions operated. An increase in temperature produced a decrease in adsorption capacity. Thermal desorption of fluroxypyr up to 1073 K left a residue on the carbon surface, which increased with higher adsorption pH. Differential thermogravimetry (DTG) profiles showed two desorption peaks at pH values of 2 and 4 and only one peak at pH values of 7 and 10. The appearance of one or two peaks may be related to the type of adsorbate–adsorbent interactions established during adsorption. The predominance of electrostatic interactions favours the strongly bound or chemisorbed fluroxypyr. One important conclusion is that the highest amounts of fluroxypyr are adsorbed and thermally desorbed when there are only non-electrostatic interactions between fluroxypyr molecules and carbon surface. Activation desorption energy and pre-exponential factor were obtained from the shift in temperature of desorption peaks with higher heating rate.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Herbicides are among the most widespread micropollutants and can be found in many surface and groundwaters due to their extensive use in agriculture. They can be hazardous to the environment and to humans, and their removal from water is very frequently required. Thus, the European maximum threshold limit for herbicides in drinking water [1] is 0.1 µg/L, although higher concentrations have sometimes been detected.

The herbicide fluroxypyr is registered for utilization in cereals, olive trees, and fallow croplands, where it is widely used to control broadleaf weeds. Its chemical formula is 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid and it belongs to the pyridine family. It is usually commercialized as an ester (Starane) that is rapidly degraded to fluroxypyr acid. The Environmental Protection Agency (USA) classifies it with category II toxicity and as an unlikely carcinogenic, although toxicity assays in rats have demonstrated nephrotoxicity and impaired renal function [2].

Organic micropollutants can be removed from water either by adsorption on a porous solid or by mineralization via heterogeneous catalysis. Thus, Aramendía et al. [3] studied the photocat-

alytic degradation of fluroxypyr in aqueous solution using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. However, no studies could be found on the adsorption of fluroxypyr on porous solids.

Because of their porous texture, surface area, and surface chemistry, powdered and granular activated carbons are commonly used in water treatments to remove organic micropollutants [4]. However, activated carbon fibers and cloths are increasingly proposed as better adsorbents than granular activated carbons because they generally show much higher adsorption kinetics and adsorption capacity. Adsorption from diluted aqueous solutions on carbons depends on the characteristics of the carbon surface, the characteristics of the adsorbate, the solution chemistry, and the temperature [5].

The solution pH, one of the factors controlling the solution chemistry, is very important when the adsorbate is a weak electrolyte. Both dissociation of the adsorbate and surface charge of the adsorbent depend on the solution pH, which therefore controls adsorbate–adsorbent interactions during the adsorption process. The solution pH can also control the desorption step after exhaustion of the adsorption capacity of the adsorbent. Thermal desorption of pollutants from exhausted or spent activated carbons is of major interest because it allows regeneration of the adsorbent for its reutilization in another adsorption cycle.

\* Corresponding author. Fax: +34 958248526.

E-mail address: cmoreno@ugr.es (C. Moreno-Castilla).

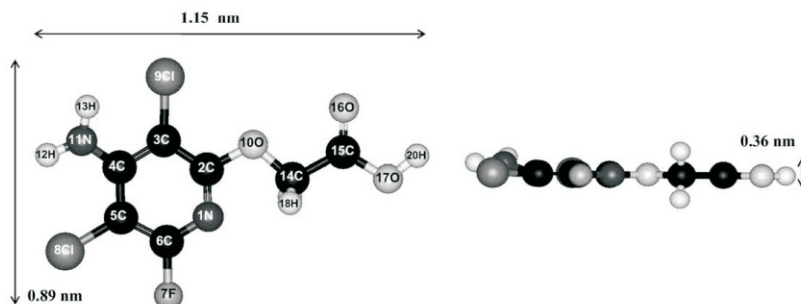


Fig. 1. Molecular dimensions of fluoroxyppy.

The present study investigated the effect of solution pH on the adsorption of fluoroxyppy from diluted aqueous solutions on activated carbon fibers and cloth and on the thermal desorption of fluoroxyppy up to 1073 K.

## 2. Materials and methods

Two commercial activated carbons were used in this study: an activated carbon fiber (ACF) with diameter of 9  $\mu\text{m}$  and length of 3 mm and an activated carbon cloth (ACC) with thickness of 0.45 mm, both supplied by Kynol Europe. The as-received ACC was cut in circles of 6 mm of diameter for the experiments.

Carbon adsorbents were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K [6], obtaining the surface area,  $S_{\text{BET}}$ , by application of the BET equation. The Dubinin–Radushkevich and Stoekli equations [7] were also applied to obtain the micropore volume,  $W_0$ , and mean micropore width,  $L_0$ . The mesopore volume of samples was obtained from the difference between the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at a relative pressure of 0.95 and the  $W_0$ .

The oxygen content of activated carbons was obtained by using an elemental analyzer (Fisons Carlo Erba 1108). Ash content was determined by burning a portion of activated carbon in a furnace at 1083 K and weighing the remaining mass. The pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was determined from potentiometric titration as described in detail elsewhere [6,8].

The herbicide was supplied by Sigma–Aldrich with a purity of 99%. The molecular structure of fluoroxyppy is depicted in Fig. 1. Its molecular dimensions were obtained from data collected by X-ray diffraction. To determine all possible conformers of the molecule, a scan was carried out at the DFT/B3LYP level of theory with the Pople's basis 6-31 +  $G^*$  [9]. Only the dihedral angles C14–O10–C2–C3 and O16–C15–C14–O10 (see Fig. 1) varied in the scan, and remaining molecular parameters were unchanged. Using Gaussian 03, Revision C.02 calculation [10], two conformers were obtained, the more stable of which had C14–O10–C2–C3 and O16–C15–C14–O10 close to 180° and 0°, respectively. At the same level of theory, this structure was again optimized at the isolated molecule approximation, giving a dipolar moment of 1.26 Debyes.

In order to simulate solvent effects on the molecular structure, a polarizable continuum model calculation within integral equation formalism [9] was carried out at the same level of theory. A value of 1.74 Debyes was obtained for the dipolar moment. The “effective fluoroxyppy molecular area” was obtained from a volume calculation implemented in Gaussian 03.

The herbicide was also characterized by potentiometric titration to determine its speciation diagram as a function of the pH, which yields information on the distribution of the different forms (neutral, anionic, or cationic) in aqueous medium at different pH values [11].

Adsorption isotherms of fluoroxyppy from aqueous solutions were obtained by using 0.05 g of carbon and 500 mL of herbicide solutions at concentrations ranging from 5 to 90 mg/L. Adsorption was carried out at 298 and 313 K using unbuffered and buffered (at pH of 2, 7 and 10) fluoroxyppy solutions. A pH of 2 was obtained with a buffer composed of phosphoric acid and monobasic potassium phosphate; pH 7 with monobasic potassium phosphate and dibasic sodium phosphate; and pH 10 with boric acid, potassium chloride, and sodium hydroxide. The pH of the unbuffered fluoroxyppy solution was taken as 4 (although it slightly changed with the herbicide concentration). Thermostated suspensions were mechanically shaken at 300 rpm during one or two days for ACF or ACC, respectively, although equilibrium was reached in several hours. Equilibrium concentrations were spectrophotometrically determined at 212 nm using a CECIL double-beam spectrophotometer model CE7200. Lambert–Beer's law was determined for each pH used.

ACC was selected to study the thermal desorption of fluoroxyppy after its adsorption at different pH values because it was easily handled than ACF. For this purpose, 0.05 g of ACC was soaked in 500 mL of fluoroxyppy solution containing 90 mg/L of the herbicide and the corresponding buffer. After equilibrium was reached, the amount adsorbed was determined by UV-spectrophotometry. After adsorption, the sample was dried in an oven at 383 K for 24 h and the cool sample was then carefully weighed, calculating the percentage weight loss at 383 K,  $W_{383}$ .

After thermal desorption of the oven-dried spent ACC, DTG profiles were obtained using a Mettler-Toledo thermobalance model TGA-SDTA 851. Sample was heated to 1073 K in dry nitrogen (80  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) at heating rates of 10–40 K/min following a method described elsewhere [12,13]. The DTG of the oven-dried spent ACC at each pH was corrected with a blank obtained after soaking ACC for two days in a solution containing only the buffer. The percentage of weight loss after heating at 1073 K,  $W_{1073}$ , was obtained from these experiments. All weight loss calculations were made with respect to the amount of adsorbed fluoroxyppy obtained from UV-spectrophotometry.

## 3. Results and discussion

The molecular structure and dimensions of fluoroxyppy are depicted in Fig. 1, its speciation diagram is shown in Fig. 2, and some of its physical characteristics are compiled in Table 1. According to the molecular dimensions of fluoroxyppy, it can gain access to the microporosity of the adsorbents. Fluoroxyppy has a relatively high dipolar moment, and its solubility in water at 298 and 313 K markedly increases when the solution pH rises from 2 to 10. This is due to an increase in the dissociation of the fluoroxyppy molecules in the same direction. Thus, the speciation diagram

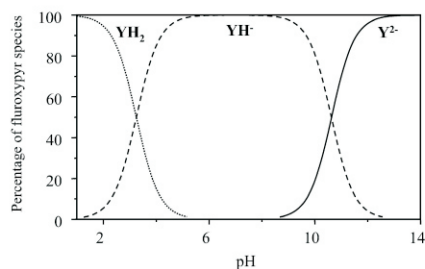


Fig. 2. Speciation diagram of fluroxyppy in aqueous solution at 298 K.

**Table 1**  
Characteristics of the adsorptive.

	298 K	313 K
Water solubility (mg/L)		
pH 2	48	85
pH 4 <sup>a</sup>	91	–
pH 7	180	255
pH 10	183	260
Dipolar moment (Debyes)	1.74	
Molecular area (nm <sup>2</sup> /molecule)	0.73	

<sup>a</sup> Unbuffered solution.

**Table 2**  
Surface characteristics of the activated carbons.

Carbon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	L <sub>0</sub> (nm)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Ash (%)	O (%)	pH <sub>PZC</sub>
ACF	1709	0.734	1.69	0.012	0.3	2.9	7.0
ACC	2128	0.913	1.69	0.020	0.2	1.7	8.0

shows that these molecules were undissociated at pH 2. An anionic species, YH<sup>-</sup>, appears at higher pH levels due to deprotonation of the carboxyl group (pK<sub>a</sub> = 3.46); it is the only anionic species observed between pH 6 and 9. Another anionic species, Y<sup>2-</sup>, appears at higher pH levels because of deprotonation of the amino group (pK<sub>a</sub> = 10.80); it is the only anionic species observed at pH values above 13.

Characteristics of the adsorbents are compiled in Table 2. They have a large surface area and are essentially microporous carbons. The mean width of micropores in both adsorbents is 1.69 nm, and they are therefore accessible to fluroxyppy molecules. They have very low oxygen content, and the pH<sub>PZC</sub> is neutral for ACF and slightly basic for ACC. A more complete characterization of these carbons is given elsewhere [6].

Adsorption isotherms obtained at different pHs and at 298 K on ACF are shown, as an example, in Fig. 3 and were fitted to the Langmuir equation [1],

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{BX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (1)$$

where  $X$  is the amount adsorbed at a given equilibrium concentration,  $C$ ,  $X_m$  is the adsorption capacity, and  $B$  is the Langmuir constant. Adsorption isotherms were very well fitted to the Langmuir equation as shown in Fig. 3.  $X_m$  values are given in Table 3. Because the tested carbons have different surface areas, the adsorption capacity is also given per unit surface area,  $X_S$ , which are also compiled in Table 3.

Blank experiments were conducted to ascertain whether the buffer was adsorbed on the carbon surface and, in this way, to compete for the same adsorption sites than fluroxyppy molecules. For this purpose, adsorption was carried out with the same buffer concentration as was used to determine the adsorption isotherms

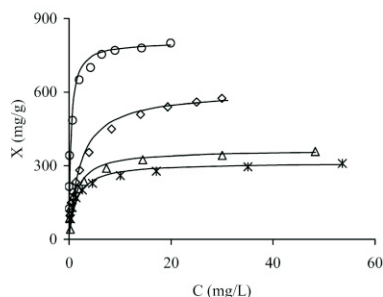


Fig. 3. Adsorption isotherms of fluroxyppy on ACF at 298 K and at pH values of 2 (○), 4 (◇), 7 (△), and 10 (\*). Curves represent the fitting of the experimental data to the Langmuir equation.

**Table 3**  
Adsorption capacities and percentage of surface area of ACF and ACC occupied by fluroxyppy at different pH values and temperatures.

Carbon	pH	298 K			313 K		
		X <sub>m</sub> (mg/g)	X <sub>S</sub> (mg/m <sup>2</sup> )	S (%)	X <sub>m</sub> (mg/g)	X <sub>S</sub> (mg/m <sup>2</sup> )	S (%)
ACF	2	807 ± 10	0.47 ± 0.01	81	719 ± 8	0.42 ± 0.01	72
	4	606 ± 10	0.35 ± 0.01	60	–	–	–
	7	364 ± 5	0.21 ± 0.01	36	327 ± 7	0.19 ± 0.01	33
	10	314 ± 4	0.18 ± 0.01	31	285 ± 4	0.17 ± 0.01	29
ACC	2	1031 ± 6	0.48 ± 0.01	83	930 ± 6	0.44 ± 0.01	76
	4	746 ± 19	0.35 ± 0.01	60	–	–	–
	7	455 ± 6	0.21 ± 0.01	36	397 ± 6	0.19 ± 0.01	33
	10	403 ± 4	0.19 ± 0.01	33	356 ± 5	0.17 ± 0.01	29

at different pHs but without fluroxyppy. Results obtained showed that a very slight adsorption of the buffer was detected only at pH 2 that was negligible compared to the amount of the herbicide adsorbed at the same pH.

Results in Table 3 show that  $X_S$  values of ACF and ACC are the same at a given pH, and that the adsorption capacity decreases when the solution pH increases. Thus, the highest adsorption was obtained at pH 2, with about 80% of the surface area covered by fluroxyppy. Therefore, fluroxyppy molecules did not cover the entire surface area of the carbons under the best experimental conditions studied.

The decrease in  $X_S$  was very marked between pH 2 and 7 but leveled off above these pH values. This behavior can be explained by: (i) variations in the solubility of fluroxyppy with pH, (ii) dispersive interactions between the aromatic ring of fluroxyppy and graphene layers of the carbon surface, and (iii) electrostatic interactions between adsorbate and adsorbent and among the adsorbed fluroxyppy molecules themselves.

Variations in solubility affect hydrophobic interactions in such a way that an increase in water solubility of the adsorbate reduces its interactions with hydrophobic parts of the adsorbent. Fig. 4 shows the linear decrease in  $X_m$  when the fluroxyppy solubility increases. The highest adsorption capacity was obtained at pH 2, at which the fluroxyppy showed its lowest solubility.

The high adsorption at this pH is also due to the predominance of dispersive interactions between the graphene layers of the adsorbent and the undissociated fluroxyppy molecules. This is in agreement with previous results published by our group for adsorption of other organic electrolytes on carbon materials [4,5,11], which indicated a higher adsorption when non-electrostatic interactions predominate between adsorbent and adsorbate.

When the solution has a pH above 2, the fluroxyppy molecules are negatively charged, whereas the carbon surface is positively

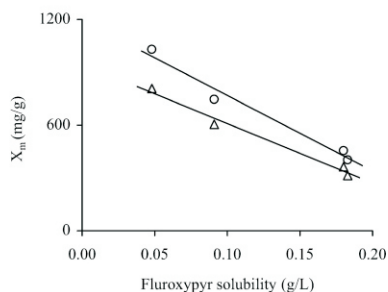


Fig. 4. Adsorption capacity of ACF ( $\Delta$ ) and ACC ( $\circ$ ) plotted against fluoroxypry solubility at 298 K.

charged below pH 7 (ACF) or pH 8 (ACC). Thus, fluoroxypry is around 80% dissociated at pH 4, giving an anionic species,  $\text{YH}^-$ . This increases electrostatic attractions between adsorbate and adsorbent and increases electrostatic repulsions among adsorbate molecules adsorbed at pH 4, while simultaneously decreasing dispersive interactions between the undissociated molecules and the carbon surface. Adsorption capacity may be lower at pH 4 than at pH 2 because the electrostatic attractions cannot overcome the decrease in adsorption capacity caused by the electrostatic repulsions and by the decrease in hydrophobic and dispersive interactions.

When adsorption is carried out at pH 7, the ACF surface is uncharged and the ACC surface has a very low positive charge, while the fluoroxypry is completely dissociated as  $\text{YH}^-$ . Under these conditions, the predominant electrostatic interaction is the repulsion among adsorbed fluoroxypry molecules. Finally, at pH 10, there is a predominance of repulsive interactions between the carbon surface (negatively charged) and the adsorbate molecules (also negatively charged) and among adsorbed fluoroxypry molecules.

The effect of temperature on fluoroxypry adsorption is shown in Table 3. Results obtained indicate a slight decrease in adsorption capacity when the temperature increases from 298 to 313 K. This is due to an increase in both the fluoroxypry solubility (Table 1) and the vibrational energy of adsorbed molecules with higher temperature. Hence, there is a decrease in hydrophobic interactions and, in addition, more adsorbed molecules have sufficient energy to overcome the attractive interactions and desorbs back into the solution.

The behavior of fluoroxypry as a function of adsorption temperature differs from that of the herbicide diuron and is similar to that of the herbicide amitrole [14]. This is likely because neither fluoroxypry nor amitrole change their molecular size with temperature, whereas diuron molecules increase their planarity with higher temperature [14,15], increasing the dipolar moment and the diffusion of diuron molecules into the microporosity of the adsorbent.

Thermal desorption of fluoroxypry was studied using oven-dried spent ACC as indicated in the experimental section. During the drying step, a certain amount of fluoroxypry is released from the spent ACC because of the drag of the adsorbate molecules during the water evaporation and the removal of the weakly adsorbed fluoroxypry molecules. Table 4 shows the different percentages of weight loss,  $W_{383}$  and  $W_{1073}$ , and the residue left on the carbon surface,  $R_{1073}$ , after heat treatment at 1073 K. DTG profiles obtained at a heating rate of 10 K/min, as an example, are depicted in Fig. 5, showing that two desorption peaks appear at pH 2 and 4, whereas only one peak appears at pH 7 and 10. The temperatures of these peaks,  $T_m$ , are compiled in Table 4.

Fig. 6 shows the effect of heating rate on oven-dried spent activated ACC when pH was 4, as an example. DTG profiles shift to

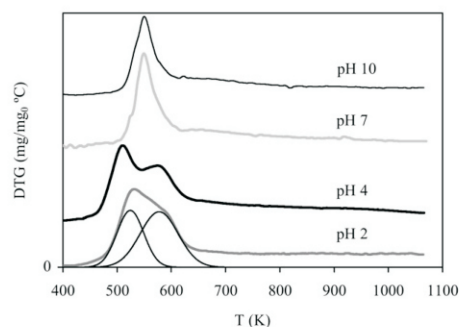


Fig. 5. DTG profiles of the oven-dried spent ACC at different pH values. Heating rate of 10 K/min.

Table 4  
Percentage of weight loss after heating the spent ACC at 383 K ( $W_{383}$ ) and 1073 K ( $W_{1073}$ ) and residue left on the carbon ( $R_{1073}$ ). Peak desorption temperature ( $T_m$ ), activation energy of desorption ( $E_a$ ) and preexponential factor ( $A$ ). Heating rate of DTGs: 10 K/min.

pH	$W_{383}$	$W_{1073}$	$R_{1073}$	$T_m$ (K)	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ ( $s^{-1}$ )
2	30	89	11	509	$89 \pm 5$	$(4.4 \pm 0.3) \times 10^6$
				570	$226 \pm 8$	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{18}$
4	8	78	22	510	$81 \pm 8$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^6$
				574	$231 \pm 20$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{19}$
7	8	69	31	550	$213 \pm 15$	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{18}$
10	4	65	35	550	$233 \pm 20$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{20}$

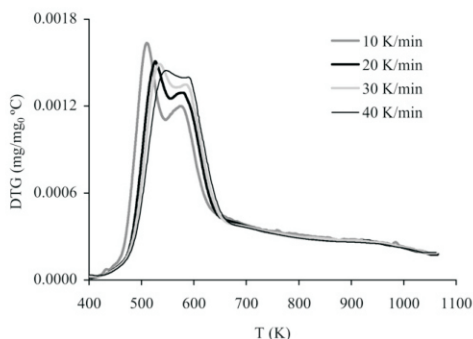


Fig. 6. DTG profiles of the oven-dried spent ACC at pH 4 obtained at different heating rates.

higher temperatures with an increase in the heating rate, according to classical temperature programmed desorption theory [16–19]. In principle, the activation desorption energy,  $E_a$ , may be calculated from the shift of the temperature  $T_m$  with heating rate  $\beta$ , according to a first-order desorption process given by

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (2)$$

In the case of physisorption,  $E_a$  corresponds to the heat of adsorption, whereas the pre-exponential factor,  $A$ , depends on the desorption mechanism. Thus, the pre-exponential factor is a frequency factor that according to the absolute reaction rate theory is equal to  $KT_m/h$ , where  $K$  and  $h$  are the Boltzmann and Planck constants, respectively. The  $T_m$  value varied between 509 and 574 K,

**Table 5**  
Results obtained after washing the oven-dried spent ACC with distilled water.

pH	$W_{383}$	$W'_{383}$	$W'_{1073}$	$R'_{1073}$	$T_m$ (K)	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ ( $s^{-1}$ )
2	30	50	93	7	570	$217 \pm 18$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{18}$
4	8	29	85	15	572	$228 \pm 10$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{19}$

$W$ ,  $W'$ ,  $R$  and  $R'$  are given in %.

so  $A$  must be of the order of  $10^{13} s^{-1}$  for an elementary desorption process without readsorption [17–19]. The  $E_a$  and  $A$  values are also compiled in Table 4.

Results in Table 4 show that when the solution pH during the adsorption process increases from 2 to 10, the  $W_{383}$  and  $W_{1073}$  values decrease, therefore increasing the residue left on the carbon surface from 11 to 35%. This indicates that when dispersive and hydrophobic interactions predominate, as in the case of pH 2, fluorexpyr is more readily removed, leaving a smaller amount of residue.

DTG profiles of the oven-dried spent ACC show two desorption peaks when the adsorption was carried out at pH 2 and 4 and only one peak at pH 7 and 10. In the case of pH 2 and 4, the desorption peak at the lower temperature corresponds to the desorption of weakly bound or physisorbed fluorexpyr, whereas the peak at the higher temperature corresponds to strongly bound or chemisorbed fluorexpyr. At pH 7 and 10, the only desorption peak appears at a temperature approximately midway between the two peaks appearing at pH 2 and 4.

The appearance of one or two peaks in the DTG profiles can be related to the type of adsorbate–adsorbent interactions established during the adsorption process. Thus, these interactions are non-electrostatic at pH 2 and partly non-electrostatic at pH 4 because 20% of the fluorexpyr is undissociated. However, at pHs 7 and 10 the only interactions are electrostatic, giving rise to one desorption peak. Therefore the predominance of electrostatic interactions favors the strongly bound or chemisorbed fluorexpyr. One important conclusion that can be drawn from these results is that the highest amounts of fluorexpyr are adsorbed and thermally desorbed when there are only non-electrostatic interactions between the fluorexpyr molecules and the carbon surface.

The activation desorption energy of weakly bound fluorexpyr is 89 and 81 kJ/mol at pH values of 2 and 4, respectively. The pre-exponential factor for desorption is of the order of magnitude of  $10^9 s^{-1}$ , considerably lower than the theoretical value of  $10^{13} s^{-1}$  for an elementary desorption process without readsorption [12,13,18]. This must be because readsorption of physisorbed fluorexpyr occurs during the TG run. This readsorption is very likely to occur on highly porous materials as in the case of ACC.

The high activation energy and order of magnitude of the pre-exponential factor for the strongly bound fluorexpyr indicate that the peak corresponds to an irreversible chemical reaction due to its decomposition, which leads to a carbonaceous residue on the carbon surface and the evolution of different gases.

In order to investigate the desorption process of fluorexpyr adsorbed at pH 2 and 4, the oven-dried spent ACC obtained at these pH values was washed with 500 mL of distilled water at 298 K. In brief, the oven-dried spent ACC was immersed in 100 mL of distilled water and the suspension was shaken at 300 rpm for one day, then the suspension was filtered out and the solution replaced with another 100 mL of distilled water, repeating the process five times. Then, the samples were again dried in the oven at 383 K for 24 h. The weight loss after this second drying step is designated as  $W'_{383}$ . These samples were again heated to 1073 K, at the different heating rates used before, recording the corresponding DTG profiles and obtaining the  $W'_{1073}$  and  $R'_{1073}$  values. Results are compiled in Table 5.

After washing the oven-dried spent ACC, there was a higher amount of fluorexpyr released from the carbon, therefore  $W'_{383}$  and  $W'_{1073}$  are higher than  $W_{383}$  and  $W_{1073}$ , respectively. In addition, the first desorption peak disappeared from the DTG profiles, leaving only the peak at the higher temperature of around 570 K, with similar  $E_a$  and  $A$  values as before washing. These results indicate that the physisorbed fluorexpyr is removed from the oven-dried spent ACC by washing with water, leaving a smaller amount of residue on the carbon surface after the heat treatment at 1073 K. These are important data in relation to the regeneration of activated carbons.

#### 4. Conclusions

Results obtained show that fluorexpyr adsorption decreases when solution pH increases from pH 2 to 10. This behavior is explained by variations in the solubility of fluorexpyr and in the dispersive and electrostatic interactions that appear with changes in the solution pH. The highest adsorption capacity is obtained at pH 2, when the adsorbate is undissociated and shows the lowest solubility and when adsorbent–adsorbate dispersive interactions predominate and there are no repulsive interactions among adsorbed fluorexpyr molecules. An increase in adsorption temperature from 298 to 313 K reduces the adsorption capacity.

When the solution pH during the adsorption process increases from 2 to 10, there is an increase from 11 to 35% in the residue left on the carbon surface after thermal desorption of the adsorbed fluorexpyr up to 1073 K. DTG profiles of the oven-dried spent ACC show two desorption peaks when the adsorption is carried out at pH 2 and 4 and only one peak at pH 7 and 10. The appearance of one or two peaks can be related to the type of adsorbate–adsorbent interactions established during the adsorption process. The predominance of electrostatic interactions favors the strongly bound or chemisorbed fluorexpyr. One important conclusion is that the highest amounts of fluorexpyr adsorbed and thermally desorbed (pH 2) are obtained when operate only non-electrostatic interactions between the fluorexpyr molecules and the carbon surface. Readsorption of physisorbed fluorexpyr occurs during the TG run. This readsorption is very likely to take place on highly porous materials as in the case of ACC. The desorption peak corresponding to the strongly bound fluorexpyr is due to an irreversible chemical reaction leading to its decomposition, which leaves a carbonaceous residue on the ACC surface. When the oven-dried spent ACC is washed with water, the physisorbed fluorexpyr is eliminated, leading to a smaller amount of residue left on the carbon surface after the heat treatment at 1073 K.

#### Acknowledgments

Authors are grateful to MEC and FEDER Project CTQ2007-67792-C02-02 and Junta de Andalucía Project RNM 547 for financial support, and to Dr. F. Partal Ureña from Departamento de Química-Física (Universidad de Jaén) for the determination of molecular dimensions and dipolar moment of fluorexpyr. L.M.P.M. acknowledges receipt of a MEC pre-doctoral fellowship.

#### References

- [1] EU, Council Directive 98/83/EC. On the quality of water intended for human consumption. 1998. Official Journal of the European Communities L330, pp. 32–54.
- [2] Fluorexpyr Fact sheet: <http://www.epa.gov/oppr001/factsheets/fluorexpyr.pdf>.
- [3] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Catal. Today 101 (2005) 187.
- [4] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, in: L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Dekker, New York, 2001, pp. 227–406.
- [5] C. Moreno-Castilla, Carbon 42 (2004) 83.

- [6] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 20 (2004) 8142.
- [7] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Dekker, New York, 1998.
- [8] H. Benaddi, T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzard, D. Legras, F. Béguin, *Carbon* 38 (2000) 669.
- [9] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models*, Wiley, New York, 2002.
- [10] M.J. Frisch, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [11] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 23 (2007) 1242.
- [12] J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, I. Bautista-Toledo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91* (1995) 3213.
- [13] M.A. Ferro-García, J.P. Joly, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 11 (1995) 7648.
- [14] M.A. Fontecha Cámara, M.V. López Ramón, M.A. Álvarez Merino, C. Moreno Castilla, *Langmuir* 22 (2006) 9586.
- [15] M.A. Fontecha Cámara, M.V. López Ramón, M.A. Álvarez Merino, C. Moreno Castilla, *Carbon* 44 (2006) 2335.
- [16] R.A. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203.
- [17] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, in: *Advances in Catalysis*, vol. 17, Academic Press, New York, 1967, p. 103.
- [18] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1967, pp. 110–111.
- [19] A. Ferrard, J.P. Joly, *Vacuum* 39 (1989) 551.



ELSEVIER

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)

## Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity

L.M. Pastrana-Martínez<sup>a</sup>, M.V. López-Ramón<sup>a</sup>, M.A. Fontecha-Cámara<sup>a</sup>,  
C. Moreno-Castilla<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 June 2009

Received in revised form

21 September 2009

Accepted 22 September 2009

Available online 25 September 2009

#### Keywords:

Herbicide adsorption

Activated carbons

Fluroxypyr breakthrough curves

Water hardness

Water alkalinity

### ABSTRACT

There has been little research into the effects of the water hardness and alkalinity of surface waters on the adsorption of herbicides on activated carbons. The aim of this study was to determine the influence of these water characteristics on fluroxypyr adsorption on different activated carbons. At low fluroxypyr surface concentrations, the amount adsorbed from distilled water was related to the surface hydrophobicity. Surface area of carbons covered by fluroxypyr molecules ranged from 60 to 65%. Variations in fluroxypyr solubility with water hardness and alkalinity showed a salting-in effect. Calcium, magnesium and bicarbonate ions were adsorbed to a varied extent on the activated carbons. The presence of fluroxypyr in solution decreased their adsorption due to a competition effect.  $K_F$  from the Freundlich equation linearly increased with water hardness due to salt-screened electrostatic repulsions between charged fluroxypyr molecules. The amount adsorbed from distilled water was largest at high fluroxypyr solution concentrations, because there was no competition between inorganic ions and fluroxypyr molecules. The column breakthrough volume and the amount adsorbed at breakthrough were smaller in tap versus distilled water. Carbon consumption was lower with activated carbon cloth than with the use of granular activated carbon.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The increased use of herbicides in agriculture has made the removal of these harmful compounds from surface waters an important environmental protection issue. Adsorption on activated carbon is a well-established and effective technique for this purpose (Radovic et al., 2001).

Fluroxypyr (FLX) belongs to the pyridine family, and its chemical formula is 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid. Toxicity assays demonstrate that it produces nephrotoxicity and impaired renal function in rats

(<http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/fluroxypyr.pdf>). It was reported that the adsorption of FLX on activated carbons was lower with higher solution pH (Pastrana-Martínez et al., 2009). The highest amount adsorbed and thermally desorbed was at pH 2, when FLX solubility was lowest and only adsorbent-adsorbate dispersive interactions operated; the predominance of electrostatic interactions favored the chemisorption of FLX.

Surface and groundwaters for human consumption have different degrees of hardness and alkalinity. Water hardness is not attributable to a single constituent and is conventionally

\* Corresponding author. Tel.: +34 958243323; fax: +34 958248526.

E-mail address: [cmoreno@ugr.es](mailto:cmoreno@ugr.es) (C. Moreno-Castilla).

0043-1354/\$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2009.09.053

expressed as the equivalent concentration of  $\text{CaCO}_3$ , although it is a property of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  (Weiner, 2000). The acid-neutralizing capacity (alkalinity) of water is the net effect of several constituents, notably bicarbonate, carbonate, and hydroxyl anions, and it is also conventionally expressed as  $\text{CaCO}_3$  concentration (Weiner, 2000).

There are two ways in which water hardness and alkalinity can affect the adsorption of micropollutants on activated carbon. First, the increase in salt concentration reduces both attractive and repulsive electrostatic interactions between adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate in solution or adsorbed due to a screening effect (Stuart et al., 1991). Second, organic micropollutant solubility depends on the salt concentration, which affects the hydration free energy and activity coefficient of the micropollutant (Breslow and Guo, 1990; Lyklema, 1993; Xie et al., 1997). When the electrolyte concentration increases, there can be a decrease (salting-out) or increase (salting-in) in micropollutant solubility. These variations in solubility affect the hydrophobic adsorbent-adsorbate interaction.

In addition, inorganic materials such as Ca accumulate on the activated carbon filters used in water treatments by forming complexes with natural organic matter, by precipitating as  $\text{CaCO}_3$  or by ion exchange with the carbon surface (McCafferty et al., 2000; Lee et al., 2003). This reduces the capacity of activated carbons to adsorb micropollutants, as in the case of simazine (Lee et al., 2003), because their adsorption sites become covered by the accumulated inorganic materials.

There has been little research on the influence of water hardness and alkalinity on the removal of herbicides from waters. The objective of the present study was to determine their effect on the batch and column adsorption of FLX on activated carbons. Various commercial activated carbons were used, conducting adsorption experiments with distilled water, laboratory-prepared water with different degrees of hardness and alkalinity, and tap water. Adsorption isotherms were analyzed by means of the Langmuir and Freundlich equations, and column adsorption data were used to obtain the breakthrough curves from which column characteristics were obtained.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Four commercial activated carbons were used: granular activated carbon (GAC) with particle size of 0.5 mm from Chemviron Carbon type 208C; activated carbon in the form of pellets with diameter of 0.7–0.8 mm and length of 4.0–4.5 mm from Norit; activated carbon fiber (ACF) with diameter of 9  $\mu\text{m}$  and length of 3 mm and activated carbon cloth (ACC) with thickness of 0.45 mm, both from Kynol Europe. Portions of GAC and Norit were demineralized using HCl and HF following the method proposed by Bishop and Ward (1958). Demineralized activated carbons are designated with the name of the carbon followed by -D. FLX was supplied by Sigma–Aldrich with a purity of 99%.

### 2.2. Characterization methods

Oxygen content of activated carbons was obtained with an elemental analyzer (Fisons Carlo Erba 1108). Ash content was

determined by burning a portion of activated carbon at 1083 K and weighing the remaining mass.

Surface area and porosity of carbons were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption isotherms at 77 K. They were measured in a volumetric glass system free of grease and mercury and capable of reaching a dynamic vacuum of  $10^{-6}$  Torr (Moreno-Castilla et al., 2004). Isotherms were used to determine the BET surface area,  $S_{\text{BET}}$ . Dubinin–Radushkevich and Stoekli equations (Bansal et al., 1998) were applied to obtain the micropore volume,  $W_0$ , and mean micropore width,  $L_0$ . Mesopore volume of samples was obtained from the difference between the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at a relative pressure of 0.95 and  $W_0$ .

Immersion enthalpies of activated carbons into benzene and water,  $\Delta_i H(\text{C}_6\text{H}_6)$  and  $\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ , respectively, were determined at 303 K using a Tian-Calvet-type isothermal calorimeter (Setaram C-80D). Samples were previously outgassed at 383 K under a dynamic vacuum of  $10^{-6}$  Torr for 8 h. Determinations were repeated at least three times.

The pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) of activated carbons was determined from potentiometric titrations as described elsewhere (Moreno-Castilla et al., 2004). The herbicide was characterized by potentiometric titration to determine its speciation diagram as a function of pH (Pastrana-Martínez et al., 2009). Its molecular dimensions were obtained from data collected by X-ray diffraction (Pastrana-Martínez et al., 2009).

### 2.3. Batch adsorption

Batch adsorption experiments were conducted between 288 and 308 K by using 0.05 g of carbon and 500 mL of herbicide solutions at concentrations ranging from 5 to 90 mg/L. Thermostated suspensions were mechanically shaken at 300 rpm until equilibrium was attained, which took from 1 to 4 days according to the adsorbent used. Equilibrium concentrations were spectrophotometrically determined at 212 nm using a CECIL double-beam spectrophotometer, model CE7200.

FLX solutions were prepared using distilled water, water with varied degrees of hardness and alkalinity, and tap water (city of Jaen, Spain). Total hardness and alkalinity were calculated according to Eqs. (1) and (2), respectively (Weiner, 2000).

$$\begin{aligned} \text{Total hardness as CaCO}_3 \text{ (mg/L)} \\ = 2.50 [\text{Ca}^{2+}, \text{mg/L}] + 4.12 [\text{Mg}^{2+}, \text{mg/L}] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Total alkalinity as CaCO}_3 \text{ (mg/L)} \\ = 0.82 [\text{HCO}_3^-, \text{mg/L}] + 1.67 [\text{CO}_3^{2-}, \text{mg/L}] \end{aligned} \quad (2)$$

Water with hardness of 40, 100, or 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  was prepared by using  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , and  $\text{NaHCO}_3$  dissolved in distilled water. In these synthetic hard waters, the  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$  and  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$  molar ratios were always kept at 1.5 and 2, respectively. Hardness of 40, 100, and 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  corresponds to soft, moderately hard, and hard waters, respectively (Weiner, 2000). The pH of the synthetic and tap waters was between 8.0 and 8.7; according to the speciation diagram of the carbonate-bicarbonate system (Weiner, 2000), only the bicarbonate ion is present at this pH range. Concentrations of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  of the

different waters used are given in Table S1 of the Supplementary material.  $\text{HCO}_3^-$  concentrations were determined by titration with 0.1 N HCl, and  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations by ICP mass.

Adsorption kinetics were determined by means of a batch method described elsewhere (Fontecha-Cámara et al., 2008). Each data point was obtained by using 0.05 g of carbon and 500 mL of herbicide solution containing 40 mg/L. Suspensions were mechanically shaken at 300 rpm and measurements were performed at least twice to test their reproducibility.

#### 2.4. Column adsorption

Column adsorption was carried out in glass columns (inner diameter of 9 mm) into which GAC or ACC circles were packed after presoaking in distilled or tap water at 298 K for 3 days. A FLX solution (30 mg/L) was pumped down through columns with different adsorbent bed depths using a peristaltic pump at a flow rate of 2 mL/min. Outlet concentrations were periodically measured and breakthrough curves were obtained, plotting the relative FLX concentration as a function of the volume of solution passed through the bed.

### 3. Results and discussion

Characteristics of the adsorbents are compiled in Table 1. Mean width of micropores ranged from 1.21 to 1.69 nm, therefore they were fully accessible to FLX molecules, whose dimensions are  $1.15 \times 0.89 \times 0.36$  nm (length  $\times$  width  $\times$  height) (Pastrana-Martínez et al., 2009). GAC and Norit demineralization produced a decrease in their ash content and a slight increase in their mesoporosity, probably due to the removal of mineral matter in these pores; this treatment also diminished the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  and oxygen content.

Immersion enthalpies of activated carbons into benzene and water are shown in Table 1. Immersion into benzene is assumed to be proportional to the surface area of the carbon accessible to benzene molecules. This is because they have no specific interactions with oxygen surface groups, as revealed by analysis of isotherms and immersion enthalpy of carbons with different oxygen surface groups (López-Ramón et al., 2000). In contrast, immersion of activated carbons into water depends on specific and non-specific interactions. Specific interactions include those with surface oxygen complexes, especially of acid character, with basic groups containing no oxygen, and with mineral matter. Non-specific

interactions are the micropore filling and the adsorption on the external surface (López-Ramón et al., 2000; Carrasco-Marín et al., 1997).

The ratio between the immersion enthalpies into water and benzene,  $\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})/\Delta_i\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , was used as a measure of the hydrophobicity of the adsorbent surface, with a lower ratio indicating greater hydrophobicity. Results listed in Table 1 show that ACF and ACC had a similar hydrophobicity, which was the highest among the activated carbons used. GAC and Norit samples showed a lower hydrophobicity because of their higher ash and oxygen contents; demineralization of the carbons reduced these contents and increased their hydrophobicity.

The FLX speciation diagram is shown in the Supplementary material (Fig. S1). FLX has two pK values: pK<sub>1</sub> at 3.46, from deprotonation of the carboxyl group; and pK<sub>2</sub> at 10.89, from deprotonation of the amino group.

Fig. 1 shows adsorption isotherms of FLX from distilled water at 298 K on some of the activated carbons. FLX aqueous solutions were unbuffered, and their final pH after attaining adsorption equilibrium was around 4. At this pH, FLX molecules are around 80% dissociated as anionic species ( $\text{FLX}^-$ ), whereas the carbon surfaces are positively charged. Therefore, attractive adsorbent-adsorbate electrostatic interactions appear in addition to non-electrostatic interactions.

Adsorption isotherms were fitted to Langmuir and Freundlich Eqs. (3) and (4), respectively:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{BX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (3)$$

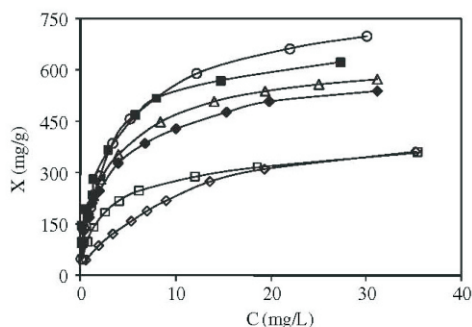
$$X = K_F C^{1/n} \quad (4)$$

where  $X$  is the amount adsorbed at a given equilibrium concentration,  $C$ ,  $X_m$  is the adsorption capacity, and  $B$  is the Langmuir constant. In the Freundlich equation,  $C$  and  $X$  have the same meaning,  $n$  (dimensionless) is an empirical parameter, and  $K_F$  is the so-called unit capacity factor, equivalent to the amount adsorbed at an equilibrium concentration of 1 mg/L. Unlike the Langmuir isotherm, the Freundlich isotherm does not indicate an adsorption limit when the surface coverage is sufficient to fill a monolayer. This equation is therefore expected to fail at high adsorbate concentrations (Crittenden and Thomas, 1998).

Results of the two equations are given in Table 2. The linear regression coefficient values show that, in general, the Langmuir equation fitted the adsorption isotherms better than the Freundlich equation. The Langmuir equation shows the

**Table 1 – Surface characteristics of the activated carbons.**

Carbon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_D$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$L_0$ (nm)	Mesopore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Ash (%)	O (%)	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	$-\Delta_i\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ( $\text{J/g}$ )	$-\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ ( $\text{J/g}$ )	$\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})/$ $\Delta_i\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$
ACF	1709	0.734	1.69	0.012	0.3	2.9	7.0	$179.0 \pm 1.0$	$60.5 \pm 1.1$	0.34
ACC	2128	0.913	1.69	0.020	0.2	1.7	8.0	$204.0 \pm 1.1$	$67.0 \pm 0.5$	0.33
GAC	1191	0.494	1.41	0.002	2.4	4.1	7.6	$134.5 \pm 0.5$	$60.4 \pm 1.6$	0.45
GAC-D	1144	0.471	1.35	0.010	0.1	2.4	6.0	$131.0 \pm 1.0$	$53.0 \pm 1.0$	0.40
Norit	948	0.393	1.35	0.085	5.1	3.4	8.0	$111.2 \pm 0.8$	$56.3 \pm 0.5$	0.51
Norit-D	920	0.372	1.21	0.123	0.3	2.8	6.8	$116.2 \pm 0.7$	$49.1 \pm 0.3$	0.42



**Fig. 1 – Adsorption isotherms of fluoroxyppyron on ACC (○), ACF (△), GAC (◆), GAC-D (□) at 298 K; ACF (■) at 288 K; and ACF (◇) at 308 K.**

adsorption capacity of the adsorbents and the  $B$  constant from which the adsorption thermodynamic parameters can be obtained, as discussed below.

$K_F$  values followed the order  $ACF \approx ACC > GAC-D \approx Norit-D > GAC \approx Norit$ , the same as the order of their surface hydrophobicity. Hence, at low FLX surface concentrations, when adsorbent–adsorbate interactions are usually apparent (Mueller et al., 1985), the amount of FLX adsorbed can be related to the surface hydrophobicity.

GAC and Norit demineralization made the knee of the adsorption isotherms more closed, as exemplified in Fig. 1 for GAC-D versus GAC. This is related to the  $B$  value of the Langmuir equation, which was much higher in GAC-D and Norit-D than in GAC and Norit, respectively (Table 2). The stronger adsorbent–adsorbate interactions on the demineralized versus original samples may be due to the post-demineralization increase in hydrophobicity of the carbon surfaces. This explains the higher  $K_F$  value of the demineralized versus original carbons. However, adsorption isotherms did not differ between demineralized and original activated carbons at high FLX surface concentrations, therefore their  $X_m$  values were practically the same (Table 2).

The surface area of carbons covered by FLX molecules,  $\theta$ , is given in Table 2. It was calculated from the FLX molecular

area,  $0.73 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  (Pastrana-Martínez et al., 2009), and  $X_m$ . Values of  $\theta$  were quite close, ranging from 60 to 65%. Hence, not all of the activated carbon surface area was used in the removal of FLX molecules. This is likely due to the greater repulsions between adsorbed FLX molecules at high coverage and/or to the lesser accessibility of the smaller micropores for the FLX molecules compared with the  $N_2$  molecules used to determine  $S_{BET}$ .

The effect of temperature on FLX adsorption on ACF is depicted in Fig. 1, as an example. Adsorption was exothermic between 288 and 308 K due to an increase in the vibrational energy of adsorbed molecules with higher temperature. Hence, more adsorbed molecules have sufficient energy to overcome the attractive interactions and desorb back into solution. Van't Hoff Eq. (5) was used to obtain the enthalpy,  $\Delta H$ , and entropy,  $\Delta S$ , of the adsorption process.

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (5)$$

The value of  $K$  is defined as:

$$K = \gamma_a X / \gamma_s C \quad (6)$$

where  $\gamma_a$  and  $\gamma_s$  are the activity coefficients of the adsorbate on the adsorbent and in solution, respectively, and  $X$  and  $C$  have the same meaning as in Eq. (3). When  $C$  approaches zero, the activity coefficients approach unity, and  $K$  can therefore be obtained by extrapolating  $C$  to zero (Aksu and Kabasakal, 2004; Chingombe et al., 2006). Thus,  $K$  is the inverse of the intercept ( $BX_m$ ) value of the plot of  $C/X$  versus  $X$ , which is the linearized form of Langmuir Eq. (2).

The thermodynamic parameters obtained are compiled in Table 3. Adsorption of FLX on ACF was the most exothermic process, indicating a very strong adsorbent–adsorbate interaction. The entropy variation was lowest in this case because the adsorbed molecules had less freedom than on the other carbons studied. ACF–FLX interactions were strongest because ACF was more hydrophobic than both GAC and GAC-D, increasing the hydrophobic interactions. In addition, under the experimental conditions used (pH 4), the positive charge was higher on ACF than on GAC-D, therefore the FLX molecules showed greater attractive electrostatic interactions with ACF than with GAC-D. Adsorption enthalpy on GAC-D was more exothermic than on GAC, indicating a stronger adsorbent–adsorbate interaction for GAC-D than for GAC.

**Table 2 – Results of application of the Langmuir and Freundlich equations to the adsorption isotherms of FLX on different carbons at 298 K, and surface coverage ( $\theta$ ).**

Carbon	Langmuir equation				Freundlich equation		
	$X_m$ (mg/g)	$B$ (L/mg)	$R^2$	$\theta$ (%)	$n$	$K_F$	$R^2$
ACF	606 ± 10	0.46 ± 0.05	0.997	61	3.2 ± 0.2	219 ± 1	0.987
ACC	746 ± 19	0.40 ± 0.05	0.994	60	2.1 ± 0.3	210 ± 3	0.920
GAC	451 ± 20	0.12 ± 0.02	0.982	65	2.3 ± 0.1	78 ± 1	0.980
GAC-D	415 ± 11	0.24 ± 0.03	0.996	63	2.5 ± 0.3	127 ± 1	0.963
Norit	360 ± 12	0.15 ± 0.02	0.990	65	2.5 ± 0.1	76 ± 1	0.994
Norit-D	344 ± 11	0.30 ± 0.04	0.992	64	3.6 ± 0.1	118 ± 1	0.995

Freundlich parameters are based on units of  $X$  (mg/g) and  $C$  (mg/L).

**Table 3 – Thermodynamic parameters from adsorption isotherms between 288 and 308 K.**

Carbon	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
ACF	$-15.2 \pm 1.7$	$41.6 \pm 5.6$
GAC	$-6.4 \pm 0.6$	$56.2 \pm 2.2$
GAC-D	$-9.8 \pm 1.1$	$52.4 \pm 3.2$

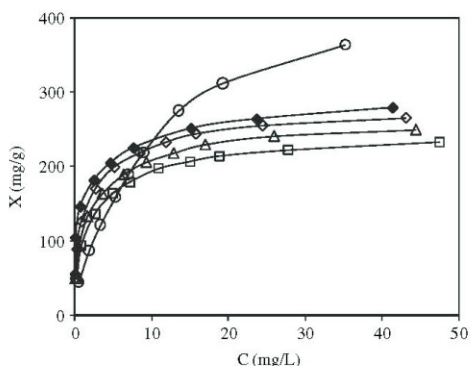
FLX adsorption kinetic curves on some activated carbons can be seen in Fig. S2 of the Supplementary material. These curves were fitted to pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption rate equations, with the latter (represented by Eq. 7) giving the best fit.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

where  $k_2$  (g/mg min), is the pseudo-second-order rate constant, and  $q_e$  and  $q$  (mg/g), are the adsorbate uptake at equilibrium and time  $t$ , respectively. Values of  $k_2$  for ACF, ACC, and GAC were  $6.2 \times 10^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{-5}$ , and  $1.8 \times 10^{-5}$  g/mg min, respectively. Adsorption kinetics on ACF were much faster than on GAC due to the much smaller size of the fiber and its different micropore network. Thus, micropores are more easily reached in ACF than in GAC because they are perpendicular to the fiber axis and directly open to the external surface. The adsorption kinetics were slower on ACC due to the increase in size from the weaving of the fibers, but it was still faster than on GAC (Fontecha-Cámara et al., 2008).

ACC and GAC were used to study the effects on FLX adsorption of water hardness and alkalinity. The stability of bicarbonate ions in the presence of FLX was first determined using water with hardness of 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  and alkalinity of 202 mg/L  $\text{CaCO}_3$  to prepare a solution containing 90 mg/L of FLX. Bicarbonate,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations showed no change after 1 week at 298 K.

Variations in FLX solubility as a function of water hardness and alkalinity are given in the Supplementary material (Table S2), showing a greater solubility with increased water



**Fig. 2 – Adsorption isotherms of FLX on GAC at 298 K from water with different degrees of hardness. Distilled water (○); 40 mg/L of  $\text{CaCO}_3$  (□); 100 mg/L of  $\text{CaCO}_3$  (△); 200 mg/L of  $\text{CaCO}_3$  (◇); and 315 mg/L of  $\text{CaCO}_3$  (◆).**

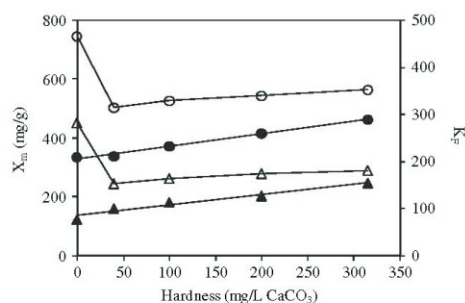
hardness or salting-in effect. This is due to an increase in FLX hydration as a consequence of its higher dissociation. Thus, FLX molecules are 80% dissociated in distilled water (pH 4) and 100% dissociated, as  $\text{FLX}^-$ , with higher water hardness and alkalinity (pH 8–8.7).

Bicarbonate,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  ions were adsorbed on the activated carbons to different extents, as can be seen in the Supplementary material (Fig. S3). A smaller amount of inorganic ions was adsorbed when FLX was present in the solution, due to competition with FLX molecules.

On the other hand, water hardness and alkalinity had practically no effect on the FLX speciation diagram (see Fig. S4 of the Supplementary material), with only a slight change in the  $\text{pK}_1$  value, which changed from 3.46 to 3.70 and  $\text{pK}_2$  from 10.89 to 10.77 when water hardness increased from zero to 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . Conversely, higher water hardness and alkalinity increased the surface charge (either positive or negative) at a given solution pH and slightly increased the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of the activated carbon (see Figs. S5 and S6 of the Supplementary material). This increase in surface charge was due to inorganic ion adsorption, as indicated above.

Adsorption isotherms on GAC from aqueous solutions with different hardness and alkalinity values are depicted, as an example, in Fig. 2. The final solution pH ranged from 8 to 8.7 according to the hardness and alkalinity of the water. Under these conditions, carbon surfaces would be practically uncharged, whereas FLX molecules would be completely dissociated as  $\text{FLX}^-$ . Therefore, non-electrostatic adsorbent-adsorbate interactions would predominate. Adsorption isotherms show that below an equilibrium concentration of around 6 mg/L, the amount adsorbed increased with greater water hardness. However, the amount adsorbed from distilled water was largest at higher equilibrium concentrations.

Fig. 3 depicts the variations in  $K_F$  and  $X_m$  with water hardness, which reflect the shape of the adsorption isotherms. Thus,  $K_F$  increased linearly when the water hardness increased, because salt screens electrostatic repulsions between charged FLX molecules when non-electrostatic adsorbent-adsorbate attraction predominates, increasing their adsorption (van de Steeg et al., 1992; Newcombe and Drikas, 1997). The highest  $X_m$  value was found with distilled



**Fig. 3 – Variation of  $K_F$  (closed symbols) and  $X_m$  (open symbols) in ACC (circles) and GAC (triangles) as a function of water hardness.**

**Table 4 – Characteristics of ACC and GAC beds to remove FLX from tap and distilled (values in parentheses) water at 298 K.**

Sample	Mass (g)	Bed depth (cm)	$V_B$ (L)	$X_B$ (mg/g)	$H_{MTZ}$ (cm)	PD (%)
ACC	0.130	1.1	0.79 (1.13)	183 (263)	1.3 (1.3)	22
	0.255	2.0	3.03 (4.14)	364 (471)	1.3 (1.3)	24
	0.503	4.0	6.19	376	n.d.	24
GAC	0.323	1.1	0.71 (0.90)	64 (89)	1.6 (1.7)	41
	0.630	2.0	3.42 (4.05)	155 (191)	1.6 (1.7)	44
	1.265	4.0	6.94	168	n.d.	45

n.d., not determined.

water, because there was no competition between inorganic ions and FLX molecules for the adsorption sites of the adsorbent. This competition is apparent at solution concentrations above 6 mg/L. Therefore, when distilled water was used, bicarbonate and other inorganic ions did not cover the adsorbent surface, which was only available to FLX molecules.

Column adsorption experiments were carried out with FLX solutions in distilled and tap water and using ACC and GAC. Breakthrough curves obtained with ACC are shown in Fig. S7 of the Supplementary material. Characteristics of carbon beds (Table 4) were calculated from these curves following a method described elsewhere (Zogorski and Faust, 1978). In these tables,  $V_B$  is the breakthrough volume at a relative concentration of 0.02 (arbitrarily chosen),  $X_B$  is the amount of herbicide adsorbed up to the initial breakthrough, and  $H_{MTZ}$  is the height of the mass transfer zone. A lower height reflects a faster adsorption rate. Finally, PD is the packing degree of the bed.

Results in Table 4 show that  $V_B$  and  $X_B$  were smaller in tap water than in distilled water. This is due to the high FLX inlet concentration used, at which competition between FLX molecules and inorganic ions is apparent, as commented above in relation to adsorption isotherms. The  $H_{MTZ}$  value was independent of the bed depth for each adsorbent within the studied range, an expected result if the physicochemical characteristics of the adsorption process do not change with bed depth (Zogorski and Faust, 1978). Comparison between the two adsorbents at the same bed depth showed that ACC had the best characteristics for FLX removal, i.e., the lowest

$H_{MTZ}$  and highest  $X_B$  value. In the case of GAC, the amount of carbon packed in the column bed was double that observed for ACC at the same bed depth, and the PD value was also higher in GAC than in ACC. However, ACC behaves as a better adsorbent than GAC because it has a more appropriate porosity for dynamic adsorption.

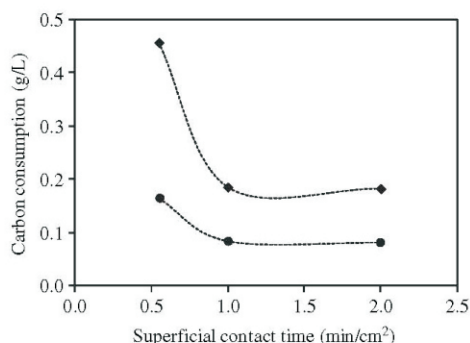
Carbon saturation rate is a function of the working conditions and the amount and nature of the micropollutant. Since carbon consumption depends on the superficial contact time, a good method of presenting data is to plot carbon consumption against the individual superficial contact time for each column. Carbon consumption requirement was calculated by dividing the mass of carbon by the breakthrough volume. Curves obtained are depicted in Fig. 4 in the case of tap water. They allow the optimum combination of superficial contact time and carbon saturation rate to be determined. Results obtained indicate that carbon consumption was lower when ACC was used.

The efficiency of ACC in removing FLX from tap water was greater using batch versus column adsorption. Thus, 93 mg were removed by 0.225 g of the carbon bed at the breakthrough point after a contact time of around 25 h, whereas the same amount was eliminated by only 0.16 g of ACC under batch adsorption.

#### 4. Conclusions

In all activated carbons studied it was found that at low FLX surface concentrations, when adsorbent-adsorbate interactions are usually apparent, the amount of FLX adsorbed was related to the surface hydrophobicity. Thus, the higher the surface hydrophobicity, the higher the amount of FLX adsorbed. The surface area of carbons covered by FLX molecules ranged from 60 to 65%. Hence, not all of the activated carbon surface area was used in the removal of FLX molecules. This was likely due to the greater repulsions between adsorbed FLX molecules at high coverage and/or to the lesser accessibility of the smaller micropores for the FLX molecules. Adsorption was exothermic between 288 and 308 K and the adsorption enthalpy increased when the hydrophobicity of the carbon surface increased.

Adsorption isotherms showed that below an FLX equilibrium concentration of around 6 mg/L, the amount adsorbed increased with greater water hardness. However, the amount adsorbed from distilled water was largest at higher equilibrium concentrations. Thus,  $K_F$  from the Freundlich equation increased linearly when the water hardness increased,



**Fig. 4 – Carbon consumption as a function of superficial contact time for FLX solved in tap water.  $C_0 = 30$  mg/L, flow 2 mL/min, ACC (●) and GAC (◆).**

because salt screens electrostatic repulsions between charged FLX molecules when non-electrostatic adsorbent–adsorbate attraction predominates, increasing their adsorption. The highest  $X_m$  value from the Langmuir equation was found with distilled water, because there was no competition between inorganic ions and FLX molecules for the adsorption sites of the adsorbent. This competition was apparent at solution concentrations above 6 mg/L.

The column breakthrough volume and the amount adsorbed at breakthrough were smaller in tap water than in distilled water. Comparison between the adsorbents at the same bed depth showed that ACC had the best characteristics for FLX removal. In addition, carbon consumption was lower with ACC than with the use of granular activated carbon.

### Acknowledgments

The authors are grateful to MEC and FEDER project CTQ2007-67792-C02-02 and Junta de Andalucía project RNM 547 for financial support. LMPM acknowledges receipt of an MEC pre-doctoral fellowship.

### Appendix A. Supplemental material

Supplementary information for this manuscript can be downloaded at doi:10.1016/j.watres.2009.09.053.

### REFERENCES

- Aksu, Z., Kabasakal, E., 2004. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 35, 223–240.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1998. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York.
- Bishop, M., Ward, D.L., 1958. The direct determination of mineral matter in coal. *Fuel* 37, 191–200.
- Breslow, R., Guo, T., 1990. Surface tension measurements show that chaotropic salting-in denaturants are not just water-structure breakers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 167–169.
- Garrasco-Marín, F., Mueden, A., Centeno, T.A., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., 1997. Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 2211–2215.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., 2006. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *J. Colloid Interface Sci.* 297, 434–442.
- Crittenden, B., Thomas, W.J., 1998. *Adsorption Technology & Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Pastrana-Martínez, L.M., Moreno-Castilla, C., 2008. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 156, 472–477.
- Lee, S.H., Nishijima, W., Lee, C.H., Okada, M., 2003. Calcium accumulation on activated carbon deteriorates synthetic organic chemicals adsorption. *Water Res.* 37, 4631–4636.
- López-Ramón, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., 2000. Specific and nonspecific interactions between methanol and ethanol and active carbons. *Langmuir* 16, 5967–5972.
- Lyklema, J., 1993. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. In: *Fundamentals*, Vol. I. Academic Press, New York.
- McCafferty, N.D., Callow, M.E., Hoggert, L., Holden, B., Leadbeater, B.S.C., 2000. Application of method to quantify carbonate precipitated on granular activated carbon used in potable water treatment. *Water Res.* 34, 2199–2206.
- Moreno-Castilla, C., Álvarez-Merino, M.A., López-Ramón, M.V., Rivera-Utrilla, J., 2004. Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength and dissolved natural organic matter. *Langmuir* 20 (19), 8142–8148.
- Mueller, G., Radke, G.J., Prausnitz, J.M., 1985. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. *J. Colloid Interface Sci.* 103 (2), 466–483.
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997. Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250.
- Pastrana-Martínez, L.M., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C., 2009. Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluoroxyppy on activated carbon fibers and cloth at different pH values. *J. Colloid Interface Sci.* 331 (1), 2–7.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27. Marcel Dekker, New York, pp. 227–405.
- Stuart, M.A., Fleer, G.J., Lyklema, J., Norde, W., Scheutjens, J.M.H.M., 1991. Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 477–535.
- van de Steeg, H., Cohen Stuart, M., de Keizer, A., Bijsterbosch, B.H., 1992. Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces. *Langmuir* 8, 2538–2546.
- Weiner, E.R. (Ed.), 2000. *Applications of Environmental Chemistry. A Practical Guide for Environmental Professionals*. Lewis Publishers, Washington DC.
- Xie, W.H., Shiu, W.Y., Mackay, D., 1997. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.* 44, 429–444.
- Zogorski, J.S., Faust, S.D., 1978. Operational parameters for optimum removal of phenolic compounds from polluted waters by columns of activated carbon. In: Chermisinoff, P.N., Ellerbusch, F. (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 753–777.

# APORTACIONES A CONGRESOS



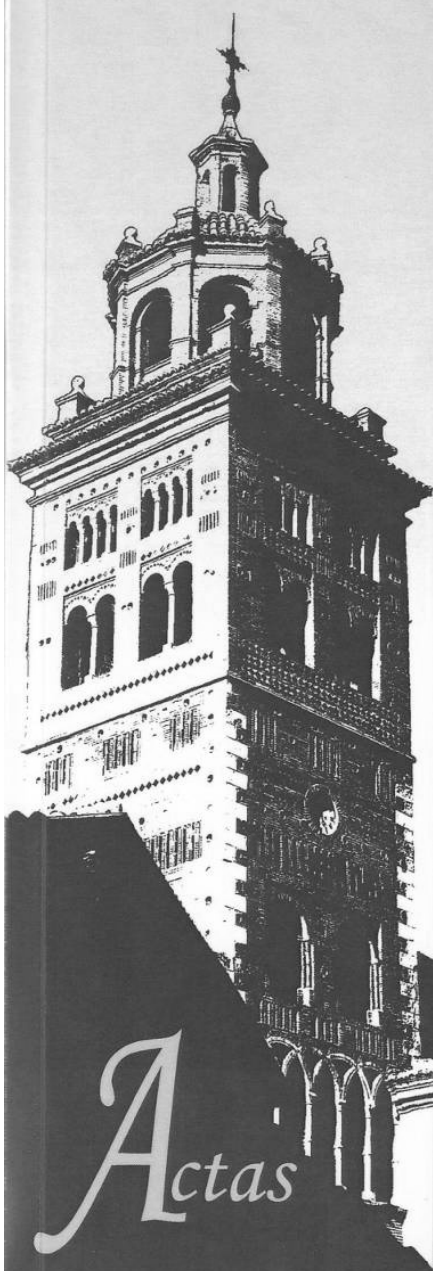
GRUPO  
ESPAÑOL  
CARBÓN

# IX Reunión del Grupo Español del Carbón

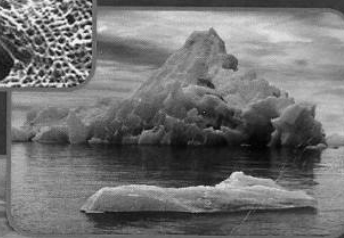
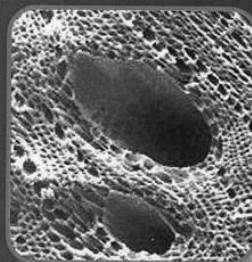
22-24 Octubre 2007

Teruel

Sede Territorial de la  
Diputación General de Aragón



*Actas*



Organizada por:

**icb**  
INSTITUTO DE  
CARBOQUIMICA



# ADSORCIÓN DE FLUROXYPYR EN MATERIALES DE CARBÓN. EFECTO DE LA TEXTURA POROSA, pH DE LA DISOLUCIÓN Y TEMPERATURA

*L. M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2</sup>, M. V. López-Ramón<sup>1</sup>, M. A. Fontecha-Cámara<sup>1</sup>*  
*<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén. <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada.*

**Palabras Claves:** carbón activado, herbicidas, adsorción en disolución

## 1. Introducción

La contaminación de aguas medioambientales por pesticidas, particularmente los herbicidas, ha sido reconocida durante muchos años en la agricultura, por ello es necesario desarrollar la información necesaria sobre las características de estos contaminantes para poder adoptar estrategias que prevengan o reduzcan al mínimo los impactos adversos que tienen sobre el bienestar humano y los medios naturales. El tratamiento de las aguas contaminadas por adsorción sobre carbones activados es una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas. El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de diferentes carbones activados en la eliminación de fluroxypyr de disoluciones acuosas.

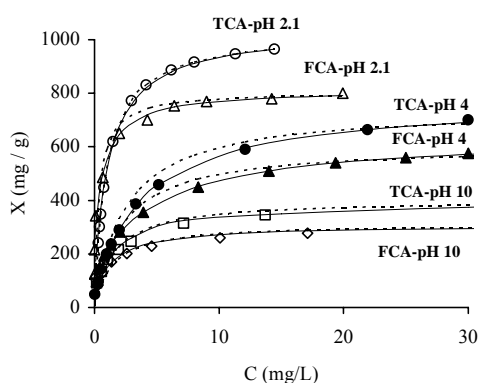
## 2. Experimental

En este estudio se han utilizado dos materiales de carbón comerciales: una fibra (FCA) y una tela de carbón activados (TCA), suministradas por Kynol Europe. Los adsorbentes fueron caracterizados con objeto de conocer su área superficial, textura porosa y química superficial [1].

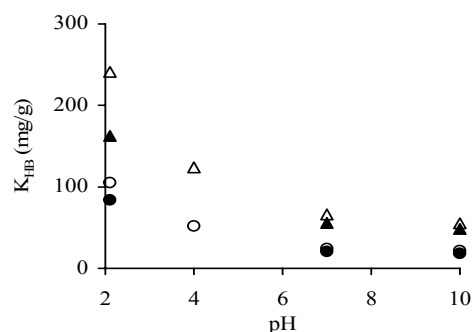
El adsorbente utilizado en este estudio ha sido el herbicida fluroxypyr (ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético), suministrado por Sigma Aldrich. Para este herbicida se determinó su tamaño, área molecular, momento dipolar y diagrama de distribución de especies en función del pH. La adsorción de fluroxypyr, en régimen estático, se llevó a cabo a 25 y 40 °C y a diferentes pHs. Para ello se adicionaron 0,5 L de disolución a matraces que contenían diferentes cantidades de adsorbente (0,02 y 0,05 g), dependiendo del pH de trabajo. Las suspensiones se mantuvieron en agitación continua a 300 rpm hasta que se alcanzó el equilibrio. Las concentraciones de equilibrio se determinaron espectrofotométricamente a  $\lambda = 212$  nm.

## 3. Resultados y discusión

El área superficial y volumen de microporos de la muestra TCA es mayor que la de la FCA, aunque ambos carbones poseen un ancho de microporos ( $L_0$ ) similar. La FCA posee igual número de grupos ácidos y básicos ( $\text{pH}_{\text{PCC}} = 7,0$ ); sin embargo, en el caso de la TCA la basicidad superficial es mayor que la acidez superficial ( $\text{pH}_{\text{PCC}} = 8,0$ ). El fluroxypyr es una molécula relativamente hidrófila ( $s_{25^\circ\text{C}} = 91 \text{ mg/L}$ ;  $\log K_{\text{ow}} = -1,24$ ), con un momento dipolar de 2,6 D, un área molecular de  $0,67 \text{ nm}^2/\text{molécula}$  y que no posee diferentes conformaciones moleculares, su estructura es plana. El diagrama de distribución de especies muestra que por debajo de pH 5 este herbicida existe como especie neutra ( $\text{FH}_2$ ) y como especies desprotonadas a pHs por encima de 5:  $\text{FH}^-$  (pH = 5-9) y  $\text{F}^{2-}$  (pH = 9-14).



**Figura 1.** Isotermas de adsorción de fluroxypyr en FCA y TCA a 25 °C. La curva discontinua representa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir y la curva continua el ajuste a la ecuación modificada de Langmuir.



**Figura 2.** Efecto del pH en la constante de capacidad por enlace hidrófobo ( $K_{\text{HB}}$ ) para la adsorción de fluroxypyr sobre las muestras FCA ( $\Delta$ ) y TCA ( $\circ$ ) a 25 °C (símbolos abiertos) y 40 °C (símbolos cerrados).

Las isotermas de adsorción se ajustaron a la ecuación de Langmuir y a la ecuación modificada de Langmuir (M-LLE) [2]. En todos los casos, y como puede observarse a título de ejemplo en la Figura 1, el mejor ajuste corresponde a la ecuación M-LLE. El modelo de Langmuir asume sólo interacciones específicas entre el adsorbato y el adsorbente; sin embargo, el modelo M-LLE asume que existen dos tipos de interacciones: interacciones específicas e interacciones no específicas debidas a enlaces hidrófobos. Los resultados de la aplicación de ambos modelos muestran que la ecuación M-LLE es la que mejor describe la adsorción de fluroxypyr por los carbones activados.

En todos los casos estudiados la TCA presenta una mayor capacidad de adsorción que la FCA (Figura 1), debido a su mayor área superficial y basicidad de su superficie. Para

ambos carbones la capacidad de adsorción aumenta al disminuir el pH (Figura 1) y esta variación se debe a interacciones específicas. La capacidad de adsorción debida a enlaces hidrófobos ( $K_{HB}$ ) para la adsorción de fluroxypyr en ambos adsorbentes (Figura 2) también disminuye al aumentar el pH de la disolución y la temperatura. Esta variación está relacionada con un aumento de la solubilidad del herbicida y con una disminución de las interacciones hidrófobas. En todos los casos el valor de  $K_{HB}$  es mayor para la muestra FCA. Los resultados encontrados también muestran que la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura de adsorción, y ello es debido por una parte a un aumento de la solubilidad con la temperatura, lo cual reduce las interacciones hidrófobas y por otra a un aumento de la energía vibracional de las moléculas adsorbidas al aumentar la temperatura.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a MEC-FEDER (proyecto CTQ2004-07783-C02-02) y Junta de Andalucía (proyecto RNM 547) por la financiación recibida. LMPM agradece su beca predoctoral al MEC.

#### 4. Referencias

- [1] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López Ramón, J. Rivera-Utrilla. Langmuir 2004; 20: 8142-8148.
- [2] K. A. VanDerkamp, D. Qiang, A. Aburub, D. E. Wurster. Langmuir 2005; 21: 217-224.

# Carbon<sup>2009</sup>

June 14-19

Biarritz, France

## The Annual WORLD CONFERENCE on CARBON

Program and Short Abstracts



Organised by  
on behalf of



## Adsorption kinetics of the herbicide fluroxypyr onto Granular Activated Carbon using a Differential Column Batch Adsorber

L.M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, M.V. López-Ramón<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2</sup>, J.P. Joly<sup>3,\*</sup>, A. Perrard<sup>3</sup>, C. Morlay<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

<sup>3</sup> Université de Lyon, CNRS, UMR 5256 Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

\* Corresponding author. E-mail: [jean-pierre.joly@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:jean-pierre.joly@ircelyon.univ-lyon1.fr)

**Abstract.** The adsorption of herbicide fluroxypyr from aqueous solutions onto granular activated carbon (GAC) has been investigated using a differential micro column batch adsorber (DCBA), at various solution flow rates, and with a more commonly used stirred bath adsorber. The DCBA allows the effect of the solution superficial velocity on the adsorption rate to be studied. The results show that adsorption kinetics is initially controlled by external mass transfer, then by a mixed regime involving coupled external mass transfer and diffusion-adsorption phenomena within activated carbon particles, and finally by an internal diffusion-adsorption process when the equilibrium state is approached. The comparison of the results obtained by means of the DCBA and of the shaken batch allows an equivalent superficial velocity of the solution to be assessed for this last apparatus.

### Introduction

Most of the kinetic studies in the field of adsorption of solutes from liquid solutions onto activated carbons are carried out with shaken or stirred batch apparatuses [1-3]. Kinetic data obtained are affected by mass transfer phenomena. In particular, the apparent rate of adsorption depends on agitation if this is not sufficiently strong. One of the main drawbacks of such apparatuses is that the relative linear velocity of the liquid with respect to the solid is too poorly characterized.

An interesting experimental possibility to overcome this difficulty is to use a so-called differential column batch adsorber (DCBA), for which a superficial velocity is easily estimated from the solution flow through the column [4, 5]. The aim of this paper is to provide the results of an investigation about kinetics of fluroxypyr adsorption onto a granular activated carbon, mainly by means of a DCBA. Fluroxypyr is a herbicide found in some surface and ground water subsequently to its widespread use in agriculture.

## Experimental Methods

The granular activated carbon (GAC) used in this study was supplied by Aguas de Levante S.A. Chemviron Carbon type 208. The as-received GAC had a particle size of 1.5 mm and was then ground and sieved to particles of diameters in the range  $d_p = 0.150\text{-}0.325$  mm. The BET specific surface area of this carbon is  $1191 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . The particle density obtained by mercury porosimetry at atmospheric pressure is equal to  $\rho_p = 1.114 \text{ g.cm}^{-3}$ . More details on its structural properties have been given elsewhere [6]. The herbicide fluroxypyr was supplied by Sigma-Aldrich with a purity of 99 %.

The differential column batch adsorber consisted of an adsorption column containing the activated carbon, a stirred tank and a peristaltic pump. The mean adsorption rate of fluroxypyr  $\overline{r_{ads}}$  is obtained writing the mass balance over the whole column:

$$\overline{r_{ads}} = \left( \frac{dX}{dt} \right) = \frac{(C_{in} - C_{out})F}{m} \quad (1)$$

where  $X$ ,  $t$ ,  $F$  and  $m$  denote the amount of fluroxypyr adsorbed per unit mass of adsorbent, time, volumetric flow rate through the column and carbon mass.  $C_{in}$  (equal to  $C$ ) and  $C_{out}$  are the concentrations of fluroxypyr at the inlet and at the outlet of the column, respectively.

On the other hand, the mass balance over the perfectly stirred whole volume of the solution, excepted the negligible volume of the column filled with the activated carbon, is written:

$$FC_{out} - FC = V_T \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

where  $C$  (equal to  $C_{in}$ ) and  $V_T$  denote the concentration of fluroxypyr in the tank and the volume of the solution, respectively.

Combining Eqs (1) and (2), one obtains:

$$\overline{r_{ads}} = \left( \frac{dX}{dt} \right) = -\frac{V_T}{m} \frac{dC}{dt} \quad (3)$$

By definition, the adsorber column works in differential regime if:

$$C_{in} - C_{out} \ll C_{in} \quad (4)$$

Under this condition,  $\overline{r_{ads}}$  in Eqs (1) and (3) reduces to  $r_{ads}(C_{in})$ , which is the adsorption rate under the concentration  $C_{in} \approx C_{out}$ . If Eq. (4) is not fulfilled, the evaluation of  $r_{ads}$  is not straightforward. Nevertheless, under initial conditions ( $t = 0$ ) in which the surface coverage of the carbon is equal to 0, it is possible to write:

$$\overline{r_{ads}} < r_{ads}(C_{in}) \quad (5)$$

since the mean concentration of fluroxypyr in the column is lower than  $C_{in}$ . In a first approximation, it may be considered that the mean adsorption rate can be simply expressed as a function of  $\overline{C}$ :

$$\overline{r_{ads}} = r_{ads}(\overline{C}) \quad \text{with} \quad \overline{C} = \frac{C_{in} + C_{out}}{2} \quad (6)$$

provided that  $C_{out}$  is not too close to 0.

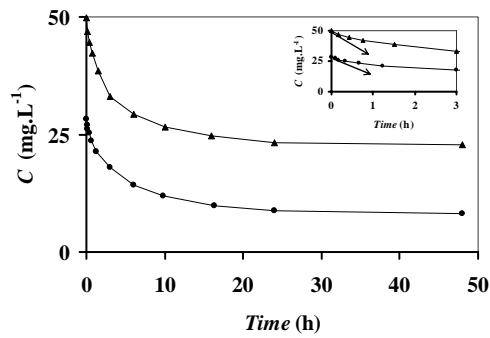
In the experiments carried out with the DCBA, we used a small adsorbent column consisting in a plastic cylinder with an internal diameter equal to  $D = 4$  mm. This adsorber was submerged in the tank solution at 25°C. The packed bed of activated carbon (typically  $m = 10$  mg) was approximately 2 mm high. The apparent density of the carbon bed was determined using a calibrated glass cylinder and is equal to  $\rho_b = 0.548$  g.cm<sup>-3</sup>. A peristaltic pump was used to circulate the fluroxypyr aqueous solution. The volume of solution in the tank was approximately equal to 100 mL. The initial concentrations of fluroxypyr were close to  $C_0 = 30$  and 50 mg.L<sup>-1</sup>. The flow rates were  $F = 15, 11, 5.5$  and 0.45 mL.min<sup>-1</sup>. Adsorption kinetics was followed by analyzing 0.5 mL aliquots pipetted from the tank. Fluroxypyr concentrations were evaluated by UV absorption. The free pH of solutions during adsorption was in the range 4-6.

In addition, the adsorption of fluroxypyr was also carried out in batch set-up by contacting 10 mg of activated carbon and 100 mL of variously concentrated aqueous solutions of herbicide in tightly closed glass flasks shaken (200 rpm) in a thermostated bath for several times up to 2 days.

Adsorption isotherm of fluroxypyr on the carbon used was obtained with 0.05 g of carbon and 500 ml of herbicide solutions at concentrations ranging from 5 to 90 mg.L<sup>-1</sup>. Suspensions were mechanically shaken at 300 rpm until equilibrium was reached. The Langmuir equation was applied to this isotherm to obtain the adsorption capacity.

## Results and Discussion

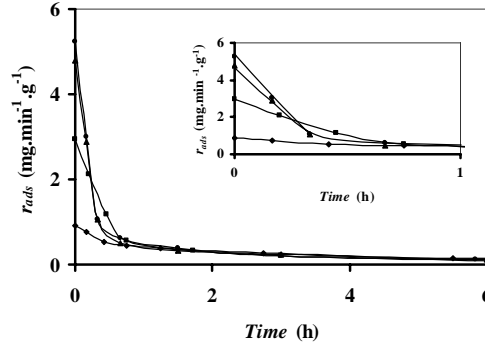
Figure 1 shows the decrease of the fluroxypyr concentration versus time in *batch experiments* for both initial nominal concentrations 30 and 50 mg.L<sup>-1</sup>. The upper right frame shows the results for shorter times in order to evidence the differences between the initial slopes (at t = 0). Using Eq. (3), the slopes of these curves allow the determination of the adsorption rates versus time. The initial adsorption rates are 2.1 and 3.0 mg.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> for C<sub>0</sub> = 28.2 and 49.9 mg.L<sup>-1</sup>, respectively.



**Figure 1** : Fluroxypyr concentration as a function of time at 25°C for batch experiments. (●): C<sub>0</sub> = 28.2 mg.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>; (▲): C<sub>0</sub> = 49.9 mg.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

The variation of the fluroxypyr concentration in the tank versus time using the *differential column batch adsorber* is similar to that shown previously for batch experiments. Whatever the experimental conditions, the concentration in the tank virtually reaches the expected adsorption equilibrium concentration after 48 h.

For instance, figure 2 show the adsorption rates  $\overline{r_{ads}}$  determined from the slopes of the curves  $C = f(t)$  (not shown) using Eq.(3), for C<sub>0</sub> ≈ 30 mg.L<sup>-1</sup>. It is seen that, in an initial period of time, this adsorption rate is higher when the solution flow rate through the adsorber is larger. This means that the role of the external mass transfer phenomenon is preponderant at the beginning of the adsorption. In contrast, for times larger than 1.5 hour, this adsorption rate becomes virtually independent from the flow rate.



**Figure 2** : Fluorexypyr mean specific adsorption rate as a function of time at 25°C with the differential column batch adsorber set-up for  $C_0 \approx 30$  mg/L. (●):  $F = 15$  mL.min<sup>-1</sup>; (▲):  $F = 11$  mL.min<sup>-1</sup>; (■):  $F = 5.5$  mL.min<sup>-1</sup>; (◆):  $F = 0.45$  mL.min<sup>-1</sup>.

Table 1 shows data about the initial experimental conditions and corresponding adsorption rates. The columns in this table provide the initial fluorexypyr concentrations  $C_0$ , the superficial velocity  $u$  calculated by dividing the solution flow rate by the adsorber cross section, the mean adsorption rate  $\overline{r_{ads}}$ , the difference  $C_{in} - C_{out}$  obtained from Eq. (1) and the average concentration in the adsorber assessed as the arithmetic mean between inlet and outlet concentrations, respectively. It is seen that the differential regime condition (Eq. 4) of the adsorber is nearly met for the three highest flow rates for both initial concentrations.

**Table 1.** Initial fluorexypyr mean adsorption rates with the differential column batch adsorber set-up.

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$u$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$\overline{r_{ads}}$ (mg.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	$C_{in} - C_{out}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{in} + C_{out}}{2}$ (mg.L <sup>-1</sup> )
29.2	2	5.22	3.48	27.46
29.5	1.46	4.80	4.36	27.32
29.5	0.73	2.93	5.33	26.84
29.7	0.06	0.91	20.22	19.59
49.9	2	8.57	5.71	47.04
48.2	1.46	5.75	5.23	45.59
49.6	0.73	4.44	8.07	45.56
49.8	0.06	1.83	40.67	29.47

The initial adsorption rates strongly suggest that the adsorption kinetics is limited by the external mass transfer in the early times of adsorption occurring for a surface without adsorbent. For a fixed bed adsorption set up, the rate of this transfer can be calculated by means of different equations available in chemical engineering literature and, in particular, using the classical Chilton and Colburn analogy applied to liquids for  $0.0016 < Re < 55$  [7, 8]:

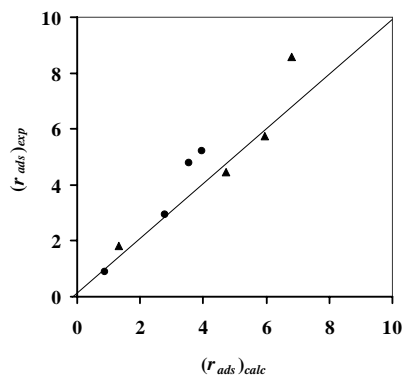
$$k_s = \frac{1.09 u}{\varepsilon} Re^{-2/3} Sc^{-2/3} \quad (7)$$

where  $k_s$  is the external mass transfer coefficient,  $\varepsilon$  is the void fraction in the column,  $Re$  is the Reynolds number and  $Sc$  is the Schmidt number. The transfer rate is related to  $k_s$  by the following equation:

$$(r_{ads})_0 = \frac{k_s A_s}{\rho_b} \left( \frac{C_{in} + C_{out}}{2} \right)_0 \quad (8)$$

where  $A_s$  and  $\rho_b$  respectively denote the total external area of particles per unit value of bed volume and the bed density.

Figure 3 shows the comparison of the initial adsorption rates  $\overline{r_{ads}}$  experimentally obtained and that calculated according to Eq. (8). It is seen that there is a satisfactory agreement between experimental and theoretical values knowing that experimental errors on rates reach  $\pm 15\%$ . This result confirms that the initial adsorption rate is controlled by external mass transfer.



**Figure 3:** Comparison of experimental and theoretical (external mass transfer) adsorption rates. (●):  $C_0 \approx 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (▲):  $C_0 \approx 50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

In order to compare the kinetic results obtained from the DCBA and the batch apparatus, It is appropriate to define an equivalent superficial velocity  $u_{eq}$  for the batch experiments. Thus, for the DCBA, according to Eqs. (7, 8), the initial adsorption rate  $r_0$  is proportional to  $u^{1/3}$  and  $\overline{C_0}$  :

$$(r_0)_{DCBA} \propto u^{1/3} \overline{C_0} \quad (9)$$

The equivalent superficial velocity  $u_{eq}$  is defined by the following equation:

$$(r_0)_{Batch} \propto u_{eq}^{1/3} C_0 \quad (10)$$

Hence, Eqs. (9, 10) lead to:

$$u_{eq} = (u)_{DCBA} \left( \frac{(r_0)_{Batch}}{(r_0)_{DCBA}} \frac{(\overline{C_0})_{DCBA}}{(C_0)_{Batch}} \right)^3 \quad (11)$$

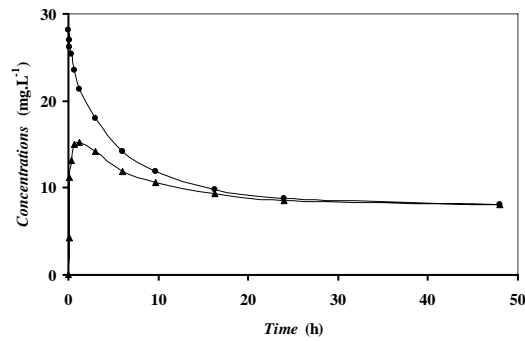
The average result obtained by applying Eq. (11) to our data is  $u_{eq} = 0,15 \text{ cm.s}^{-1}$ . Thus the batch results can correlated to the DCBA results.

For adsorption rates at longer times, Figure 2 shows that, for the set of experiments with  $C_0$  close to  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , the adsorption rate is nearly independent from the solution flow rate through the adsorber for times larger than 1.5 hour. This means that the adsorption rate is much less depending on the external mass transfer, but that it is mainly controlled by the phenomenon involving coupled adsorption and internal mass transfer. The observation that all the curves almost coincide for times larger than 1.5 hour is due to the fact that the amount of fluroxypyr adsorbed after 1.5 hour is relatively small and does not influence much the following course of adsorption. The same conclusions are reached about the set of experiments at  $C_0$  close to  $50 \text{ mg.L}^{-1}$

Our experimental results (See Fig. 1) exhibit three stages in the curves  $C$  versus  $t$ , in agreement with the conclusions of a paper by Choi *et al* [9]. However, our interpretation of the first stage is different: at the very beginning of the adsorption on a virgin carbon, the adsorption rate is limited by external mass transfer and consequently it is relatively fast but not instantaneous. This situation follows until a thin external shell inside the carbon grains is occupied by adsorbate. Then we agree with Choi *et al.* [9] that the adsorption kinetics is governed by internal mass transport (second stage) until the adsorption equilibrium (third stage). The interplay between external and internal transfers may be more deeply understood after the estimation of fluroxypyr concentration at the external surface of carbon particles.

As there is no fluroxypyr accumulation at the surface of the particles, the adsorption rate is equal to both external and internal transport rates. Hence, the superficial concentration may be estimated from the experimental results by means of the following equation:

$$r_{ads} = \frac{dX}{dt} = \frac{k_s A_s}{\rho_b} (C - C_s) \quad (12)$$



**Figure 4:** Variation of Fluroxypyr concentrations in the bulk of the solution (●) and in the solution at the external surface of the particles (▲) for batch experiment with  $C_0 \approx 30 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Figure 4 shows a typical example of the variation of Fluroxypyr concentrations in both the bulk of the solution and in the solution at the external surface of particles. At time  $t = 0$ , adsorption kinetics is that of external transport with  $C_s = 0$ . A superficial skin of adsorbed fluroxypyr immediately builds up at the inner surface of the particule and the value of  $C_s$  first increases for  $0 < t < 1.5$  hour, maintaining the equality between external and internal transfer rates. For times larger than 1.5 hour, the decrease in  $C_s$  is due to the decrease of  $C$  resulting from the abstraction of Fluroxypyr from the solution. Finally, for times larger than 15 hours,  $C_s$  is very close to  $C$ , which means that the internal mass transport (associated with adsorption at the surface of carbon pore walls) is rate determining.

#### 4. Conclusions

The adsorption kinetics of fluroxypyr from aqueous solution has been studied by means of a conventional shaken batch apparatus and of a differential column batch adsorber (DCBA), which allows the dependence of the adsorption rate upon the superficial velocity of the solution to be investigated.

The evaluation of the external mass transfer coefficient through the classical Chilton and Colburn analogy approach, for the various superficial velocities used, showed that the initial rate of adsorption is that of the external transport with a solution concentration equal to zero at the external surface of particles.

Finally, the results obtained with the DCBA and the batch apparatus were compared. The analysis of the initial adsorption rate allowed the evaluation of an equivalent superficial velocity for the batch apparatus in the used experimental conditions. This approach leads to a better control of the experimental conditions used to obtain kinetic data for the adsorption of solutes from liquid solutions.

### Acknowledgements

The Spanish authors wish to thank the MEC and FEDER Project CTQ2007-67792-C02-02 and Junta de Andalucía Project RNM 547 for financial support. LMPM acknowledges receipt of a MEC pre-doctoral fellowship.

### References

- [1] M.Z. Othman, F.A. Roddick, M.D. Hobday, *Water Res.* **34** (2000) 4351-8.
- [2] J.L. Sotelo, G. Ovejero, J.A. Delgado, I. Martinez, *Chem. Eng. J.1 (Amsterdam)* **87** (2002) 111-20.
- [3] Z. Aksu, E. Kabasakal, *Separation and Purification Technology* **35** (2004) 223-40.
- [4] S. Baup, C. Jaffre, D. Wolbert, A. Laplanche, *Adsorption* **6** (2000) 219-28.
- [5] R. Leyva-Ramos, P.E. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R.A. Femat-Flores, *Carbon* **45** (2007) 2280-9.
- [6] C. Moreno-Castilla, M.A. Alvarez-Merino, M.V. Lopez-Ramon, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* **20** (2004) 8142-8.
- [7] J.F. Le Page, *Catalyse de Contact. Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*, Technips (1978) 328-43.
- [8] J.M. Smith, *Chemical engineering kinetics*, McGraw-Hill (1981) 389-412.

## Adsorption and thermal desorption of fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values

L. M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2\*</sup>, M. V. López-Ramón<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén (Spain)

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada (Spain).

\* Corresponding author. E-mail: [cmoreno@ugr.es](mailto:cmoreno@ugr.es)

**Abstract.** The present study investigated the effect of solution pH on the adsorption of fluroxypyr from diluted aqueous solutions on activated carbon fibers and cloth and on the thermal desorption of fluroxypyr up to 1073 K. Adsorption capacity decreased when the solution pH increased. This was explained by changes in fluroxypyr solubility and variations in dispersive and electrostatic adsorbent-adsorbate interactions with the increase in pH. The highest adsorption was found at pH 2, when the solubility was the lowest and only dispersive interactions operated. Thermal desorption of fluroxypyr left a residue on the carbon surface, which increased with higher adsorption pH. DTG profiles showed two adsorption peaks at pH values 2 and 4 and only one peak at pH values 7 and 10. The appearance of one or two peaks may be related to the type of adsorbate-adsorbent interactions established during adsorption. The predominance of electrostatic interactions favours the strongly bound or chemisorbed fluroxypyr. The highest amount of fluroxypyr are adsorbed and thermally desorbed when there are only non-electrostatic interactions between fluroxypyr molecules and carbon surface.

### Introduction

Herbicides are among the most widespread micropollutants and can be found in many surface and groundwaters due to their extensive use in agriculture. They can be hazardous to the environment and to humans, and their removal from water is very frequently required. The herbicide fluroxypyr is registered for utilization in cereals, olive trees, and fallow croplands, where it is widely used to control broadleaf weeds. Its chemical formula is 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid and it belongs to the pyridine family.

Organic micropollutants can be removed from water either by adsorption on a porous solid or by mineralization *via* heterogeneous catalysis. Thus, Aramendía et al. [1] studied the photocatalytic degradation of fluroxypyr in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. However, no studies could be found on adsorption of fluroxypyr on porous solids.

Because of their porous texture, surface area, and surface chemistry, powdered and granular activated carbons are commonly used in water treatment to remove organic micropollutants [2]. However, activated carbon fibers and cloths are increasingly proposed as better adsorbents than granular activated carbons because they generally show much higher adsorption kinetics and adsorption capacity. The solution pH is very important when the adsorbate is a weak electrolyte. Both dissociation of the adsorbate and surface charge of the adsorbent depend on the solution pH, which therefore controls adsorbate-adsorbent interactions during the adsorption process. The solution pH can also control the desorption step after exhaustion of the adsorption capacity of the adsorbent. Thermal desorption of pollutants from exhausted or spent activated carbons is of major interest because it allows regeneration of the adsorbent for its reutilization in another adsorption cycle.

### **Experimental Methods**

Two commercial activated carbons were used in this study: an activated carbon fiber (ACF) with diameter of 9  $\mu\text{m}$  and length of 3 mm and an activated carbon cloth (ACC) with thickness of 0.45 mm, both supplied by Kynol Europe. Carbon adsorbents were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K [3], obtaining the surface area,  $S_{\text{BET}}$ , by application of the BET equation. The Dubinin-Radushkevich and Stoeckli equations [4] were also applied to obtain the micropore volume,  $W_0$ , and mean micropore width,  $L_0$ . The mesopore volume of samples was obtained from the difference between the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at a relative pressure of 0.95 and the  $W_0$ .

The oxygen content of activated carbons was obtained by using an elemental analyzer. Ash content was determined by burning a portion of activated carbon in a furnace at 1083 K and weighing the remaining mass. The pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was determined from potentiometric titration as described in detail elsewhere [3,5].

The herbicide was supplied by Sigma-Aldrich with a purity of 99 %. Its molecular dimensions were obtained from data collected by X-ray diffraction [6]. The herbicide was also characterized by potentiometric titration to determine its speciation diagram as a function of the pH, which yields information on the distribution of the different forms in aqueous medium at different pH values [7].

Adsorption isotherms of fluroxypyr from aqueous solutions were obtained by using 0.05 g of carbon and 500 mL of herbicide solutions at concentrations ranging from 5 to 90 mg/L. Adsorption was carried out at 298 and 313 K using unbuffered (pH 4) and buffered (at pH of 2, 7 and 10) fluroxypyr solutions. Thermostated suspensions were mechanically shaken at 300 rpm during one or two days for ACF or ACC, respectively, although equilibrium was reached in several hours. Equilibrium concentrations were

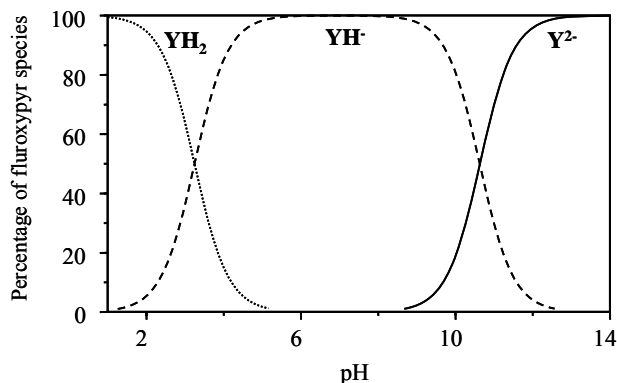
spectrophotometrically determined at 212 nm using a CECIL double-beam spectrophotometer model CE7200.

ACC was selected to study the thermal desorption of fluroxypyr after its adsorption at different pH values. For this purpose, 0.05 g of ACC was soaked in 500 mL of fluroxypyr solution containing 90 mg/L of the herbicide and the corresponding buffer. After equilibrium was reached, the amount adsorbed was determined by UV-spectrophotometry. After adsorption, the sample was dried in an oven at 383 K for 24 h and the cool sample was then carefully weighed, calculating the percentage weight loss at 383 K,  $W_{383}$ .

After thermal desorption of the oven-dried spent ACC, DTG profiles were obtained using a Mettler-Toledo thermobalance model TGA-STDA 851. Sample was heated to 1073 K in dry nitrogen ( $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) at heating rates of 10-40 K/min following a method described elsewhere [8,9]. The percentage of weight loss after heating at 1073 K,  $W_{1073}$ , was obtained from these experiments. All weight loss calculations were made with respect to the amount of adsorbed fluroxypyr obtained from UV-spectrophotometry.

## Results and Discussion

The speciation diagram of fluroxypyr is shown in Figure 1, and some of its physical characteristics are compiled in Table 1.



**Figure 1** : Speciation diagram of fluroxypyr in aqueous solution at 298 K.

**Table 1.** Characteristics of the adsorptive.

Water solubility (mg/L)	298 K	313 K
pH = 2	48	85
pH = 4*	91	---
pH = 7	180	255
pH = 10	183	260
Dipolar moment (Debyes)	1.74	
Molecular area (nm <sup>2</sup> /molecule)	0.73	

\* Unbuffered solution

Fluroxypyr has a relatively high dipolar moment, and its solubility in water at 298 and 313 K markedly increases when the solution pH rises from 2 to 10. The speciation diagram shows that these molecules were undissociated at pH 2. An anionic species, YH<sup>-</sup>, appears at higher pH levels due to deprotonation of the carboxyl group. Another anionic species, Y<sup>2-</sup>, appears at higher pH levels because of deprotonation of the amino group.

Characteristics of the adsorbents are compiled in Table 2. They have a large surface area and are essentially microporous carbons. A more complete characterization of these carbons is given elsewhere [3].

**Table 2.** Surface characteristics of the active carbons.

Carbon	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	W <sub>0</sub> cm <sup>3</sup> /g	L <sub>0</sub> nm	V <sub>meso</sub> cm <sup>3</sup> /g	Ash %	O %	pH <sub>PZC</sub>
ACF	1709	0.734	1.69	0.012	0.3	2.9	7.0
ACC	2128	0.913	1.69	0.020	0.2	1.7	8.0

Adsorption isotherms were very well fitted to the Langmuir equation. X<sub>m</sub> values, the adsorption capacity, are given in Table 3. Because the tested carbons have different surface areas, the adsorption capacity is also given per unit surface area, X<sub>s</sub>, which are also compiled in Table 3. Results obtained show that X<sub>s</sub> values of ACF and ACC are the same at a given pH, and that the adsorption capacity decreases when the solution pH increases. Thus, the highest adsorption was obtained at pH 2, with about 80% of the surface area covered by fluroxypyr.

**Table 3.** Adsorption capacities and percentage of surface area of ACF and ACC occupied by fluroxypyr at different pH values and temperatures.

Carbon	pH	$X_m$	S	$X_m$	S
		mg/g	%	mg/g	%
ACF	2	$807 \pm 10$	81	$719 \pm 8$	72
	4	$606 \pm 10$	60	---	---
	7	$364 \pm 5$	36	$327 \pm 7$	33
	10	$314 \pm 4$	31	$285 \pm 4$	29
ACC	2	$1031 \pm 6$	83	$930 \pm 6$	76
	4	$746 \pm 19$	60	---	---
	7	$455 \pm 6$	36	$397 \pm 6$	33
	10	$403 \pm 4$	33	$356 \pm 5$	29

The decrease in  $X_S$  was very marked between pH 2 and 7 but leveled off above these pH values. This behavior can be explained by: i) variations in the solubility of fluroxypyr with pH, ii) dispersive interactions between the aromatic ring of fluroxypyr and graphene layers of the carbon surface, and iii) electrostatic interactions between adsorbate and adsorbent and among the adsorbed fluroxypyr molecules themselves.

Variations in solubility affect hydrophobic interactions in such a way that an increase in water solubility of the adsorbate reduces its interactions with hydrophobic parts of the adsorbent. The highest adsorption capacity was obtained at pH 2, at which the fluroxypyr showed its lowest solubility. The high adsorption at this pH is also due to the predominance of dispersive interactions between the graphene layers of the adsorbent and the undissociated fluroxypyr molecules.

When the solution has a pH above 2, the fluroxypyr molecules are negatively charged, whereas the carbon surface is positively charged below pH 7 (ACF) or pH 8 (ACC). Thus, fluroxypyr is around 80 % dissociated at pH 4, giving an anionic species,  $YH^-$ . This increases electrostatic attractions between adsorbate and adsorbent and increases electrostatic repulsions among adsorbate molecules adsorbed at pH 4, while simultaneously decreasing dispersive interactions between the undissociated molecules and the carbon surface. Adsorption capacity may be lower at pH 4 than at pH 2 because the electrostatic attractions cannot overcome the decrease in  $X_m$  caused by the electrostatic repulsions and by the decrease in hydrophobic and dispersive interactions. When adsorption is carried out at pH 7, the ACF surface is uncharged and the ACC surface has a very low positive charge, while the fluroxypyr is completely dissociated as  $YH^-$ . Under these conditions, the predominant electrostatic interaction is the repulsion among adsorbed fluroxypyr molecules. Finally, at pH 10, there is a predominance of

repulsive interactions between the carbon surface (negatively charged) and the adsorbate molecules (also negatively charged) and among adsorbed fluroxypyr molecules.

The effect of temperature on fluroxypyr adsorption is shown in Table 3. Results obtained indicate a slight decrease in  $X_m$  when the temperature increases from 298 to 313 K. This is due to an increase in both the fluroxypyr solubility (Table 1) and the vibrational energy of adsorbed molecules with higher temperature.

Thermal desorption of fluroxypyr was studied as indicated in the experimental section. Table 4 shows the different percentages of weight loss,  $W_{383}$  and  $W_{1073}$ , and the residue left on the carbon surface,  $R_{1073}$ , after heat treatment at 1073 K. DTG profiles obtained at a heating rate of 10 K/min, as an example, are depicted in Figure 2. The temperatures of these peaks,  $T_m$ , are compiled in Table 4.

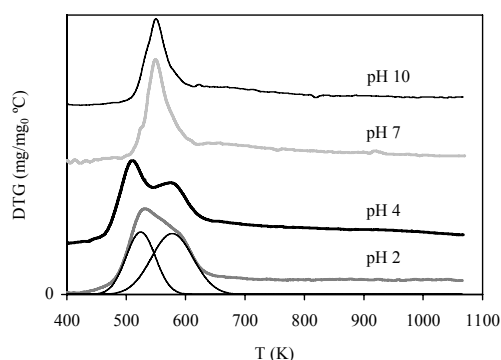
**Table 4.** Percentage of weight loss after heating the spent ACC at 383 K ( $W_{383}$ ) and 1073 K ( $W_{1073}$ ) and residue left on the carbon ( $R_{1073}$ ). Peak desorption temperature ( $T_m$ ), activation energy of desorption ( $E_a$ ) and preexponential factor ( $A$ ). Heating rate of DTGs: 10 K/min.

pH	$W_{383}$	$W_{1073}$	$R_{1073}$	$T_m$ (K)	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (s <sup>-1</sup> )
2	30	89	11	509	89±5	(4.4±0.3)×10 <sup>6</sup>
				570	226±8	(3.5±0.1)×10 <sup>18</sup>
4	8	78	22	510	81±8	(1.4±0.1)×10 <sup>6</sup>
				574	231±20	(1.7±0.2)×10 <sup>19</sup>
7	8	69	31	550	213±15	(2.5±0.2)×10 <sup>18</sup>
10	4	65	35	550	233±20	(2.1±0.2)×10 <sup>20</sup>

DTG profiles shift to higher temperatures with an increase in the heating rate, according to classical temperature programmed desorption theory [10-13]. In principle, the activation desorption energy,  $E_a$ , may be calculated from the shift of the temperature  $T_m$  with heating rate  $\beta$ , according to a first-order desorption process given by:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (1)$$

where the pre-exponential factor,  $A$ , depends on the desorption mechanism. In the case of physisorption,  $E_a$  corresponds to the heat of adsorption. These values are also compiled in Table 4.



**Figure 2** : DTG profiles of the oven-dried spent ACC at different pH values. Heating rate of 10 K/min.

Results in Table 4 show that when the solution pH during the adsorption process increases from 2 to 10, the  $W_{383}$  and  $W_{1073}$  values decrease, therefore increasing the residue left on the carbon surface from 11 to 35%. This indicates that when dispersive and hydrophobic interactions predominate, as in the case of pH 2, fluroxypyr is more readily removed, leaving a smaller amount of residue.

DTG profiles of the oven-dried spent ACC show two desorption peaks when the adsorption was carried out at pH 2 and 4 and only one peak at pH 7 and 10. In the case of pH 2 and 4, the desorption peak at the lower temperature corresponds to the desorption of weakly bound or physisorbed fluroxypyr, whereas the peak at the higher temperature corresponds to strongly bound or chemisorbed fluroxypyr. At pH 7 and 10, the only desorption peak appears at a temperature approximately midway between the two peaks appearing at pH 2 and 4.

The appearance of one or two peaks in the DTG profiles can be related to the type of adsorbate-adsorbent interactions established during the adsorption process. Thus, these interactions are non-electrostatic at pH 2 and partly non-electrostatic at pH 4 because 20% of the fluroxypyr is undissociated. However, at pHs 7 and 10 the only interactions are electrostatic, giving rise to one desorption peak. Therefore the predominance of electrostatic interactions favors the strongly bound or chemisorbed fluroxypyr.

The activation desorption energy of weakly bound fluroxypyr is 89 and 81 kJ/mol at pH values of 2 and 4, respectively. The pre-exponential factor for desorption is of the order of magnitude of  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , considerably lower than the theoretical value of  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  for an elementary desorption process without readsorption [8,9,12]. This must be because readsorption of physisorbed fluroxypyr occurs during the TG run. The high activation

energy and order of magnitude of the pre-exponential factor for the strongly bound fluroxypyr indicate that the peak corresponds to an irreversible chemical reaction due to its decomposition, which leads to a carbonaceous residue on the carbon surface and the evolution of different gases.

In order to investigate the desorption process of fluroxypyr adsorbed at pH 2 and 4, the oven-dried spent ACC obtained at these pH values was washed with 500 mL of distilled water at 298 K. Then, the samples were again

dried in the oven at 383 K for 24 h. The weight loss after this second drying step is designated as  $W'_{383}$ . These samples were again heated to 1073 K, at the different heating rates used before, recording the corresponding DTG profiles and obtaining the  $W'_{1073}$  and  $R'_{1073}$  values. Results are compiled in Table 5.

**Table 5.** Results obtained after washing the oven-dried spent ACC with distilled water.

pH	$W_{383}$	$W'_{383}$	$W'_{1073}$	$R'_{1073}$	$T_m(K)$	$E_a(kJ/mol)$	$A(s^{-1})$
2	30	50	93	7	570	$217 \pm 18$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{18}$
4	8	29	85	15	572	$228 \pm 10$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{19}$

$W$ ,  $W'$ ,  $R$  and  $R'$  are given in %

After washing the oven-dried spent ACC, there was a higher amount of fluroxypyr released from the carbon, therefore  $W'_{383}$  and  $W'_{1073}$  are higher than  $W_{383}$  and  $W_{1073}$ , respectively. In addition, the first desorption peak disappeared from the DTG profiles, leaving only the peak at the higher temperature of around 570 K, with similar  $E_a$  and  $A$  values as before washing. These results indicate that the physisorbed fluroxypyr is removed from the oven-dried spent ACC by washing with water, leaving a smaller amount of residue on the carbon surface after the heat treatment at 1073 K.

## Conclusion

Results obtained show that fluroxypyr adsorption decreases when solution pH increases from pH 2 to 10. The highest adsorption capacity is obtained at pH 2, when the adsorbate is undissociated and shows the lowest solubility and when adsorbent-adsorbate dispersive interactions predominate and there are no repulsive interactions among adsorbed fluroxypyr molecules. An increase in adsorption temperature from 298 to 313 K reduces the adsorption capacity.

When the solution pH during the adsorption process increases from 2 to 10, there is an increase from 11 to 35% in the residue left on the carbon surface after thermal desorption of the adsorbed fluroxypyr up to 1073 K. The appearance of one or two peaks can be

related to the type of adsorbate-adsorbent interactions established during the adsorption process. The predominance of electrostatic interactions favors the strongly bound or chemisorbed fluroxypyr. One important conclusion is that the highest amounts of fluroxypyr adsorbed and thermally desorbed (pH 2) are obtained when operate only non-electrostatic interactions between the fluroxypyr molecules and the carbon surface. Readsorption of physisorbed fluroxypyr occurs during the TG run. This readsorption is very likely to take place on highly porous materials as in the case of ACC. The desorption peak corresponding to the strongly bound fluroxypyr is due to an irreversible chemical reaction leading to its decomposition, which leaves a carbonaceous residue on the ACC surface. When the oven-dried spent ACC is washed with water, the physisorbed fluroxypyr is eliminated, leading to a smaller amount of residue left on the carbon surface after the heat treatment at 1073 K.

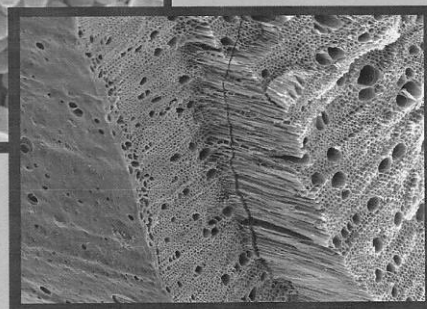
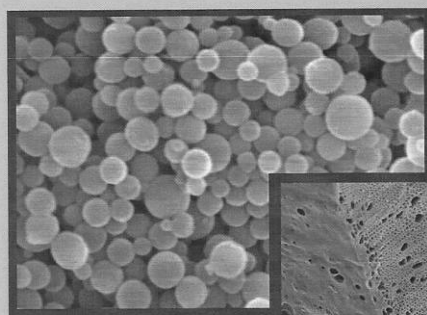
## References

- [1] M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, *Catal. Today* **101** (2005) 187-193.
- [2] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, in *Chemistry and Physics of Carbon*; Radovic, L.R. Ed.; Dekker, New York, 2001; vol. 27, p 227-406.
- [3] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* **20** (2004) 8142-8148.
- [4] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoekli, *Active Carbon*, Dekker, New York, 1998.
- [5] H. Benaddi, T.J. Bandoz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, J. N. Rouzaud, D. Legras, F. Béguin, *Carbon* **38** (2000) 669-674.
- [6] L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, *J. Colloid Interface Sci.* **331** (2009) 2-7.
- [7] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* **23** (2007) 1242-1247.
- [8] J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, I. Bautista-Toledo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 3213-3217.
- [9] M. A. Ferro-García, J.P. Joly, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* **11** (1995) 2648-2651.
- [10] P.A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962) 203-211.
- [11] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, in *Advances in Catalysis*; Academic Press, New York, 1967; vol. 17, p 103.
- [12] J.M. Thomas, W.J. Thomas, in *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalyst*; Academic Press, New York, 1967, p. 110-111.
- [13] A. Perrard, J.P. Joly, *Vacuum* **39** (1989) 551-556.

**CESEP'09** October 25-29, 2009  
Carbons for Energy Storage and Environment Protection  
Anagagua Hotel (Torremolinos) - Spain

**Carbons for  
Energy Storage and  
Environment Protection  
2009 Conference**

# **CESEP'09**



**Abstracts  
Book**



## Effect of solution pH, adsorption temperature and water hardness on the removal of the herbicide fluroxypyr by activated carbons

L. M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, M. V. López-Ramón<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain. <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain. [cmoreno@ugr.es](mailto:cmoreno@ugr.es)

### Introduction

Surface water bodies have become susceptible to pollution by herbicides due to their increased application in agriculture. Their removal from water is very frequently required and adsorption by activated carbons is one of the best and effective option..

### Experimental

Three commercial activated carbons in the form of grain (GAC), fiber (ACF) and cloth (ACC) were used as adsorbents. Adsorption of the herbicide fluroxypyr (FLX) was studied at different pH values and at different temperatures. FLX solutions were prepared using distilled water, water with varied degrees of hardness and alkalinity, and tap water (Jaén, Spain).

### Results and discussion

Adsorption capacity decreased when the solution pH increased. This was explained by changes in fluroxypyr solubility and variations in dispersive and electrostatic adsorbent-adsorbate interactions with the increase in pH. The highest adsorption was found at pH 2, when the solubility was the lowest and only dispersive interactions operated. The results also showed a decrease in adsorption capacity when increased the adsorption temperature. The decrease was due to an increase in both the fluroxypyr solubility and the vibrational energy of adsorbed molecules with higher temperature.

At low FLX surface concentrations, when adsorbent-adsorbate interactions are usually apparent, the amount of FLX adsorbed can be related to the surface hydrophobicity. Variations in FLX solubility with water hardness and alkalinity showed a salting-in effect. Results showed that  $K_F$  increased linearly when the water hardness increased; because salt screens electrostatic repulsions between charged FLX molecules when non-electrostatic adsorbent-adsorbate attraction predominates, increasing their adsorption [1]. The highest  $X_m$  value was found with distilled water, because there was no competition between inorganic ions and FLX molecules for the adsorption sites of the adsorbent.

### Conclusions

Results obtained show that FLX adsorption decreases when solution pH increases from pH 2 to 10. An increase in adsorption temperature reduces the adsorption capacity. Bicarbonate,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  ions were adsorbed to a varied extend on the activated carbons. The presence of FLX in solution decreased their adsorption due to a competition

effect. The amount adsorbed from distilled water was largest at high FLX solution concentrations.

#### **Acknowledgements**

Authors are grateful to MEC and FEDER project CTQ2007-67792-C02-02 and Junta de Andalucía project RNM 547 for financial support.

#### **References**

- [1] G. Newcombe, M. Drikas. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35 (1997) 1239-1250.

## Adsorption of herbicide on activated carbon: about formal kinetic models for interpreting data obtained with a differential-column-batch adsorber

L.M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, M.V. López-Ramón<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2</sup>, J.P. Joly<sup>3</sup>, A. Perrard<sup>3</sup>, C. Morlay<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain. <sup>3</sup>Université de Lyon, CNRS, UMR 5256 Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France.

[jean-pierre.joly@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:jean-pierre.joly@ircelyon.univ-lyon1.fr)

### Introduction

The formal kinetic models denominated pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intra particle diffusion are among the most popular models used to interpret data generally obtained in batch experiments. These models have a single adjustable parameter (the kinetic constant) except the model of Elovich which possesses two adjustable parameters. These models are applied to data about herbicide Fluroxypyr adsorption from aqueous solutions.

### Experimental

The experiments were carried out at 25 °C with a shaken batch apparatus at 200 rpm and also with a differential-column-batch set-up (DCBA). The DCBA allows the superficial velocity  $u$  of the solution to be measured. Thus, it is possible to discuss the quality of fittings with respect to  $u$ . The initial concentrations of fluroxypyr were close to  $C_0 = 30$  and 50 mg.L<sup>-1</sup>. Fluroxypyr concentrations were evaluated by UV absorption.

Results and discussion

Whatever the initial concentrations  $C_0$ , the value of  $\Sigma_{err}$  (calculated from the errors between the experimental concentrations  $C_{exp}$  and the calculated concentrations  $C_{cal}$ ) for the various models decreases in the order: Elovich > pseudo-second order > pseudo-first order > intra particle diffusion. This is in agreement with the literature [1, 2]. Whatever the  $C_0$  and for models of pseudo-first order, pseudo-second order and intra particle diffusion, the best fitting is obtained for the lowest superficial rate  $u = 0.06$  cm.s<sup>-1</sup>. The model of Elovich provides the best fitting because it involves two parameters and because it exhibits an adequate mathematical form to qualitatively represent the involved phenomena. However it cannot be concluded that fluroxypyr adsorption kinetics are governed by the chemical adsorption rate. Instead, it is governed by the interplay of external and internal transport processes.

### Conclusions

A lumped kinetic analysis showed that, the best fits of the experimental results are obtained with the second order and the Elovich models. In addition, the corresponding

kinetic constants dropped for the lowest superficial velocity used, because of strong kinetic limitations by the external mass transfer in the first stage of the adsorption process.

#### **Acknowledgements**

The Spanish authors wish to thank the MEC and FEDER Project CTQ2007-67792-C02-02 and Junta de Andalucía Project RNM 547 for financial support. LMPM acknowledges receipt of a MEC pre-doctoral fellowship.

#### **References**

- [1] Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337-46.
- [2] Tseng RL, Wu FC, Juang RS. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41 (2003) 487-95.



Reunión  
del Grupo Español  
del Carbón

*Girona*  
*9-12 de Mayo de 2010*



# ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE FLUROXYPYR Y MATERIA ORGÁNICA NATURAL BAJO CONDICIONES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS

*M. V. López-Ramón<sup>1</sup>, L. M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, C. Moreno-Castilla<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén. 23071 Jaén. España. <sup>2</sup>Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071 Granada. España.*

**Palabras claves:** Adsorción competitiva, Fluroxypyr, Materia orgánica natural.

## 1. Introducción

La materia orgánica natural (MON) se encuentra presente, en concentraciones muy variadas, en todas las aguas naturales. Esto puede afectar a los procesos de adsorción sobre carbones activados de los microcontaminantes presentes en las aguas, ya que se produce una adsorción competitiva entre esta MON y el microcontaminante en cuestión, pudiendo reducirse la cantidad de este eliminada. Por otro lado, las aguas superficiales y subterráneas para consumo humano poseen diferentes grados de dureza y alcalinidad. El objetivo de este trabajo es estudiar la eliminación del herbicida fluroxypyr (FLX) de agua de distinta dureza (agua destilada y agua del grifo), en presencia y ausencia de MON en condiciones estáticas y dinámicas usando carbones activados.

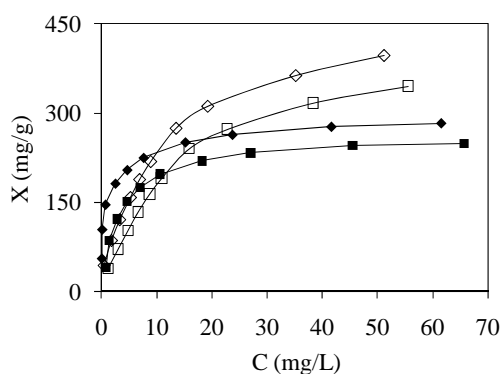
## 2. Experimental

En este estudio se han empleado dos carbones activados comerciales, una tela de carbón activado (TCA) y un carbón activado granular (CAG). Estos adsorbentes se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, análisis elemental y valoración potenciométrica [1]. El herbicida FLX se caracterizó por valoración potenciométrica y medidas de su tamaño molecular [2]. Las isothermas de adsorción se determinaron a 298 K empleando 0.05 g de carbón y 500 mL de disolución de FLX (5 a 90 mg/L), y a estas disoluciones se les añadió una cantidad fija de ácido tánico (AT), similar al contenido en MON de algunos pantanos andaluces (4 mg/L). Las disoluciones de FLX se prepararon usando agua destilada (AD) y agua del grifo (AG). El estudio de la adsorción competitiva en estático se ha completado con el estudio de la adsorción en régimen dinámico. La adsorción en columna se llevo a cabo en columnas de vidrio y de este segundo

estudio se obtuvieron las curvas de rotura de las columnas, y partir de éstas las características de las columnas de carbón.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se representan, a título de ejemplo, las isothermas de adsorción de FLX sobre CAG en agua destilada y agua del grifo, en presencia y ausencia de ácido tánico. Los resultados obtenidos con ambos adsorbentes son similares. En todos los casos la TCA presenta una mayor capacidad de adsorción que el CAG, debido a su mayor área superficial y porosidad. Las isothermas de adsorción muestran que por debajo de una concentración de equilibrio de  $\approx 12$  mg/L, la cantidad adsorbida aumenta cuanto mayor es la dureza del agua (AG) [1], tanto en presencia como en ausencia de AT y ello es debido a las repulsiones electrostáticas por apantallamiento de la sal entre las moléculas de FLX cargadas cuando predominan las atracciones adsorbente-adsorbato no electrostáticas, aumentando la adsorción [3]. Sin embargo, a mayores concentraciones de equilibrio la cantidad adsorbida es mayor cuando se emplea AD (en ausencia y en presencia de AT), y ello es debido a que en este caso no existe competición entre los iones inorgánicos y las moléculas de FLX por los sitios de adsorción del adsorbente y por tanto la superficie del adsorbente estará sólo disponible para las moléculas de FLX.



**Figura 1.** Isothermas de adsorción de FLX sobre CAG en AD ( $\diamond$ ) y en AG ( $\square$ ) a 298 K. Ausencia de AT (símbolos abiertos) y 4 mg/L de AT (símbolos cerrados).

**Tabla 1.** Variación de las características de las columnas de TCA con la altura de lecho en la adsorción de FLX en agua destilada y agua del grifo en presencia de AT (4 mg/L).  $C_0 = 30$  mg/L, flujo = 2 mL/min.

TCA	m (g)	h (cm)	$V_B$ (L)	$X_B$ (mg g <sup>-1</sup> )	$H_{ZTM}$ (cm)
AD	0.115	1.0	0.65 <b>(1.13)</b>	170 <b>(263)</b>	1.5 <b>(1.3)</b>
	0.256	2.0	3.58 <b>(4.14)</b>	417 <b>(471)</b>	1.5 <b>(1.3)</b>
AG	0.118	1.0	0.58 <b>(0.79)</b>	147 <b>(183)</b>	1.5 <b>(1.3)</b>
	0.258	2.0	2.37 <b>(3.03)</b>	274 <b>(364)</b>	1.5 <b>(1.3)</b>

Los valores en paréntesis son los obtenidos de los lechos de iguales características en ausencia de AT.

En la Tabla 1 se recogen las características de las columnas de TCA para dos alturas de lecho. Los resultados obtenidos para el CAG son similares. Estos resultados muestran que  $V_B$  (volumen de rotura) y  $X_B$  (cantidad de herbicida adsorbida en el punto de rotura) son menores en el caso del AG que en AD, tanto en presencia como en ausencia de AT. Ello es debido a la alta concentración de entrada de FLX usada, a la cual la competición entre las moléculas de FLX y los iones inorgánicos es evidente, tal y como ocurre en las isotermas de adsorción. En todos los casos estudiados el valor de la altura de la zona de transferencia de masa ( $H_{ZTM}$ ) es independiente de la altura del lecho [4]. El consumo de carbón necesario se calculó dividiendo la masa de carbón entre  $V_B$ . Este cálculo permite determinar la combinación óptima entre el tiempo de contacto superficial y la velocidad de saturación del carbón. Los resultados obtenidos indicaron que el consumo de carbón fue menor cuando se emplea la TCA como adsorbente, y menor, en ambos adsorbentes, cuando la disolución acuosa era AD en ausencia de AT. La presencia de AT, en ambos adsorbentes, tanto en AD como en AG, produce un ligero bloqueo de la porosidad disminuyendo la cantidad adsorbida y la superficie cubierta por el FLX. Esta ligera disminución de la capacidad de adsorción puede ser debida a que se trata de carbones fundamentalmente microporosos, y por tanto de difícil acceso a la MON.

#### 4. Bibliografía

- [1] L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, M. A. Fontecha-Cámara, C. Moreno-Castilla, *Water Res.* 2010; 44: 879-885.
- [2] L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J. *Colloid Interface Sci.* 2009; 331: 2-7.
- [3] G. Newcombe, M. Drikas, *Carbon* 1997; 35: 1239-1250.
- [4] J. S. Zogorski, S. D. Faust, in: P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978, pp. 753-777.