

EXTRACCION DE 2,4-D Y 2,4,5-T DE SOLUCIONES ACUOSAS ALCALINAS POR AMINAS CUATERNARIAS DE ALTO PESO MOLECULAR

R. del Toro Déniz, E. Valdés Barrón y N. Soca Olazábal

Dpto. de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Camagüey

Recibido: 5 de abril de 1984

ABSTRACT. Extraction of 2,4-D and 2,4,5-T from aqueous solutions by ionic exchange is studied using as liquid exchanger the pair picrate-triheptyloctodecylammonium dissolved in organic phase employing solvents such as toluene and its mixtures with n-decane, n-octanol and chloroform. Extraction of chloride, nitrate, iodide and bromide ions is also studied. Picrate ion concentration in organic phase in equilibrium is determined spectrophotometrically and the equilibrium constant is calculated, referred to chloride ion, by means of a computer program. It is concluded that the extraction of herbicides is a selective process and it is improved in the presence of toluene and n-decane.

RESUMEN. Se estudia el proceso de extracción por intercambio iónico de los herbicidas 2,4-D y 2,4,5-T, derivados del ácido fenoxiacético. Se utiliza como intercambiador líquido el par iónico formado por picrato-triheptiloctodecylamonio disuelto en fase orgánica, empleando diversos sistemas de solventes, tales como tolueno y sus mezclas con n-decano, n-octanol y cloroformo. Se estudia, además, la extracción de otros iones como cloruro, bromuro, yoduro y nitrato. Se determina la concentración del ion picrato en la fase orgánica en el equilibrio por el método espectrofotométrico y se calcula la constante de equilibrio del proceso de extracción por intercambio, referida al ion cloruro, mediante un programa de computación. Se concluye que la extracción de los herbicidas es un proceso selectivo y que se favorece cuando en la fase orgánica están presentes el tolueno y el n-decano.

INTRODUCCION

En los países socialistas se presta especial atención a los problemas relacionados con la protección del medio y con la lucha contra la contaminación ambiental provocada, fundamentalmente, por los residuos fabriles y comunales, así como por el empleo, cada vez más amplio en la agricultura de sustancias químicas.

Es por ello, que en la proyección y diseño de las industrias, comunidades, plantas procesadoras, sistemas de riego, etc., se debe tener en cuenta la necesidad de establecer un sistema de control, tratamiento y posible eliminación de todas aquellas sustancias residuales que posean carácter nocivo para los seres vivos.

Una de las formas de establecer el control de este tipo de compuestos se basa en el arsenal de métodos analíticos existentes en la Química, entre ellos, la extracción selectiva de los productos que son de interés y su posterior determinación cromatográfica¹, espectrofotométrica², etcétera.

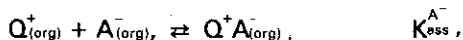
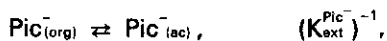
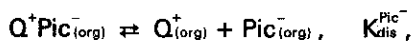
Debido al amplio estudio que en los últimos años ha tenido en Cuba el empleo de herbicidas tales como los ácidos 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) y sus derivados, y teniendo en cuenta los efectos nocivos que pueden provocar estos compuestos aun en muy pequeñas concentraciones³⁻⁶, se planteó como objetivo de este trabajo, la extracción de microcantidades de estos herbicidas a partir de soluciones acuosas con un intercambiador aniónico disuelto convenientemente en un solvente orgánico, con fines preparativos y/o para su posterior determinación.

En la literatura se señala el empleo de intercambiadores iónicos sólidos para la separación del 2,4-D⁷⁻¹², sin embargo, no se citan trabajos en los que se emplee un intercambiador líquido.

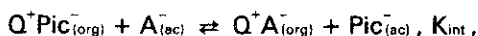
Se conoce que las aminas cuaternarias de alto peso molecular son extrayentes efectivos de metales¹³, ácidos minerales y diversos compuestos orgánicos^{2,14,15} y su efectividad está dada porque el pH de la disolución no afecta su capacidad de extracción; además, pueden ser adquiridas como reactivos o pueden ser sintetizadas en el laboratorio.

MATERIALES Y METODOS

Se realizó la extracción selectiva de los herbicidas 2,4-D y 2,4,5-T en mezclas binarias de solventes orgánicos, tomando como magnitud cuantitativa la constante de equilibrio que describe el proceso de extracción e intercambio iónico:



La representación total del equilibrio en el sistema será:



donde:

Q^+ triheptilodecylamonio

Pic^- contraión (picrato)

A^- anión que se extrae (2,4-D⁻, 2,4,5-T⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻)

La constante de intercambio (K_{int}) se expresa:

$$K_{int} = K_{A^-/Pic^-} = K_{dis}^{Pic^-} \cdot K_{ess}^{A^-} \cdot K_{ext}^{A^-} \cdot (K_{ext}^{Pic^-})^{-1}$$

de modo que:

$$K_{int} = \frac{[Q^+ A^-_{(org)}] \cdot [Pic^-_{(ac)}]}{[Q^+ Pic^-_{(org)}] \cdot [A^-_{(ac)}]}$$

La complejidad del proceso se reduce a la determinación de las concentraciones (actividades) de equilibrio para las fases acuosa y orgánica. Se expresará de forma indicativa el proceso de extracción por intercambio referido a un patrón común, en este caso, la sal de la amina cuaternaria con el ion cloruro:

$$K_{A^-/Cl^-} = K_{A^-/Pic^-} \cdot (K_{Cl^-/Pic^-})^{-1}$$

ya que esta magnitud brinda una información más específica del proceso de intercambio. (Debe tenerse en cuenta que las sales de amonio cuaternarias se encuentran en el mercado en forma de cloruro).

Se emplearon los reactivos siguientes:

Yoduro de triheptilodecylamonio

Acido picrico, p.

Cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, nitrato de sodio e hidróxido de sodio, q.p.

2,4-D y 2,4,5-T, calidad técnica, recristalizados

Tolueno, n-octanol, n-decano y cloroformo, q.p.

Preparación del intercambiador:

Se disuelve Q^+I^- en tolueno en cantidad suficiente para alcanzar una concentración 10^{-3} mol/L.

La disolución obtenida se trata en un embudo separador, con 20 mL de una disolución alcalina de ácido picrico (10^{-1} mol/L), se agita, se extrae la fase acuosa y se repite este proceso varias veces. Posteriormente se lava con agua destilada hasta que la fase acuosa que se extrae resulte totalmente transparente e incolora. Se

obtiene así una fracción orgánica coloreada que presenta un máximo de absorción en la región del espectro entre 420 y 430 nm.

A partir de esta disolución se preparan las mezclas binarias: tolueno-octanol, tolueno-n-decano y tolueno-cloroformo en proporción 25:75, 50:50 y 90:10, v/v.

El intercambio se estudió a una temperatura de 298 ± 2 K.

El valor de las concentraciones en equilibrio para la especie $Q^+Pic^-_{(org)}$ se calculó a partir de una curva patrón en el rango de concentración $10^{-5} - 10^{-4}$ mol/L, utilizando cubetas de 1 cm, a 425 nm que se determinaron en un espectrofotómetro VSU-2P, Carl Zeiss. Este proceso puede explicarse de la forma siguiente:

$$[Q^+Pic^-_{(org)}] = \frac{D.O}{\epsilon}$$

$$[Q^+A^-_{(org)}] = [Q^+Pic^-_{(org)}]_{inicial} - \frac{D.O}{\epsilon} = 10^{-4} - \frac{D.O}{\epsilon}$$

$$[Q^+A^-_{(org)}] = [Pic^-_{(ac)}]$$

$$[A^-_{(ac)}] = X - (10^{-4} - \frac{D.O}{\epsilon}), \text{ por tanto.}$$

$$K_{A^-/Pic^-} = K_{int} = \frac{(10^{-4} - \frac{D.O}{\epsilon})^2}{(\frac{D.O}{\epsilon}) [X - (10^{-4} - \frac{D.O}{\epsilon})]}$$

donde:

D.O. absorbancia leída en el equipo

ϵ coeficiente de extinción

10^{-4} concentración inicial de Q^+Pic^-

X concentración inicial del ion a intercambiar

De esta forma, todos los parámetros son conocidos, pudiéndose determinar la magnitud del proceso de intercambio, K_{A^-/Pic^-} , para después calcular K_{A^-/Cl^-} .

Se utilizó un programa de computación para calcular los coeficientes de la recta por el método de los mínimos cuadrados y para el cálculo de los valores de las constantes de equilibrio.

RESULTADOS

En la Tabla I, se observa que la constante de intercambio aniónico del 2,4-D y 2,4,5-T con respecto al cloruro, toma valores del orden de 10^4 en solventes que pueden ser considerados inertes, y del orden de 10^3 y 10^4 en presencia de solventes como el n-octanol y el cloroformo.

TABLA I
Valores indicativos de la magnitud K_{A^-/Cl^-} del proceso de intercambio en distintos sistemas de solventes para el 2,4-D y el 2,4,5-T (10^{-4})

A ⁻	Tolueno	(K _{A⁻/Cl⁻} · 10 ⁻⁴)								
		n-decano			n-octanol			cloroformo		
		25	50	90	25	50	90	25	50	90
2,4-D	0,95	0,51	2,3	0,67	0,84	0,25	0,18	1,7	2,9	1,1
2,4,5-T	1,8	1,4	4,9	1,1	0,82	0,49	0,13	3,0	34,0	3,5

En la Tabla II aparecen los valores de la constante de intercambio iónico respecto al cloruro, para los iones yoduro, nitrato y bromuro en tolueno y en algunas de sus mezclas con los otros solventes. En general, se observa que se favorece el intercambio hacia la fase orgánica en orden creciente para el yoduro, nitrato y bromuro, y con preferencia en aquellas mezclas en que están presentes el n-octanol y cloroformo.

TABLA II
Valores indicativos de la magnitud $K_{A/Cl}$ del proceso de intercambio en distintos sistemas de solventes para los iones inorgánicos

A ⁻	Tolueno	(K _{A/Cl})		
		n-decano 25	n-octanol 25	cloroformo 25
I ⁻	40,0	27,8	71,4	890
NO ₃ ⁻	2,3	2,3	8,6	21,3
Br ⁻	2,7	1,8	7,8	11,6

En la Tabla III se muestran los valores aproximados de la relación $K_{2,4,5-T/Cl}/K_{A/Cl}$ para los iones inorgánicos en diferentes sistemas. De esta tabla se puede inferir que la selectividad del proceso de extracción por intercambio de los herbicidas es superior en solventes como el tolueno y sus mezclas con el n-decano.

TABLA III
Valores de la relación $K_{2,4,5-T/Cl}/K_{A/Cl}$ en diferentes mezclas de solventes ($\cdot 10^{-2}$)

A ⁻	K _{2,4,5-T/Cl} /K _{A/Cl} ($\cdot 10^{-2}$)								
	Tolueno			n-decano			n-octanol		
	25	50	90	25	50	90	25	50	90
I ⁻	4	5	7	4	1	1	1	0,3	0,3
NO ₃ ⁻	78	70	15	36	9	3	3	14	8
Br ⁻	65	77	114	49	10	7	4	27	9

La disminución de la selectividad del proceso en presencia de n-octanol y de cloroformo se puede aplicar teniendo en consideración que el anión que se toma como referencia (cloruro tiene la característica de interactuar fuertemente con el agua ($\Delta H_{hid} = -351,46$ kJ/mol a 298 K) por lo que, desde el punto de vista energético, resulta desventajoso su paso a la fase orgánica y por ende, se facilita su eliminación de esta fase por otros iones que sean más afines a la misma, como el 2,4-D⁻ y el 2,4,5-T, en los casos de solventes "inertes", como el tolueno y el n-decano.

Sin embargo, las estructuras polares ("ácidas") del n-octanol y del cloroformo hacen posibles que exista una determinada interacción del cloruro con estos solventes, dificultando, de cierto modo, su eliminación de la fase orgánica, comparativamente con el tolueno y el n-decano. Se observa que, a medida que disminuye la afinidad de los iones inorgánicos por el agua ($\Delta H_{hid,I^-} = -280,33$ kJ/mol, $\Delta H_{hid,NO_3^-} = -309,62$ kJ/mol y $\Delta H_{hid,Br^-} = -317,98$ kJ/mol), aumenta el valor de la constante de intercambio de esos iones hacia la fase orgánica respecto al cloruro, en general, en todos los sistemas de solventes estudiados; sin embargo, se observa un aumento del valor de la constante para estos iones en las mezclas que contienen n-octanol y cloroformo, respecto al tolueno y el n-decano.

En consecuencia, resulta más efectivo seleccionar solventes como el tolueno y el n-decano para realizar la extracción selectiva de agentes residuales como el 2,4-D y el 2,4,5-T.

CONCLUSIONES

Las aminas cuaternarias de alto peso molecular pueden ser utilizadas como intercambiadores aniónicos líquidos en la extracción del 2,4-D y el 2,4,5-T de sus soluciones acuosas alcalinas.

Se establece la posibilidad de variar la selectividad del proceso de extracción por intercambio aniónico en un amplio rango en función del solvente utilizado, a diferencia de los intercambiadores iónicos sólidos, en que las condiciones son fijas.

La extracción de residuos de 2,4-D y 2,4,5-T a partir de soluciones alcalinas se favorece con el empleo de tolueno y sus mezclas binarias con n-decano.

Se establece el comportamiento del proceso de extracción para iones de diferentes naturaleza, evidenciándose el carácter selectivo del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- Valdés Barrón E. y Toro Déniz R. *Revista de Ciencias Químicas*, 16, 69, 1985.
- Toro Déniz R. y Valdés Barrón E. "Extracción del 2,4,5-T de soluciones acuosas alcalinas por aminas cuaternarias de alto peso molecular". Ed. Universitaria, León, Nicaragua, 1983.
- Hardell L. *Lancet*, 1, 8106, 1979.
- Oerberg J. *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 46, 78, 1980.
- Hardell L. and Sandstroem A. *Br. J. Cancer*, 39, 711, 1979.
- Elo H.A. and Ylitalo P. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 51, 439, 1979.
- Valenzuela C. *An. Quim.*, 75, 443, 1979.
- Tsitovich I.K. *Zh. Prikl. Khim.*, 47, 1020, 1974.
- Junk G.A. Identif. Anal. Org. Pollut. Water. (Chem. Congr. North Am, Cont.), first, 1975.
- Janio K. and Jankowski J. *Pr. Nauk. Inst. Technol. Org. Tworzyw. Sit. Politech., Wroclaw*, 13, 3, 1973.
- Glennie-Holmes M. *Pestic. Sci.*, 3, 681, 1972.
- Tsitovich I.K. i Cherkashir V.I. *Zh. Anal. Khim.* 18, 1255, 1963.
- Moore F.L. *Anal. Chem.*, 41, 1658, 1969.
- Mattox V.R., Litwiller R.D. and Goodrich J.E. *Biochem. J.*, 126, 533, 1972.
- Starobinietz G.L., Rajmanko E.M. i Soroka J.S. *Zh. Neorg. Khim.*, XXIII, 1628, 1978.