



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Estudio de la adsorción de los pesticidas Pendimetalina y Metolaclor sobre materiales carbonosos y silíceos para su eliminación de aguas contaminadas

Tesista: Lic. Diego D. Colasurdo

Directora: Prof. Dra. Patricia E. Allegretti

Codirector: Prof. Dr. Sergio L. Laurella

Año: 2020

Índice general

Agradecimientos	1
Objetivos	3
Resumen	4
1 – Introducción	8
1.1 - Pesticidas. Su incidencia en el medioambiente.	9
1.2 - Pesticidas: clasificación	11
1.3 - Agroquímicos en Argentina	14
1.4 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina	17
1.5 - Eliminación de los contaminantes	18
1.5.1 - Tratamientos fisicoquímicos	19
1.5.2 - Procesos que involucran la utilización de membranas	19
1.5.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización	20
1.6 - El fenómeno de la adsorción	20
1.6.1 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida	24
1.6.1.1 - Naturaleza del adsorbente	25
1.6.1.2 - Naturaleza del adsorbato	26
1.6.1.3 - pH del medio	26
1.6.1.4 - Fuerza iónica	27
1.6.1.5 - Naturaleza del solvente	28
1.6.1.6 - Temperatura	28
1.6.1.7 - Competencia con otros adsorbatos	28
1.6.2 - Interacciones intermoleculares	29
1.6.3 - Equilibrios de adsorción	30
1.6.4 - Cinética de adsorción	35
1.6.4.1 - Modelos cinéticos	36
1.6.4.1.1 - Modelo de pseudo-primer orden	37
1.6.4.1.2 - Modelo de pseudo segundo orden	37
1.6.4.1.3 - Modelo de Elovich	38
1.7. - Experimentos de adsorción en discontinuo	39
1.8 - Modelado de los sistemas de adsorción discontinua	39
1.8.1 - Modelo de Langmuir	40
1.8.2 - Modelo de Freundlich	41
1.8.3 - Modelo de Redlich-Peterson	42
1.8.4 - Modelo de Sips	42

1.8.5 - Modelo de Temkin	43
1.8.6 - Modelo de Toth	43
1.8.7 - Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	44
1.8.8 - Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)	44
1.8.9 - Modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB)	45
1.8.10 - Modelo doble de Langmuir	46
1.9 - Materiales adsorbentes	46
1.9.1 - Carbón Activado	49
1.9.2 - Dióxido de Silicio (Sílice)	53
1.10. Referencias	56
2 - Materiales y Métodos	64
2.1 - Solventes y reactivos	65
2.1.1 - Reactivos inorgánicos	65
2.1.2 - Reactivos orgánicos	66
2.1.3 - Solventes	66
2.2 - Equipamiento utilizado	66
2.3 - Síntesis y caracterización de adsorbatos	67
2.3.1 - Caracterización de Metolaclor.	67
2.3.2 - Síntesis y caracterización de Pendimetalina.	69
2.4 - Materiales utilizados como adsorbentes	72
2.4.1 - Carbón Activado Comercial	73
2.4.2 - Sílica comercial	73
2.4.2.1 - Activación y funcionalización de la sílice amorfa	73
2.4.2.1.1 - Activación de la sílica	74
2.4.2.1.2 - Derivatización inicial de la sílica activada	74
2.5 - Caracterización textural y química de materiales adsorbentes	76
2.5.1 - Fisisorción de N ₂ -Método BET	76
2.5.2 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	78
2.6 - Técnicas de caracterización superficial	80
2.6.1 - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	80
2.6.2 - Método de Titulación de Boehm	81
2.6.3 - Determinación del punto de carga cero (pH _{PCC})	83
2.6.4 - Análisis Termogravimétrico (TGA)	84
2.6.5 - Descomposición Térmica Programada (TPD)	84
2.7 - Experimentos de adsorción en discontinuo	86
2.7.1 - Cinética de adsorción	87

2.7.2 - Isotermas de equilibrio de adsorción	87
2.8 - Referencias	90
3 - Resultados	93
3.1 - Resultados. Caracterización de adsorbentes.	94
3.1.1 - Caracterización de materiales carbonosos	95
3.1.1.1 - Caracterización textural	95
3.1.1.2 - Caracterización química superficial	100
3.1.1.2.1 - Caracterización superficial por FT-IR	100
3.1.1.2.2 - Análisis termogravimétrico.	102
3.1.1.2.3 - Método de titulación de Boehm	104
3.1.1.2.4 - Determinación del punto de carga cero	105
3.1.1.2.5 - Descomposición térmica programada (TPD)	106
3.1.2 - Caracterización de materiales silíceos	107
3.1.2.1 - Caracterización textural.	107
3.2 - Análisis termogravimétrico.	114
3.1.3 - Referencias	118
3.2 - Resultados. Metolaclor	120
3.2.1 - Introducción.	121
3.2.2 - Caracterización estructural y propiedades fisicoquímicas.	122
3.2.3 - Estudio del proceso de adsorción del Metolaclor sobre carbones activados	125
3.2.3.1 - Estudio del equilibrio de adsorción	126
3.2.3.1.1 - Cinéticas de adsorción	127
3.2.3.1.2 - Isotermas de adsorción	130
3.2.3.2 - Modelado de las isotermas de adsorción.	132
3.2.3.3 - Influencia del pH	135
3.2.3.4 - Influencia de la Temperatura	137
3.2.4 - Estudio del proceso de adsorción del Metolaclor sobre materiales silíceos.	141
3.2.4.1 - Isoterma de adsorción	142
3.2.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción	143
3.2.4.3 - Comparación de la capacidad de adsorción con sílicas funcionalizadas.	144
3.2.5 - Referencias	148
3.3 - Pendimetalina	150
3.3.1 - Introducción	151
3.3.2 - Caracterización estructural y propiedades fisicoquímicas.	152
3.3.2.1 - Propiedades fisicoquímicas de interés.	152
3.3.2.2 - Estudio estructural por Resonancia Magnética Nuclear.	153

3.3.2.3 - Estudio estructural por Espectrometría de masas. _____	154
3.3.2.3 - Estudio estructural por cálculos teóricos. _____	162
3.3.3 - Estudio del proceso de adsorción de la Pendimetalina _____	163
3.3.3.1 - Estudio del equilibrio de adsorción _____	163
3.3.3.1.1 - Cinética de adsorción _____	164
3.3.4 - Estudio del proceso de adsorción la Pendimetalina sobre materiales silíceos. _____	167
3.3.4.1 - Isotherma de adsorción _____	167
3.3.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción _____	168
3.3.4.3 - Comparación de la capacidad de adsorción sobre sílicas funcionalizadas. _____	170
3.3.3 - Referencias _____	173
4 - Conclusiones generales _____	175

Índice de figuras

Figura 1.1. Representación de las rutas seguidas por los agroquímicos_____	13
Figura 1.2. Energía potencial en función de la distancia: a) fisisorción;b) fisisorción de una molécula disociada; c) fisisorción y quimisorción _____	23
Figura 1.3. Ingreso de un sustrato a un adsorbente según el tamaño_____	25
Figura 1.4. Clasificación de las isothermas según IUPAC_____	31
Figura 1.5. Clasificación de isothermas según Giles y colaboradores_____	32
Figura 1.6. Ciclos de histéresis de los sólidos_____	34
Figura 1.7. Etapas de la cinética de adsorción _____	36
Figura 1.8. Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño_____	47
Figura 1.9. Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales _____	51
Figura 1.10. Representación de la superficie de dióxido de silicio_____	53
Figura 2.1. Espectro ¹ HRMN del Metolaclor_____	68
Figura 2.2. Espectro de ¹ HRMN de la Pendimetalina _____	71
Figura 2.3. Espectro de ¹³ CRMN de la Pendimetalina_____	72
Figura 2.4. Estructura general de reactivos organosilánicos_____	73
Figura 2.5. Etapas de la fisisorción de N ₂ en un sólido, con el aumento de la presión_____	77
Figura 2.6. Grupos superficiales determinados mediante TPD_____	86
Figura 2.7. Equipo utilizado para experimentos en discontinuo_____	89
Figura 3.1.1. Isotherma de adsorción de N ₂ sobre carbón activado CARBOPAL_____	96
Figura 3.1.2. Distribución de tamaño de poro para el carbón activado CARBOPAL, donde se representa volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹) vs. Tamaño de poro (Å)_____	97
Figura 3.1.3. Imágenes SEM del carbón activado CARBOPAL, original (izq.) y ampliación (der.) _____	98
Figura 3.1.4. Isotherma de adsorción de N ₂ sobre carbón activado CAT_____	98
Figura 3.1.5. Distribución de tamaño de poro para el carbón activado CAT, donde se representa volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹) vs. Tamaño de poro (Å)_____	99
Figura 3.1.6. Imágenes SEM del carbón activado CAT, original (izq.) y ampliación (der.) _____	100
Figura 3.1.7. Espectro infrarrojo del carbón activado CAT_____	101
Figura 3.1.8. Espectro infrarrojo del carbón activado CARBOPAL_____	101
Figura 3.1.9. Termograma del carbón activado CAT_____	103
Figura 3.1.10. Termograma del carbón activado CARBOPAL_____	104
Figura 3.1.11. Determinación del pH _{PCC} _____	105

Figura 3.1.12. Perfil TPD de CAT (negro) y CARBOPAL (gris)	106
Figura 3.1.13. Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílice amorfa a 77 K	107
Figura 3.1.14. Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílica-NH ₂ a 77 K	109
Figura 3.1.15. Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílica-SH a 77 K	109
Figura 3.1.16. Espectros infrarrojos de partículas de sílica y sílica derivatizada	110
Figura 3.1.17. Isoterma de adsorción de Nitrógeno para partículas de sílica-NH ₂ .F1a 77K	112
Figura 3.1.18. Isoterma de adsorción de Nitrógeno para partículas de sílica-NH ₂ .F2 a 77K	112
Figura 3.1.19. Espectros infrarrojos de partículas de Sílica-NH ₂ (azul), Sílica-NH ₂ .F1 (rojo) y Sílica-NH ₂ .F2 (fucsia)	113
Figura 3.1.20. Termograma correspondiente a partículas de sílica desnuda	114
Figura 3.1.21. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH ₂	115
Figura 3.1.22. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-SH	115
Figura 3.1.23. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH ₂ .F1	116
Figura 3.1.24. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH ₂ .F2	116
Figura 3.2.1. Espectro ¹ HRMN para el Metolaclor	123
Figura 3.2.2. Espectro de masas del Metolaclor	124
Figura 3.2.3. Cinéticas de adsorción de Metolaclor sobre los carbones activados CAT y CARBOPAL	127
Figura 3.2.4. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-primer orden	128
Figura 3.2.5. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-segundo orden	128
Figura 3.2.6. Ajuste lineal para el modelo cinético de Elovich	129
Figura 3.2.7. Isoterma de adsorción de Metolaclor sobre CAT a 25°C	130
Figura 3.2.8. Isoterma de adsorción de Metolaclor sobre CARBOPAL a 25°C	131
Figura 3.2.9. Modelados teóricos para la isoterma de adsorción sobre carbón activado CAT	133
Figura 3.2.10. Modelados teóricos para la isoterma de adsorción sobre carbón activado CARBOPAL	133
Figura 3.2.11. Isotermas de adsorción a diferentes valores de pH realizadas sobre carbón activado CAT	135
Figura 3.2.12. Isotermas de adsorción a diferentes valores de pH realizadas sobre carbón activado CARBOPAL	136
Figura 3.2.13. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas realizadas sobre carbón activado CAT	137
Figura 3.2.14. Representación del proceso de adsorción general	139

Figura 3.2.15. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas realizadas sobre carbón activado CARBOPAL	14
1	
Figura 3.2.16. Isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda	142
Figura 3.2.17. Modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda	143
Figura 3.2.18. Isotermas de adsorción de Metolaclor realizadas sobre partículas de sílica desnuda, Sílica-NH ₂ y Sílica-SH	145
Figura 3.2.19. Isotermas de adsorción de Metolaclor realizadas sobre partículas de Sílica-NH ₂ , Sílica-NH ₂ .F1 y Sílica-NH ₂ .F2	146
Figura 3.3.1 Espectro de ¹ HRMN de la Pendimetalina	154
Figura 3.3.2. Espectro de ¹³ CRMN de la Pendimetalina	155
Figura 3.3.3. Espectro de masas de la Pendimetalina	156
Figura 3.3.4. Espectro de masas de la butralina	160
Figura 3.3.5. Espectro de masas del alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobencílico	160
Figura 3.3.6. Espectro de masas de la 2,4,6-trinitro-N-metilnilina	162
Figura 3.3.7. Espectro de masas de la 4-dimetiletil-N-metiletil-2,6-dinitroanilina	162
Figura 3.3.8. Conformación de mínima de energía encontrada para el compuesto 1a del Esquema 3.3.6	164
Figura 3.3.9. Cinéticas de adsorción de Pendimetalina sobre sílica desnuda	166
Figura 3.3.10. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-primer orden	166
Figura 3.3.11. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo- segundo orden	167
Figura 3.3.12. Ajuste lineal para el modelo cinético de Elovich	167
Figura 3.3.13. Isoterma de adsorción de Pendimetalina realizada sobre partículas de sílica desnuda	168
Figura 3.3.14. Modelado de la isoterma de adsorción de Pendimetalina realizada sobre partículas de sílica desnuda	170
Figura 3.3.15. Isotermas de adsorción para Pendimetalina realizadas sobre partículas de sílica desnuda, Sílica-NH ₂ y Sílica-SH	171
Figura 3.3.16. Isotermas de adsorción de Pendimetalina realizadas sobre partículas de Sílica-NH ₂ , Sílica-NH ₂ .F1 y Sílica-NH ₂ .F2	172

Índice de tablas

Tabla 1.1. Clasificación de plaguicidas según la OMS	12
Tabla 1.2. Clasificación de plaguicidas según la vida media	12
Tabla 1.3. Clasificación de plaguicidas según su estructura química	13
Tabla 1.4. Principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción	24
Tabla 2.1. Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes expresadas como número de onda	81
Tabla 2.2. Determinación de grupos funcionales propuesto por Rivin	82
Tabla 3.1.1. Propiedades texturales del carbón activado CARBOPAL	97
Tabla 3.1.2. Propiedades texturales del carbón activado CAT	99
Tabla 3.1.3. concentraciones de grupos funcionales determinados mediante titulación de Boehm	104
Tabla 3.1.4. Propiedades texturales de la sílice amorfa	108
Tabla 3.1.5. Propiedades texturales para las funcionalizaciones Sílica-NH ₂ y Sílica-SH	110
Tabla 3.1.6. Propiedades texturales para las funcionalizaciones Sílica-NH ₂ .F1 y Sílica-NH ₂ .F2	113
Tabla 3.2.1. Propiedades físicas del Metolaclor	125
Tabla 3.2.2. Resumen de los parámetros calculados a partir de las cinéticas de adsorción linealizadas	129
Tabla 3.2.3. Resumen de los parámetros obtenidos de las modelizaciones de los sistemas	134
Tabla 3.2.4. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de Metolaclor sobre carbón activado CAT	139
Tabla 3.2.5. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de Metolaclor sobre carbón activado CARBOPAL	141
Tabla 3.2.6. Parámetros obtenidos del modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílice desnuda	144
Tabla 3.3.1. Propiedades fisicoquímicas de la Pendimetalina	153
Tabla 3.3.2. datos obtenidos de experimentos de trampa de iones GC-MS para la Pendimetalina	159
Tabla 3.3.3. Picos análogos para la butralina y para el alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobencílico siguiendo los caminos de fragmentación propuestos para la Pendimetalina	161
Tabla 3.3.4. Estabilidad relativa calculada para los tautómeros I-V	163
Tabla 3.3.5. Resumen de los parámetros calculados a partir de las cinéticas de adsorción linealizadas	167

Tabla 3.3.6. Parámetros obtenidos del modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda _____ 170

Índice de esquemas

Esquema 2.1. Ruta de síntesis para la Pendimetalina_____	69
Esquema 2.2. Reacción de funcionalización de la sílica_____	74
Esquema 2.3. Reacción de derivatización de sílica-NH ₂ para dar sílica-NH ₂ .F1_____	75
Esquema 2.4. Reacción de derivatización de sílica-NH ₂ para dar sílica-NH ₂ .F2_____	76
Esquema 3.2.1. Estructura química del S-metolaclor_____	121
Esquema 3.2.2 Ruptura α para obtener el ion a m/z 238_____	124
Esquema 3.2.3. Ruptura α para obtener el ion a m/z 234_____	124
Esquema 3.2.4. Camino de fragmentación propuesto para explicar el pico base, ion a m/z 162__	125
Esquema 3.2.5. Camino de reacción seguido para obtener Sílica-NH ₂ .F2 a partir de sílica desnuda_____	147
Esquema 3.3.1. Formas tautoméricas para la molécula de Pendimetalina_____	155
Esquema 3.3.2. Camino de fragmentación propuesto para obtener el ion molecular a partir del tautómero I_____	157
Esquema 3.3.3. Camino de fragmentación propuesto para explicar el ion a m/z=205 desde el tautómero I_____	157
Esquema 3.3.4. Camino de fragmentación propuesto para obtener el ion a m/z=253 desde el tautómero I_____	158
Esquema 3.3.5. Caminos de fragmentación propuestos para los tautómeros IV (a) y V (b) para dar el pico a m/z=263_____	158
Esquema 3.3.6. Camino de fragmentación propuesto para obtener el pico a m/z=191 desde el tautómero III_____	159
Esquema 3.3.7. Camino de reacción seguido para obtener Sílica-NH ₂ .F2 a partir de sílica desnuda_____	173

Agradecimientos

Me es imposible siquiera imaginar la posibilidad de enfrentarme al desafío que conlleva la realización y escritura de un trabajo de esta envergadura sin la ayuda, el apoyo y el afecto que recibí y recibo a diario.

- Gracias Mel. No podía empezar este agradecimiento sin nombrar a la persona que me acompaña todos los días, me escucha, me aconseja y al lado de quien soy feliz. Gracias por aguantarme, aceptarme y entenderme así de loco, terco y fanático. Gracias tu ejemplo de sacrificio y laburo, por tu dedicación para cumplir tus sueños. Te amo.
- Gracias viejos. Sin su esfuerzo y dedicación sería imposible que esté donde estoy. Gracias por quererme, respetarme, acompañarme y ayudarme, por bancarse mis locuras y mis rayes, por aceptar mi tozudez. Los quiero.
- Gracias Padri. Sos incondicional, ojalá todos sintieran la tranquilidad que genera saber que siempre que uno necesita ayuda te tiene ahí, al pie del cañón.
- Gracias Cris. Me conoces mejor que yo. Me acompañás desde que tengo memoria y sé que siempre lo vas a hacer. Gracias, hermano.
- Gracias Gabi, Eze y Seba. Gracias por ayudarme a desconectar, alentarme para que haga las cosas que me gustan, aconsejarme. Gracias por tener una IPA en el freezer.
- Gracias Rami, Vladi, Pablo y Eli. Gracias por estar ahí, ya sea para tomar una birra, jugar un juego de mesa o bancarse horas de desahogo.
- Gracias Patri. No solo por dirigir este trabajo y formarme profesionalmente a lo largo de los últimos nueve años, desde esa primera clase de orgánica I en la que me dijiste “vos tenés cara de vago, vos vas a ser orgánico” hasta el presente, sino fundamentalmente por todo lo otro: por confiar en mí, por siempre estar dispuesta a convencerme más allá de mi terquedad, por escuchar mis argumentaciones interminables, acompañarme, aconsejarme y bancarme.

-
- Gracias Ser. Gracias por codirigir el trabajo, por arremangarte y sentarte a debatir conmigo, por enseñarme a pensar y transmitir, por confiar en mi como investigador y como docente, por esforzarte por apuntalar mi formación.
 - Gracias Dani. Porque sin tener ninguna obligación sos una fuente de consulta y ayuda constante, gracias por siempre estar ahí para darme una mano.
 - Gracias Mati. Realmente sin tu nivel de esfuerzo, organización y tu brutal capacidad de empuje hubiera sido mucho más difícil.
 - Gracias Mari y Mecha. Gracias por reírnos, acompañarnos y ayudarnos, por contribuir constantemente al aire de camaradería que se respira en nuestro grupo.
 - Gracias al CEDECOR, por brindarme un lugar de trabajo para realizar esta tesis.
 - Gracias Dra. Laura Villata, por toda la ayuda que me brindaste, poniendo a disposición tu tiempo y tus posibilidades de acceso a equipos.
 - Gracias equipo del CIM, principalmente gracias Dr. Damián Marino, por brindarnos ayuda con el HPLC y acceso al TOF.
 - Gracias al CONICET, por el otorgamiento de la beca que me permitió sustentarme mientras desarrollaba este trabajo. Ojalá la inversión en ciencia y tecnología vuelva a ser una política de estado.

Objetivos

- El objetivo general de esta tesis se orienta a la búsqueda de alternativas simples y accesibles para la remediación de aguas superficiales contaminadas. Se propone la adsorción como técnica de remoción de pesticidas empleando para ello matrices carbonosas y partículas de sílice y sílice derivatizadas.

Los objetivos específicos son:

- Sintetizar nuevos adsorbentes que permitan mejorar la eliminación de pesticidas presentes en fase acuosa, mediante reacciones de derivatización de partículas de dióxido de silicio.
- Realizar el estudio estructural de los pesticidas utilizados.
- Estudiar la adsorción de dos pesticidas seleccionados: Metolaclor y Pendimetalina en fase acuosa mediante el empleo de adsorbentes tradicionales (materiales carbonosos) y novedosos (sílice y sílices derivatizadas).
- Analizar variables externas relacionadas con el proceso de adsorción discontinuo (concentración, pH, temperatura).
- Obtener correlaciones que permitan la predicción de la capacidad de adsorción de los adsorbentes utilizados.

Resumen

A lo largo del presente trabajo de tesis se realiza el estudio del proceso de adsorción como alternativa de remediación para aguas contaminadas con pesticidas.

Por un lado, se realizó la caracterización de dos carbones activados comerciales (Hydrogen Sulfide CAT-Ox 4 mm pellet y CARBOPAL MB 4s). Las características texturales y de superficie específica de los mismos fueron estudiadas mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Para el CAT, la curva de adsorción puede ser encuadrada dentro del tipo I con una forma similar a la isoterma de Langmuir, lo que indicaría un proceso en el cual inicialmente se produce el llenado de microporos. Según la clasificación de Giles, la forma del ciclo de histéresis de esta isoterma se condice con una curva tipo H, más específicamente, subtipo 4. Utilizando los datos obtenidos de estos estudios y mediante la utilización de la ecuación de BET se calculó una superficie específica de $1189,426 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De la distribución del tamaño de poro para este carbón se puede concluir que el mismo presenta un sistema bimodal de micro y mesoporos, centrado entre 3 y 4 nm. En las microfotografías no puede verse una estructura uniforme ni ordenada.

Para el CARBOPAL, el ciclo de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción es similar a las curvas de las isothermas tipo IV. Según la clasificación de Giles, la forma de esta isoterma se condice con una curva tipo H, más específicamente, subtipo 3. El cambio de pendiente pronunciado puede deberse a la condensación capilar producida en mesoporos, la cual puede observarse a presiones medias. Utilizando los datos allí obtenidos y, nuevamente mediante la utilización de la ecuación de BET, se calculó una superficie específica de $1287,689 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De la distribución de tamaño de poro se desprende la presencia de un sistema bimodal de micro y mesoporos centrado entre 3,5 y 5 nm. De las microfotografías no puede distinguirse una estructura ordenada ni homogénea.

Asimismo, para ambos carbones se realizó una caracterización superficial por FT-IR. Si bien ambos espectros son similares, a partir de la intensidad de la banda ancha entre 3100 y 3500 cm^{-1} se puede concluir que el CARBOPAL presenta una mayor cantidad de grupos capaces de formar puentes de hidrógeno que el CAT.

De los termogramas de ambos carbones puede observarse la presencia de grupos ácido carboxílico, anhídrido y lactona para el caso del CARBOPAL mientras que no hay pérdidas de masa significativas para el CAT.

Mediante titulaciones de Boehm se realizó una cuantificación de los grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de ambos carbones, encontrando una mayor concentración de estos por unidad de masa en el CARBOPAL. Se encontró un pH de punto de carga cero de 4,76 para el CARBOPAL, mientras que para el CAT se determinó que este era de 7,46.

Se utilizaron ambos carbones para realizar el estudio del proceso de adsorción del Metolaclor, un pesticida perteneciente a la familia de la cloroacetamidas, de carácter neutro en toda la escala de pH.

Previo a dicho estudio, se realizó una caracterización estructural de este pesticida tanto en fase gaseosa (utilizando espectrometría de masa) como en solución (por resonancia magnética nuclear), encontrando un único tautómero presente en ambos casos.

En cuanto a las cinéticas de adsorción, ambas ajustan al modelo de pseudo-segundo orden, el cual que asume que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de centros activos del adsorbente. En este sentido, es notoria no sólo la gran capacidad de adsorción de estos materiales sino también la alta velocidad con la que este proceso ocurre.

En cuanto a las isotermas de adsorción, para el CAT la isoterma tiene una primera parte que se asemeja a una isoterma de tipo C, característica de adsorbentes con elevada porosidad y moléculas con la capacidad de ingresar en poros donde el solvente no puede hacerlo. Luego, sobre la zona de saturación de monocapa, la misma se asemeja a una isoterma tipo Langmuir. Para el CARBOPAL hay un considerable aumento de la capacidad de adsorción con respecto a la isoterma realizada para el carbón activado CAT (la misma pasa de 90 a 155 mg.g⁻¹, aproximadamente), probablemente atribuible a la mayor superficie que presenta el primero. Según la clasificación de Giles y colaboradores, la isoterma es de tipo C. Ambas isotermas fueron modeladas y los resultados fueron interpretados en función de los datos experimentales obtenidos.

Se estudió la influencia del pH en la capacidad de adsorción. En ambos casos podría suponerse un máximo en la capacidad de adsorción a un pH ligeramente superior al pH del punto de carga cero. El fenómeno observado es coincidente con lo esperable para la adsorción de una molécula neutra como lo es el Metolaclor.

Se han llevado a cabo los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del Metolaclor en los dos carbones activados. Se puede observar que en ambos casos que la capacidad de adsorción máxima para la monocapa disminuye cuando aumenta la temperatura, tratándose, por lo tanto, de

procesos endotérmicos. A partir de los datos obtenidos se determinaron parámetros termodinámicos de interés.

Como comparación al estudio de materiales tradicionales, se realizó el estudio del proceso de adsorción del Metolaclor tanto sobre partículas de sílice desnudas como sobre partículas de sílice químicamente modificadas.

Sobre los grupos silanoles de la sílice desnuda se realizaron reacciones de condensación utilizando tanto 3-aminopropiltriétoxilano (APTS) como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, a fin de exponer superficialmente tanto grupos amino como grupos tiol respectivamente. Asimismo, sobre la sílice derivatizada con grupos amino se realizaron dos nuevas reacciones de derivatización, a partir de las cuales se funcionalizó con grupos aromáticos (se realizaron reacciones con cloruro de benzoílo y con ácido fenoxiacético). Estos materiales fueron caracterizados texturalmente mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Además, se realizó una caracterización superficial mediante FT-IR, confirmando que la funcionalización fue efectiva. Dicho aspecto se vio corroborado por los resultados arrojados por estudios de termogravimetría.

Se evaluó la capacidad de adsorción sobre estos cinco adsorbentes, logrando mediante las reacciones de derivatización mejorar la capacidad de adsorción un 247% respecto a la capacidad de adsorción de la sílice desnuda.

Estos adsorbentes fueron utilizados también para estudiar la remediación de aguas contaminadas con Pendimetalina, un pesticida perteneciente a la familia de las nitroanilinas.

Este pesticida fue estudiado estructuralmente, encontrando que, si bien en solución se encuentra como un tautómero mayoritario, en fase gaseosa participa de un equilibrio con formas menos estables, encontrando evidencia de la presencia de tautómeros minoritarios mediante espectrometría de masa. Los caminos de fragmentación fueron confirmados mediante experimentos de trampa de iones de GC-MS.

En la comparación del proceso de adsorción sobre sílice desnuda con el mencionado sobre las sílices funcionalizadas con grupos amino y tiol, en estas últimas se encuentra una disminución neta en la capacidad de adsorción. Dicha disminución puede relacionarse con el cambio en la cantidad de grupos funcionales presentes en la superficie de la sílica. La reacción de condensación realizada involucra la transformación de tres grupos oxhidrilo en un grupo propilsilano derivatizado en el carbono tres, disminuyendo la cantidad de sitios activos de tres a uno. Que el decrecimiento observado no sea proporcional a esta disminución indica que los nuevos sitios activos poseen una mejor

interacción con el adsorbato que los sitios activos de la sílice desnuda. Asimismo, esta disminución evidencia que la interacción de la Pendimetalina con la sílice desnuda es mejor que para el Metolaclor, lo que es esperable dadas las características estructurales de ambos contaminantes. Luego de comparar las capacidades de adsorción de las otras sílices derivatizadas, es posible concluir que a partir de las reacciones de funcionalización realizadas se mejora en un 25% la capacidad de adsorción de la sílice desnuda cuando la misma es derivatizada con cloruro de benzoílo.

1 – Introducción

1.1 - Pesticidas. Su incidencia en el medioambiente.

La creciente preocupación por el cuidado del medio ambiente ha llevado al establecimiento de normas referidas a contaminantes específicos y a la generación de una mayor conciencia en los actos cotidianos.

Durante décadas, enormes cantidades de sustancias biológicamente activas sintetizadas con la intención de ser usadas en agricultura, industria o medicina (entre otras actividades) han sido vertidas al medio ambiente de manera inadecuada generando una importante serie de problemas para todo el entorno. Sumado a la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, al cambio climático y a la creciente desertización que está sufriendo el planeta a causa de la deforestación desmedida contribuyen a la creciente preocupación por salvaguardar este recurso no renovable.

El artículo 2 del Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas define como plaguicida a *“cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga que cause perjuicio o que interfiera de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales”*.¹ También se los denomina agrotóxicos, agroquímicos, fitosanitarios o pesticidas. Los herbicidas, insecticidas, acaricidas y fungicidas son venenos destinados a matar seres vivos, aplicados mediante diversos métodos en actividades de tipo forestal, granjas, hábitats acuáticos, carreteras, zonas urbanas o jardines, entre otros. Son, en definitiva, productos insalubres con distinto grado de toxicidad, y con impacto sobre la salud humana provocando trastornos endócrinos e inmunológicos, neumopatías crónicas, abortos espontáneos en mujeres sanas, malformaciones congénitas y cáncer.²

La contaminación ambiental por plaguicidas puede ser clasificada en dos grupos bien diferenciados:

i) Episodios de derrames accidentales, derivas de fumigaciones o similares, que son localizados y generalmente graves. Los mismos pueden ocurrir incluso fuera de las fincas agrícolas y aun, del medio rural.

ii) Contaminación continua, en concentraciones menores, debida a las aplicaciones periódicas directas de plaguicidas.

Algunos plaguicidas presentan un importante riesgo de bioacumulación a lo largo de la cadena trófica, llegando a alcanzar, en ocasiones, concentraciones realmente alarmantes.³

Determinadas sustancias muestran alta persistencia en el medioambiente debido a su lenta biodegradabilidad, lo que deviene en residuos encontrados largo tiempo después de haber sido aplicada la formulación. La utilización de plaguicidas como productos fitosanitarios en la agricultura trae como consecuencia su aparición en aguas subterráneas. Existen evidencias que indican que su cantidad en el medioambiente está aumentando en los últimos años,⁴ aunque los datos sobre sus concentraciones en aguas son aún escasos.

La agresión química afecta a todas las personas, tanto de manera directa (los trabajadores del campo son los más perjudicados) como indirecta, ya que pueden encontrarse residuos de plaguicidas en alimentos y agua potable. La exposición frente a plaguicidas puede provocar daños en la salud a corto plazo tanto agudos como crónicos o generar enfermedades luego de años de contacto con estos. Estudios epidemiológicos e investigaciones de laboratorio confirman el vínculo entre pesticidas y daños en la salud.⁵ El control de estos ha cobrado mayor relevancia para la sociedad debido al mayor conocimiento de los potenciales peligros asociados a su uso. En este sentido, la legislación ambiental mundial establece límites máximos permitidos de sus residuos en aguas y alimentos cada vez más estrictos.

La composición química variable de cada uno de estos compuestos hace que se dificulte su detección, ya que no existen procedimientos universales de análisis, debiendo adaptarse los mismos para cada caso particular, según el tipo de plaguicida y muestra a analizar. Suelen encontrarse a nivel de trazas, generalmente dentro de una matriz compleja, por lo que los efectos de interferentes en la detección y cuantificación pueden ser problemáticos.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la aplicación de productos químicos para fomentar la agroindustria, la protección y el mantenimiento de la salud animal, aumentan los rendimientos de manera cuantiosa para los productores que los utilizan.

Con relación a su potencialidad toxicológica, es necesario considerar la forma en que los productos fitosanitarios pueden ser absorbidos por el organismo humano, por lo que se torna indispensable evaluar la lipofilidad y la volatilidad de estos. La lipofilidad puede definirse como la relación entre la afinidad de un compuesto por una fase acuosa y una fase lipídica. La misma se evalúa usando el coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) donde el octanol es un subrogado de los tejidos grasos de la biota o de la materia orgánica del suelo/sedimento. De este modo, el K_{ow} es un indicador del potencial toxicológico que tiene un compuesto para adsorberse a suelos y sedimentos y a los tejidos grasos de los organismos vivos. La volatilidad, que se mide a través de la constante de Henry, indica el potencial de un determinado plaguicida para pasar desde el suelo a estado gaseoso,

pasándose así a la atmósfera, pudiendo de esta forma ser incorporado al organismo por vía aérea.

La persistencia de un pesticida se define como la capacidad de conservar sus características fisicoquímicas y funcionales en el suelo luego de ser aplicado durante un período limitado de tiempo. Esta propiedad se mide a través del tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que se define como el tiempo que demora el proceso de degradación de un componente en lograr que el mismo alcance la mitad de la concentración inicial. La persistencia del compuesto está ligada a procesos tales como degradación fotoquímica, hidrólisis y degradación por intermedio de microorganismos.

Para que un plaguicida pueda ser utilizado en la práctica agrícola, debe reunir determinadas condiciones básicas, entre las que se puede mencionar:

- ✓ Efectividad: deben poder combatir la plaga contra la que actúan.
- ✓ Selectividad: deben combatir únicamente los organismos dañinos sin perjudicar a la flora y fauna.
- ✓ Seguridad: no deben ser tóxicos para las plantas útiles al hombre ni constituirse en un peligro para la salud del hombre ni de los animales domésticos.
- ✓ Estabilidad: para conservar su capacidad de acción durante un tiempo suficiente.
- ✓ Economía: la utilización de un plaguicida debe producir beneficios que superen el gasto que supone su utilización.

1.2 - Pesticidas: clasificación

Los pesticidas se pueden clasificar según algunas de sus características, tales como toxicidad aguda, vida media, estructura química y uso.⁶

Desde el punto de vista del tipo de organismo que se pretenda combatir, los pesticidas se clasifican como insecticidas, herbicidas, acaricidas o fungicidas.

Desde el punto de vista de su toxicidad aguda en animales, la Organización Mundial de la Salud (OMS), los clasifica en cinco categorías:

- ✓ **Ia** (extremadamente peligroso).
- ✓ **Ib** (altamente peligroso).
- ✓ **II** (moderadamente peligroso).
- ✓ **III** (poco peligroso).
- ✓ **IV** (no ofrecen peligro bajo uso normal y adecuado).

Se denomina **DL₅₀** (Dosis Letal 50%) a la dosis de una sustancia que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba. Los valores de la DL₅₀ son usados como un indicador general de la toxicidad aguda de una sustancia. Se expresa en mg de sustancia tóxica por kg de peso del animal. Algunas de las características de los pesticidas de acuerdo con esta clasificación toxicológica, se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de plaguicidas según la OMS.

Clasificación según la OMS	Formulación Líquida DL ₅₀ Aguda		Formulación Sólida DL ₅₀ Aguda		Ejemplos
	Oral	Dérmica	Oral	Dérmica	
Ia (extremadamente peligroso)	<20	<40	<5	<10	Bromuro de metilo
Ib (altamente peligroso)	20 a 200	40 a 400	5 a 50	10 a 100	Clorpirifós
II (moderadamente peligroso)	200 a 2000	400 a 4000	50 a 500	100 a 1000	DDT
III (poco peligroso)	2000 a 3000	> 4000	500 a 2000	> 1000	Pendimetalina
IV (no ofrecen peligro)	> 3000	-	> 2000	-	

Desde el punto de vista de su vida media, se pueden clasificar como permanentes, persistentes, moderadamente persistentes o no persistentes (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Clasificación de plaguicidas según la vida media.

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	De días hasta 12 semanas	Malatión, Diazinón
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión
Persistente	Varios meses hasta 20 años	DDT, Aldrín
Permanentes	Indefinida	Productos mercúricos

De acuerdo con su estructura química, se pueden clasificar como organofosforados, organoclorados, carbamatos, etc., y compuestos inorgánicos (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Clasificación de plaguicidas según su estructura química.

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, Endrín, Metolaclor
Organofosforados	Triclorfón, Dimetón, Paratión
Carbamatos	Carbofurán, Metomil, Aldicarb
Anilinas- Anilidas	Metolaclor, Trifluarín, Pendimetalina
Piretroides	Cipermetrina, Aletrina, Resmetrina
Bipiridilos	Paraquat, Diquat
Triazinas	Atrazina, Ametrina
Ureas	Diuron, Isoproturon
Compuestos inorgánicos	Cloruro de mercurio, Selenio, Fósforo

Una vez aplicado el pesticida, su destino en el medioambiente depende de varios factores, entre los cuales se destacan los procesos de retención, de transporte, de degradación y su interacción con los materiales químicos que componen el suelo.⁷

La Figura 1.1 representa las posibles rutas que pueden seguir los pesticidas en el medioambiente, aunque no son las únicas.

Figura 1.1. Representación de las rutas seguidas por los agroquímicos.



Los residuos de los plaguicidas pueden alcanzar las fuentes de agua, tanto por la aplicación directa sobre las mismas como por la percolación entre las partículas del suelo llegando luego a las napas, pudiendo quedar adheridos al suelo durante muchos años. Que

un proceso predomine sobre otro va a depender de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y de las características del suelo donde estos han sido aplicados.

Una vez que ingresa al suelo, el plaguicida se reparte en las fases sólida, líquida y gaseosa.

En la fase líquida está disponible para ser transformado o degradado química, física o microbiológicamente a otros compuestos, o puede ser transportado por el agua hacia zonas más profundas y finalmente llegar al agua subterránea.

En la fase sólida puede ser retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos (materia orgánica) e inorgánicos (arcillas) del suelo. Si este fuera el caso, pueden migrar transportados por el agua (erosión hídrica), o por el aire (erosión eólica).

En la fase gaseosa, es incorporado a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo.

1.3 - Agroquímicos en Argentina

El incremento en la superficie cultivada y la incorporación de nuevas tecnologías para la producción explican el gran desarrollo que ha experimentado la agricultura en nuestro país en los últimos años. La superficie total de la Argentina es de 274 millones de hectáreas, de las cuales 142 millones están bajo pasturas o praderas permanentes, 34 millones bajo cultivos anuales y un millón de hectáreas bajo cultivos estacionales, regándose aproximadamente cerca de 1,6 millones de hectáreas.⁸

El modelo de producción agrícola en la Argentina, conducido por las empresas de biotecnología internacionales, ha generado un desproporcionado aumento en la cantidad de agrotóxicos utilizados por año, ocasionando un impacto negativo desde el punto de vista ecológico y sanitario en la región. El incremento del consumo de agrotóxicos no se condice con el incremento de superficie cultivada: entre 1990 y 2010 el área cultivada por cereales y oleaginosas pasó de 20 a 30 millones de hectáreas, es decir que creció un 50%, mientras que el consumo total de fitosanitarios aumentó un 858%. En particular, su utilización en cultivos frutihortícolas regionales tales como vid, tabaco y azúcar significan menos del 15% del consumo total.⁹

Los plaguicidas se han convertido en la herramienta más utilizada por los productores para contrarrestar el ataque de insectos y enfermedades, pero el problema de la utilización

de estas sustancias químicas lo constituye el impacto sobre los seres humanos expuestos directa o indirectamente a su acción. A su vez los plaguicidas contaminan los alimentos tornándolos de consumo riesgoso para la población. Incluso las tareas que se realizan luego de la aplicación de agrotóxicos, como el desecho de envases y líquidos remanentes, pueden devenir en casos de intoxicación.

En 2007, luego de detectar contaminación con pesticidas organoclorados en el Embalse La Florida, San Luis, se estudió su efecto sobre dos especies de aves que se alimentan de peces y una especie omnívora, hallando concentraciones detectables de los pesticidas ensayados y siendo estas mayores en el caso de la especie omnívora.¹⁰ En nuestro país, dentro de las actividades agrícolas, el consumo de agrotóxicos pasó de entre 20 y 40 millones de litros por año a principios de la década del 90, a más de 280 millones de litros en el año 2013 según los datos publicados por la propia cámara empresarial de empresas fabricantes y productoras de agrotóxicos (CASAFE - Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes). Para el año 2016, el consumo de agroquímicos y fertilizantes había crecido un 47,1% frente al año anterior, ya que se adquirieron 3.623.000 de toneladas comparadas con las 2.463.000 del mismo período de 2015.¹¹ En el año 2017 se produjo un nuevo aumento del 5,6 %, llegando a un total estimado de 3.800.000 toneladas.

El glifosato es el agrotóxico más utilizado en Argentina agrupando el 64 % del total de las ventas. En la última campaña agraria, se aplicaron 200 millones de kg.L⁻¹ de glifosato. Entre 1996 y 1997 (momento en que comenzó a sembrarse soja transgénica) se aplicaban hasta 3 litros de glifosato por hectárea por año; actualmente se hacen 3 aplicaciones de 12 litros anuales de glifosato en promedio para la misma superficie sembrada.^{12,13} Unos 130 millones de hectáreas en todo el mundo (cantidad que representa aproximadamente el 10% de la agricultura mundial) están bajo siembra directa, siendo el porcentaje de esta en nuestro país del 90% sobre el área cultivada.

A nivel mundial, Argentina se encuentra en el tercer lugar del ranking de utilización de agroquímicos, después de Estados Unidos y Brasil.¹⁴ Teniendo en cuenta los litros utilizados con relación a la población total (41 millones de habitantes según censo 2010), a la población de las provincias más fuertemente vinculadas al agronegocio y la de la población directamente expuesta a los agrotóxicos, Argentina lidera el ranking de consumo expresado en litros por habitante. Los agroquímicos más utilizados son glifosato, 2,4-D, atrazina, diclosulam, cletodim, azoxistrobina, clorpirifós, rinaxipir, haloxifop y flubendiamida. La mayoría de estos son cancerígenos y extremadamente tóxicos, capaces de producir enfermedades a corto y largo plazo.¹⁵ Algunos productos prohibidos fueron retirados del mercado en países como Alemania, pero se continúan comercializando en

Argentina. Uno de los casos emblemáticos es el de los insecticidas imidacloprid y el fipronil, producidos por la empresa Bayer®, que se aplican en las semillas, infiltrándose luego en el néctar y el polen durante la floración, reduciendo así la actividad mitocondrial en abejas.¹⁶ La resistencia recreada en insectos y plantas silvestres determina no sólo un mayor volumen de aplicaciones, sino la utilización de productos cada vez más tóxicos.

Los plaguicidas pueden ser aplicados utilizando mochilas terrestres, mediante aplicadores autopropulsados o por rociado desde aviones. Las aplicaciones con mochilas, si bien facilitan una aplicación más controlada del producto, ponen en contacto permanente con el tóxico al encargado de realizar dicha aplicación. En las aplicaciones aéreas, especialmente en los días ventosos, el control sobre el área rociada es muy ineficiente, haciendo que el producto tome contacto no solo con el área de interés sino también con otros ambientes, bienes naturales y personas. Los habitantes de comunidades aledañas a campos fumigados sufrieron problemas respiratorios, mareos, así como manchas en la piel, alteraciones en el sistema endócrino, en el aparato respiratorio y en el reproductor.¹⁷

Los monocultivos y la aplicación continua de las mismas formulaciones de plaguicidas conllevan a la generación de resistencia en los organismos que se pretende controlar. De esta manera, los productores, en ausencia de un plan estratégico, suelen incrementar tanto la cantidad como las dosis de aplicación. Debido a las resistencias generadas a partir de años de uso continuo, actualmente se suelen aplicar formulaciones compuestas por hasta cuatro productos como por ejemplo glifosato, 2,4-D, endosulfán y clorpirifós. En provincias como Entre Ríos, en donde las principales cosechas son arroz, avena, sorgo, girasol, maíz y soja, los plaguicidas más usados son glifosato y 2,4-D, clasificados por la OMS en el grupo III y II, respectivamente. Estos han causado innumerables problemas en la salud de los habitantes de las comunidades aledañas a las zonas de aplicación.

Entre los años 2011 y 2013, el 63% de los controles realizados sobre frutas, verduras y hortalizas en el Mercado Central evidenciaron la presencia de residuos de agroquímicos,¹⁹ y en algunos casos, como la pera y la mandarina, los análisis positivos superaron el 90% de las muestras. Casi el 98% de las partidas de peras ofertadas entre 2011 y 2013 en el Mercado Central de Buenos Aires y sus similares de La Plata y General Pueyrredón dieron positivo en 20 variedades de insecticidas y fungicidas. Alrededor del 93% de las muestras de apio monitoreadas en los mismos puntos evidenció restos de 16 agroquímicos. Más del 91% de las mandarinas que se comercializaron presentaron trazas de 16 pesticidas. Se encontraron sustancias prohibidas (DDT, endosulfán, metilazinfos y metamidofos) y otras no autorizadas por el SENASA (diazinon, aldicarb, acrinatrina y

hexaconazol) e incluso agroquímicos como aldicarb y carbofurán en productos en los que no debería aplicarse ningún agroquímico, como es el caso de la frutilla.¹⁹

Estudios realizados en nuestra Facultad por el Espacio Multidisciplinario de Interacción Socio Ambiental (EMISA) entre noviembre de 2014 y abril de 2015 evidenciaron la presencia de agrotóxicos en el 83% de los cítricos (naranjas y mandarinas) y zanahorias, en el 78% de los pimientos y en el 70% de las verduras de hoja verde (lechuga y acelga).²⁰

En Argentina, el INTA implementa programas de monitoreo para la detección de plaguicidas que resultan de gran utilidad a la hora de tomar decisiones al promover sistemas productivos con mínimo riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Los mismos se basan en índices que estiman el potencial de lixiviación y el riesgo para impactar en el agua subterránea.²¹ Esto facilita la identificación de áreas de una cuenca/establecimiento/lote con mayor riesgo de contaminación para el agua subterránea respecto del uso de un plaguicida en particular y el establecimiento de un orden jerárquico de peligrosidad en los de uso vigente en dicha área. Analizando las graves consecuencias que conlleva la contaminación del agua en la actualidad, y siendo los plaguicidas una de las principales fuentes de contaminación de esta, es importante dar propuestas sobre cómo remover este tipo de sustancias presentes en el agua, recurso no renovable que es imprescindible cuidar en nuestros tiempos.

1.4 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina

El artículo 41 de la Constitución Nacional de 1994 establece que: *“Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras, y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará, prioritariamente la obligación de recomponerlo, según lo establezca la ley”*. La primera parte del artículo 41 sienta las bases de la política ambiental nacional, además de generar el compromiso tanto de la sociedad como de sus gobernantes de crear las herramientas jurídicas para su defensa por parte de la propia ciudadanía.

La Ley General del Ambiente N° 25.675 del año 2002 se crea teniendo cuenta el artículo 41 con el fin principal de brindar presupuestos mínimos para la gestión del ambiente.

La competencia sobre el establecimiento de normas para el uso de los agrotóxicos es compartida por el Estado Nacional, las provincias y los municipios, aunque las únicas regulaciones que existen son sólo a nivel provincial y municipal. Si bien Argentina incorporó

en su orden jurídico el Convenio de Biodiversidad Biológica, no han ratificado protocolos subsiguientes que establezcan especificaciones normativas. La competencia para el registro, autorización y comercialización de los productos fitosanitarios tanto en la agricultura como en los domicilios particulares pertenece al Estado Nacional, que la ejerce a través de dos organismos: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) y Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT).

El SENASA posee competencia para el registro, autorización de comercialización, suspensión, reclasificación y/o cancelación de los agrotóxicos para su uso en la Agricultura. El ANMAT tiene competencia para el registro y la autorización de comercialización, suspensión y/o cancelación de los agrotóxicos como uso domiciliario.

Durante el período 2009-2013, entidades del sector privado, desde productores hasta empresas de agroquímicos, con la participación de organismos como el INTA, trabajaron en un documento con recomendaciones para la aplicación de agroquímicos. Por otro lado, decenas de municipios siguieron sancionando ordenanzas propias.

Aunque las legislaciones provinciales prohíben las aplicaciones de plaguicidas a distancias menores que los 500-1500 m de distancia de donde habitan las comunidades, el problema es más amplio. Por un lado, porque no hay ninguna regulación respecto de las viviendas aisladas que persisten en las áreas rurales y que pueden ser alcanzadas por el plaguicida, y, por otro, debido a la acción del viento, el cual puede arrastrar las partículas tóxicas mucho más allá del área de aplicación.

1.5 - Eliminación de los contaminantes

La División de Población de las Naciones Unidas ha calculado que en 2050 la población mundial será de 9700 millones de personas (un 30% más que en 2017), y que la gran mayoría de este crecimiento se producirá por el aumento poblacional de los países en desarrollo. De acuerdo con las previsiones de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), el 80% del aumento de la producción de alimentos necesario para hacer frente a este crecimiento demográfico en los países en desarrollo se obtendrá gracias al mayor rendimiento de los cultivos y al aumento de las cosechas anuales en el mismo suelo. Por lo tanto, solo el 20% del crecimiento de la producción de alimentos provendrá de la expansión de las tierras de cultivo. Seguramente, los plaguicidas seguirán teniendo un rol muy importante en el proceso productivo, ya que

permiten mejorar rendimientos y evitar pérdidas importantes de las cosechas. Sin embargo, sus efectos sobre las personas y el medio ambiente son una preocupación permanente. El uso de plaguicidas en la producción de alimentos tanto para el consumo local como para exportación debe cumplir con las prácticas agrícolas correctas.

Debido a la gran cantidad de recursos hídricos contaminados con plaguicidas y otras sustancias de origen antrópico y ante todas las situaciones planteadas, han surgido diversas metodologías para el tratamiento avanzado del agua, que se generan día a día y que permiten el cuidado de la población mundial y también del medioambiente. De todas maneras, el tiempo entre que se generan estas nuevas metodologías y su aplicación en las zonas afectadas suele ser tan extenso que los contaminantes se acumulan lentamente. Las principales tecnologías y tratamientos convencionales capaces de eliminar estas sustancias incluyen: degradación aeróbica, precipitación-coagulación²², electrólisis²³, ozonificación²⁴ y filtración con nanomembranas.²⁵ Los tratamientos de aguas residuales que emplean métodos convencionales no son, en general, adecuados para la eliminación de agrotóxicos, ya que muchos de ellos persisten sin alteración alguna aun en los efluentes de las plantas depuradoras.

Estas técnicas se pueden clasificar en: tratamientos fisicoquímicos, procesos con membranas, procesos de oxidación avanzada y ozonización.

1.5.1 - Tratamientos fisicoquímicos

Dentro de los mismos se encuentran ciertos procesos tradicionales de tratamientos de aguas como la coagulación²⁶, la fotodegradación catalítica²⁷ y la ozonificación.²⁸ Estos procesos suelen generar subproductos que pueden llegar a ser tanto o más contaminantes que la molécula original.

1.5.2 - Procesos que involucran la utilización de membranas

En la eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales pueden utilizarse diversos tipos de procesos que emplean membranas, tales como microfiltración²⁹, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis.^{30,31} Algunas de estas técnicas, sin embargo, no son completamente útiles en la eliminación de contaminantes, dado que las membranas utilizadas tienen una capacidad de retención limitada.

1.5.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización

Los procesos de oxidación de contaminantes son métodos generalmente efectivos que se basan en la ruptura de la estructura de la molécula mediante el ataque a sus grupos funcionales y disminuyendo, por tanto, la actividad biológica de dichos compuestos. Una de las desventajas que presentan estas técnicas es que la oxidación de compuestos orgánicos conduce a la formación de productos secundarios.

Algunos de los oxidantes más empleados en la eliminación de contaminantes emergentes son ozono, cloro, dióxido de cloro y hierro (III). Uno de los más estudiados es el ozono, el cual es utilizado en la purificación de agua potable. Este gas reacciona de forma muy específica con olefinas y compuestos aromáticos, como fenoles y anilinas. El proceso Fenton también es un método de óxido-reducción, que implica la reacción de peróxido de hidrogeno en presencia de Fe, con objeto de generar radicales hidroxilos. En la variante foto-Fenton, la luz UV provoca la fotoreducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} .

Sin embargo, la mineralización completa es costosa debido a que los compuestos intermedios que se generan son más difíciles de degradar requiriendo mayor consumo de energía, reactivos y tiempo.

Aunque la biodegradación y los procesos fotocatalíticos han sido aplicados en plantas de tratamiento de agua potable y residual con el objetivo de reducir la presencia de xenobióticos en el recurso hídrico, estos procesos no son suficientes para remover la gran cantidad de contaminantes presentes. Surge entonces la necesidad de diseñar, por un lado, nuevos métodos para la remediación de aguas ya contaminadas y, por otro, mejores esquemas relacionados con el uso racional de plaguicidas persistentes. Para esto último resulta imperioso modificar las normas existentes en cuanto a los límites máximos permisibles.

1.6 - El fenómeno de la adsorción

La adsorción es una de las técnicas más eficientes, prometedoras y ampliamente utilizada en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Es una técnica de gran importancia tecnológica, siendo los adsorbentes utilizados también para otros fines (desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores, separación de gases, protección respiratoria).³²

En 1881 Kayser introdujo el término adsorción para indicar la condensación de gases sobre superficies libres y así diferenciarla de la absorción gaseosa, proceso en el cual las moléculas de gas penetran dentro del sólido. En 1909 McBain utilizó el término sorción

para abarcar tres procesos: adsorción sobre las superficies, absorción dentro del sólido y condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Pero en general la palabra adsorción se emplea indistintamente para la condensación capilar o para la adsorción en superficies.³³

La adsorción ha sido definida por la IUPAC como el *enriquecimiento o vaciamiento de uno o más componentes en una interfase*. El material que se encuentra adsorbido por el sólido es llamado *adsorbato*, para distinguirlo del *adsortivo*, que es un término que se le da al material en la fase condensada que es potencialmente capaz de ser adsorbido.

En el caso de la adsorción de una solución sobre un sólido, las moléculas de soluto se reparten desde la fase fluida al adsorbente, conduciendo a un cambio en la concentración de la solución, así como en el sitio de adsorción. El fenómeno de adsorción depende de la interacción entre la superficie del adsorbente y la especie adsorbida. La interacción puede deberse a: enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y fuerzas de van der Waals.

Los materiales utilizados como adsorbentes deben cumplir una serie de características tales como poseer una considerable superficie específica, alta capacidad de adsorción, buena capacidad de regeneración, prolongada vida útil y bajo costo. El adsorbente más empleado en los procesos de tratamiento de aguas residuales es el carbón activado, que puede presentarse en forma de polvo o granular.

La técnica de adsorción permite la remoción de una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos en baja concentración de manera simple, ya sea en estado gaseoso o en solución. Cuando el adsorbato es un electrolito que se disocia en solución acuosa, se generan interacciones electrostáticas; la naturaleza de éstas (atractivas o repulsivas) depende de la densidad de carga de la superficie del material, de las características químicas del adsorbato y de la fuerza iónica de la solución. Durante el proceso de adsorción, se va produciendo el incremento en la concentración de los adsortivos sobre la superficie de los adsorbentes. A lo largo del tiempo, la velocidad de adsorción y de desorción se igualan, alcanzando el estado de equilibrio dinámico.

En la adsorción se ponen en juego fuerzas intermoleculares entre el adsortivo presente en la solución y el adsorbente. A medida que una molécula se aproxima a la superficie sólida, se establece un equilibrio entre las fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas. Las fuerzas de dispersión, responsables de la condensación de los gases y la no idealidad de estos, son las que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente. Estas interacciones no dependen de la naturaleza polar del adsorbente o adsortivo y, por lo tanto, se consideran no específicas, ya que las fluctuaciones en la densidad electrónica son las que inducen la

dispersión de la nube electrónica en las moléculas vecinas. Dicha dispersión está dada por la Ecuación 1.1:

$$E_D(r) = -\frac{C}{r^m} \quad [1.1]$$

donde C es una constante relacionada con la polarizabilidad del adsorbente y del adsorbivo y m una constante empírica. La repulsión de corto alcance es el resultado de la interpenetración de las nubes electrónicas de adsorbato y adsorbivo, y se expresa mediante la Ecuación 1.2:

$$E_R(r) = \frac{B}{r^n} \quad [1.2]$$

donde B y n son constantes empíricas. Para muchos propósitos, se considera que el potencial de Lennard-Jones es un punto de partida satisfactorio para establecer estas interacciones en la fase fluida y sobre la superficie del sólido, por lo que la energía potencial total se expresa mediante la Ecuación 1.3:

$$E_{DR}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad [1.3]$$

A partir de esta fórmula se puede generar un diagrama de energía potencial vs distancia intermolecular. Si bien estas interacciones se pueden aplicar a los sistemas gas-sólido y líquido-sólido, estas últimas son más complejas dado que se establecen fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato, adsorbato-adsorbato y solvente-adsorbato. Así, las características del solvente influyen en el proceso favoreciendo la adsorción en el caso que el adsorbato no tenga afinidad con el solvente. La presencia de dos componentes en el caso de la adsorción en fase líquida implica la competencia entre el soluto y el solvente por los sitios activos de los adsorbentes, lo que ocasiona que no existan zonas vacías en la superficie del sólido, siendo el proceso cinéticamente más lento y complejo.^{34,35}

Dado que las fuerzas que operan durante el proceso de adsorción pueden tener diversos orígenes, se pueden diferenciar dos tipos de procesos: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción):

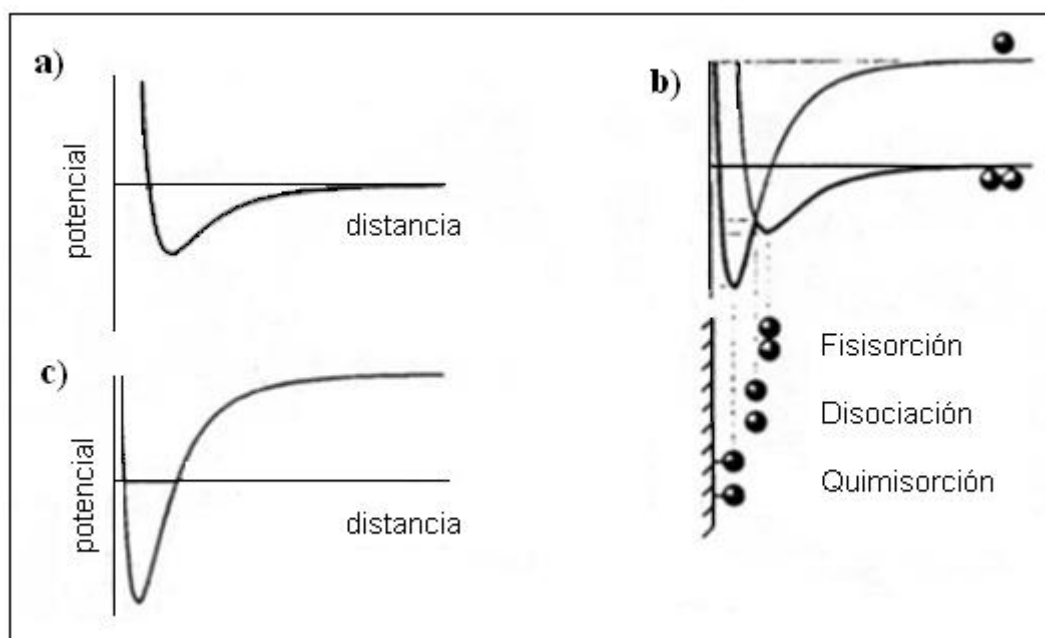
- **Fisisorción:** Predominan las interacciones del tipo físicas, gobernadas por potenciales de interacción y fuerzas del tipo de van der Waals. Es un proceso reversible, donde la entalpía de adsorción es usualmente inferior a 80 kJ.mol^{-1} , con interacciones adsorbato-adsorbente no específicas. En este tipo de adsorción, el adsorbato no modifica la estructura al ser adsorbido. Existe la posibilidad de formar mono o multicapa sobre el material, dependiendo de la afinidad del soluto sobre el mismo, y el tipo de interacciones

que presenten las moléculas de soluto entre sí. Son las mismas fuerzas que ocasionan la condensación de los gases y la desviación del comportamiento ideal de los mismos.

- **Quimisorción:** Se forman enlaces químicos entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, siendo por lo tanto un fenómeno específico y generalmente irreversible, que ocurre en determinados sitios del material sólido (sitios activos). Esta interacción es más fuerte y la entalpía del proceso de adsorción se encuentra entre $80\text{-}420\text{ kJ.mol}^{-1}$, propio de la formación de estos enlaces. A diferencia de lo que ocurre con la fisisorción, el proceso necesita ser activado, favoreciéndose con la temperatura, siendo por lo tanto un proceso endotérmico. Dado que se forman enlaces covalentes, el adsorbato modifica su estructura al adsorberse. A diferencia de lo que sucede con la fisisorción, en la quimisorción se produce la formación de una monocapa de saturación. Sobre esta monocapa de adsorbato, pueden establecerse interacciones entre las moléculas de adsorbato, formando multicapas. Previo a la quimisorción, tanto el adsorbato como el adsorbente deben interactuar físicamente para formar enlaces químicos.

La Figura 1.2 muestra los diagramas de energía potencial vs distancia que se dan en los procesos físicos y químicos.

Figura 1.2. Energía potencial en función de la distancia: a) fisisorción; b) fisisorción de una molécula disociada; c) fisisorción y quimisorción.



Uno de los aspectos que más diferencia a estos dos tipos interacciones entre adsorbato y adsorbente, es que la transformación química de una especie quimisorbida requiere una energía de activación elevada, que no es necesaria en la fisisorción, por lo

que ésta última suele ocurrir a temperaturas menores. En todos los casos se establece con rapidez un equilibrio de adsorción que es reversible.

La Tabla 1.4 resume algunas de las características más importantes para estos dos tipos de adsorción:

Tabla 1.4. Principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción.

Fisisorción (adsorción física)	Quimisorción (adsorción química)
<ul style="list-style-type: none"> • Proceso exotérmico (entalpía semejante a la de condensación) • Interacción no específica • Formación de monocapa o multicapa • La molécula fisisorbida mantiene su estructura • Reversible, rápida • No hay transferencia de electrones 	<ul style="list-style-type: none"> • Valores altos de entalpía, similares a los de la formación de enlace químico • Interacción específica, irreversible • Formación de monocapa • Se requiere una energía de activación alta • Está favorecida por el aumento de temperatura

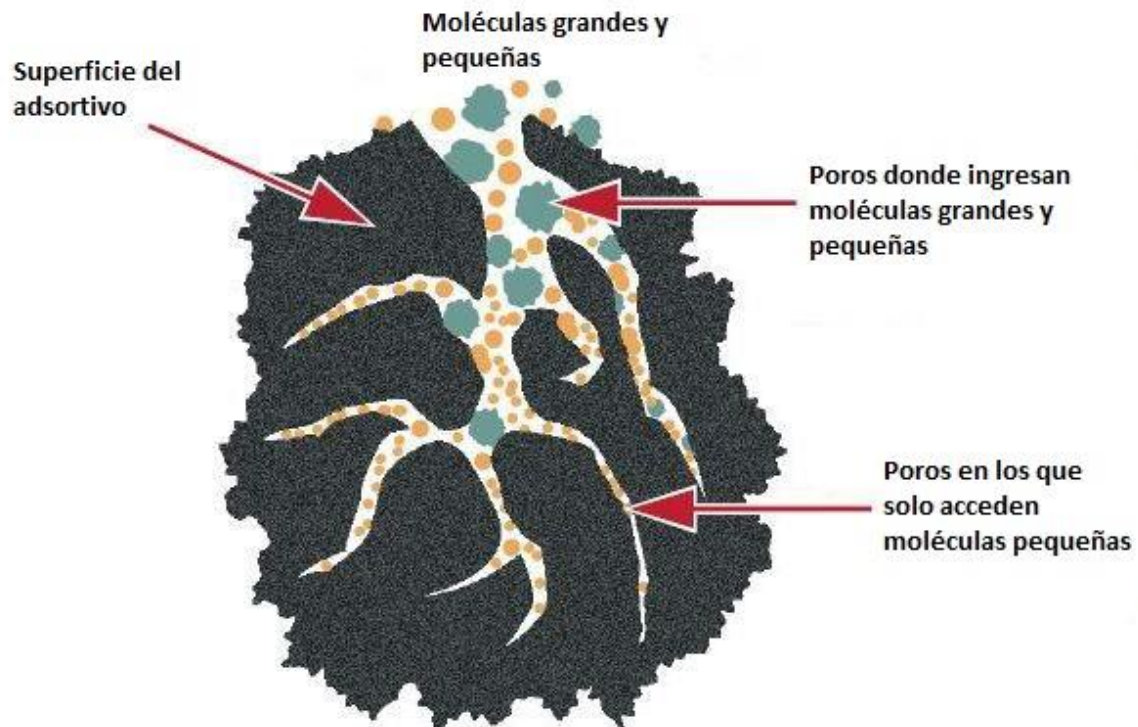
Existen otros tipos de adsorciones, que podrían considerarse intermedias, que no pueden ubicarse en una u otra categoría.³⁶ En condiciones favorables, ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción es generalmente el mecanismo preponderante.

1.6.1 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida

La cantidad de soluto que pueda acomodar un determinado sólido dependerá de la accesibilidad de las moléculas orgánicas a la superficie del adsorbente siendo el tamaño molecular un factor clave en el proceso de adsorción. Así, bajo condiciones experimentales apropiadas, moléculas de bajo peso molecular pueden acceder a los microporos (diámetro menor a 2nm), la materia orgánica natural puede ingresar a los mesoporos (diámetro entre 2 y 50nm), mientras que las macromoléculas o algunas bacterias sólo pueden tener acceso a macroporos (diámetro mayor a 50nm).³⁷

La Figura 1.3 es una representación del ingreso de las moléculas a una partícula de un material adsorbente.

Figura 1.3. Ingreso de un sustrato a un adsorbente según el tamaño.



Existen varios factores que pueden afectar a la extensión y velocidad del proceso de adsorción que se describen a continuación.

1.6.1.1 - Naturaleza del adsorbente

La capacidad de adsorción de un adsorbente está determinada por:

1) la naturaleza química de la superficie, que influirá en la interacción del adsorbato-adsorbente o adsorbente-solvente,

2) las propiedades texturales tales como superficie específica, distribución de tamaño de poro (que influye en el acceso de las moléculas del adsorbato a la superficie interior del sólido) y tamaño de las partículas del material usado.

Generalmente, cuanto mayor es la superficie específica, mayor es su grado de adsorción, mientras que el tamaño de los poros de los adsorbentes afecta la adsorción de dos maneras:

- ✓ al disminuir el tamaño de los poros aumenta la fuerza de interacción durante la adsorción, debido a que los puntos de contacto entre el adsorbato y la superficie del adsorbente aumentan y los potenciales de adsorción entre las paredes opuestas de los poros empiezan a solaparse una vez que el tamaño del microporo es menor que aproximadamente el doble del diámetro del adsorbato.
- ✓ La exclusión de tamaño limita la adsorción de contaminantes de determinada forma y tamaño si los poros son demasiado pequeños. En sistemas acuosos, la exclusión de tamaño se observa cuando la anchura de poro es menor que aproximadamente 1,7 veces la dimensión del adsorbato.³⁸

1.6.1.2 - Naturaleza del adsorbato

Entre las características del adsorbato que influyen principalmente en el proceso de adsorción se encuentran el tamaño molecular, la solubilidad, su pK_a en caso de poseer características ácido base y la naturaleza de los sustituyentes. El tamaño molecular controla la accesibilidad a los poros del adsorbente, mientras que la solubilidad en el medio acuoso determina las interacciones hidrófobas. Si su solubilidad es baja, generalmente el soluto tiene mayor tendencia a interactuar con el adsorbente. Si se trata de sustancias con carácter ácido-base, el pK_a de la molécula determina la facilidad para su disociación. Los sustituyentes presentes en un anillo aromático sean donores o atractores de electrones, influyen en las interacciones de dispersión.

1.6.1.3 - pH del medio

El pH de la solución es uno de los factores que más afectan al proceso de adsorción de compuestos orgánicos ya que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. También influye en la disociación de los compuestos en la solución a través de su pK_a .

La importancia del pH está relacionada con la fuerte adsorción de los iones hidronio e hidroxilo, los que compiten con los solutos por los sitios activos. Por otro lado, el pH influye directamente en la carga neta superficial de los distintos materiales y en el grado de disociación de los adsorbatos, modificando y controlando las interacciones electrostáticas entre ambos.

Una solución cuyo pH es menor que el pH_{PCC} (punto de carga cero) o que el pH_{PIE} (punto isoeléctrico) tendrá una superficie con carga positiva, mientras que, si el pH es mayor, la superficie tendrá carga negativa.

Un aumento o disminución de pH puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción sobre un material. El efecto del pH no sigue una tendencia que se pueda determinar únicamente conociendo la estructura del soluto y sus propiedades químicas.³⁹⁻⁴³

1.6.1.4 - Fuerza iónica

La solubilidad de los compuestos orgánicos en agua depende de la concentración de electrolito presente en la solución acuosa. Por lo tanto, la fuerza iónica constituye un factor clave para controlar las interacciones electrostáticas. Estas interacciones, ya sean atractivas o repulsivas, aumentarán o disminuirán al modificar la concentración de sales disueltas en el medio.

Si la interacción electrostática entre la superficie y el adsorbato es repulsiva, un aumento de la fuerza iónica traerá aparejado un aumento de la capacidad de adsorción. Por el contrario, cuando la interacción sea atractiva, o la concentración superficial sea lo suficientemente baja, un aumento de la fuerza iónica redundará en una disminución de la adsorción.

No existe una única explicación que determine el efecto de la concentración salina en un determinado sistema adsorbato-adsortivo, pero cabe mencionar dos de ellos: el denominado *salting out* y el apantallamiento.

En el *salting out*, un aumento en la cantidad de sal añadida a la solución genera un descenso de la solubilidad de las moléculas orgánicas en la fase acuosa aumentando la adsorción. El agregado de sales a la solución hace que sus iones atraigan fuertemente a las moléculas de agua formando esferas de hidratación, y por lo tanto esas moléculas de agua ya no estarán disponibles para la disolución del compuesto orgánico (adsorbato), disminuyendo así la solubilidad del compuesto y favoreciendo la difusión de las moléculas orgánicas hacia el adsorbente.

El efecto de apantallamiento se puede dar con el aumento de la concentración salina, lo que se verá traducido en un decrecimiento de las interacciones entre el adsortivo y el adsorbente.⁴⁴

1.6.1.5 - Naturaleza del solvente

Respecto del solvente, se pueden tener en cuenta las siguientes características:

- ✓ Su estructura química, que influye tanto en la solubilidad como en las interacciones soluto-adsorbente.
- ✓ Su tensión superficial, que influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.
- ✓ Su poder disolvente, ya que existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del soluto y su solubilidad en el medio.⁴⁵

1.6.1.6 - Temperatura

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La adsorción física es generalmente exotérmica, como se puede deducir a partir de conceptos termodinámicos. Dado que la molécula adsorbida tiene a lo sumo dos grados de libertad en movimientos de traslación y que su libertad rotacional es menor que las de las moléculas en la fase fluida, el cambio en la entropía de adsorción ($\Delta S = S_{ads} - S_{liq}$) debería ser negativo si se despreciara la coordinación a la que están sometidas las partículas en solución.

Un aumento de la temperatura conduce a un aumento de la energía libre de Gibbs, generando así un aumento en la energía de las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que facilita la difusión de las moléculas de adsorbato. Por lo tanto, las mismas tendrían facilidad para cruzar la capa límite externa y los poros internos de las partículas del adsorbente⁴⁶, disminuyendo la capacidad de adsorción, con algunas excepciones.^{47,48}

1.6.1.7 - Competencia con otros adsorbatos

La presencia de otros solutos influye en la velocidad de adsorción.⁴⁹ Estos compuestos pueden favorecer la adsorción o interferir haciendo que ésta sea más lenta o incluso bloqueando el proceso. En la mayoría de los casos afecta negativamente a la adsorción de los compuestos que se pretende eliminar.

1.6.2 - Interacciones intermoleculares

La adsorción de moléculas orgánicas en soluciones acuosas diluidas es una interacción compleja entre fuerzas no electrostáticas y electrostáticas. Como ya se ha mencionado, las interacciones no electrostáticas se deben esencialmente a la dispersión y a las interacciones hidrofóbicas, mientras que las interacciones electrostáticas o coulombicas aparecen en presencia de electrolitos. Ambas interacciones dependen de las características del adsorbente y del adsorbato, como también de las propiedades de la solución.

En la química de las superficies de los materiales tanto las interacciones electrostáticas como las no electrostáticas tienen gran influencia, y pueden considerarse uno de los principales factores en el mecanismo de adsorción a partir de soluciones acuosas diluidas. Cuando la adsorción de moléculas orgánicas se rige por interacciones no electrostáticas, como dispersiones de electrones π libres o interacciones hidrofóbicas, el área ocupada del adsorbente dependerá de la porosidad de esta y del tamaño molecular del soluto.

El proceso sobre cualquier material adsorbente sólo tendrá lugar si la energía libre de Gibbs de adsorción (ΔG_{ads}) es menor que cero. El proceso global de adsorción puede expresarse como se expresa en la Ecuación 1.4:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{esp} \quad [1.4]$$

donde ΔG_{elec} representa la contribución eléctrica a la energía libre de adsorción y puede comprender las interacciones coulombicas y las del tipo dipolo-dipolo, mientras que ΔG_{esp} representa todas las otras interacciones que son específicas del sistema y contribuyen a ΔG_{ads} , como interacciones hidrofóbicas, fuerzas de van der Waals, etc.⁵⁰

Algunas de las contribuciones principales a ΔG_{elec} son:

- ✓ Interacciones electrostáticas de superficie-adsorbato: estas fuerzas pueden favorecer la adsorción en el caso de que las cargas sean opuestas, o desfavorecerla en el caso contrario. Estas cargas dependen directamente del pH y de la fuerza iónica del medio.
- ✓ Repulsión electrostática lateral entre las moléculas adsorbidas en la superficie del material.
- ✓ Repulsión entre moléculas que se encuentren en solución.

1.6.3 - Equilibrios de adsorción

El equilibrio de adsorción se expresa a través de la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente, denotada generalmente q_e (también denominada capacidad de equilibrio de adsorción) y la concentración remanente de soluto en solución. La representación gráfica de la misma se puede llevar a cabo bajo diferentes condiciones:

- ✓ a presión del sistema constante (isobara de adsorción)
- ✓ a grado de adsorción constante (isostara de adsorción)
- ✓ a temperatura constante (isoterma de adsorción).

Esta última representación es la más usual y la que se utiliza en éste y en la mayoría de los trabajos.

El análisis de las isoterma de adsorción, junto con las variaciones de los factores externos que pueden influir en el proceso, permite comprender las interacciones que se producen entre adsorbato y adsorbente. La información de equilibrio de adsorción es la más importante en la comprensión de un proceso de adsorción.

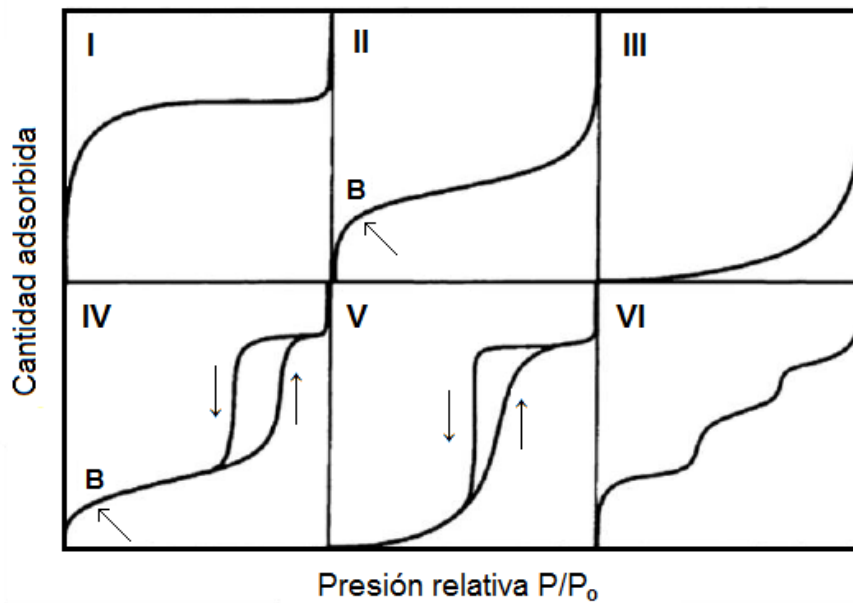
La capacidad de adsorción de un material se puede expresar a partir de la Ecuación 1.5.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [1.5]$$

donde C_o es la concentración inicial puesta en contacto con el material adsorbente, C_e es la concentración en equilibrio o remanente, V es el volumen de la solución y m es la masa de adsorbente utilizada para cada punto de una isoterma.

La isoterma obtenida al graficar q_e vs C_e , puede presentar diferentes formas, dependiendo de los factores mencionados. Brunauer, Deming y Teller⁵¹ en 1938 propusieron para la adsorción de gases una clasificación en seis tipos de isotermas, las cuales se encuentra representadas en la Figura 1.4. Actualmente la IUPAC recomienda esta clasificación. La forma de la isoterma de adsorción permite extraer información cualitativa del proceso y de la superficie cubierta por el adsorbato.

Figura 1.4. Clasificación de las isothermas según IUPAC.



- ✓ La **isoterma tipo I** es reversible, característica de las isothermas del tipo Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. Es propia de los sólidos microporosos con baja superficie específica, por ejemplo, ciertos carbones activados, zeolitas y determinados óxidos.
- ✓ La **isoterma tipo II** es característica de una adsorción física en multicapas. El punto de inflexión determina el llenado de la monocapa superficial y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. Esta isoterma es característica de ciertos sólidos adsorbentes poco porosos, con meso y macroporosidad.
- ✓ La **isoterma tipo III** también es característica de una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. Es típica de sólidos no porosos o macroporosos.

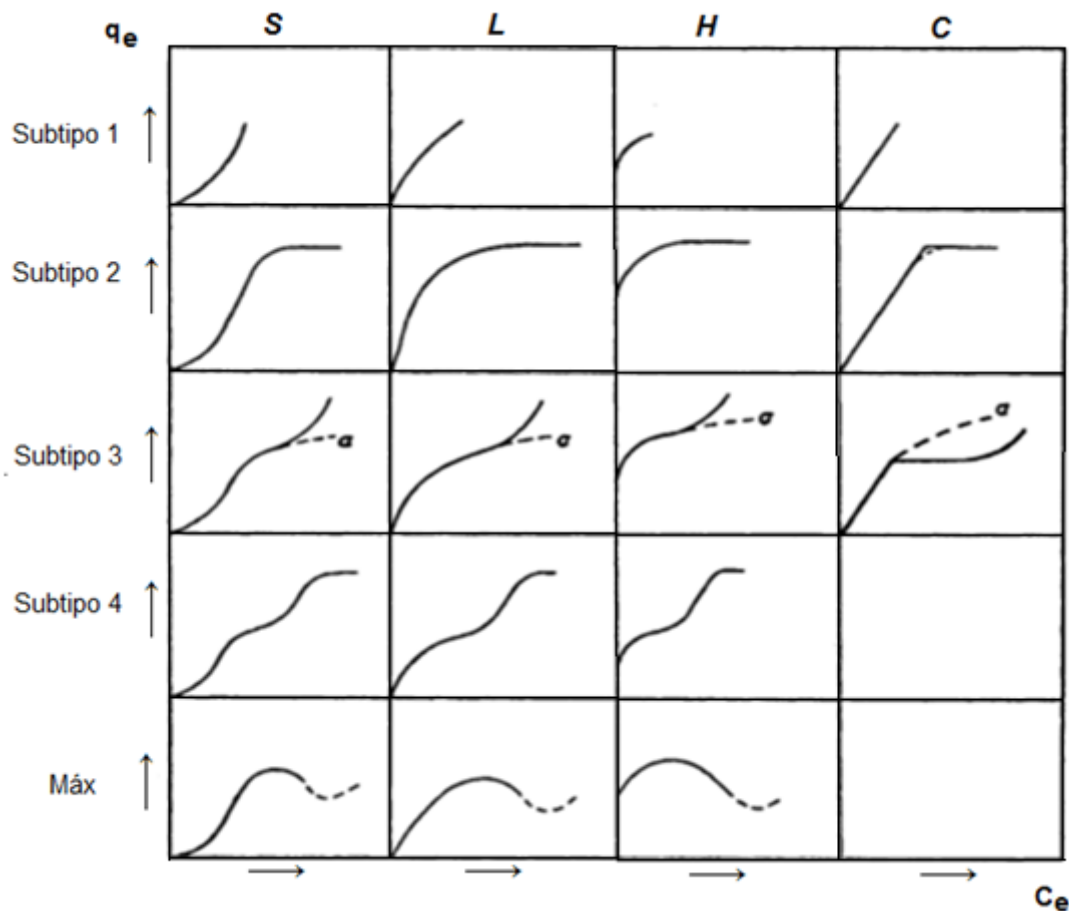
Las isothermas IV y V son similares a II y III respectivamente, difieren en la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción son distintas). Ambas corresponden a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

- ✓ La **isoterma tipo IV** es característica para determinados adsorbentes mesoporosos, presentando procesos de llenado en monocapa-multicapa.
- ✓ La **isoterma tipo V** es característica en el caso que se produzcan interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente.

- ✓ La **isoterma tipo VI** representa una adsorción en multicapas de forma escalonada sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

En general, el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción y su descripción matemática.⁵² Es así como Giles y colaboradores⁵³ establecieron una clasificación de isothermas de acuerdo con su forma y curvatura, distinguiendo cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos para equilibrios en solución. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 1.5.

Figura 1.5. Clasificación de isothermas según Giles y colaboradores.



Este tipo de clasificación es de carácter fenomenológico, basado en la observación pura, no revela los procesos que conducen a los distintos tipos de isothermas y carece de fundamento matemático. En ella se pueden distinguir los siguientes tipos isothermas:

- ✓ **isothermas tipo S**, donde el aumento en la concentración de adsorbato favorece la adsorción, debido principalmente a interacciones colaterales entre moléculas sobre la superficie del material. Es característica en moléculas monofuncionales, por lo

que presenta una moderada atracción intermolecular, depositándose de forma vertical sobre el sólido y compitiendo por los sitios activos con las moléculas del solvente o de otra especie adsorbida. En ocasiones, una alta concentración de sal promueve la formación de la curva S.

- ✓ **isotermas tipo L**, de Langmuir, son cóncavas con respecto al eje de las abscisas, al aumentar la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta lentamente, disminuyendo la cantidad de sitios activos en el adsorbente y resultando cada vez más difícil para el adsorbato que se acerca al adsorbente encontrar un sitio vacante disponible. Por lo tanto, el adsorbato no se orienta verticalmente como lo hace en el caso de la isoterma tipo S, no existiendo una fuerte competencia con el solvente. Al llegar al *plateau*, el adsorbente no tiene la capacidad de retener más soluto, pero existe fuerte interacción adsorbato-adsorbente.
- ✓ **isotermas tipo H**, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es muy fuerte, existiendo poco material en solución. Este es un caso especial de las isotermas tipo L, en la que el soluto tiene una afinidad tan alta que en soluciones diluidas es totalmente adsorbido. La parte inicial de la isoterma es por tanto vertical.
- ✓ **isotermas tipo C**, se observa en el caso de un sistema formado por un adsorbente muy poroso y moléculas con capacidad de ingresar en poros donde el solvente no puede hacerlo.

Dentro de estas isotermas, existen distintos subgrupos. Los subgrupos indican el grado de avance en la adsorción⁵⁴ y se disponen de acuerdo con la forma que presenten las zonas de las isotermas más alejadas del origen y la importancia que presentan los *plateau* y los cambios de pendiente. Si las moléculas de soluto adsorbidas en la monocapa se orientan de tal manera que la nueva superficie que presentan tiene baja atracción para otras moléculas de soluto, la curva tiene una meseta larga; si se orientan de tal manera que la nueva superficie tenga gran atracción por más soluto, la curva se eleva de forma constante y no tiene meseta.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción.

- ✓ Las curvas del **subgrupo 1** representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales.
- ✓ En el **subgrupo 2 y subgrupo 3** se puede identificar una meseta de adsorción o "punto B", que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa.

- ✓ En el **subgrupo 4** se completa el llenado de esta segunda capa.

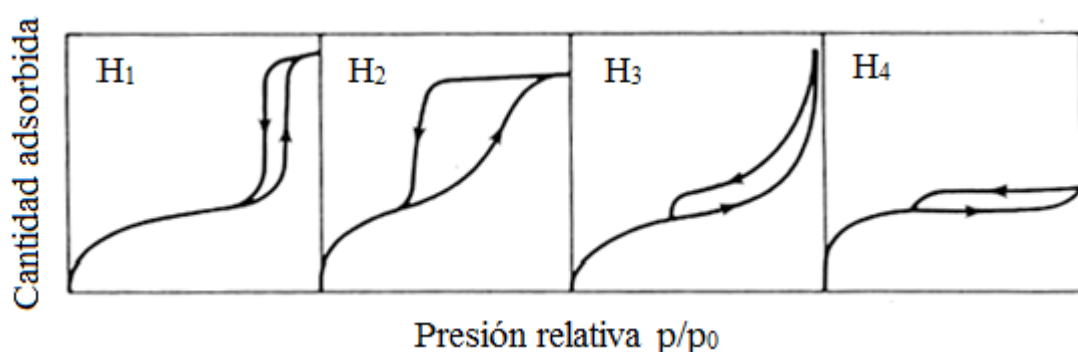
El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y subsiguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa.

- ✓ En el **subgrupo max**, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

A diferencia de lo que ocurre en fase gaseosa, las isothermas obtenidas a partir de adsorciones en fase acuosa pueden no ser ideales, es decir, no asimilarse totalmente a las formas presentadas. Esto es fundamental al momento del análisis de estas, dado que se debe considerar por un lado la existencia de interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y, por el otro, que la solución inicial no es ideal. En fase acuosa, la adsorción se favorece cuando disminuye la afinidad del adsorbato por el disolvente y aumenta la afinidad por el adsorbente. Las isothermas tipo II a VI, donde se establece la formación de multicapas, no suelen ser usuales en fase acuosa, aunque pueden darse para ciertos sistemas.⁵⁶

Cuando se analizan las curvas de adsorción de gases sobre sólidos para su caracterización textural, empleando generalmente N_2 , los análisis muestran no sólo las curvas de adsorción que pueden tener alguna de las formas ya mencionadas, sino también las curvas de desorción. Las dos curvas juntas, forman un ciclo de histéresis del cual se puede extraer información acerca de la superficie de los sólidos. En la Figura 1.6 se muestran los distintos ciclos de histéresis.

Figura 1.6. Ciclos de histéresis de los sólidos.



La IUPAC clasifica a estos ciclos de histéresis en H_1 , H_2 , H_3 y H_4 . Los ciclos tipo H_1 son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, característico de sólidos con una distribución estrecha de tamaño de poro. Suelen producirse en los casos en los que se presentan poros geoméricamente cilíndricos. Los ciclos tipo H_2 son, en general, característicos en aquellos que tienen poros tipo cuello de botella o en los que ocurre la percolación debido a efectos de interconexión en la red de poros⁵⁶, aunque también puede tener lugar en el caso de materiales con tamaños y forma no uniformes. Los ciclos tipo H_3 y H_4 son característicos de sistemas porosos que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas, dando lugar a rendijas en forma laminar, con una distribución de tamaño de poro no uniforme.

1.6.4 - Cinética de adsorción

El proceso de adsorción, como también el de desorción, depende directamente del tiempo, siendo el equilibrio que se establece de características dinámicas. La cinética de un proceso de adsorción se puede definir como el tiempo necesario para que el sistema adsorbato-adsorbente alcance el equilibrio de adsorción.

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen una gran superficie específica, lo que motiva que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas (además de la adsorción superficial propiamente dicha). En un proceso de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas, las cuales están esquematizadas en la Figura 1.7):

- ✓ **Difusión externa** del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- ✓ **Difusión interna** dado que la superficie externa expuesta tiende a ser menor al 1% del total el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción.
- ✓ **Adsorción** de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción).

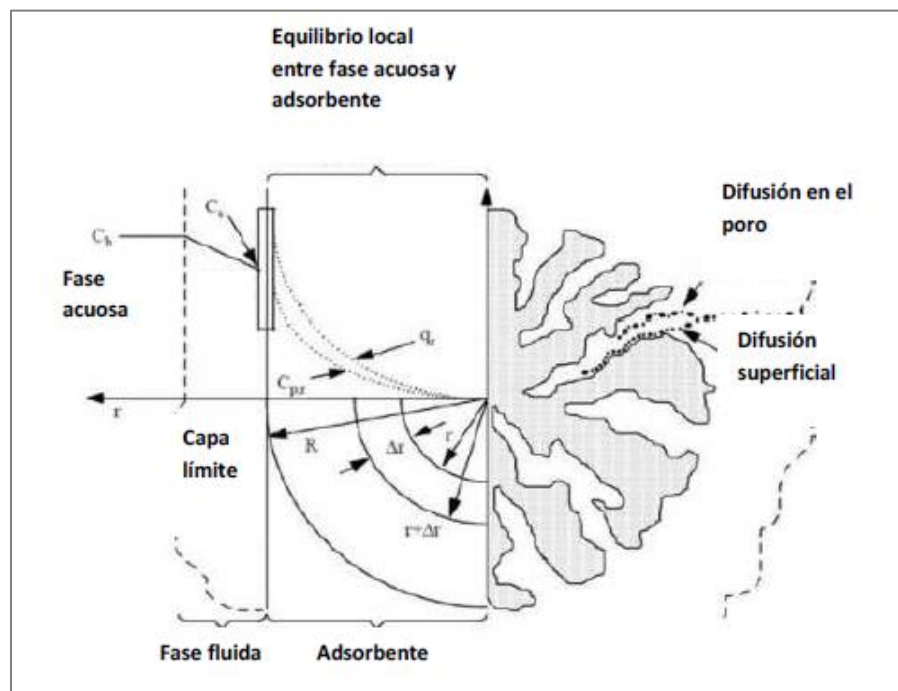
Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho, se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se supone en equilibrio con la concentración del soluto en solución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la

difusión intraparticular serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción.

1.6.4.1 - Modelos cinéticos

La Figura 1.7 es un ejemplo de los principales mecanismos de transferencia de solutos que se efectúan durante el proceso de adsorción.⁵⁷

Figura 1.7. Etapas de la cinética de adsorción.



Para explicar la cinética, existen diversos modelos teóricos. Si bien los denominados modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden son los que se han utilizado en la mayoría de los estudios cinéticos de adsorción⁵⁹⁻⁶², existen varios modelos que explican este fenómeno en fase sólida. Entre estos modelos se encuentran las ecuaciones de orden cero, de orden fraccionario y de Elovich.⁶³ Para este trabajo, se utilizarán los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, y el modelo de Elovich, que considera únicamente los procesos difusionales y no los factores externos que afectan a la capacidad de adsorción.

A continuación, se hace una breve descripción de los modelos más empleados a la hora de realizar estudios cinéticos.

1.6.4.1.1 - Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora del proceso de adsorción es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la Ecuación 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [6]$$

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo-primer orden, q_e y q_t (mg.g^{-1}) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. La Ecuación 6 se puede integrar aplicando condiciones de contorno, desde $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obteniendo la Ecuación 1.7:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [1.7]$$

Esta expresión, a su vez, se puede transformar en su forma lineal (Ecuación 1.8) para el análisis cinético de los datos obtenidos.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [1.8]$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente.

1.6.4.1.2 - Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La Ecuación 1.9 representa matemáticamente este fenómeno:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [1.9]$$

Esta ecuación se puede integrar con las mismas condiciones de contorno que en el caso del sistema de pseudo primer orden, obteniendo la Ecuación 1.10:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [1.10]$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de adsorción ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$). La expresión anterior se puede reordenar para obtener una forma lineal, expresada en la Ecuación 1.11:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [1.11]$$

El gráfico de $t \cdot q_t^{-1}$ frente a t da una recta cuya pendiente es $(k_2 \cdot q_e^2)^{-1}$ y su ordenada al origen es q_e^{-1} .

Una adecuada aplicación del modelo de pseudo-segundo orden sería indicativo de la ocurrencia de quimisorción.⁶⁴⁻⁶⁶ A partir de este modelo es posible estimar la adsorción inicial, α ($\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{g}^{-1}$) como se expresa en la Ecuación 1.12:

$$\alpha = k_2 \cdot q_e^2 \quad [1.12]$$

El tiempo de adsorción media $t_{1/2}$ (minutos) se puede calcular como el tiempo en que se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima, tal como se indica en la Ecuación 1.13:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad [1.13]$$

1.6.4.1.3 - Modelo de Elovich

Se utiliza generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también es adecuado para describir la cinética de adsorción de contaminantes en disoluciones acuosas.

Este modelo de adsorción presenta una baja velocidad de desorción y puede ser irreversible, la velocidad de retención disminuye con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura de la monocapa. La ecuación de Elovich, propuesta por Roginsky y Zeldowitsch, se ha aplicado para describir este tipo de adsorción química. La ecuación de Elovich asume que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos⁶⁷ y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción. Teng y Hsieh⁶⁸ proponen que la constante α está relacionada con la tasa de quimisorción y β está relacionado con la cobertura de la superficie. La Ecuación 1.14 representa este modelo de quimisorción.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [1.14]$$

La integración de esta expresión, considerando las mismas condiciones de contorno que en los casos anteriores y asumiendo que $\alpha \cdot \beta \cdot t \ll 1$, permite obtener la Ecuación 1.15:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha B) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad [1.15]$$

Los parámetros se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de q_t en función del logaritmo del tiempo.

1.7. - Experimentos de adsorción en discontinuo

Estos experimentos son los más comunes para el estudio de adsorción ya sea de compuestos orgánicos, como inorgánicos o metales.⁶⁹⁻⁷¹

Los estudios de adsorción en solución mediante experimentos discontinuos por medio del uso de lotes individuales (en modo *batch*), permiten determinar la eficacia de la eliminación de algún adsorbato específico, así como también la capacidad de adsorción máxima de algún material sólido. Para realizar este experimento, se colocan soluciones acuosas con distintas concentraciones de adsorbato en contacto con una cantidad determinada y constante de adsorbente, manteniéndolas en suspensión mediante agitación (magnética o mecánica) el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Luego se cuantifica la concentración remanente en solución, y se considera que la diferencia entre ésta y la concentración inicial del adsorbato es la cantidad adsorbida por el material, obteniendo así la capacidad de adsorción de equilibrio del adsorbente, q_e .

1.8 - Modelado de los sistemas de adsorción discontinua

Casi la totalidad de las ecuaciones de modelado de las isothermas de adsorción que actualmente se utilizan para poder describir el proceso superficial están basadas en sistemas constituidos por fases gas-sólido. Los procesos en solución presentan la desventaja que el solvente actúa como competidor del adsorbato. No obstante, para soluciones diluidas se pueden utilizar todas las ecuaciones derivadas de la adsorción en fase gaseosa reemplazando la presión por concentración y modificando los parámetros y las unidades correspondientes sin incurrir en un error. Se han desarrollado variados modelos matemáticos que permiten describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo

los más utilizados los modelos de Langmuir (1918)^{72,73}, Freundlich (1926)⁷⁴, Dubinin-Radushkevich⁷⁵, Brunauer-Emmet-Teller (BET)⁷⁶, Redlich-Peterson⁷⁷, Sips⁷⁸, Guggenheim – Anderson - De Boer⁷⁹, Toth⁸⁰ y Temkin.⁸¹

1.8.1 - Modelo de Langmuir

Uno de los pioneros en investigación de los principios de la química de superficie fue Irving Langmuir (1881-1957), quien recibió el Premio Nobel en Química en 1932 por sus trabajos referidos a la química superficial. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. Esta teoría asume ciertos principios, como los que se detallan a continuación:

- ✓ Todos los sitios activos sobre la superficie del adsorbente tienen la misma energía y afinidad por el/los adsorbato/s.
- ✓ El proceso de adsorción está limitado a la formación de una monocapa. En este caso se considera, por lo tanto, que la adsorción se produce mediante enlaces químicos (quimisorción), siendo específica.
- ✓ El número de sitios activos en la superficie del adsorbente se considera limitado. Cada uno de estos sitios puede ser ocupado por una única molécula de adsorbato, la que se presume que no interacciona lateralmente con otras moléculas vecinas adsorbidas.
- ✓ El número de especies sobre la superficie del adsorbente no puede exceder al número de sitios activos, por lo que la estequiometría del proceso es 1:1.

Siendo el primer modelo que intentó explicar el proceso de adsorción, es ampliamente reconocido y utilizado, aunque claro está que no todos los sistemas se adaptan a este marco teórico.

La isoterma de Langmuir presenta una dependencia hiperbólica dada por la Ecuación 1.16:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [1.16]$$

en donde q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg.g^{-1}) y K_L es la constante de Langmuir, relacionada directamente con la afinidad y la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. Se pueden obtener varias formas

linealizadas de este modelo de adsorción, siendo una de ellas representada en la Ecuación 1.17:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [1.17]$$

A partir de esta forma linealizada, se puede obtener la capacidad de adsorción máxima desde la pendiente de la recta obtenida y constante de equilibrio K_L a partir de la ordenada al origen. El modelo de adsorción de Langmuir puede ser aplicado frecuentemente en diversos sistemas de moléculas orgánicas en diferentes materiales adsorbentes, pese a que muchas de las premisas de la cuales se basa el modelo no se cumplen.⁸²⁻⁸⁴

1.8.2 - Modelo de Freundlich

Es un modelo empírico, no limitado a la formación de una monocapa, sino que alude a la posible formación de multicapas de adsorción. La superficie del adsorbente se considera heterogénea, a diferencia de lo que ocurre con la isoterma de Langmuir. El modelo de Freundlich supone que la energía de adsorción varía exponencialmente, asumiendo que los sitios con mayor afinidad por el adsorbato son los primeros en ser ocupados y posteriormente se ocupan los demás. Se puede representar matemáticamente a través de la Ecuación 1.18.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [1.18]$$

donde K_F es la constante de equilibrio y n es un parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción. Esta constante n se relaciona también con la distribución de afinidad, donde a mayor valor de n , mayor es la distribución energética. En el caso de que $n = 1$, el proceso de adsorción se adapta a la Ley de Henry. También se puede aplicar una forma lineal de este modelo (Ecuación 1.19).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad [1.19]$$

El modelo de Freundlich es el que mejor se adapta a numerosos sistemas heterogéneos.⁸⁵⁻⁸⁸

1.8.3 - Modelo de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson (R-P) es un modelo de tres parámetros que puede ser utilizado tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. El mecanismo de adsorción se basa en la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. A altas concentraciones, se aproxima el modelo de isoterma de Freundlich. Tanto los modelos de Redlich-Peterson como de Langmuir tienen una exactitud igualmente alta a bajas concentraciones, dado que cuando el valor de α en la isoterma R-P es igual a 1, su forma es igual a la descrita por el modelo de Langmuir. La Ecuación 1.20 representa esta isoterma.

$$q_e = \frac{q_{mon} K_{RP} \cdot C_e}{1 + K_{RP} \cdot C_e^\alpha} \quad [1.20]$$

donde q_{mon} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de la monocapa mientras que K_{RP} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) y α son constantes del modelo.

Existen dos formas lineales de esta isoterma, que se pueden expresar en las Ecuaciones 1.21 y 1.22:

$$\ln \left(q_{mon} K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln K_{RP} + \alpha \ln C_e \quad [1.21]$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP} q_{mon}} + \left(\frac{1}{q_{mon}} \right) C_e^\alpha \quad [1.22]$$

Cuando α es igual a 1, la Ecuación 22 tiene la misma forma que el modelo de Langmuir, mientras que en el caso que $(K_{RP} q_{mon})^{-1}$ tome el valor 0, se obtiene la ecuación de Freundlich.

1.8.4 - Modelo de Sips

El modelo de Sips también es una fusión de los modelos de Langmuir y Freundlich. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n ; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. n puede ser considerado como una medida de la heterogeneidad de la superficie. Esta heterogeneidad puede deberse a la superficie del adsorbente, a la del adsorbato o a ambas. Cuanto mayor sea n mayor será la heterogeneidad del sistema. Al igual que el modelo de Freundlich, no cumple la ley de Henry a bajas concentraciones.

El modelo considera a la adsorción como un proceso cooperativo debido a las interacciones adsorbato-adsorbente (Ecuación 1.23).

$$q_e = \frac{q_m(K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}} \quad [1.23]$$

1.8.5 - Modelo de Temkin

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se atribuye a las heterogeneidades de la superficie. La ecuación de Temkin supone que el calor de la adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta alguna energía de unión máxima. La adsorción también es heterogénea según este modelo, que se puede expresar matemáticamente mediante la Ecuación 1.24.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad [1.24]$$

donde R es la constante universal de los gases, b_T es una constante relacionada con la entalpía de adsorción y A_T es la constante de equilibrio.

1.8.6 - Modelo de Toth

El modelo de isoterma de Toth es de carácter empírico, derivado de la teoría del potencial. Se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y se reduce al modelo de Langmuir para $t=1$. La Ecuación 1.25 es una representación del modelo de Toth:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad [1.25]$$

Los parámetros t y a_T (mg.L^{-1}) son específicos de cada par adsorbente-adsorbato, y ambos son dependientes de la temperatura. En esta ecuación, t suele ser menor que la unidad, y como en el modelo de Sips, caracteriza la heterogeneidad del sistema.

La forma linealizada del modelo de Toth se puede representar por la Ecuación 1.26:

$$\ln \frac{q_e}{k_T} = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad [1.26]$$

1.8.7 - Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la capa inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones o concentraciones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido, y esta situación no está contemplada por el modelo de Langmuir. El modelo BET es el más conocido para explicar los procesos de adsorción en multicapa. A pesar de tener muchas restricciones, fue el primer intento de crear una teoría universal de la adsorción física. Describe todo el recorrido de la isoterma, incluyendo las áreas de adsorción monomolecular, adsorción polimolecular y condensación capilar.

Se aplica en la caracterización de sólidos para determinar la superficie específica de los mismos y, a partir de este dato y mediante tratamientos matemáticos, se puede obtener la distribución de tamaño de poros entre otros datos. Se puede representar mediante la Ecuación 1.27.

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{((C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad [1.27]$$

donde C_{BET} es una constante relacionada con la energía de interacción superficial ($L \cdot mg^{-1}$) y C_s es la concentración de la monocapa ($mg \cdot L^{-1}$). Dicha ecuación puede simplificarse, considerando que C_{BET} y $[C_{BET}(C_e/C_s)] \ll 1$, resultando la Ecuación 1.28:

$$q_e = \frac{q_s}{1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad [1.28]$$

1.8.8 - Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)

Este modelo empírico expresa el mecanismo de adsorción asumiendo una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas. La isoterma asume la existencia de un potencial de adsorción que viene dado por la ecuación de Polanyi (Ecuación 1.29), dependiente de la temperatura, en donde existe un volumen fijo de adsorción sobre la superficie del adsorbente.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad [1.29]$$

La Ecuación 1.30 expresa el modelo de DR:

$$q_e = q_s e^{(-k_{DR}\varepsilon^2)} \quad [1.30]$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), q_s es la capacidad de adsorción máxima teórica, k_{DR} es la constante de equilibrio del modelo ϵ es el potencial de Polanyi. La forma lineal de la isoterma está expresada en la Ecuación 1.31:

$$\ln q_e = \ln q_s - k \epsilon^2 \quad [1.31]$$

Una de las características del modelo de DR radica en el hecho que permite estimar la energía de adsorción a partir de los datos experimentales, empleando la Ecuación 1.32, que está relacionada con la constante k_{DR} :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} \quad [1.32]$$

El valor del parámetro E predice la naturaleza del proceso de adsorción, de modo que se considera fisisorción si la energía de adsorción presenta valores inferiores a 8 kJ.mol^{-1} , mientras que si el valor se encuentra en el intervalo de $8\text{-}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, se puede inferir que se están produciendo interacciones de carácter químico.^{89,90}

1.8.9 - Modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB)

El modelo de GAB es frecuentemente utilizado para describir adsorciones con formación de multicapa. Es una modificación de la ecuación de BET. Postula que el estado de las moléculas de adsorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido, introduciendo una segunda etapa de adsorción de moléculas de adsorbato bien diferenciada. La introducción de esta segunda etapa está limitada a una cierta cantidad de capas de adsorción, existiendo una tercera etapa con verdaderas propiedades líquidas, como las postuladas por el modelo original de BET. En la Ecuación 1.33 se asume que en el proceso se forman únicamente dos capas:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 + (K_1 - K_2)C_e]} \quad [1.33]$$

donde q_m (mg.g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa, mientras que K_1 y K_2 (L.mg^{-1}) son las constantes de equilibrio de la primera y segunda capa, respectivamente.

1.8.10 - Modelo doble de Langmuir

El modelo doble de Langmuir es una modificación de la ecuación de Langmuir, que propone que la isoterma de adsorción puede dividirse en dos regiones, una primera que está asociada a la formación de la monocapa y una segunda asociada a la formación de una segunda capa, atribuible a la formación de agregados (adsorción cooperativa).⁹¹ Se puede representar mediante la Ecuación 1.34.

$$q_e = \frac{q_{sat1} \cdot K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{sat2} \cdot K_2 C_e}{1 + K_2 C_e} \quad [1.34]$$

Los términos q_{sat1} y q_{sat2} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) indican la capacidad máxima de adsorción en la primera y segunda capa respectivamente, el parámetro K_1 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) indica la afinidad del adsorbtivo por la superficie del adsorbente, mientras que K_2 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) depende de la concentración de adsorbtivo en disolución y de las interacciones que éste presente con las moléculas adsorbidas, pudiéndose ajustar empleando un modelo potencial. Es, en definitiva, un modelo similar al de GAB, con las consideraciones que se plantea en el modelo de Langmuir.

1.9 - Materiales adsorbentes

Las técnicas asociadas a procesos de adsorción se suelen llevar a cabo sobre materiales de elevada porosidad y, por ende, gran superficie específica. Esto se debe a que la acumulación de adsorbato por unidad de superficie generalmente no es muy elevada, pudiendo ser variable la distribución de volumen de poro.

La superficie específica de un material poroso se define como el área de la estructura porosa sumado a la superficie externa de las partículas del adsorbente por unidad de masa de este. El volumen de poros de un adsorbente es el volumen de adsorbato que puede retener por unidad de masa. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro que posea el material. Se pueden fabricar así adsorbentes con una superficie específica desde los $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta valores de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más. La distribución del tamaño de poros se representa mediante las derivadas dA_p/dr_p o dV_p/dr_p , como una función de r_p , donde A_p , V_p y r_p son el área de las paredes de los poros, el volumen y el radio de éstos respectivamente.

Los procesos de adsorción requieren de un material capaz de interactuar con la materia orgánica y/o inorgánica que se quiera eliminar. Para este fin, la diversidad de

materiales sólidos que existe es inmensa, pero no todos pueden ser utilizados como materiales capaces de adsorber toda clase de contaminantes. Se deben cumplir ciertos requisitos, tales como:

- ✓ Estabilidad térmica
- ✓ Selectividad en procesos de separación
- ✓ Resistencia mecánica y química

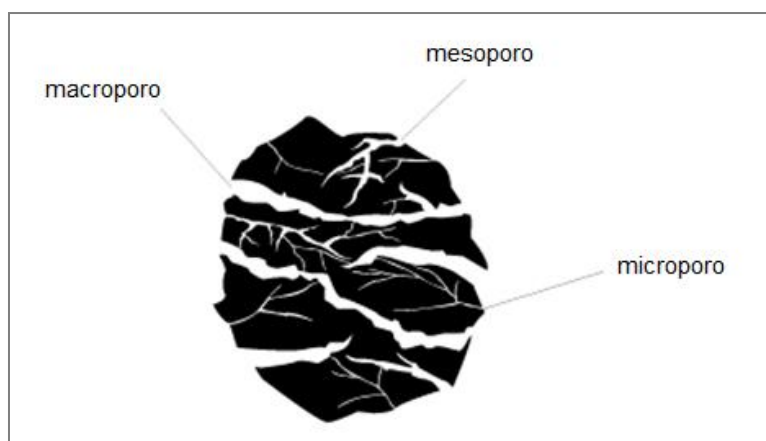
Otras propiedades que afectan directamente al proceso de adsorción, ya sea en fase líquida como en fase gaseosa, son:

- ✓ Superficie específica
- ✓ Porosidad
- ✓ Grupos funcionales superficiales
- ✓ Tamaño de partícula

Una de las características más importantes que se busca en los materiales que se utilizarán como adsorbentes, es la de poseer una elevada porosidad. Los poros se pueden caracterizar por su forma y por su tamaño. En base a su tamaño, IUPAC ha establecido la siguiente división⁹²: microporos (diámetro menor a 2 nm), mesoporos (diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro mayor a 50 nm). Asimismo, los microporos pueden ser clasificados como ultramicroporos (diámetro menor a 0,7 nm), microporos (diámetros comprendidos entre 0,7 y 1,4 nm) y supermicroporos (diámetros comprendidos entre 1,4 y 3,2 nm). Esta clasificación ha sido desarrollada sobre la base de la adsorción de nitrógeno en una amplia gama de sólidos porosos en su punto de ebullición normal (77K).

La Figura 1.8 muestra una partícula de sólido con sus diferentes tamaños de poros, que influirán directamente en cualquier proceso superficial en el que forme parte el sólido, en nuestro caso en particular, del proceso de adsorción.

Figura 1.8. Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño.



Desde el punto de vista de la forma de los poros, los mismos pueden ser:

- ✓ cilíndricos (por ejemplo, en alúmina y óxido de magnesio)
- ✓ en forma de rendija (en carbones activados y arcillas)
- ✓ huecos entre esferas de sólido conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles)
- ✓ en forma de bote de tinta, en donde el cuerpo del poro es mayor que su boca
- ✓ en forma de embudo, con una geometría contraria a la anterior.

Estas características influyen en el ciclo de histéresis que aparecen en la adsorción de gases y en el uso particular que les dará a los carbones.

Muchos materiales sólidos comúnmente eficaces para fases líquidas y gaseosas satisfacen todas las características mencionadas y son ampliamente utilizados a nivel industrial. Algunos de ellos, como el carbón activado, sílice, dióxido de titanio, alúmina, y diversos nanomateriales como los óxidos nanométricos y nanotubos de carbono se aplican como adsorbentes para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas.⁹³⁻⁹⁵

Los métodos de caracterización de la distribución de tamaño de poro para diversos materiales meso y microporosos se pueden dividir en dos grandes grupos:

- ✓ Métodos macroscópicos, los cuales están basados en conceptos termodinámicos y en la suposición de un cierto mecanismo de llenado del poro. En ellos se utiliza la ecuación de Kelvin, y el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)⁹⁶ para describir el fenómeno de la condensación capilar que se produce en el llenado de esta clase de sólidos.
- ✓ Métodos microscópicos, basados en la Teoría de la Densidad Funcional (DFT). Esta teoría ha gozado de gran popularidad en los últimos años. Fue propuesta por Lastoskie, Gubbins y Quirke en 1984, luego Seaton⁹⁷ la aplicó para obtener la distribución de radios de poros. Los potenciales que consisten en términos que describen las partes repulsivas y atractivas de las interacciones fluido-fluido y fluido-sólido varían de acuerdo con el sistema a tratar. Esto ha dado lugar a diferentes aproximaciones DFT como lo son la teoría de la densidad funcional local (LDFT) y la no local (NLDFE). La aproximación LDFT se la utiliza a menudo, pero no es capaz de describir correctamente la fuerte oscilación en el perfil de densidad de un fluido en la interfase fluido-sólido lo que lleva a una inadecuada descripción de las isotermas de adsorción, en especial para microporos estrechos. En contraste la NLDFE proveen una visión más realista de lo que le ocurre a un fluido confinado en un poro.

1.9.1 - Carbón Activado

El término carbón activado tiene una connotación específica, dado que está reservado a materiales carbonosos no grafiticos y porosos, producidos a partir de materiales ricos en carbón mediante algún proceso de activación química o física. Se encuentran compuestos principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque pueden contener otros elementos dependiendo de la materia prima de partida. Están constituidos generalmente por un conjunto irregular y generalmente desordenado de capas de carbono, en donde los huecos entre dichas capas constituyen la porosidad del material. La estructura cristalina de un carbón activado difiere bastante de la de un cristal de grafito; para éste, la distancia entre los planos cristalinos es de 3,35Å, mientras que el carbón activado presenta una estructura más desordenada, con distancias entre planos superiores a las del grafito. Como consecuencia, los carbones activados poseen una estructura porosa interna altamente desarrollada y accesible para los procesos de adsorción. Los microporos del carbón activado presentan forma de rendija (es decir, un espacio bidimensional entre dos planos cristalinos paralelos), permitiendo un mejor empaquetamiento de las moléculas adsorbidas que en el caso de los poros cilíndricos, propios de otros adsorbentes.

Si bien los principales responsables de la adsorción son los microporos, ya que contribuyen en mayor medida a la superficie específica del carbón, los mesoporos y macroporos son igualmente importantes, debido a que facilitan el acceso de los adsorbatos a los microporos.

En la industria se utiliza carbón activado como adsorbente⁹⁸⁻⁹⁹, como catalizador¹⁰⁰ y en procesos de separación,^{101,102} entre otros. Recientemente se ha incrementado su empleo como material componente de electrodos en aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía en supercondensadores. Como resultado de todas las aplicaciones, la demanda comercial del material es grande a nivel mundial, estimándose su producción para el año 2017 cercana a 1700 millones de toneladas.

Comercialmente, los carbones disponibles provienen de productos naturales tales como madera y cáscara de frutas, aunque cualquier material que sea abundante en carbono es susceptible de ser precursor del denominado carbón activado. La elección del precursor natural se realiza fundamentalmente en función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tomados en cuenta.

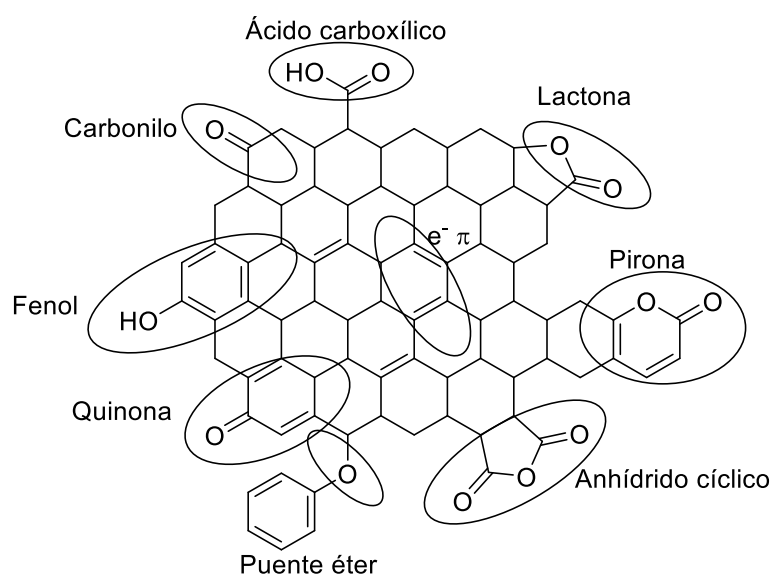
Su morfología y porosidad dependen directamente de sus precursores y del proceso elegido para su preparación y su activación. La aplicabilidad de un determinado carbón activado para un uso particular radica en la relación de poros de diferentes tamaños. Así,

los poros de menor tamaño son adecuados para la eliminación de gases y vapores, mientras que para solutos de mayor tamaño son adecuados los adsorbentes con una mayor distribución de mesoporos y de macroporos.

Desde el punto de vista de la adsorción, la remoción sobre carbón activado de sustancias tóxicas y de contaminantes emergentes que se encuentren en efluentes líquidos se presenta como una alternativa muy atractiva frente a otras opciones menos económicas, tales como oxidaciones químicas o adsorción sobre otros materiales, como se mencionó anteriormente.

Para comprender el proceso de interacción que se genera entre un adsorbato y este adsorbente no basta con conocer la estructura molecular del soluto, sino que es necesario determinar las características de la superficie del material que se estudia. La Figura 1.9 es una representación esquemática de la superficie del carbón activado. Esta contiene diferentes complejos oxigenados, procedentes de los precursores empleados en el proceso de fabricación y de la quimisorción de oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos de oxígeno que reaccionan químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales que poseen solo estos átomos, o bien combinados con hidrógeno. Esto, junto con los vapores de H₂O y los gases de la atmósfera, favorece la formación de distintos grupos funcionales, otorgándole diferentes propiedades tales como carga superficial, hidrofobicidad y densidad electrónica de las capas grafénicas. A partir de lo anteriormente expuesto, es posible apreciar lo rica y variada que resulta la química superficial de los diferentes carbones.

Cuando un carbón activado se sumerge en una solución acuosa, desarrolla un valor de densidad de carga superficial que proviene de la disociación de estos grupos superficiales y también como consecuencia de la adsorción de iones que se encuentren en la solución.¹⁰³ Dependiendo de la naturaleza de sus grupos funcionales superficiales, los carbones activados se pueden clasificar como ácidos y básicos.

Figura 1.9. Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales.

La superficie del carbón activado es fundamentalmente apolar e hidrófoba, aunque la presencia de estos grupos oxigenados superficiales como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, entre otros, genera una ligera polaridad e hidrofiliidad, sobre todo en aquellos materiales cuyo proceso de activación haya sido por tratamiento físico. En general, los carbones activados son de naturaleza organofílica.

Las cargas superficiales dependen del pH de la solución y de las características del carbono. Una carga negativa resulta de la disociación de grupos ácidos superficiales tipo Brönsted, como carboxílicos, fenólicos y anhídridos. Por otro lado, el origen de la carga superficial positiva y por ende de la basicidad de los carbones activados es más incierta, dado que en carbonos sin funcionalidades nitrogenadas tales como pirroles, piridinas, aminas y amidas, puede deberse a grupos como quinonas, pironas y cromenos o también puede deberse a la existencia de regiones ricas en electrones π deslocalizados provenientes de las zonas nucleofílicas propias de los anillos condensados poliatómicos, que actúan como bases de Lewis. Estos aspectos generales contrapuestos de los materiales carbonosos les otorgan propiedades anfotéricas.

El tratamiento térmico a alta temperatura (mayor a 700°C) dentro de una atmósfera inerte puede ser utilizado para eliminar selectivamente algunos de los grupos ácidos superficiales del carbón activado. La mayor parte de los grupos oxigenados en esta clase de superficies pueden ser descompuestos en un rango de temperatura que oscila entre los 800 y los 1000°C . Este tipo de tratamientos provocará la aparición de estructuras funcionales insaturadas del tipo alquénicas y sitios altamente reactivos tales como radicales libres. Varios investigadores han confirmado que la descomposición de grupos

funcionales de oxígeno a temperaturas elevadas aumenta la basicidad de la superficie de carbono.¹⁰⁴ Las funcionalidades fuertemente ácidas se descomponen a temperaturas más bajas que las débilmente ácidas (tales como grupos carbonilo, fenol y quinona).

Los carbones activados adoptan un carácter ácido cuando son expuestos a oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, ácido nítrico o mezclas de ácido nítrico y sulfúrico en solución acuosa. Por otro lado, la eliminación de oxígeno no sólo hace que la superficie de carbón activado sea más básica, sino también menos polar, un rasgo deseable cuando el objetivo principal sea la adsorción de contaminantes orgánicos desde soluciones acuosas. Asimismo, el tratamiento térmico en una atmósfera inerte elimina eficazmente grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie de carbón activado.

El carbón activado es un adsorbente ampliamente usado para tratamiento de aguas contaminadas dadas sus propiedades (gran superficie específica, que puede variar entre 200 y 3000 m².g⁻¹, riqueza de grupos funcionales superficiales, propiedades ácido-base, elevada resistencia mecánica y térmica, estabilidad química en diversos medios, volúmenes de poro varias veces superior al tamaño medio de una molécula y bajo costo relativo).¹⁰⁵ Dadas sus características estructurales, el contacto con el ambiente genera que los poros se encuentren llenos de vapor de agua y de gases provenientes de nuestra atmósfera.

La preparación de carbón activado es una alternativa muy útil para la reutilización de sustancias que son consideradas desechos medioambientales.

Para la síntesis de este material se sigue un procedimiento en dos etapas, una de carbonización y otra de activación. A partir de productos naturales que son utilizados como fuente de carbono y que pueden ser desde cáscaras de frutas hasta neumáticos usados, se somete dicho material a un proceso de carbonización mediante descomposición a altas temperaturas en una atmósfera inerte de N₂ o Ar, deshidratando el material y limpiando la superficie de cualquier impureza presente. Este proceso enriquece el contenido de carbono en el material carbonoso mediante la eliminación de especies que no son de la misma naturaleza. La porosidad inicial del carbón, aun comparativamente baja, podría generarse previamente en esta etapa, aunque su mayor desarrollo ocurre en el proceso de activación, permitiendo abrir los poros de la superficie. La activación puede ser física o química. Los procesos de activación física se llevan a cabo sometiendo al material carbonizado a temperaturas de entre 800 y 1100°C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En este caso, el gas reacciona con los átomos de carbono insaturados, formándose grupos funcionales en la superficie de las paredes del poro.

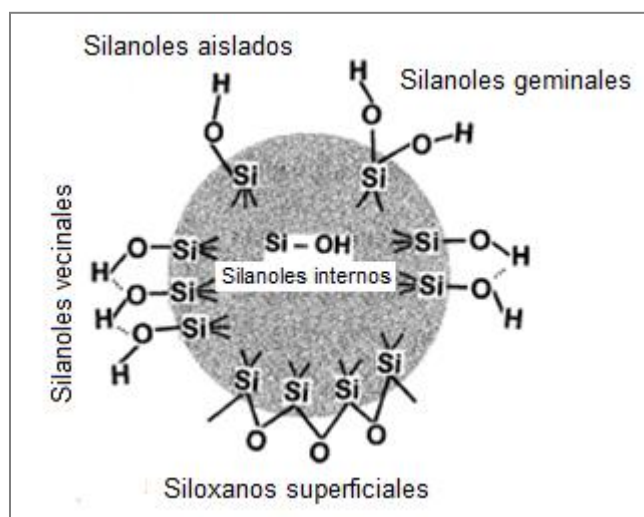
También es posible preparar un carbón activado en una sola etapa de carbonización-activación, proceso conocido como activación química. Este tipo de activación se realiza a una temperatura menor, entre 400 y 800°C adicionando un agente activante al precursor (H_3PO_4 , KOH o $ZnCl_2$) antes de realizar la carbonización, con el fin de reducir la formación de materia volátil y alquitranes y evitar la obstrucción de los poros consiguiendo un aumento en el rendimiento en carbono sólido. En primer lugar se mezcla el precursor con el agente activante durante varias horas, generalmente con agitación. Las propiedades finales del material carbonoso dependen del material de partida utilizado.^{106,107}

1.9.2 - Dióxido de Silicio (Sílice)

El gel de sílice comercial es un material que generalmente se caracteriza por ser mesoporoso, con una estructura principalmente amorfa y una gran distribución de volumen de poros, los cuales suelen tener un tamaño superior a 20Å.

Es de gran importancia la naturaleza de la superficie de la sílice, que generalmente se trata de una red con grupos siloxanos (Si-O-Si) y silanoles (Si-OH). Los grupos silanoles superficiales son sitios en los que puede ocurrir adsorción física del agua o de otras moléculas polares (Figura 10).

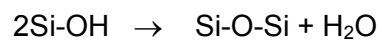
Figura 1.10. Representación de la superficie de dióxido de silicio



Como se muestra en la Figura 1.10, se pueden distinguir tres tipos de OH en la superficie de la sílice: vecinales, geminales o aislados.¹⁰⁸

A medida que la cantidad de grupos silanoles en la superficie aumenta, el carácter hidrofílico de la sílice también lo hace. La carga superficial de este material está condicionado a su vez por la protonación o no de estos grupos silanólicos.

La composición de la sílice depende tanto del método de preparación como del tratamiento térmico. Al calentar a temperaturas inferiores a 150°C se elimina físicamente el agua adsorbida. Luego, por encima de 200°C, empieza a eliminarse la primera capa de agua fuertemente ligada a través de enlaces de hidrógeno. A partir de los 450°C puede producirse además la formación de enlaces siloxano por deshidratación de grupos silanoles vecinos desactivando el carácter polar superficial y originándose así una superficie hidrofóbica que ya no tendrá poder adsorbente de sustancias polares, perdiendo utilidad.



Este material se puede preparar mediante dos rutas diferentes

- ✓ polimerización del ácido silícico.
- ✓ agregación de partículas coloidales de sílice.

Comercialmente se suele utilizar más la primera de las vías, siendo los reactivos silicato sódico y un ácido mineral. El resultado es una dispersión de partículas finas de ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Este ácido es altamente reactivo y polimeriza dando lugar a un precipitado blanco de estructura gelatinosa que es el gel de sílice. El término gel refleja simplemente las condiciones del material durante la preparación, siendo una sustancia vítrea dura y blanca. La síntesis de materiales de sílice tales como sílice amorfa, sílice mesoporosa, *fumed* sílica y geles de sílice han sido ampliamente estudiadas.^{109,110} Las sílices mesoporosas pueden prepararse por hidrólisis de un precursor alcoxisilano (tetrametoxi- o tetraetoxisilano) en presencia de un surfactante (molde) y un catalizador para formar una red polimerizada condensada de siloxanos.

La sílice es capaz de adsorber el agua físicamente por medio de enlaces de hidrógeno, convirtiéndose en un material muy hidrofílico. En la Figura 10 se puede ver que la superficie de la sílice es, en términos generales, mucho más simple que la superficie que puede presentar el carbón activado.

Existen materiales silícicos que son más ordenados, como los denominados SBA-15 y MCM-41, que son materiales mesoporosos muy utilizados en diferentes aplicaciones medioambientales.

Dependiendo de las condiciones de preparación, el gel de sílice puede tener un área superficial de unos 200 m².g⁻¹ hasta unos 900 m².g⁻¹.

En base a estas propiedades químicas, la modificación superficial de los materiales de sílice se ha convertido en un factor importante a considerar para preparar adsorbentes. Existen dos procesos principales para la modificación superficial de la sílice empleando grupos orgánicos:

- ✓ *post-sintético*, donde la modificación se lleva a cabo mediante la funcionalización de la sílice pre-sintetizada empleando el reactivo organosilano correspondiente.
- ✓ *co-condensación*, donde mediante un proceso de hidrólisis se añaden los grupos orgánicos a un precursor de sílice en presencia de un tensioactivo.

1.10. Referencias

- 1- Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas. (Versión enmendada). FAO (1990). Roma.
- 2- Gilden, R.C., Huffling, K., Sattler, B. Pesticides and health risks. *Journal Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs (Review)* **39**, 103–110, (2010).
- 3- Woodwell G.M., Wurster Jr. C.F., Isaacson P.A., DDT Residues in an East Coast Estuary: A Case of Biological Concentration of a Persistent Insecticide *Science* **156**, **3776**, pp. 821-824 (1967).
- 4- Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina Julie Céline Brodeur M., Sanchez L., Castro D.E., Rojas D., Cristos M., Damonte M. B., Poliserpi M.F., D'Andrea A.E. *Chemosphere* **185**, 36-46 (2017).
- 5- Heck, M.C., Sifuentes dos Santos, J., Bogusz Junior, S., Costabeber, I. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil, *Food Chem.* **102**, 288 (2007).
- 6- Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington: OMS/OPS, (1993).
- 7- Cheng, H.Y. Status of the rule in Kaon Decay. *Int. J. Modern Phys. A* **4**, 495-582 (1990).
- 8- Definición de Zonas Agroecológicas correspondiente a los principales cultivos en la Argentina (Res Senasa N°350/99)
- 9- The use of toxic agrochemicals in Argentina is continuously increasing. En: University Network for Environment and Health – Physicians of Crop–Sprayed Towns. Recuperado en: <http://www.reduas.fcm.unc.edu.ar/the-use-of-toxic-agrochemicals-in-argentina-iscontinuously-increasing>
- 10- Cid, F.D., Antón, R., Caviedes-Vidal, E. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Sci. Total Environ.* **385**, 86-96 (2007).
- 11- Casadinho, J.S. La problemática del uso de plaguicidas en Argentina. Modelos productivos e impacto en el ambiente, Cátedra de Extensión y Sociología Rurales. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires.
- 12- Avila Alvarez, M. Agricultura tóxica y pueblos fumigados en Argentina (2014).

- 13-Arias, S. Transformaciones en la estructura agraria de la región pampeana causadas por el proceso de agriculturización de la década del '90, Tesis de grado, 2005. Facultad de Agronomía, UBA.
- 14-Agrotóxicos, Evaluación de Riesgos, Salud y Alimentos en Argentina, Informe sobre el cuestionario de las Relatorías Especiales del Derecho a la Alimentación y Derechos Humanos y Sustancias y Desechos Peligrosos de la ONU (2016).
- 15-Aparicio, V., De Gerónimo, E., Hernandez Guijarro, K., Pérez, D., Portocarrero, R., Vidal, C. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), 1a ed. Balcarce, Buenos Aires; Famaillá, Tucumán; Reconquista, Santa Fe. Ediciones INTA, ISBN 978-987-521-665-5 (2015).
- 16-Oliverio, G. "Sustentabilidad de la Agricultura en Argentina". Seminario Fundación Producir Conservando. (2014).
- 17- www.infobae.com/2013/10/21/1517756-argentina-mal-uso-los-agroquimicos-provoca-problemas-salud/
- 18- www.infobae.com/sociedad/2017/05/03/veneno-en-la-heladera-el-60-de-las-frutas-y-verduras-del-mercado-central-tienen-restos-de-agroquimicos.
- 19- <http://www.eldia.com/nota/2017-5-15-3-1-36-alertan-por-la-alta-presencia-de-restos-de-agrotoxicos-en-frutas-y-hortalizas-informacion-general>.
- 20- www.elfederal.com.ar/lechuga-la-verdura-mas-excedida-en-agroquimicos/
- 21-Rao, P.S.C., Hornsby A.G., Jessup, R.E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop. Sci. Soc.Fl.* **44**, 1-8 (1985).
- 22-Garry, V.F. Harkins, M.E. Erickson, L.L, Long-Simpson, L.K, Holland, S.E, Burroughs, B.L. Birth defects, season of conception, and sex of children born to pesticide applicators living in the red River valley of Minnesota. *Environ. Health Perspect.* **110**, 441-449 (2002).
- 23-Chen, R.H., Chai, L.Y., Wang, Y.Y., Liu, H., Shu, Y. D., Zhao, J. Degradation of organic wastewater containing Cu–EDTA by Fe–C micro-electrolysis. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **22**, 983–990 (2012).
- 24-Gogate, P.R., Pandit, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* **8**, 501-551 (2004).
- 25-Bhattacharya, A. Remediation of Pesticide-Polluted Waters Through Membranes, *Sep. Purif. Rev.* **35**, 1–38 (2006).
- 26-Shabeer, T.P., Saha, A., Gajbihiye V.T., Gupta S., Manjaiah K.M., Varghese E. Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically

- modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation-flocculation process. *Environ. Technol.* **35**, 2619-27 (2014).
- 27- Muhamad, S.G. Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural Waters. *Arabian J. Chem.* **3**, 127-133 (2010).
- 28- Reynolds, G., Graham, N., R. Perry, R., Rice, R.G. Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review. *The Journal of the International Ozone Association* **11**, 339-382 (1989).
- 29- Doulia, D.S., Anagnos, E.K., Liapis, K.S., Klimentzos, D.A. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration, *J. Hazard. Mater.* **317**, 135-146 (2016).
- 30- Doulia, D., Xiarchos, I. Ultrafiltration of micellar solutions of nonionic surfactants with or without alachlor pesticide. *Journal of Membrane Science* **296**, 58-64 (2007).
- 31- Caus, A., Vanderhaegen S, Braeken L, Van der Bruggen B. Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination* **241**, 111–117 (2009).
- 32- Kayser, H., Runge, C. Uber die Spectren der Alkalien. *Ann. Der Phys* **227**, 302-320 (1890).
- 33- McBain, J.W. The experimental data of the quantitative measurements of electrolytic migration. Washington D.C. Estados Unidos: The Academy (1909).
- 34- Plakas, V., Karabelas, A.J., Removal of pesticides from water by NF and RO membranes -A review. *Desalination* **287**, 255-265(2012).
- 35- Morillo, E., Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* **586**, 576-597 (2017).
- 36- Molina Sabio, M., Salinas-Martinez, C., Rodriguez-Reinoso, F., Puente-Ruiz, C., Linares-Solano, A. A comparissono of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbon. *Carbon* **23**, 91-96 (1985).
- 37- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 1209-1215 (2001).
- 38- Kasaoka, S., Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R. Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of varios dyes in the liquid phase. *Int Chem Eng.* **29**, 734–42 (1989).
- 39- Ei-Nahal, Y., Safi, J. Adsorption of bromoxynil by modified bentonite: influence of pH and temperature. *J. Pest. Sci.* **35**, 333-338 (2010).
- 40- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Kai Yang, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ. Pollut.* **134**, 457–463 (2005).

- 41- Ke, C., Gan, J., Chen, J., Wang, Z., Huang, K., Li, L., Lin, Q. Influence of pH, ionic strength and temperature on adsorption of endosulfan to the aquaculture pond. *Fresenius Environmental Bulletin* **12**, 3853 – 3858 (2012).
- 42- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M. pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *Langmuir* **20**, 6736-6741 (2004).
- 43- Qiu, Y., Xiao, X., Cheng, H., Zhou, Z., Daniel Sheng, G.D. Influence of Environmental Factors on Pesticide Adsorption by Black Carbon: pH and Model Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* **43** 4973–4978 (2009).
- 44- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F.J., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of the carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 46–6250 (2005).
- 45- Cheremisinoff, N.P. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, USA, (2002).
- 46- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F.J., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of the carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 46–6250 (2005).
- 47- Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* **268**, 117-125 (2011).
- 48- Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M.Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal* **152**, 339-346 (2009).
- 49- Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M.R., El Haddad, M., Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, (2016).
- 50- Mattson, J. S., Mark, Jr. H. B., Malbin, M. D., Weber, W. J., Crittenden, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 116 (1969).
- 51- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- 52- Tan, K.H. Principles of soil chemistry (John Wiley & Sons, New York, N.Y. 1998).
- 53- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. 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.* 3973-3993 (1960).

- 54-Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids, p. 19 (1999).
- 55-Floquet, N., Coulomb, J.P., Weber, G., Bertrand, O., Bellat, J.P. Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps: Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I. *J. Phys. Chem. B* **107**, 685–693 (2003).
- 56-Escobar, M., Goyanes, S., Corcuera, M. A., Eceiza, A., Mondragon, I., Rubiolo, G. H., & Candal, R. J. Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 6228–6233 (2009).
- 57-Snoeyink, V.L., Summers, R.S. Adsorption of organic compounds, in Water Quality and Treatment, 5th edn. (McGraw-Hill, New York, NY, 1999).
- 58-Liu, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids Surfaces A* **320**, 275-278 (2008).
- 59-Al-Johani, H., Salam, M. A.J. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Colloid Interf. Science* **360**, 760–767 (2011).
- 60-Gupta, V.K., Alib, I., Suhasa, Saini, V.K. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interf. Sci.* **299**, 556–563 (2006).
- 61-Hameed, B.H., Tan, I.A.W., A. L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* **144**, 235–244 (2008).
- 62-Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Colloid Interf. Sci.* **266**, 28-32 (2003).
- 63-Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye–Chitosan Systems. *Chem. Eng. J.* **150**, 366–373 (2009).
- 64-Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 47-52 (2004).
- 65-Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater. B* **136**, 681–689 (2006).
- 66-Ho, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* **59**, 171-177 (2004).
- 67-Cheung, C.W., Porter, J.F., Mckay, G. Adsorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.* **35**, 605–612 (2001).

- 68-Teng, H., Hsieh, C. Activation energy for oxygen chemisorption on carbón at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 292–297 (1999).
- 69-Mansouriieh, N., Sohrabi, M.R., Khosravi, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 1393–1404 (2016).
- 70-Gupta, V.K., Jain, R., Siddiqui, M.N., Saleh, T.A., Agarwal, S., Malati, S., Pathak, D. Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of the Dye Rhodamine-B onto Mustard Cake and Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 5225–5229 (2010).
- 71-Porkodi, K., Kumar, K.V. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *J. Hazard. Mater.* **143**, 311–327 (2007).
- 72-Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403 (1918).
- 73-Dada, A.O, Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{+2} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.* **3**, 38-45 (2012).
- 74-Ho, Y-S., Chiu, W-T., Wang, C-C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.* **96**, 1285–1291 (2005).
- 75-Chen, S.G., Yang, R.T. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations, *Langmuir* **10**, 4244-4249 (1994).
- 76-Ebad, A., Mohammadzadeh, J.S.S., Khudiev, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* **15**, 65-73 (2009).
- 77-Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. Application of Two- and Three- Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediat. J.* **10**, 37-44 (2006).
- 78-Foo, K.Y., Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010)
- 79-Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., Cordero, T. Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin. *J. Porous Mater.* **18**, 693-702 (2011).
- 80-Terzyk, A.P., Chatlas, J., Gauden, P.A., Gerhard Rychlicki, Piotr Kowalczyk. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation, *J. Coll. Interf. Sci.* **266**, 473–476 (2003).

- 81- Eriksson, M., Lundström, I., Ekedahl, L.G. A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO₂ interfaces. *J. Appl. Phys.* **82**, 3143-3146 (1997).
- 82- Sudhakar, Y., Dikshit, A.K., Namasivayam, C. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health Part B* **34**, 97-118 (1999).
- 83- Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* **54**, 47–58 (2002).
- 84- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T., Lafia, W.K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. *Desalination* **208**, 294–305 (2007).
- 85- Njoku, V.O. Md. Azharul Islam, Asif, M., Hameed, B.H. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chem. Eng. J.* **251**, 183-191 (2014).
- 86- Yang, Y., Sheng, G. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3635-3639 (2003).
- 87- Rojas, R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., El Bakouri, H. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ.* **488–489**, 124–135 (2014).
- 88- Umpleby, R.J. II, Baxter, S.C., Bode, M., Berch, J.K., Shah, R.N., Shimizu, K.D. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta* **435**, 35-42 (2001).
- 89- Ozcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *J. Hazard. Mater.* **124**, 200-208 (2005).
- 90- Unlu, N., Ersoz, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low-cost biopolymer sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* **136**, 272-280 (2006)
- 91- Gómez, J.M., Romero, M.D., Fernández, T.M., Díez, E., Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **35**, 1399-1405 (2012).
- 92- Singh, N., Chandrajit Balomajumder, C. Continuous packed bed adsorption of phenol and cyanide onto modified rice husk: an experimental and modeling study. *Desalination Water Treat.* **57**, 23903-23917 (2016).
- 93- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., T. Siemieniewska, T. *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- 94- Ren, X., Chena, C., Nagatsu, M., Wang, X. *Chem. Eng. J.* **170**, 395-410 (2011).
- 95- Unob, F., Wongsiri, B., Phaeon, N., Puanggam, M., Shiowatana, J., Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* **142**, 455-462 (2007).

- 96-Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3155–3158 (1951).
- 97-Seaton N. A., Walton J. R. P. B. and Quirke, N. *Carbon* **27**, 853 (1989).
- 98-El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., Insisi, A.A., Al-Rabady, N. 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**, 1675-1680 (2008).
- 99-Taha, S.M., Amer, M.E., Elmarsafy, A.E., Elkady, M.Y. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 2013-2025 (2014).
- 100-Hu, X., Lei, L., Chu, H., Yue, P.L. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment. *Carbon* **37**, 631-637 (1999).
- 101-Stone, M.T., Kozlov, M. Separating Proteins with Activated Carbon. *Langmuir* **30**, 8046–8055 (2014).
- 102-Informe Roskill. Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook, 9th Ed. (2013).
- 103-Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. Carbon* **27**, 227–405 (2000).
- 104-Otake, Y., Jenkins, R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* **31**, 109–121 (1993).
- 105-Crini, C. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* **97**, 1061-1085 (2006).
- 106-Diao, Y., Walawender, W.P., Fan, L.T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.* **81**, 45-52 (2002).
- 107-Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* **140**, 32-42 (2008).
- 108-Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **173**, 1–38 (2000).
- 109-Stober, W.; Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
- 110-Tang, F., Li, L., Chen, D. Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery. *Adv. Mater.* **24**, 1504–1534 (2012).

2 - Materiales y Métodos

2.1 - Solventes y reactivos

La mayoría de los reactivos comerciales fueron utilizados sin tratamiento previo, ya que la pureza comercial se consideró adecuada para el uso para el que fueron seleccionados. Los solventes fueron purificados siguiendo técnicas generales.¹ Los puntos de fusión se determinaron en aparatos Büchi "Tottoli" o Electrothermal. Las mediciones no fueron corregidas.

2.1.1 - Reactivos inorgánicos

- ✓ Ácido clorhídrico, 36 % p/v Carlo Erba.
- ✓ Carbón activado granular CAT (Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4 mm pellet).
- ✓ Carbón activado CARBOPAL, CARBOPAL MB 4S.
- ✓ Hidróxido de sodio granular, R.A. Anedra.
- ✓ Sílica amorfa, Grace-Davison grade 62, 60 x 200 mesh.
- ✓ Bromuro cuproso, Merck.
- ✓ Iodo molecular, Sigma-Aldrich.
- ✓ Bromo molecular, Sigma-Aldrich.
- ✓ Limaduras de hierro, Anedra.
- ✓ Ácido sulfúrico 95-98% p/p, Sigma-Aldrich.
- ✓ Ácido nítrico, 70% p/p, Sigma-Aldrich.
- ✓ Sulfato de magnesio, anhidro, $\geq 95\%$, Sigma-Aldrich.

2.1.2 - Reactivos orgánicos

- ✓ 3-aminopropiltrimetoxisilano, 99,9% Merck.
- ✓ Cloruro de benzoílo, secado sobre CaCl_2 y destilado a presión reducida.
- ✓ Cloruro de bencilo, secado sobre CaCl_2 y destilado a presión reducida.
- ✓ O-xileno, 97%, Merck.
- ✓ Metolclor, grado analítico, Merck.
- ✓ 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 99,9% Sigma-Aldrich.
- ✓ 1- etilpropilamina, 97%, Merck.
- ✓ Metóxido de sodio, grado reactivo, 95%, Sigma-Aldrich.

2.1.3 - Solventes

- ✓ Acetato de etilo, 99,5% R.A. Anedra.
- ✓ Deuterocloroformo, Aldrich, 99,8% D, estabilizado con láminas de plata.
- ✓ n-Hexano (mezcla de isómeros), RA-ACS, 98,5%, Anedra.
- ✓ Metanol, anhídrido, 99,8%, Fluka.
- ✓ 1,2-dicloroetano, 99%, Anedra.

2.2 - Equipamiento utilizado

- ✓ Cromatógrafo Gaseoso HP 5890 Serie II Plus con detector de masas HP 5972A.
- ✓ Espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8452A de simple haz con arreglo de diodo y celdas de cuarzo.
- ✓ Equipo de RMN Bruker 600, Magneto Bruker UltraShield 14,1 Tesla con sistema de shim BOSS II, frecuencia de resonancia del ^1H 600.13 MHz y ^{13}C 150,91 MHz.
- ✓ Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución, marca Agilent, modelo 1100, detectores en tándem a un arreglo de diodos (DAD) con rango de medición entre

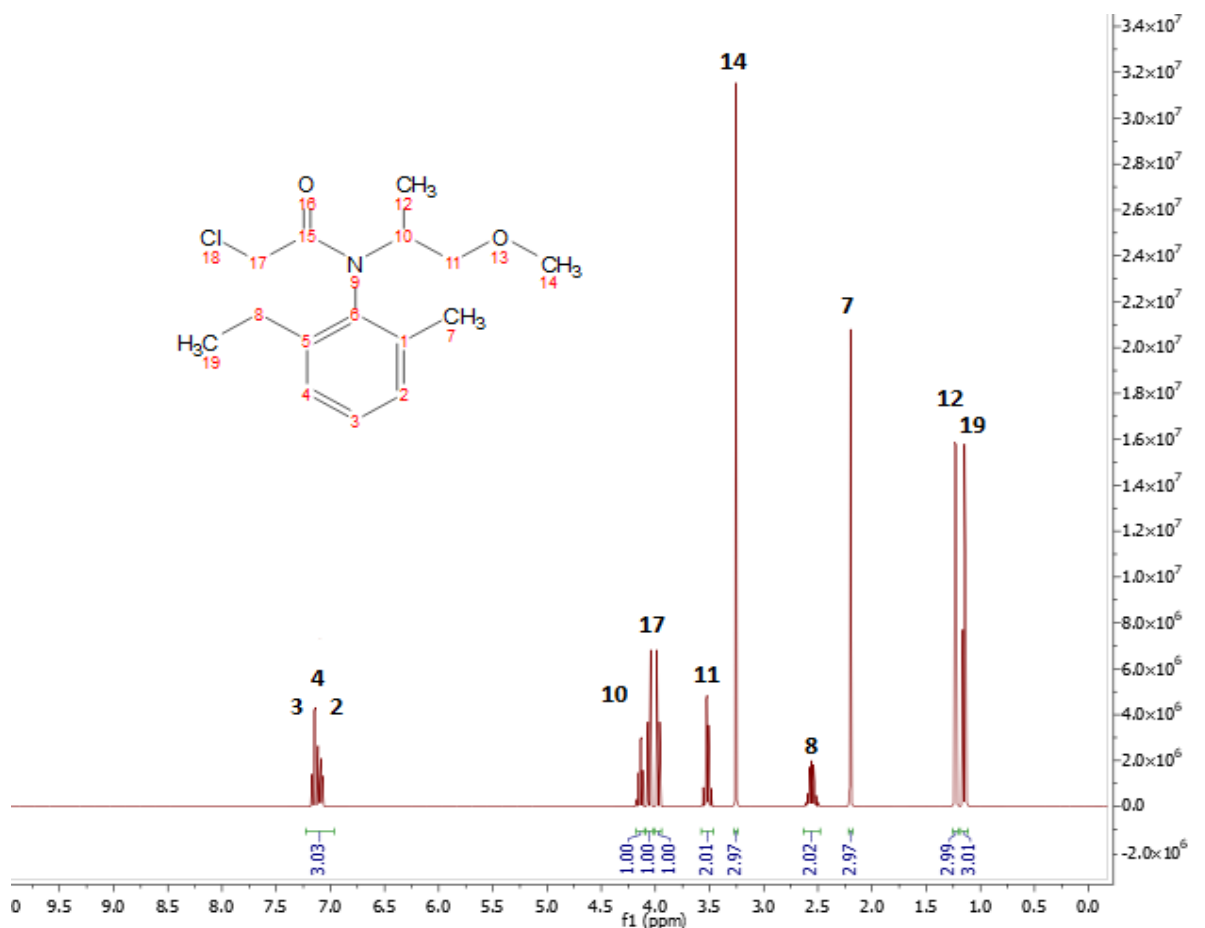
190-900 nm y un espectrómetro de masas, de cuadrupolo simple, marca Agilent modelo VL.

- ✓ Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, modelo Thermo Nicolet Nexus 670.
- ✓ Equipo para determinación de Superficie Específica BET Micromeritics ASAP 2010.
- ✓ Termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200.
- ✓ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) microscopio modelo JEOL JSM 6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25kV.
- ✓ Descomposición Térmica Programada (TPD) cromatógrafo de gases equipado con una columna Porapak N-120 y una columna de Tamiz Molecular.
- ✓ Termostatizador marca Julabo 13.
- ✓ pH-imetro marca Denver UB-10.
- ✓ Sonicador marca Testlab TB-09.
- ✓ Bomba peristáltica Dinko modelo D-25V.
- ✓ Horno de vacío marca Napco 5831.
- ✓ Platinas Decalab FBR.

2.3 - Síntesis y caracterización de adsorbatos

2.3.1 - Caracterización de Metolaclor.

El plaguicida Metolaclor se adquirió comercialmente con grado analítico. La Figura 2.1 muestra el espectro de ¹HMRN realizado sobre una muestra de dicho pesticida.

Figura 2.1. Espectro $^1\text{HMRN}$ del Metolaclor.

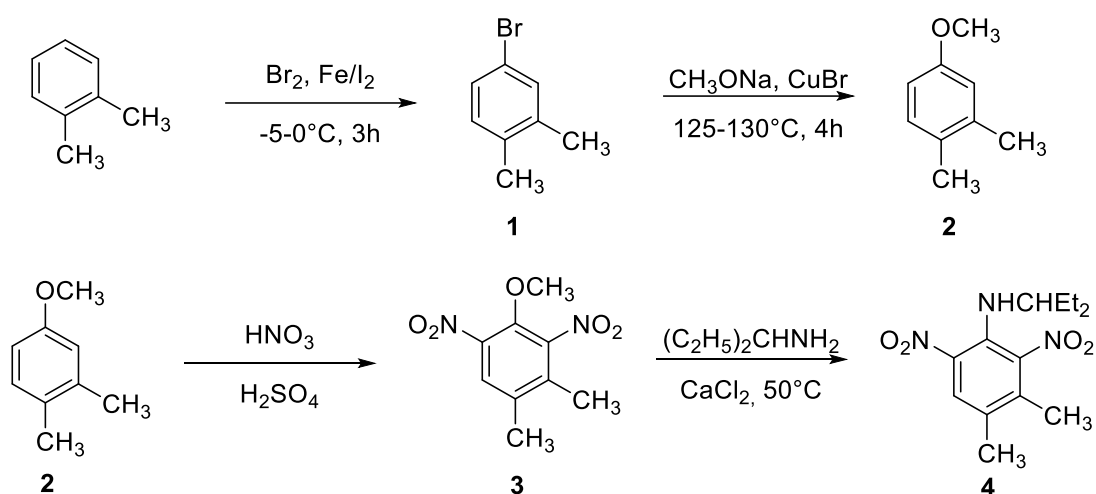
- ✓ A δ 1,15 puede verse un triplete, correspondiente a los tres protones del carbono terminal del etilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 1,23 se observa un doblete asignado a los protones del metilo del carbono 12.
- ✓ A δ 2,20 encontramos un singlete debido a la señal producida por los protones del metilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 2,58 aparecen los dos protones del metileno del etilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 3,26 podemos encontrar un singlete, asignado al metilo del grupo éter terminal.
- ✓ A δ 3,53 aparece como doblete la señal correspondiente al metileno del grupo éter ya mencionado.
- ✓ A δ 4,03 puede verse las señales correspondientes a los dos protones magnéticamente no equivalentes del metileno que tiene unidos el cloro y el carbonilo.
- ✓ A δ 4,14 aparece un multiplete, el cual es asignado al protón del grupo CH unido al átomo de nitrógeno.

- ✓ A δ 7,10 se encuentra un multiplete producto de la superposición de las señales de los tres hidrógenos del anillo aromático.

2.3.2 - Síntesis y caracterización de Pendimetalina.

Existen varios métodos para sintetizar Pendimetalina, entre los cuales pueden destacarse patentes industriales o procedimientos de síntesis en continuo.^{2,3} En el presente trabajo se siguió la técnica descrita por Du y colaboradores⁴, cuya ruta se encuentra esquematizada en el Esquema 2.1.

Esquema 2.1. Ruta de síntesis para la Pendimetalina.



- **Síntesis de 3,4- dimetilbromobenceno (1)**

En un balón de 250 mL con agitación magnética, ampolla de compensación, termómetro y refrigerante se colocaron 106 g de *o*-xileno (1 mol), 1,2 g de limaduras de hierro y 0,1 g de cristales de yodo. La mezcla se enfrió en un baño de agua y sal. A continuación, se agregaron 160 g de bromo (1 mol) en forma de goteo y manteniendo la temperatura entre -5 y 0°C durante 3 horas. Luego de concluir el agregado de bromo, se dejó la mezcla reaccionando durante toda la noche. Luego, esta fue vertida sobre agua. Una vez separadas las fases, se lavó la orgánica con 100 mL de agua, 100 mL de una solución de hidróxido de sodio 20% y con 100 mL de agua. Se secó sobre sulfato de magnesio y se destiló a presión reducida, obteniéndose un líquido incoloro. El rendimiento fue del 85%.

- *Síntesis de 3,4-dimetilanisol (2)*

En un balón de 250 mL se agregaron 156,4 g de **1** (0,85 mol), 50,49 g de metóxido de sodio (0,935 mol), 215 mL de metanol y 1,53 g de bromuro cuproso (como catalizador). La mezcla de reacción se calentó con agitación magnética a 125-130°C durante 4 horas. Luego de enfriar, se filtró y el filtrado se lavó con 100 mL de agua, separándose la fase orgánica, que se secó sobre sulfato de magnesio. El rendimiento fue del 90%. Este producto se utilizó como reactivo sin purificación previa.

- *Síntesis de 3,4-dimetil-2,6-dinitroanisol (3)*

Se preparó una solución del producto **2** en 1,2-dicloroetano (0,765 mol de **2** en 150 mL de solvente), que se volcó sobre 55,85 g de ácido nítrico (0,8415 mol) manteniendo la temperatura entre 20 y 25°C y con agitación magnética. Luego de 3 horas a temperatura constante se cortó la agitación y la mezcla se separó en dos fases. Se decantó la fase orgánica y se calentó a 60°C, agregándose luego una solución de 101,4 g de ácido nítrico fumante (1,53 mol) en 203 g de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura se mantuvo constante, se continuó la agitación durante 3 horas y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó sucesivamente con agua, solución al 20% de hidróxido de sodio y nuevamente agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se removió el solvente en evaporador rotativo. El residuo sólido resultante se recristalizó desde etanol un sólido amarillo pálido de punto de fusión 67-69°C. El rendimiento de este paso fue del 90%.

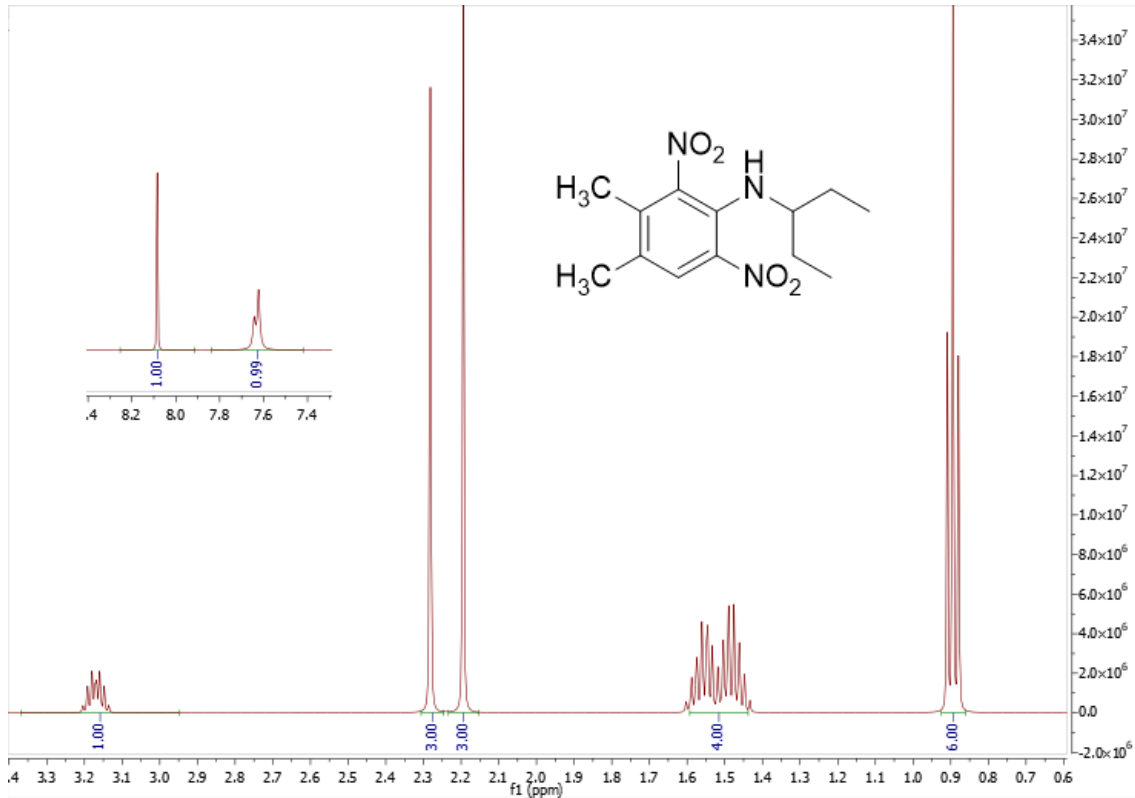
- *Síntesis de Pendimetalina*

Para el último paso de la técnica se calentó a 50°C una mezcla de 155,6 g de **3** (0,6885 mol), 89,85 g de 1- etilpropilamina (1,033 mol) y 3,51 g de cloruro de calcio utilizando agitación magnética. La reacción se siguió por TLC hasta desaparición del reactivo de partida. Luego se destiló el exceso de 1-etilpropilamina, se disolvió el residuo en diclorometano y se lavó con solución de ácido clorhídrico 5%, con hidróxido de sodio 5% y con agua hasta pH neutro. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y se removió el solvente por destilación. El punto de fusión de la Pendimetalina (**4**) obtenida fue 55-57°C. El rendimiento de este paso fue del 87%, dando un rendimiento global de reacción de 60%.

El producto purificado fue caracterizado por ¹H RMN y ¹³C RMN, obteniéndose los espectros que pueden verse en las Figuras 2.2 y 2.3. Para una mejor visualización, la asignación correspondiente al espectro protónico se realizó a continuación de este,

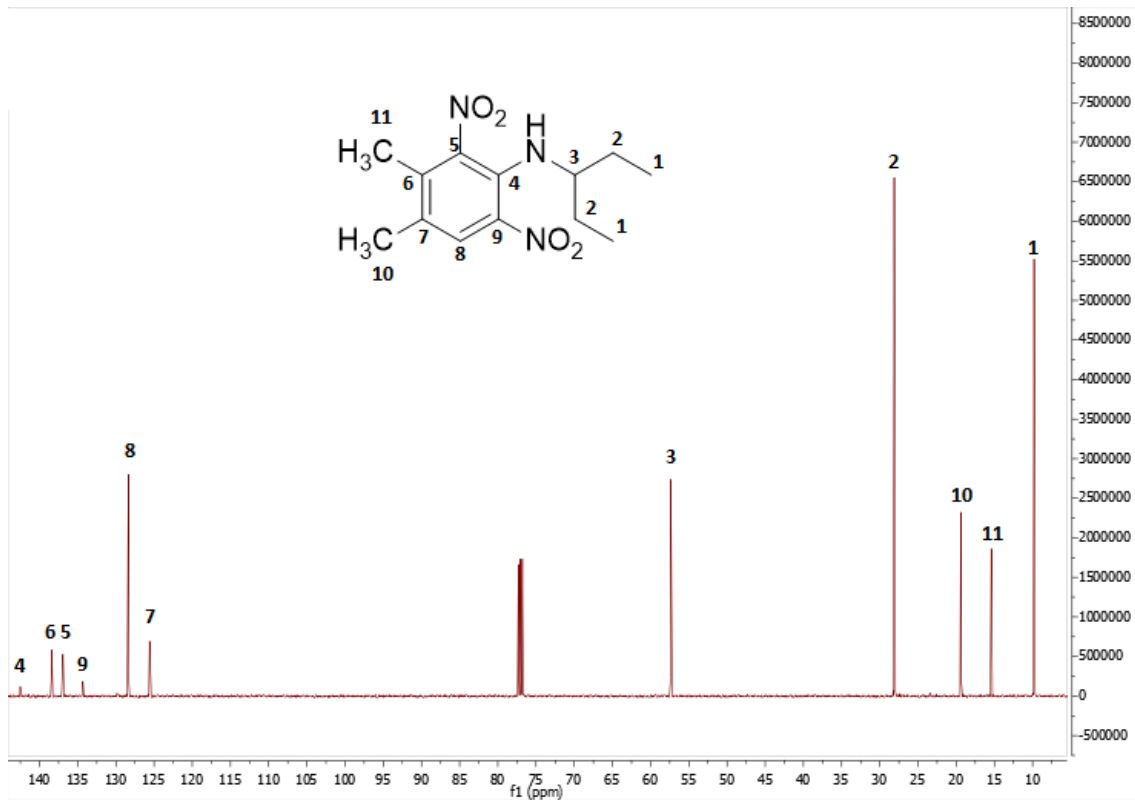
mientras que para el ^{13}C RMN, la misma se encuentra realizada directamente sobre el espectro.

Figura 2.2. Espectro de ^1H RMN de la Pendimetalina.



Las señales pueden asignarse de la siguiente manera:

- ✓ El triplete a δ 0,9 que integra para 6 protones puede ser asignado a los metilos del sustituyente isopentilo.
- ✓ Los dos multipletes a δ 1,5 que en conjunto integran para 4 protones pueden ser asignados a los dos metilenos directamente unidos a esos metilos.
- ✓ El protón faltante en el sustituyente isopentilo puede ser asignado al multiplete que aparece a δ 3,15.
- ✓ Los singuletes a δ 2,2 y 2,3 pueden ser asignados al desplazamiento de los grupos metilos sustituyentes del anillo aromático en posiciones meta y para al grupo amino, respectivamente.
- ✓ El singulete a δ 7,6 puede ser asignado al hidrógeno unido al nitrógeno de la anilina.
- ✓ El singulete a δ 8,1 corresponde al único hidrógeno del anillo aromático, el cual se encuentra muy desprotegido.

Figura 2.3. Espectro de ^{13}C RMN de la Pendimetalina.

2.4 - Materiales utilizados como adsorbentes

Se emplearon dos tipos de materiales adsorbentes: carbonosos (dos variedades de carbón activado) y silíceos (sílice desnuda y funcionalizada). Estos sólidos presentan no sólo propiedades químicas muy distintas entre ellos, sino también morfologías muy disímiles, lo que resultó importante para el enriquecimiento del proceso global estudiado.

En el caso de los materiales silíceos, se utilizó sílica desnuda y se llevaron a cabo cuatro funcionalizaciones de esta. La química superficial del material original fue modificada inicialmente a partir de reacciones de condensación, con el objeto de aumentar la capacidad de adsorción. Luego, se realizó una segunda condensación a fin de exponer superficialmente nuevos grupos funcionales.

2.4.1 - Carbón Activado Comercial

Los materiales carbonosos comerciales utilizados fueron:

- ✓ Carbón CAT (Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4mm pellet), el cual se comercializa en forma de pellets. Estos pequeños cilindros de carbón fueron molidos en mortero y tamizados para obtener un tamaño de partícula uniforme entre 355 y 500 μ m.
- ✓ Carbón CARBOPAL (CARBOPAL MB4S), el cual fue adquirido en forma de polvo y fue tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 355 y 500 μ m.

2.4.2 - Sílica comercial

2.4.2.1 - Activación y funcionalización de la sílice amorfa

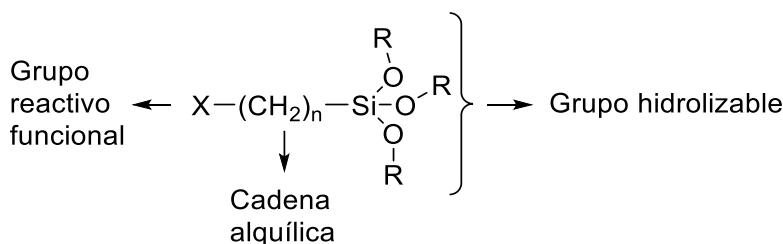
Los grupos silanoles de la superficie de la sílice pueden ser químicamente modificados produciendo un enlace covalente que afecta las propiedades químicas y físicas de la misma.⁵⁻⁷ La derivatización de la sílica amorfa se puede conseguir por co-condensación, por "silanización" de reactivos en un proceso de post-síntesis o por polimerización superficial.

El método de co-condensación, consiste en realizar una reacción con algún tetraalcoxisilano (RO)₄Si, como por ejemplo tetraetoxisilano (TEOS) para formar enlaces Si-C, permitiendo la incorporación de una variedad de grupos orgánicos en el material.

A través del método denominado silanización post-síntesis, los silanoles superficiales sirven como centro de reacción con un determinado reactivo. Esta reacción de silanización suele llevarse a cabo en solventes orgánicos.⁸⁻¹¹

La funcionalización puede llevarse a cabo con una variedad de grupos orgánicos con diferentes residuos indicados con X. La estructura general de estos reactivos organosilánicos puede ver en la Figura 2.4.

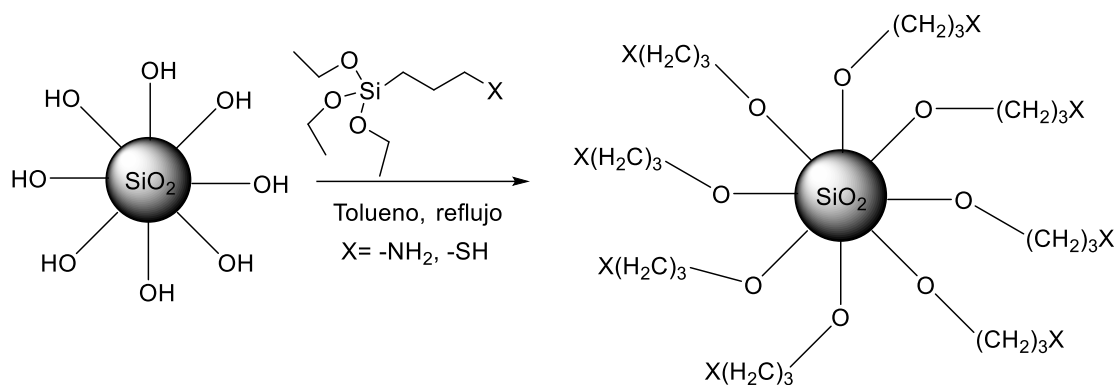
Figura 2.4. Estructura general de reactivos organosilánicos.



A partir de la variación del residuo orgánico X se consigue una amplia gama de materiales con diversas características. Algunos de los organosilanos más utilizados son 3-aminopropiltrietoxisilano (APTS) o 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS).

Para conseguir insertar diversos grupos funcionales sobre la superficie de la sílica amorfa, se realizó un procedimiento estándar¹²⁻¹⁴, basado en una reacción del tipo post-sintética, donde partiendo de la sílica amorfa se genera un material nuevo. El Esquema 2.2 indica la metodología general para la funcionalización de partículas de sílice. Los grupos funcionales en la superficie externa de las partículas definen la interacción de las partículas de sílice con el medio circundante.

Esquema 2.2. Reacción de funcionalización de la sílica.



2.4.2.1.1 - Activación de la sílica

En un balón de 250 mL se colocaron 100 g de sílica amorfa y 200 mL de ácido clorhídrico 37%p/v. El sistema se mantuvo con agitación magnética durante 24 hs, luego se filtró con embudo Büchner y se lavó con abundante agua destilada hasta pH neutro. Finalmente, se secó hasta peso constante en tambor de vacío a 110°C y 30 torr.

2.4.2.1.2 - Derivatización inicial de la sílica activada

En un balón de 100 mL se colocaron 10,0 g de sílica activada y 40 mL de tolueno seco, calentándose a reflujo con agitación magnética durante 30 min. Se adicionaron 2,0 mL de 3-aminopropiltrietoxisilano (p.e. 217°C, δ 0,946 g.mL⁻¹) manteniéndose a reflujo durante 48 hs. Luego se filtró con embudo Büchner, realizándose lavados con

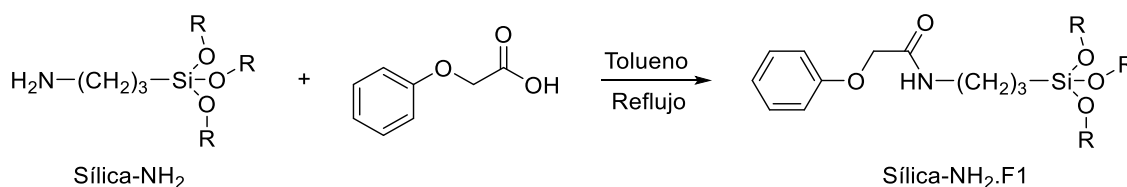
etanol y éter etílico. La sílica obtenida se secó en tambor de vacío a 40°C y 30 torr. A esta sílica se le asignará la nomenclatura sílica-NH₂.

Se realizó el mismo procedimiento utilizando como reactivo derivatizante 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (p.e. 214°C, δ 1,057 g.mL⁻¹). A esta sílica se le asignará la nomenclatura Sílica-SH.

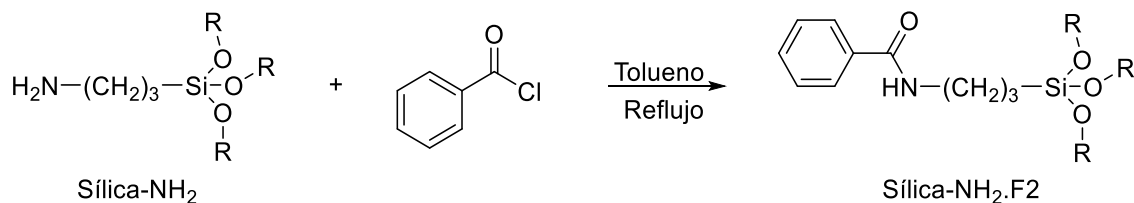
Asimismo, sobre partículas de Sílica-NH₂ se realizó una nueva serie de reacciones de derivatización.

Para la síntesis de la sílica denominada Sílica-NH₂.F1, la cual se encuentra descrita en el Esquema 2.3, se colocaron en un balón de 100 mL, 3 g de Sílica-NH₂, 70 mL de tolueno y 3 g de ácido fenoxiacético. Se acopló una trampa de Dean- Stark con refrigerante con el objetivo de recoger el agua resultante de la condensación y así desplazar el equilibrio de la reacción. El sistema se mantuvo a reflujo con agitación magnética por 48 horas. Luego de cortado el calentamiento se filtró en embudo Büchner y se lavó con etanol y con éter etílico. Se secó en tambor de vacío a 40°C y 30 torr hasta peso constante.

Esquema 2.3. Reacción de derivatización de sílica-NH₂ para dar sílica-NH₂.F1.



Para la síntesis de la sílica denominada Sílica-NH₂.F2, se siguió el mismo procedimiento, reemplazando el ácido fenoxiacético por cloruro de benzoílo. Dicha reacción se encuentra descrita en el Esquema 2.4. Se colocaron en un balón de 100 mL 3 g de Sílica-NH₂, 70 mL de tolueno y 2,76 g de cloruro de benzoílo. Se acopló una trampa de Dean- Stark con refrigerante con el objetivo de recoger el agua resultante de la condensación y así desplazar el equilibrio de la reacción. El sistema se mantuvo a reflujo con agitación magnética por 48 horas. Luego de cortado el calentamiento se filtró en embudo Büchner y se lavó con etanol y con éter etílico. Se secó en tambor de vacío a 40°C y 30 torr hasta peso constante.

Esquema 2.4. Reacción de derivatización de sílica-NH₂ para dar sílica-NH₂.F2.

2.5 - Caracterización textural y química de materiales adsorbentes

Las propiedades de los sólidos porosos se pueden dividir en dos tipos:

- ✓ químicas: referidas a la estructura molecular y electrónica del sólido (grupos funcionales, capacidad de intercambio iónico, carga eléctrica superficial) que determinarán las interacciones a escala atómica.
- ✓ texturales: referidas a la estructura porosa del sólido (área superficial, volumen de poros, tipos de poros) que permiten el tránsito de las distintas moléculas reaccionantes hacia y desde la superficie activa del sólido.

La caracterización textural comprende:

- ✓ Superficie específica, dada por la relación entre el área superficial y la masa de adsorbente.
- ✓ Distribución de tamaño de poro: indica el volumen de poros presentes en una muestra entre unos determinados tamaños de poros.
- ✓ Volumen específico de poro: representa el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa de sólido.
- ✓ Tamaño de poro: distancia entre las paredes de un poro, suponiendo una geometría definida para los mismos.

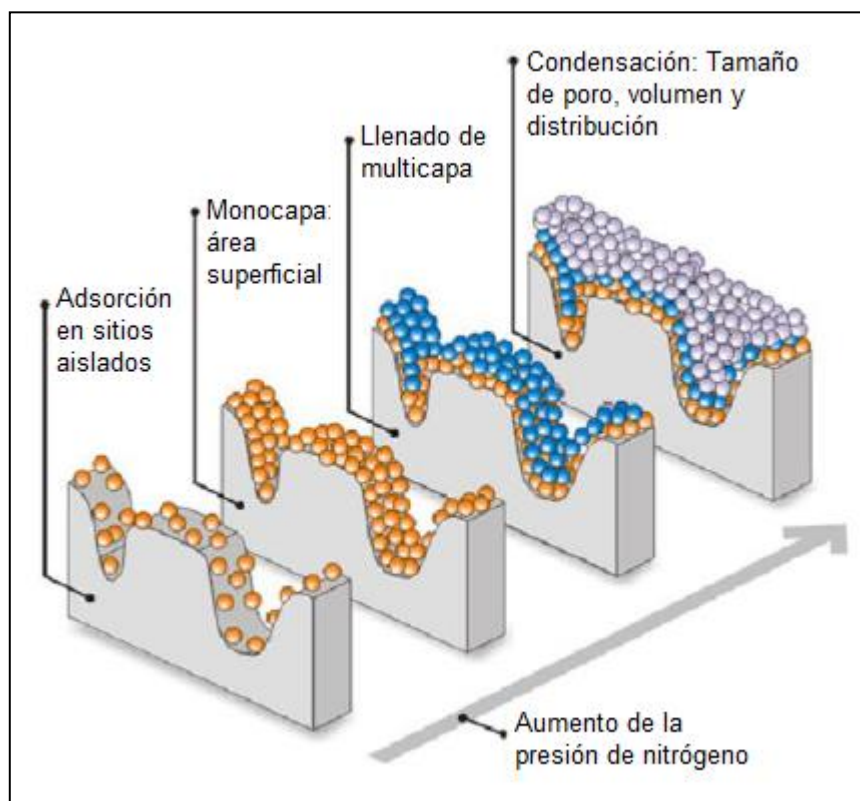
2.5.1 - Fisisorción de N₂-Método BET

La adsorción de nitrógeno es el método estándar y general para el análisis de la superficie específica de diversos materiales con orígenes químicos variados.¹⁵ Existen diversas razones por la que se considera al nitrógeno como el mejor adsorbato para estas determinaciones. Por un lado, el espesor de las multicapas de N₂ es insensible a

los diferentes tipos de adsorbentes¹⁶ y, por otro, los datos que brinda la misma isoterma pueden ser utilizados para el análisis de tamaño, cálculo de la superficie específica, distribución y tamaño de poro del material.¹⁷ Generalmente, para complementar la información que brinda la isoterma de realizada con nitrógeno molecular como adsorbato puede realizarse el mismo experimento utilizando otros como por ejemplo CO₂ a 0°C.¹⁸

Como se puede ver en la Figura 2.5, la adsorción se produce en etapas, y de cada una de ellas, aplicando la teoría correspondiente, se puede extraer información de la superficie específica, tamaño y distribución de tamaños de poro, volumen de los mismos y porcentaje de porosidad.

Figura 2.5. Etapas de la fisorción de N₂ en un sólido, con el aumento de la presión.



Para realizar el modelado matemático se utiliza la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET), basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como las únicas responsables del proceso de adsorción.

En este trabajo de tesis, los análisis de fisorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo Micrometrics ASAP2010.

Procedimentalmente para realizar este estudio se sometieron 100 mg de cada uno de los adsorbentes a desgasificación previa durante 700 minutos a 100°C, a fin de

liberar la superficie y los poros de posibles impurezas, lo que permitió además secar la muestra. A continuación, se enfrió por inmersión en nitrógeno líquido y se sometió a una rampa de presiones controladas.

A medida que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. De esta manera, se obtienen datos de volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa, p/p_0 , que constituyen la isoterma de adsorción del gas. El modelo BET se aplica en un intervalo de presiones relativas que varía desde 0,05 hasta 0,35, no pudiéndose aplicar por debajo de 0,05 debido a la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0,35 ya que aparecerían los fenómenos de condensación capilar. La aplicación del modelo BET en un intervalo de presiones inadecuado puede conducir a valores negativos de la ordenada en el origen. De las posibles desviaciones producidas en un gráfico del volumen adsorbido por la muestra en función del tamaño de la capa se puede conocer el tipo de porosidad que ésta presenta. De esta forma, se puede distinguir entre:

- ✓ materiales t (que obedecen perfectamente a la forma de la curva de adsorción).
- ✓ materiales que presentan condensación capilar.
- ✓ poros que tienen forma de rendija.

Dentro de la porosidad de los sólidos, existen distintos métodos para la determinación de la distribución de los tamaños, como también para establecer el volumen de estos.

Existen muchos modelos teóricos que estudian los poros de los sólidos (por ejemplo, DFT, Monte Carlo o α - t plot, entre otros), cada uno de ellos aplicable a una clase específica. Para el estudio particular de los microporos, se recurre al método t -plot.¹⁹ La distribución de tamaño de poro es estudiada en función de la forma de la isoterma de adsorción de nitrógeno. Si la muestra presenta mesoporos cilíndricos, se aplica el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda).²⁰ Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido.²¹ La tendencia de los últimos años es utilizar la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que está basada en la teoría del potencial de Polanyi.²²

2.5.2 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones.

La técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones originando una gran variedad de señales que suministran información acerca de la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química.

Cuando el haz alcanza la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas:

- ✓ Electrones retrodispersados (e1).
- ✓ Electrones secundarios (e2).
- ✓ Radiación electromagnética (rayos X).
- ✓ Otras partículas menos significativas.

La imagen se construye a partir de los electrones emitidos por la muestra, y se va formando a medida que el haz de electrones incidente se desplaza por una zona de la superficie del material. Este barrido (*scanning*) se hace línea por línea sobre un pequeño rectángulo (*raster*).²³

En la microscopía SEM se utilizan comúnmente para crear las imágenes los electrones secundarios y también los electrones retrodispersados. El microscopio se encuentra internamente equipado con detectores que transforman la energía en las siguientes imágenes y datos:

- ✓ Detector de electrones secundarios (SEI – Secondary Electron Image), los cuales se utilizan para obtener imágenes de alta resolución.
- ✓ Detector de electrones retrodispersados (BEI – Backscattered Electron Image). Si bien tiene menos resolución de imagen, poseen un contraste más alto, el cual permite obtener la topografía de la superficie.
- ✓ Detector de energía dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectrometer), el cual detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Las aplicaciones son variadas y de gran utilidad, principalmente en los casos en los que no pueden realizarse otros análisis. Otra de las ventajas de la SEM es la escasa porción de muestra que se necesita para el análisis, lo que lo convierte prácticamente en un ensayo no destructivo.

La resolución de las imágenes obtenidas depende del tipo de señal empleada para su obtención, variando desde unos pocos nanómetros para una imagen de electrones secundarios, hasta algo menos de 1µm para una imagen de “mapping” obtenida mediante un espectrómetro de rayos X.²⁴ Asimismo, la profundidad de enfoque de un microscopio de barrido depende de los aumentos a los que se trabaje.

Los análisis de microscopía SEM (Scan Electronic Microscope) de esta tesis se han realizado en un microscopio modelo JEOLJSM6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25 kV. Las muestras fueron soportadas en discos de latón mediante cinta de grafito y no se realizó un tratamiento previo más allá del secado, para evitar que la presencia de agua provoque que la imagen generada por el microscopio sea difusa.

2.6 - Técnicas de caracterización superficial

Las técnicas de caracterización superficial permiten realizar un análisis cuali o cuantitativo de los grupos funcionales presentes.

2.6.1 - *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)*

Esta espectroscopia se basa en la absorción de radiación infrarroja. El espectro infrarrojo abarca números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , y se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano ($12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), siendo el IR medio el normalmente utilizado experimentalmente en caracterización estructural y el utilizado en el presente trabajo de tesis.

La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración de los enlaces. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos.

La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar del enlace que está absorbiendo dicha radiación, de modo que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción.

La señal registrada por el equipo es sometida a una operación matemática denominada *transformada de Fourier*, la que mejora la resolución de los espectros y brinda a la técnica de una mayor sensibilidad, la cual es consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) que surge de promediar los interferogramas.

En el presente trabajo, el análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales adsorbentes utilizados.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro modelo Thermo Nicolet Nexus 670, en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} , con un rango de 1 cm^{-1} . Las muestras sólidas se prepararon del modo tradicional para el tratamiento de la mayoría de los sólidos, mezclando las mismas con KBr como electrolito soporte, en una relación aproximada de 1:10. Esta mezcla se trituroó con un mortero de ágá y luego se prensó, formando una pastilla traslúcida por la que pasa el haz de luz. Para el caso de los carbones, la relación usada fue 1:15, dado lo opaco y absorbente de las muestras. Los principales picos observados en el IR de la mayoría de los compuestos orgánicos se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes expresadas como número de onda.

Grupo Funcional	Número de Onda (cm^{-1})
v O-H (fenoles)	3600-3200
v N-H (pirroles)	3460
v C-H (aromáticos)	3030-3050
v C-H (alifáticos)	2990-2800
v_s CH₂ (puente metileno sobre anillos aromáticos)	2921-2850
v_{as} C=O (anhidridos)	1840
v C=O (ésteres y ácidos)	1770-1725
v C=O (aldehídos)	1760-1690
v C=O (conjugados y en aldehídos)	1670-1650
v COO⁻ (carboxilatos)	1600-1535
v C=C(aromático)	1606
δ C-H (aromático)	1600
δ CH₃ (alifático)	1450-1375
δ_s CH₃-C=O	1347
v C-O y O-H (alcohol, éter)	1350-1000
v C-O en Ar-O-Ar	1200-1100
v C-H (aromático)	800

2.6.2 - Método de Titulación de Boehm

Otro método ampliamente utilizado para estudiar los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes es el método de la titulación volumétrica por retorno. Si bien no existe una única forma experimental de realizarlo, el método de

Boehm²⁵, es especialmente útil para la determinación de grupos funcionales oxigenados, en función de sus características ácido-base según Brønsted-Lowry.

El método se basa en la neutralización selectiva de los diversos grupos funcionales superficiales según su acidez, utilizando para ello bases de diferente fuerza. Se utilizan bases que tienen catión sodio como contraión ya que, según Boehm, las mismas permiten evitar la formación de precipitados. Para la realización de este método se utiliza NaHCO_3 el cual neutraliza ácidos carboxílicos, Na_2CO_3 , que neutraliza grupos carboxílicos y lactonas, NaOH , el cual neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, y NaOC_2H_5 , el cual reacciona con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos más débiles. Si bien el etóxido de sodio permitiría determinar la presencia de grupos carbonilos, se prefiere la espectroscopía en el IR para la detección de estos.

Existe otro método, conocido como el método Rivin²⁶, donde los resultados obtenidos mediante la titulación Boehm se correlacionan con los resultados del análisis de la Descomposición Térmica Programada (donde se determina la cantidad de CO_2 y CO liberada por una muestra y se asignan a la descomposición de diversos grupos funcionales).

La Tabla 2.2 resume la determinación experimental de cada grupo funcional, combinando las titulaciones de Boehm y los resultados de TPD.

Tabla 2.2. Determinación de grupos funcionales propuesto por Rivin.

Grupo Funcional	Determinación experimental
Acido Carboxílico	Titulación mediante NaHCO_3
Lactonas	Diferencia entre CO_2 desorbido y titulación con NaHCO_3
Fenoles	Diferencia en titulación con NaOH y CO_2 desorbido
Carbonilos	Diferencia entre desorción de CO y CO_2 y titulación con NaOH

En el caso de los grupos básicos, y en especial para aquellos que presenten nitrógeno, se utilizó solución de HCl para la titulación. Este método fue empleado únicamente con los materiales carbonosos y con la sílice funcionalizada con grupo amino. La sílice amorfa fue utilizada como blanco.

Se pusieron en contacto 0,1000 g de cada uno de los carbones activados con 100,0 mL de solución de NaOH 0,0500 M, manteniéndose el sistema termostático a 25°C con agitación constante durante 24 horas. Seguidamente, se dejó decantar el carbón y se extrajeron alícuotas de 10,0 mL de sobrenadante, a partir de las cuales se determinó la cantidad total de grupos ácidos presentes en cada carbón titulando las

alícuotas con solución de HCl 0,0518 M (valorada contra carbonato de sodio como patrón primario).

Seguidamente, se repitió el mismo procedimiento, pero utilizando inicialmente una solución 0,0500 M de NaHCO_3 . A partir de la diferencia entre los grupos carboxilos determinados por este método y la cantidad total de grupos ácidos, se obtuvo la cantidad de grupos fenólicos presentes.

Para determinar los grupos básicos en los carbones, los que se asocian a la presencia de grupos nitrogenados superficiales, se aplicó el procedimiento análogo. Se pusieron en contacto 0,1000 g de cada uno de los carbones activados con 100,0 mL de solución de HCl 0,0563 M, que luego de 24 horas (previa separación de los carbones decantados) se tituló con una solución de NaOH 0,0539M (la cual se valoró contra biftalato de sodio como patrón primario), determinándose así la presencia de grupos básicos.

2.6.3 - Determinación del punto de carga cero (pH_{PCC})

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor de pH que genera que la carga superficial neta de un material sea nula. Este valor puede determinarse a partir de diversas metodologías, en este trabajo se llevó a cabo mediante el método de titulación másica.²⁷

Los grupos funcionales de la superficie y pH_{PCC} son características importantes para cualquier carbón activado, ya que indican las características ácido-base del adsorbente, y la carga superficial neta del carbono en solución.

Para la determinación experimental se pesaron en distintos Erlenmeyers 50 mL, masas de los carbones comprendidas entre 0,0500 y 1,0000 g, y se agregaron sobre los mismos 10,0 mL de una solución de cloruro de sodio 0,1000 M. Los Erlenmeyers se taparon y se dejaron bajo agitación magnética y termostatizados a 25°C durante 48 h a fin de que las cargas del carbón se equilibren. Pasado dicho lapso, se midió el pH de cada una de las soluciones con un pH-metro Denver instrument UB10. Finalmente, se representaron gráficamente los valores del pH en función de la masa de carbón en suspensión, tomando el valor en que el pH se mantiene constante (*plateau*) como pH en el punto de carga cero.

2.6.4 - Análisis Termogravimétrico (TGA)

Según la IUPAC, el análisis térmico es un término general que agrupa los métodos de medida de cambio en las propiedades físicas y químicas de una sustancia en función de la temperatura o del tiempo, mientras la muestra se somete a un programa de temperatura controlada.

La termogravimetría hace uso de la temperatura como variable a modificar. Se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando la misma se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La mayoría de los experimentos de TGA utilizan un gas inerte para la purga de muestra, lo que permite que durante la descomposición la misma sólo reaccione frente a los cambios de temperatura.

Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en condiciones inertes, con un caudal de nitrógeno de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y calentando desde temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Las variaciones de masa se registraron en una termobalanza Seiko Exstar6000 TGA/DTA6200.

2.6.5 - Descomposición Térmica Programada (TPD)

En la descomposición térmica programada, se lleva a cabo el calentamiento de una muestra sólida en atmósfera inerte hasta una temperatura de aproximadamente 1000°C . De esta manera, se produce la descomposición de los grupos oxigenados presentes en la muestra, los cuales se descomponen dando como productos $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Esta metodología permite determinar los grupos superficiales que conforman la estructura del sólido, puesto que diferentes grupos se descomponen a diferentes temperaturas características.

Los grupos carboxilos, anhídridos y lactonas son causantes de la formación de CO_2 a temperaturas entre 300 y 900°C (a bajas temperaturas los grupos carboxilos se descomponen en dióxido de carbono, mientras que, a altas temperaturas dicho gas

proviene de lactonas y anhídridos). El CO proviene de grupos ácidos más débiles como los fenoles, las quinonas y los grupos neutros, y se originan en un rango de temperaturas de entre 600 y 900°C.

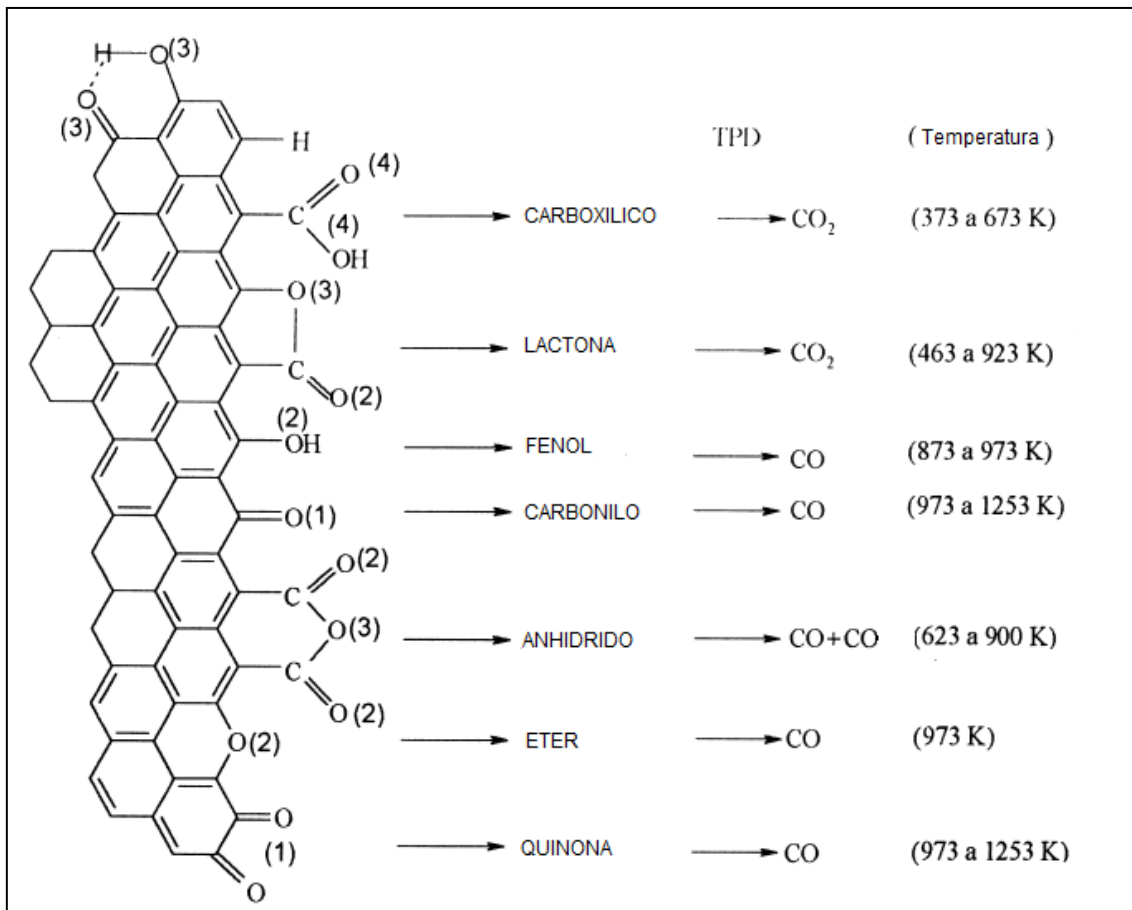
Este análisis químico complementó la información brindada por la espectroscopia FT-IR, los métodos de titulación de Boehm y la determinación de punto de carga cero para los carbones activados.

El material carbonoso se sometió a un calentamiento controlado en atmósfera inerte a fin de cuantificar la cantidad de CO y CO₂ desorbido en función de la temperatura.

Para el análisis se colocaron 0,5g de muestra en el interior de un tubo de cuarzo y se sometieron a un calentamiento gradual desde 150 a 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹ y circulando por el reactor un caudal de helio de 30 mL.min⁻¹ a fin de arrastrar los gases desorbidos durante la reacción, los cuales fueron recogidos mediante bolsas de toma de muestra para gases. Los gases, CO y CO₂, se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con una columna Porapak N-120 y una columna de tamiz molecular.

La Figura 2.6 muestra un resumen de las diferentes temperaturas de descomposición para algunos grupos funcionales característicos que se encuentran en la superficie de carbones activados.²⁸

Figura 2.6. Grupos superficiales determinados mediante TPD.



2.7 - Experimentos de adsorción en discontinuo

Con el objeto de determinar la cinética y la isoterma de adsorción de los compuestos estudiados, se llevaron a cabo diversos experimentos de adsorción en discontinuo.²⁹⁻³¹ Las soluciones del pesticida se prepararon por dilución de una solución madre de concentración conocida.

En cuanto al adsorbente, los materiales carbonosos se tamizaron a fin de obtener un tamaño de partícula homogéneo (se trabajó en un rango de tamaño de entre 355 y 500 μm). En el caso de la sílice amorfa, la misma se mantuvo en vacío a 30 torr durante 24 h a 60°C, mientras que en el caso de las distintas sílicas derivatizadas, se mantuvieron también a 30 torr durante 24 h, pero a 30°C a fin de evitar posibles descomposiciones.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura y agitación controlada en un sistema termostatzado empleando soluciones acuosas con diferente concentración del pesticida e idénticas masas de adsorbentes en cada ensayo.

2.7.1 - Cinética de adsorción

Previo a la determinación de las isotermas de adsorción, es necesario establecer el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio dinámico. Para ello se realizó el estudio cinético de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente y se lo comparó con los modelos teóricos ya mencionados. Para tal fin se preparó una solución madre de 100 ppm de cada pesticida en NaCl 0,01 M, de la cual se tomaron alícuotas para efectuar las posteriores diluciones. Luego se pesaron $2,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente en Erlenmeyers de 50 mL y se adicionó una solución de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorbato. En todos los experimentos se colocaron los mismos en un sistema termostatzado con agitación magnética a 300 rpm. Se extrajeron muestras de los diferentes sistemas a intervalos regulares de tiempo (cada 15 min. durante la primera hora, cada 30 min. durante las dos horas siguientes y luego cada 1 hora) midiéndose las concentraciones por espectrofotometría UV-visible. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

Este procedimiento general se llevó a cabo con todos los adsorbentes y con todos los adsorbatos seleccionados.

Para el cálculo de la cantidad de soluto adsorbido, se utilizó la Ecuación 2.1:

$$q_t = \frac{(C_o - C_T)V}{m} \quad [1]$$

donde C_o es la concentración inicial, C_T es la concentración medida a un tiempo t (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V es el volumen de la solución empleada en cada sistema (en L) y m es la masa de adsorbente (en g).

2.7.2 - Isotermas de equilibrio de adsorción

Se preparó una solución madre de cada pesticida de concentración $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en NaCl 0,01 M a fin de mantener la fuerza iónica constante. Se escogió este electrolito fuerte debido a que ambos iones presentan carga +1, evitando que cargas mayores afecten la disociación de los sustratos. El pH del medio se reguló mediante agregados de gotas de HCl y NaOH 1,0 M controlando continuamente mediante pHmetro. Cabe aclarar que no se utilizaron soluciones *buffers* a fin de competencias de otras sustancias en la adsorción de los pesticidas analizados.

Debido a que la solubilidad de los pesticidas es muy baja en agua, las soluciones madres se colocaron en un sonicador durante algunos minutos. A partir de las mismas

se prepararon diluciones de distintas concentraciones y se agregaron a los Erlenmeyers de 50mL que contenían una masa constante de adsorbente. Cada uno de estos sistemas individuales fueron sonicados para evitar que los mismos se aglomeren antes de comenzar la agitación.

Los Erlenmeyers se colocaron en un sistema termostatzado (Julabo13) para regular la temperatura fijándose la agitación en 300 rpm, proceso que se encuentra esquematizado en la Figura 2.7. Para cada uno de los sistemas adsorbato-adsorbente se mantuvo el tiempo de agitación el doble del calculado a través de los estudios cinéticos para asegurar que el sistema haya alcanzado el estado de equilibrio.

Cada una de las isotermas se realizó por duplicado.

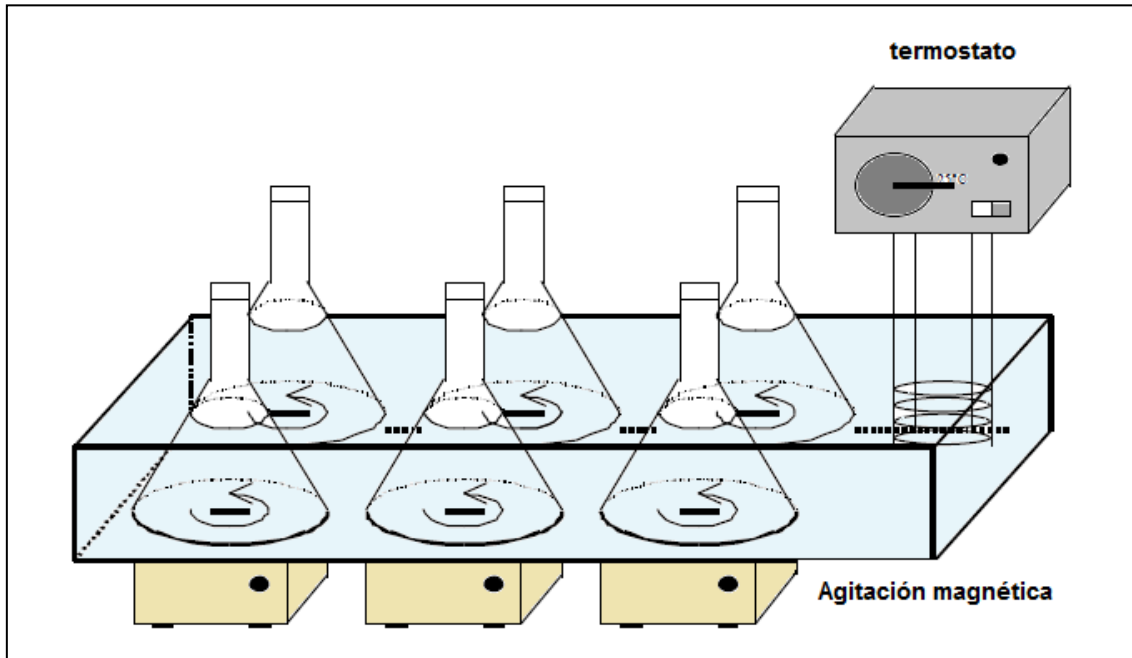
A fin de analizar los equilibrios de adsorción se modificaron los parámetros externos que permiten comprender mejor las interacciones que se producen entre adsorbivo y adsorbente, tales como temperatura y pH de la solución.

Para calcular la cantidad de sustancia adsorbida, se aplicó la Ecuación 2.2:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad [2.2]$$

donde q_e es la capacidad de adsorción (mg.g^{-1}), C_o es la concentración inicial de plaguicida en solución (mg.L^{-1}), C_e es la concentración de sustrato remanente (mg.l^{-1}), m es la masa de adsorbente (g) y V es el volumen de solución empleado (L).

Figura 2.7. Equipo utilizado para experimentos en discontinuo.



2.8 - Referencias

1. Perrin, D.D., Armairego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, Tercera edición, Pergamon Press (1988).
2. Patente: 5,705,698 Process for the production of pendimethalin and isopendimethalin, Lowell J. Lawrence; Stefan Kwiatkowski; Krzysztof Pupek; Mirosław J. Golinsky, Texas, 1996
3. Safe, efficient and selective synthesis of dinitro herbicides via a continuous-flow microreactor: one-step dinitration with nitric acid as agent Yizheng Chen, Yuchao Zhao, Mei Han, Chunbo Ye, Minhui Dang, and Guangwen Chen Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry The Royal Society of Chemistry 2012
4. A Novel Synthesis of Pendimethalin Xiao-Hua Du, Da-Wei Luo, and Zhen-Yuan Xu Organic Preparations and Procedures International, 41:249–252, 2009
5. Anbia, M., Salehi, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes Pigm.* **94**, 1-9 (2012).
6. Makavipour, F., Pashley, R.M. A study of ion adsorption onto surface functionalized silica particles. *Chem. Eng. J.* **262**, 119–124 (2015).
7. Sharma, P., Gupta, M. Silica functionalized sulphonic acid coated with ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-dihydropyridines under solvent-free conditions. *Green Chem.* **17**, 1100-1110(2015).
8. Howarter, J.A., Youngblood, J.P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir* **22**, 11142–11147 (2006).
9. Pasternack, R.M., Amy, S.R., Chabal, Y.J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir* **24**, 12963-12971 (2008).
10. Crudden, C.M., Sateesh, M., Roxanne Lewis, R. Mercaptopropyl-Modified Mesoporous Silica: A Remarkable Support for the Preparation of a Reusable, Heterogeneous Palladium Catalyst for Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10045–10050 (2005).
11. Zhao, X. S., Lu, G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1556–1561 (1998).
12. Najafia, M., Yousefi, Y., Rafati, A.A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Sep. Purif. Technol.* **85**, 193-205 (2012).

13. Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y., Liu, C., Chu, J., Zhang, Y. Different N-containing Functional Groups Modified Mesoporous Adsorbents for Cr(VI), Sequestration: Synthesis, Characterization and Comparison. *Microporous Mesoporous Mater.* **110**, 442–450 (2008).
14. Ossenkamp, G. C., Kemmitt, T., Johnston, J. H. *Langmuir* **18**, 5749 (2002).
15. IUPAC, British Standard 7591, Parte 2, 1992.
16. Carrot P. J. M., Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **61**, 1835 (1989)
17. Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol J., Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
18. Machin W. D., Murdey R. J. Characterization of Porous Solids IV. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 122 (1997).
19. Galarneau, A., Villemo, F., Rodriguez, J., Fajula, F., Coasne, B., Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir* **30**, 13266–13274 (2014)
20. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3155–3158 (1951).
21. Saeton, N.A., Walton, J.P.R.B., Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* **27**, 853-861 (1989).
22. Byrne, J.F., Marsh, H. Porosity in carbons: characterization and application, Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Gran Bretaña, (1995).
23. Goldstein, J.I. *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 2 edn, Plenum Press, (1994).
24. Álvarez, D. Aplicación de distintas técnicas de microscopía al estudio de sistemas particulados, Curso de Tecnología de Partículas y Análisis Granulométrico, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo (2000).
25. Boehm, H. Some aspects of the Surface chemistry of carbón blacks and other carbons. *Carbon* **32**, 759-769 (1994)
26. Rivin, D. Surface properties of carbon. *Rubber Chem. Technol.* **44**, 307-343 (1971).
27. Babic, B.M., Milonjic, S.M., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V. Point zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* **37**, 477-481 (1999).
28. Ryczkowski, J., Pasieczna-Patkowska, S., Figueiredo, J., Pereira, M., Borowiecki, T. Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD *Journal de Physique IV (Proceedings)* **117**, 57-64 (2004)

29. Guerra, D.J.L., Mello, I., Resende, R., Silva, R. Application as adsorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb^{+2} adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. *Water Res. Ind.* **4**, 32–50 (2013),
30. Hameed, B.H., Salman, J. M., Ahma, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbón derived from date stones. *J. Hazard. Mat.* **163**, 121-126 (2009)
31. El Bakouri, H., Usero, J., Morillo, J., Ouassini, A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresou. Technol.* **100**, 4147–4155 (2009).

3 - Resultados

3.1 - Resultados. Caracterización de adsorbentes.

Como ya se ha adelantado, en el presente trabajo de tesis se han ensayado dos clases de adsorbentes: por un lado, se utilizaron dos carbones activados comerciales los cuales poseen diferentes características, y por otro, una serie de materiales silíceos.

Partiendo de sílice amorfa comercial se realizaron reacciones de derivatización a fin de exponer superficialmente diferentes grupos funcionales.

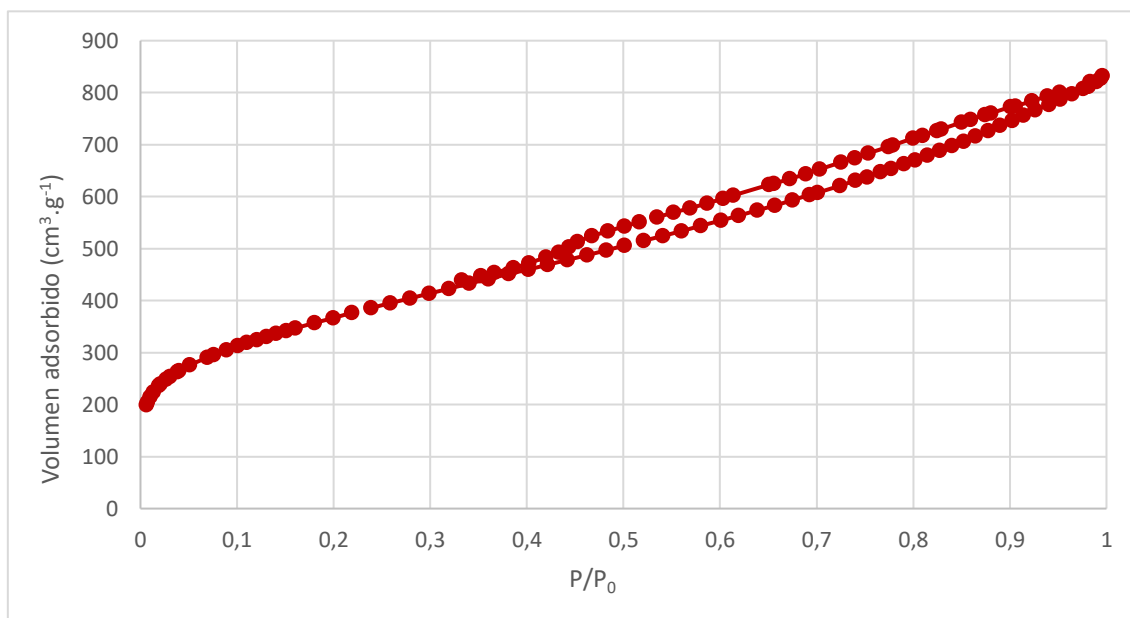
A continuación, se analizan los resultados obtenidos producto de los estudios de caracterización textural, morfológica y química de los distintos materiales anteriormente mencionados.

3.1.1 - Caracterización de materiales carbonosos

Los adsorbentes carbonosos utilizados en el presente trabajo fueron el comercialmente conocido como Hydrogen Sulfide CAT-Ox 4 mm pellet (a partir de ahora será mencionado en el trabajo como CAT) y el CARBOPAL MB 4S (de aquí en más será mencionado como CARBOPAL). Dichos materiales carbonosos fueron sometidos a las técnicas de caracterización descritas en el Capítulo 2 con el objetivo de analizarlos química, textural y morfológicamente.

3.1.1.1 - Caracterización textural

En la Figura 3.1.1 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K obtenidas para el carbón activado CARBOPAL.

Figura 3.1.1. Isotherma de adsorción de N₂ sobre carbón activado CARBOPAL.

En este gráfico puede observarse el ciclo de adsorción-desorción, representados por la curva inferior y superior para uno y otro proceso respectivamente. A partir de ambos gráficos queda representado el ciclo de histéresis que se forma entre ambas curvas. En base en la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)^{1,2}, se pueden caracterizar cualitativamente algunos aspectos que presenta este material. Debido a la ausencia de *plateau*, el que indicaría la saturación de la monocapa de adsorción, es complejo hacer una caracterización completa. El ciclo de histéresis de esta curva es similar a las curvas de las isothermas tipo **IV**. Según la clasificación de Giles, la forma de esta isoterma se condice con una curva tipo **H**, más específicamente, subtipo 3. El cambio de pendiente pronunciado puede deberse a la condensación capilar producida en mesoporos, la cual puede observarse a presiones medias.

Utilizando los datos obtenidos de estos estudios y mediante la utilización de la ecuación de BET (descrita en el capítulo 2) se obtuvieron los datos de superficie específica y de C_{BET} , parámetro que está relacionado con el grado de microporosidad de los materiales y con el grado de interacción adsorbato-adsorbente. Los valores de volumen de microporo y superficie externa se obtuvieron utilizando el método t-plot, mientras que la estimación de la distribución del tamaño de poro se calculó por el método DFT y el tamaño de poro medio por el método de Barrette-Joyner-Hanlenda (BJH). El volumen total de poro se calculó por la cantidad de nitrógeno adsorbido cuando $P/P_0=0,95$.³

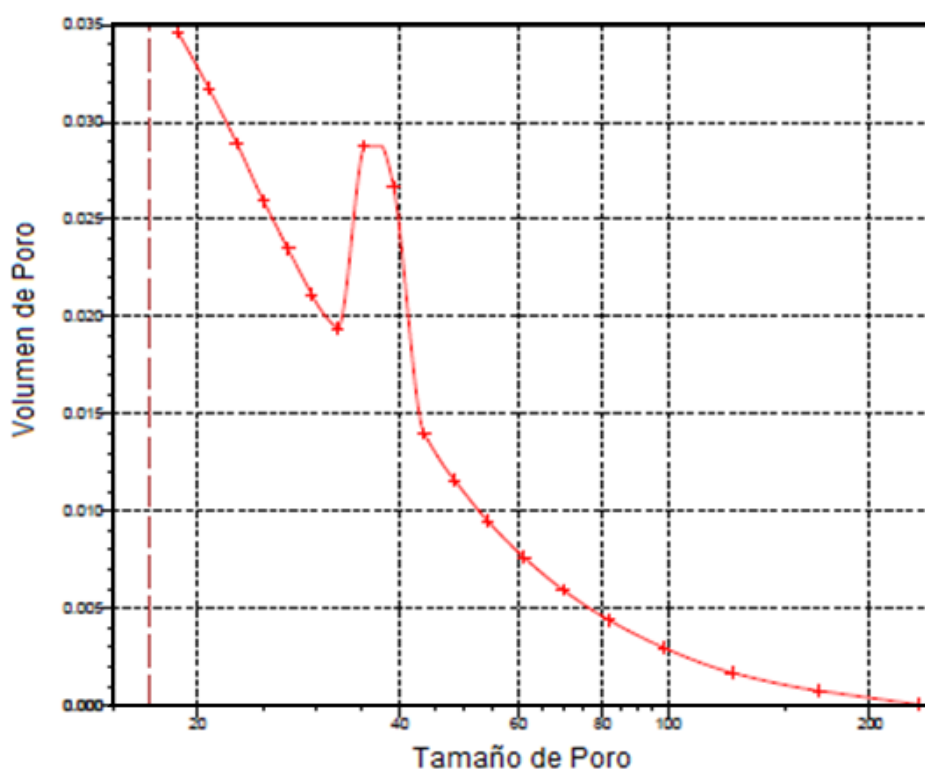
Los resultados pueden verse en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Propiedades texturales del carbón activado CARBOPAL.

Adsorbente	S_{espBET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{externa} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporo}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C_{BET}	Volumen Total poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen Microporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro medio. (nm)
CARBOPAL	1287,689	1195,35	98,5003	149	1,09592	0,0445	4,3931

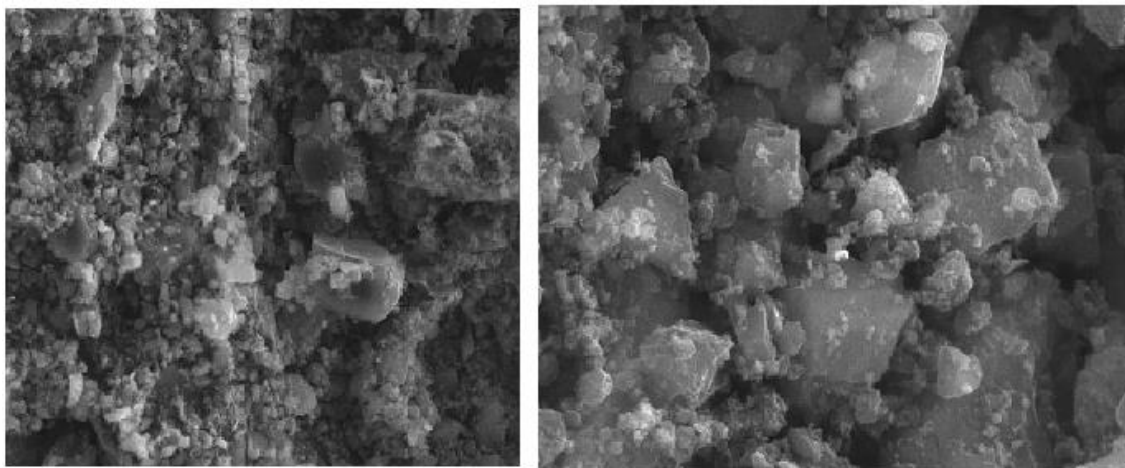
La Figura 3.1.2 indica la distribución de tamaño de poro para el CARBOPAL. De la misma se desprende la presencia de un sistema bimodal de micro y mesoporos centrado entre 3,5 y 5 nm.

Figura 3.1.2. Distribución de tamaño de poro para el carbón activado CARBOPAL, donde se representa volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) vs. Tamaño de poro (Å)



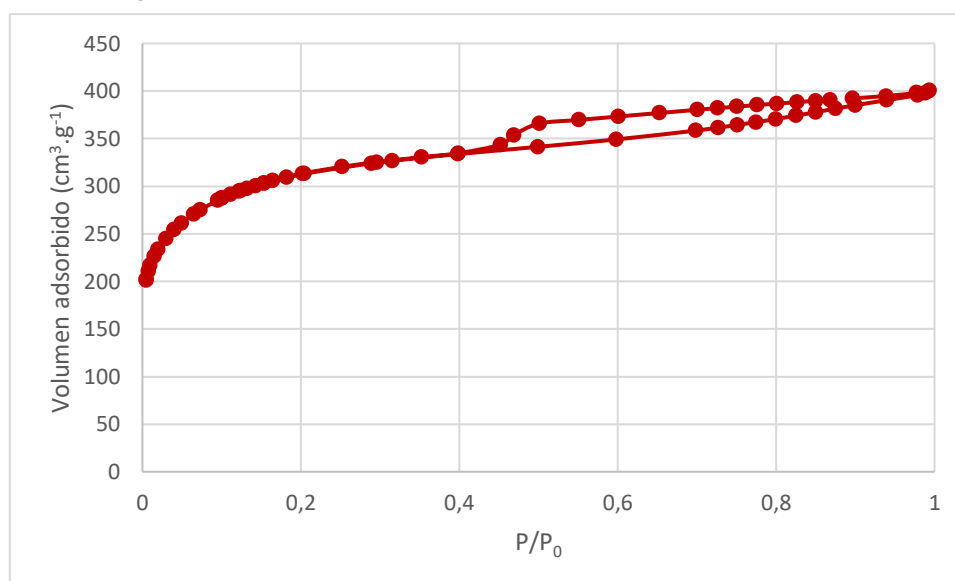
En la Figura 3.1.3 pueden verse las microfotografías del CARBOPAL, de las que no puede distinguirse una estructura ordenada ni homogénea. De su ampliación (imagen de la derecha), tampoco pueden distinguirse los poros. La amplia distribución de tamaños observada se debe a la falta de tamizado previo a la toma de la imagen.

Figura 3.1.3. Imágenes SEM del carbón activado CARBOPAL, original (izq.) y ampliación (der.)



La Figura 3.1.4 muestra las isothermas de adsorción y desorción para el carbón activado CAT.

Figura 3.1.4. Isotherma de adsorción de N_2 sobre carbón activado CAT.



Al igual que en el caso anterior, el ciclo de adsorción-desorción está marcado por las curvas inferior y superior respectivamente. La curva de adsorción puede ser encuadrada dentro del tipo I con una forma similar a la isoterma de Langmuir, lo que indicaría un proceso en el cual inicialmente se produce el llenado de microporos. Según la clasificación de Giles, la forma del ciclo de histéresis de esta isoterma se condice con una curva tipo H, más específicamente, subtipo 4. Esta forma, con ambas ramas casi horizontales, puede asociarse a la presencia de poros estrechos, con forma de hendidura o placa que dan lugar a rendijas laminares. Esta característica es común a diversos materiales carbonosos de distribución de tamaño de poro poco uniforme.

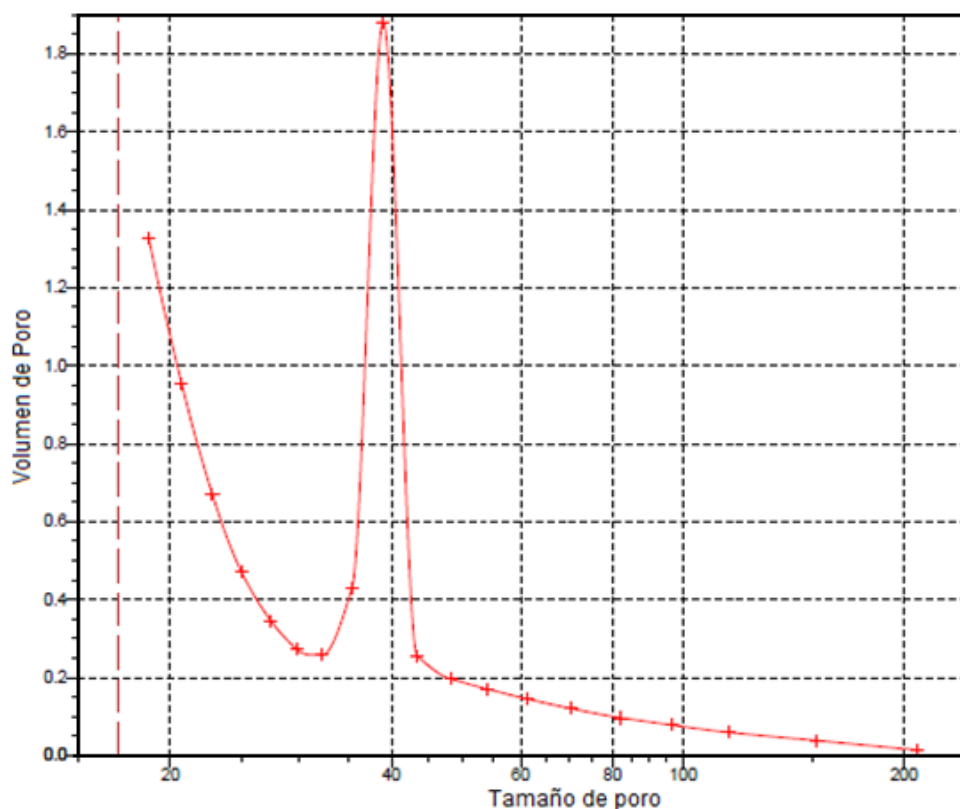
Por medio de un análisis análogo al realizado para el CARBOPAL, en la Tabla 3.1.2 se encuentran resumidas las propiedades texturales del carbón activado CAT. Cabe aclarar aquí que el método utilizado para calcular la distribución de tamaño de poro fue el DFT, ya que el BJH utilizado para el CARBOPAL brinda mejores resultados cuando el material presenta mesoporosidad.

Tabla 3.1.2. Propiedades texturales del carbón activado CAT.

Adsorbente	$S_{\text{esp.BET}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{externa} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporo}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C_{BET}	Volumen Total poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen Microporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro medio. (nm)
CAT	1189,426	472,73 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	579,5362 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	743	0,52616	0,27397	2,2543

La Figura 3.1.5 indica la distribución del tamaño de poro para el carbón activado CAT. A partir de esta se puede concluir que este carbón presenta, similarmente al CARBOPAL, un sistema bimodal de micro y mesoporos, pero centrado entre 3 y 4 nm.

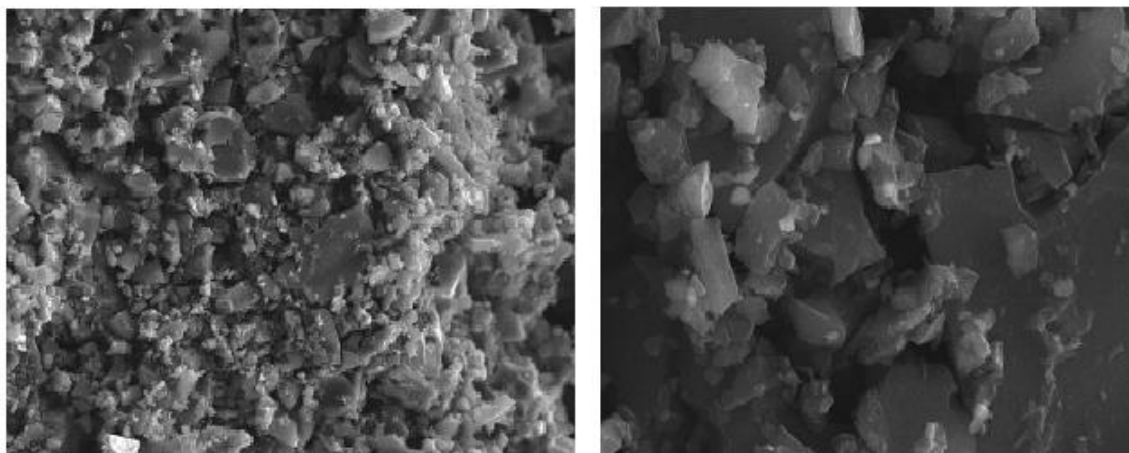
Figura 3.1.5. Distribución de tamaño de poro para el carbón activado CAT, donde se representa volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) vs. Tamaño de poro (Å).



En la Figura 3.1.6 pueden verse las microfotografías tomadas por microscopía de barrido electrónico. Al igual que para el CARBOPAL, la imagen de la izquierda

corresponde a la imagen original y la de la derecha a una ampliación de esta. Se puede ver que la estructura no es uniforme ni ordenada. En la ampliación no se observa la presencia de macroporos.

Figura 3.1.6. Imágenes SEM del carbón activado CAT, original (izq.) y ampliación (der.)



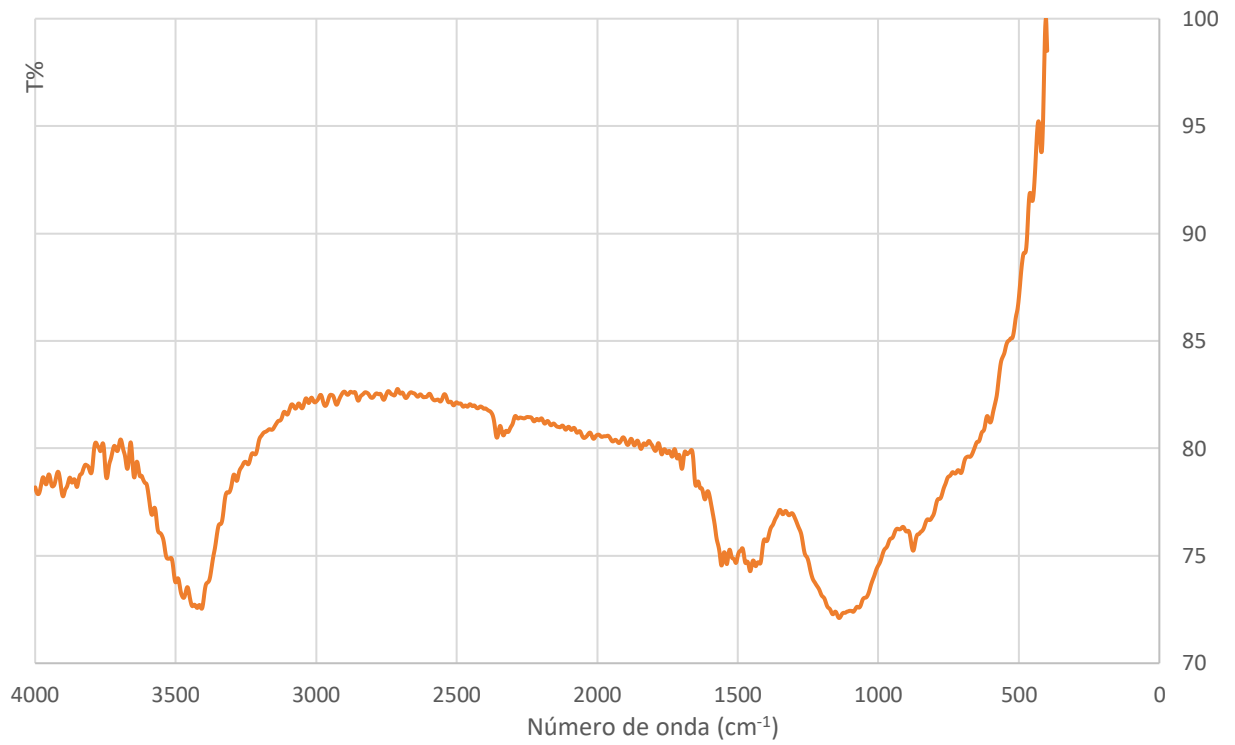
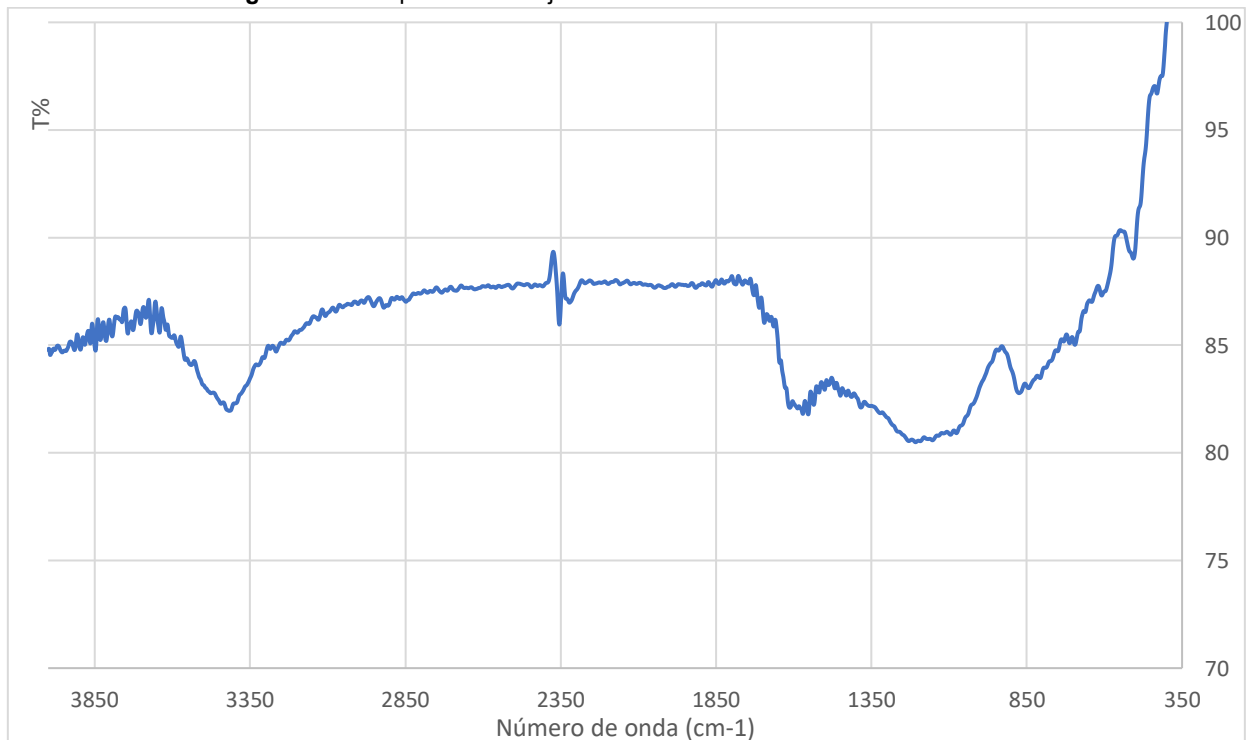
Al comparar ambos materiales carbonosos, se puede observar que, para el CAT, el valor de C_{BET} es superior al del CARBOPAL, esto implica no solo un mayor grado de microporosidad sino también una mayor interacción con los adsorbatos, lo cual podría traducirse en una posible mayor capacidad de adsorción. Si bien *a priori* se podría pensar que es una característica deseable en el material adsorbente elegido para realizar el proceso de remediación, cabe aclarar que una mayor microporosidad trae aparejado mayor tiempo para lograr la saturación, siendo necesario evaluar los costos y beneficios de la elección.

Un ciclo de histéresis a baja presión podría relacionarse con la presencia de distorsiones en la textura de los materiales.^{4,5} En el caso de los carbones estudiados, no se observa la presencia de este.

3.1.1.2 - Caracterización química superficial

3.1.1.2.1 - Caracterización superficial por FT-IR

La determinación cualitativa de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados se realizó a través de espectroscopia infrarroja FT-IR. Las Figuras 3.1.7 y 3.1.8 muestran el espectro infrarrojo de los carbones activados CAT y CARBOPAL respectivamente.

Figura 3.1.7. Espectro infrarrojo del carbón activado CAT.**Figura 3.1.8.** Espectro infrarrojo del carbón activado CARBOPAL.

Si bien ambos espectros son similares dado el origen carbonoso de los mismos⁶⁻¹¹, hay algunas diferencias en las que es menester ahondar.

En ambos casos se observa una banda ancha de alta intensidad a 3100-3500 cm^{-1} , la cual se corresponde con la presencia de grupos OH y NH. Dado que las muestras fueron sometidas a un exhaustivo proceso de secado previo a la medición del espectro, debe descartarse la posibilidad de que la misma se deba a la presencia de agua. La intensidad de dicha banda se puede relacionar con la concentración de grupos capaces de formar puentes de hidrógeno. Entonces se puede concluir que el CARBOPAL presenta mayor concentración de estos grupos que el CAT.

Las bandas presentes a 2850-2920 cm^{-1} en ambos espectros son características de la presencia de grupos CH alifáticos.

En el espectro CARBOPAL pueden apreciarse vibraciones a 1600-1610 cm^{-1} que, junto a la banda observada a 1461 cm^{-1} indicarían la presencia de grupos ácido carboxilo. En el espectro del CAT no se observa la banda correspondiente a 1600-1610 cm^{-1} , lo que sugeriría una menor concentración de grupos ácido carboxílico en este carbón. Se debe tener en cuenta que en la región espectral entre 1700 y 1600 cm^{-1} es frecuente que existan solapamientos de diversas bandas.

En el intervalo de 1000-1260 cm^{-1} aparece un pico pronunciado en ambos espectros, indicativo de vibraciones C-O debidas a la presencia de grupos ácido carboxílico, alcohol y éster que presentan ambos materiales.

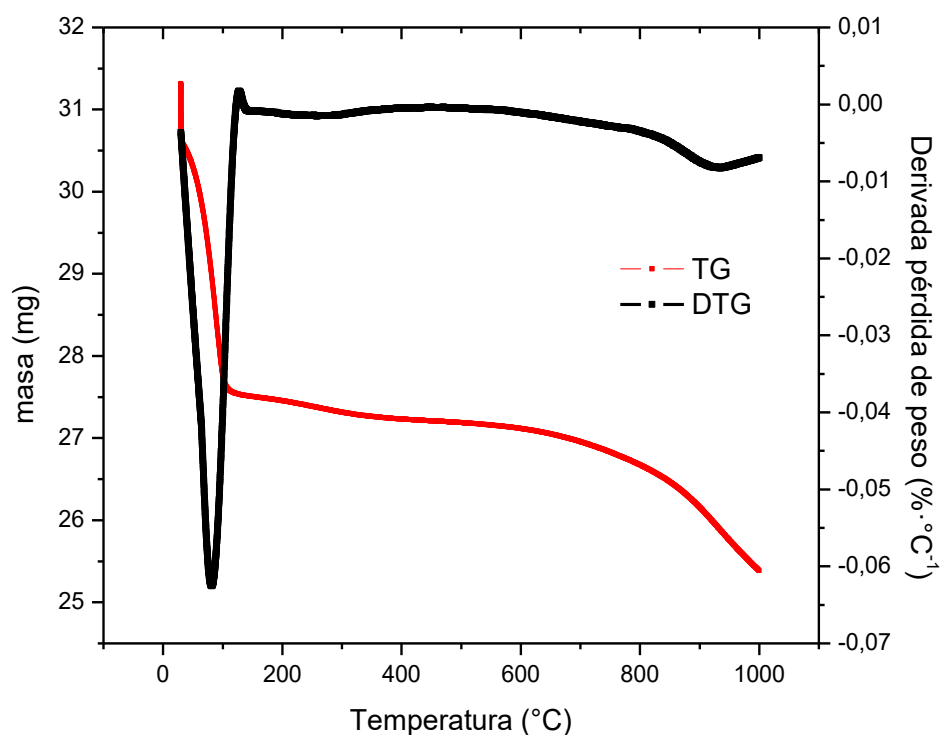
En la zona comprendida entre 800-950 cm^{-1} aparecen en ambos espectros vibraciones de flexión fuera del plano de C-H en el anillo aromático, y en la región comprendida entre 1582-1585 cm^{-1} la vibración de estiramiento C=O de grupos lactona y carbonilo.

3.1.1.2.2 - Análisis termogravimétrico.

Para la recolección de datos de este experimento, se registra la masa de la muestra de manera continua en función de la temperatura, la cual se aumenta gradualmente en una atmósfera inerte. Previo a la realización de la medida, se secaron las muestras durante 2 hs a 40°C en tambor de vacío para evitar la descomposición de las estructuras superficiales de oxígeno, las cuales son estables por debajo de 200°C.^{12,13}

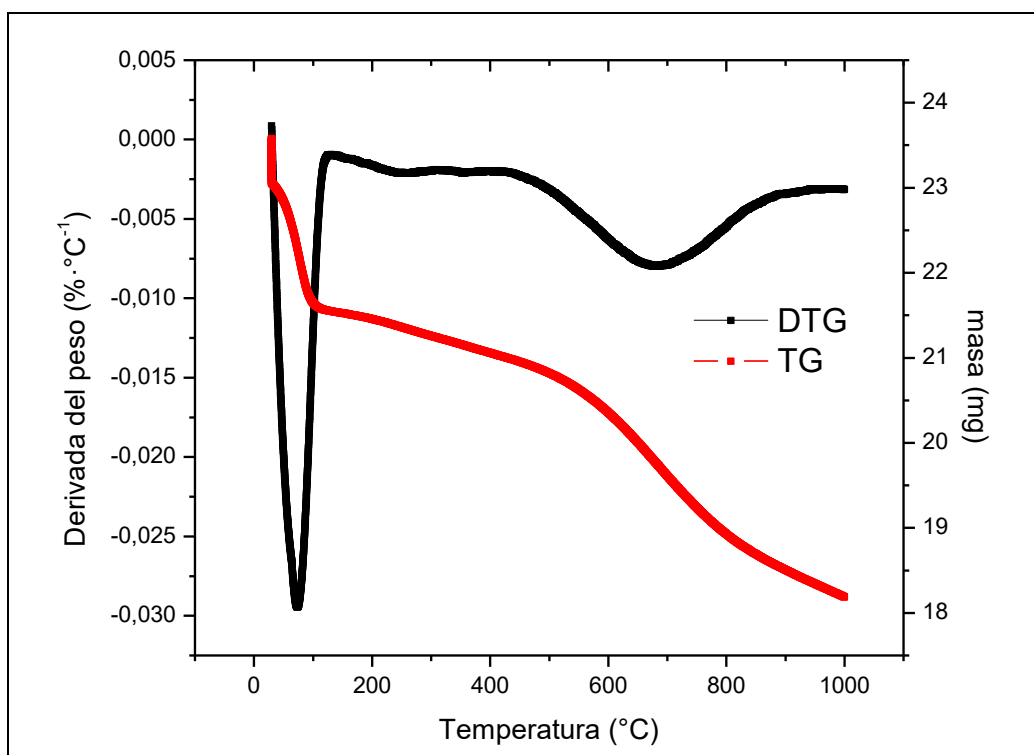
En la Figura 3.1.9 puede verse el termograma correspondiente al carbón activado CAT.

Figura 3.1.9. Termograma del carbón activado CAT.



La curva en color negro se corresponde a la de la derivada primera de la pérdida de peso. La misma muestra diferentes depresiones que permiten explicar la conformación del material de partida. En el rango de temperatura entre 80 y 100°C se produce una pérdida de masa que se corresponde con la pérdida de agua en el material. Las temperaturas a las que aparecen las pérdidas de CO y CO₂ varían dependiendo del tipo de carbón utilizado, las condiciones de oxidación y los métodos de análisis. A lo largo del rango de temperatura analizado (temperatura máxima 900°C) las pérdidas de masa son mínimas, dato del que se puede concluir que el carbón activado CAT no presenta una variedad apreciable de grupos funcionales. Entre 900 y 1000°C se observa una ligera pérdida de masa, la que podría asociarse a la descomposición de quinonas y ácidos carboxílicos.

Figura 3.1.10. Termograma del carbón activado CARBOPAL.



La Figura 3.1.10 muestra el termograma obtenido para la muestra de CARBOPAL. En dicho gráfico se muestra también una pronunciada pérdida de masa debida a la deshidratación de la muestra en el intervalo entre 80 y 100°C. La pérdida importante que se produce entre 600 y 850°C puede ser atribuida a la descomposición de grupos ácido carboxílico, anhídrido y lactona, pudiendo relacionarse este dato con las bandas intensas que se observaron en el espectro infrarrojo del CARBOPAL.

3.1.1.2.3 - Método de titulación de Boehm

A fin de cuantificar los distintos tipos de grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de los materiales carbonosos, se realizó la titulación por retorno conocida como método de Boehm. (Parte experimental, página 78)

La Tabla 3.1.3 muestra los resultados obtenidos, los cuales evidencian la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos.

Tabla 3.1.3. concentraciones de grupos funcionales determinados mediante titulación de Boehm.

Adsorbente	[Grupos carboxílicos] mmol·g ⁻¹	[Grupos fenólicos] mmol·g ⁻¹	[Grupo básico] mmol·g ⁻¹
CAT	2,721	7,781	2,441
CARBOPAL	6,312	7,922	7,832

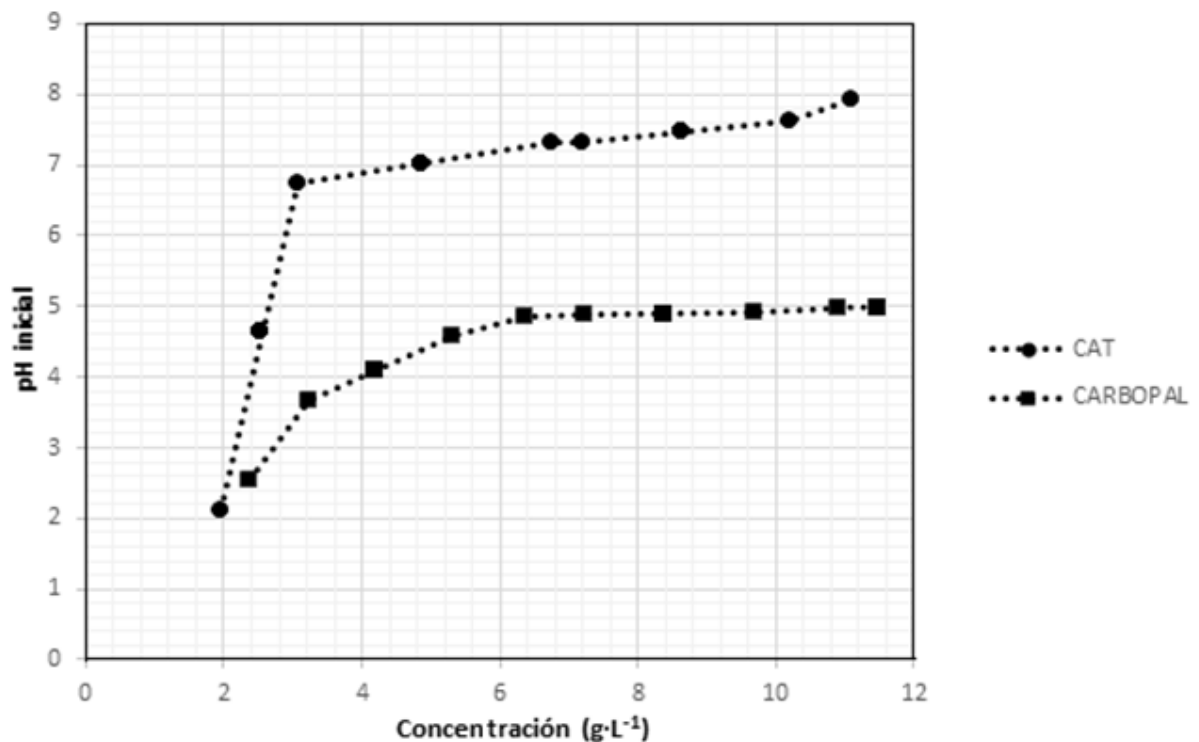
3.1.1.2.4 - Determinación del punto de carga cero

La presencia de diferentes grupos funcionales de características ácidas y básicas en la superficie de los diferentes materiales carbonosos hacen que esta pueda presentar una carga superficial no nula. El punto de carga cero (pH_{PCC}) de un sólido es un valor que considera tanto a las cargas externas como internas de la superficie sólida, representando por lo tanto la carga neta total.

Para cada uno de los carbones utilizados se evaluó este valor empleando el método de valoración másica, basado en medir el pH del agua remanente en función de la concentración másica del sólido.

La Figura 3.1.11 muestra el gráfico obtenido para determinación del pH_{PCC} , recordemos que en estos gráficos se representa la masa de carbón utilizado versus el pH medido en la solución remanente, tomando como valor de pH en el punto de carga cero a aquel en el que el pH se mantiene constante independientemente de la masa de adsorbente utilizada.

Figura 3.1.11. Determinación del pH_{PCC} .



Se observa que en el caso del CARBOPAL se obtiene un plateau a pH próximo a 5 (4,76), mientras que, para el CAT, el mismo tiende a formarse a valores de pH cercanos a la neutralidad (7,46).

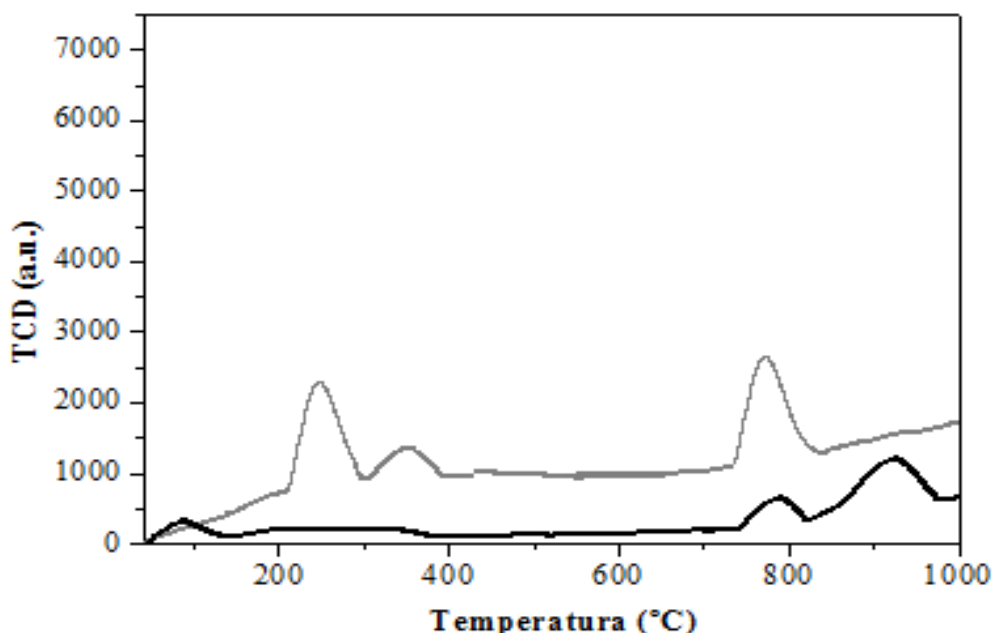
El pH_{PCC} , está directamente relacionado con el contenido de oxígeno en la superficie de los adsorbentes.¹⁴ La disminución en el valor de pH_{PCC} implica un aumento en la cantidad de oxígeno en la superficie de los materiales debido a la presencia de grupos ácidos (COOH o Ph-OH), que se corresponde con los valores obtenidos en las titulaciones de Boehm para el carbón activado CARBOPAL, ya que posee un menor pH_{PCC} y a la vez una mayor cantidad de grupos ácidos.

El carácter básico del carbón activado CAT puede ser relacionado con la presencia de electrones pi deslocalizados en la superficie del material.

3.1.1.2.5 - Descomposición térmica programada (TPD)

La Figura 3.1.12 muestra los perfiles de las curvas del estudio de descomposición térmica programada para los carbones activados CAT (marcado en la curva negra) y CARBOPAL (curva gris).

Figura 3.1.12. Perfil TPD de CAT (negro) y CARBOPAL (gris).



El perfil de descomposición térmica programada del CAT es el clásico para materiales carbonosos de carácter básico, ya que se pueden observar picos a altas temperaturas característicos de grupos funcionales básicos como quinonas, carbonilos y anhídridos entre 800 y 1000°C.

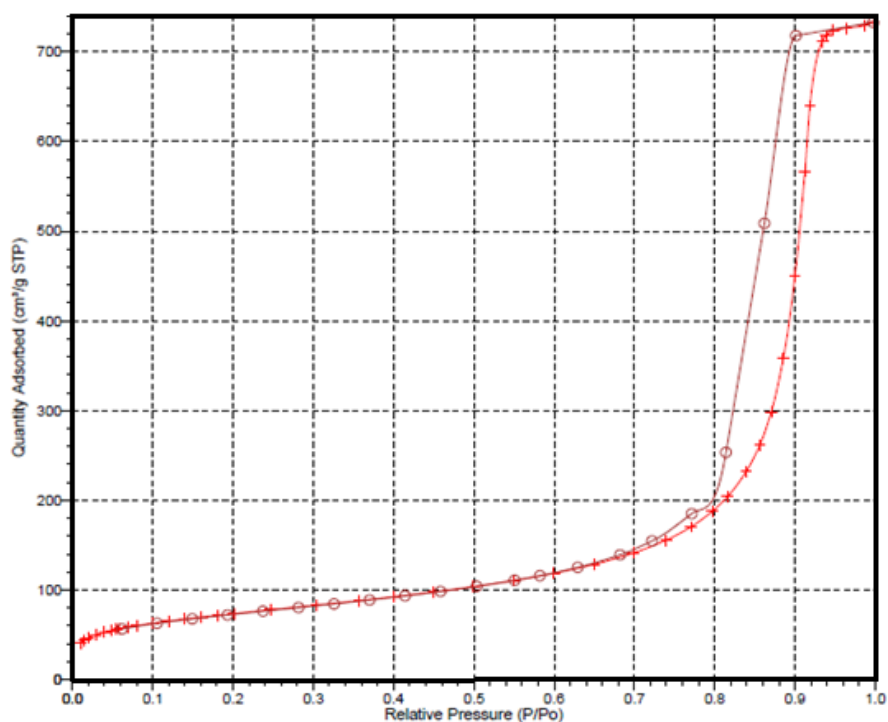
En el caso del carbón activado CARBOPAL, se observan pérdidas de masa a temperaturas de entre 200-300°C, las cuales podrían marcar la descomposición de grupos ácidos, y entre 700 y 800°C, donde se descomponen grupos funcionales básicos.

3.1.2 - Caracterización de materiales silíceos

3.1.2.1 - Caracterización textural.

En la Figura 3.1.13 se muestran las isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K obtenida para las partículas de sílica sin funcionalización.

Figura 3.1.13. Isotherma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílice amorfa a 77 K.



Se puede observar una isoterma (según la clasificación IUPAC) de tipo **IV**, que difiere con una de tipo **II** en la presencia de un ciclo de histéresis marcado y es característica de una adsorción física en multicapas. El punto de inflexión determina el llenado de la monocapa superficial y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. Esta isoterma es característica de ciertos sólidos adsorbentes que presentan algún grado de meso y macroporosidad. Representa un proceso de adsorción en multicapas de forma escalonada sobre una superficie uniforme poco porosa. El ciclo de histéresis coincide con uno del tipo H_1 , el cual es típico de materiales conformados por empaquetamientos compactos de esferas uniformes y

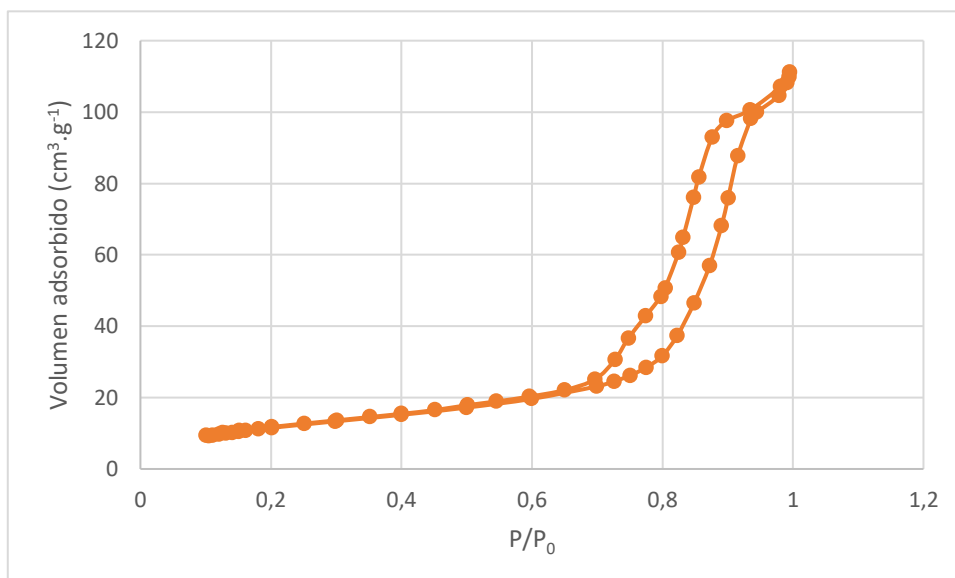
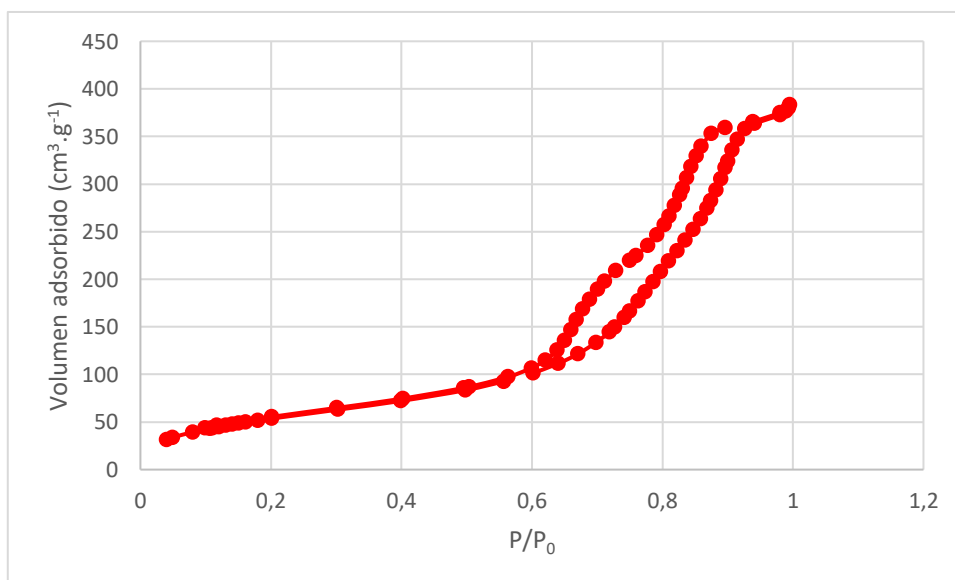
ordenadas con poca variación en los tamaños de poro. La forma de estos suele ser geoméricamente cilíndrica.

La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida. En el caso de este material síliceo, puede verse que la monocapa satura con cantidades comparativamente mucho más bajas que los materiales carbonosos previamente estudiados en este capítulo. Estas apreciaciones coinciden con lo esperado para un material como el analizado. En la Tabla 3.1.4 pueden verse los valores calculados para los diferentes parámetros texturales de interés.

Tabla 3.1.4. Propiedades texturales de la sílice amorfa.

Adsorbente	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{microp} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C_{BET}	Volumen Total poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen Microp. ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro medio (nm)
Sílica	263,7389	27,2069	139,5837	1,11146	0,010573	17,1970

En las Figuras 3.1.14 y 3.1.15 pueden observarse las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para las sílicas funcionalizadas denominadas sílica-NH₂ y sílica-SH respectivamente. En dichas figuras se observa claramente que la forma de la isoterma no varía con respecto a la de la sílica original, es decir que se trata de isotermas tipo **IV** (características de una adsorción física en multicapas). El punto de inflexión determina el llenado de la monocapa superficial, las cuales se saturan a volúmenes menores que en el caso de las partículas de sílice amorfa, y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. A su vez, son indicativas de que los sólidos funcionalizados presentan algún grado de meso y macroporosidad. Los ciclos de histéresis también son del tipo H₁, típicos de materiales conformados por empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas con poca variación en los tamaños de poro.

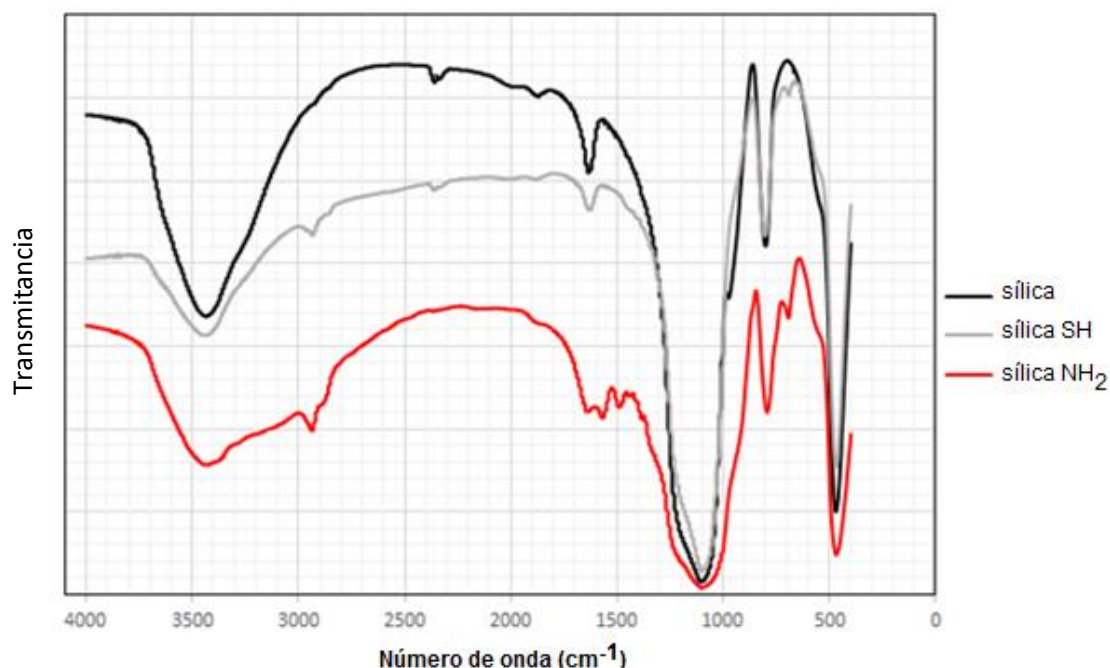
Figura 3.1.14. Isotherma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílica-NH₂ a 77 K.**Figura 3.1.15.** Isotherma de adsorción de nitrógeno sobre partículas de sílica-SH a 77 K.

En la Tabla 3.1.5 pueden verse los valores de las diferentes propiedades texturales de interés para ambas funcionalizaciones, los cuales fueron calculados de acuerdo con los métodos previamente descritos.

Tabla 3.1.5. Propiedades texturales para las funcionalizaciones Sílica-NH₂ y Sílica-SH.

Adsorbente	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	S _{microp} (m ² .g ⁻¹)	C _{BET}	Volumen Total poro (cm ³ .g ⁻¹)	Volumen Microp. (cm ³ .g ⁻¹)	Tamaño de poro medio (nm)
Sílica-NH ₂	255,7889	16,405	75,4	0,14875	0,017	19,07668
Sílica-SH	205,3213	18,742	38,8076	0,53055	0,009	11,45148

Para confirmar la efectividad de la funcionalización, se realizaron espectros infrarrojos de las tres muestras. En la Figura 3.1.16 puede verse la superposición de los tres espectros, los cuales, si bien presentan ciertas similitudes esperables, permiten asegurar que la funcionalización fue efectiva.

Figura 3.1.16. Espectros infrarrojos de partículas de sílica y sílica derivatizada.

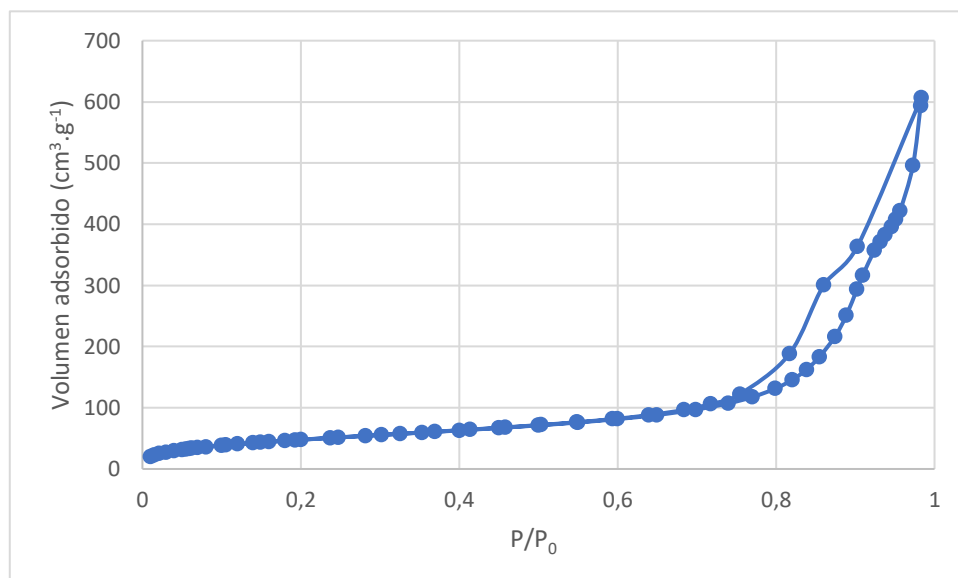
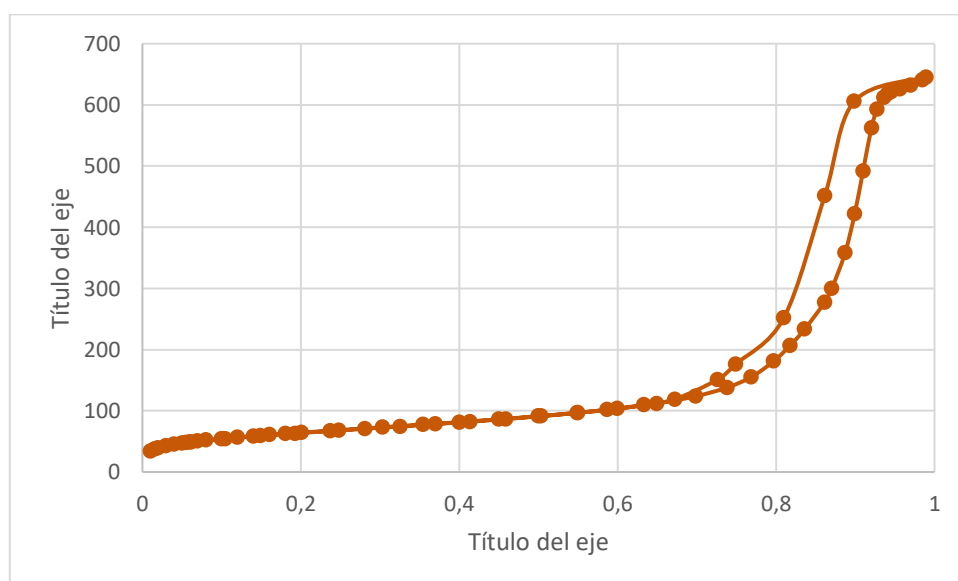
En los tres espectros pueden verse las bandas características de los enlaces silicio-oxígeno: el balanceo puede verse como un hombro entre 480 y 500 cm⁻¹.¹⁵ A 800 cm⁻¹ se aprecia una banda correspondiente al *bending* de los enlaces silicio-oxígeno, mientras que el estiramiento de estos puede verse nuevamente como un hombro a 970-980 cm⁻¹.¹⁶ A 1090 cm⁻¹ aparece el pico más pronunciado de los espectros, el cual puede ser atribuible a la flexión del ángulo de enlace silicio-oxígeno-silicio.¹⁷ En las sílicas derivatizadas puede observarse la ausencia de picos a 2400 cm⁻¹, atribuidos a distorsiones en el estiramiento Si-OH. Ambas muestran picos a 2900 cm⁻¹, característicos de las tensiones de enlace carbono-hidrógeno en compuestos alifáticos.

Teniendo en cuenta el tratamiento de secado previo al que fueron expuestas las muestras y la imposibilidad de apreciar la banda correspondiente a la flexión del enlace silicio-oxígeno-carbono (la que se encuentra enmascarada por la banda a 1090 cm^{-1}) la presencia de dichos picos es tomada como una prueba de funcionalización efectiva sobre la superficie de la sílica.

En el espectro correspondiente a la Sílica-SH puede observarse una pequeña banda atribuible a la vibración carbono-azufre a 700 cm^{-1} . Si bien se esperaría ver una banda correspondiente a la vibración de los grupos tioles, la misma queda enmascarada con la banda ancha a 3500 cm^{-1} correspondiente a los grupos oxhidrilo.

En el espectro correspondiente a la Sílica-NH₂ puede verse un hombro en la banda a 3500 cm^{-1} , podría ser indicativo de la segunda banda esperada para los grupos amino terminales si bien la misma se encuentra enmascarada por la presencia de grupos oxhidrilo. A 1580 cm^{-1} puede verse la aparición de una banda atribuible a la deformación del enlace nitrógeno-hidrógeno. La banda característica de la tensión del enlace nitrógeno-carbono a $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ se encuentra enmascarada por la banda a 1090 cm^{-1} .

Sobre la Sílica-NH₂ se realizaron dos nuevas reacciones de funcionalización, empleando ácido fenixiacético y cloruro de benzoílo, las cuales fueron nombradas como Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2. En las Figuras 3.1.17 y 3.1.18 pueden verse las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para estas. En dichas figuras se observa claramente que la forma de la isoterma tampoco varía con respecto a las partículas de sílica amorfa, Sílica-NH₂ y Sílica-SH, coincidiendo con el análisis realizado en estos casos. En base a esto, podemos concluir que también se trata de isotermas tipo **IV**, características de una adsorción física en multicapas. El punto de inflexión determina el llenado de las monocapas superficiales y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. A su vez, son indicativas de que los sólidos funcionalizados presentan algún grado de meso y macroporosidad. Los ciclos de histéresis también son del tipo H₁, típicos de materiales conformados por empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas con poca variación en los tamaños de poro.

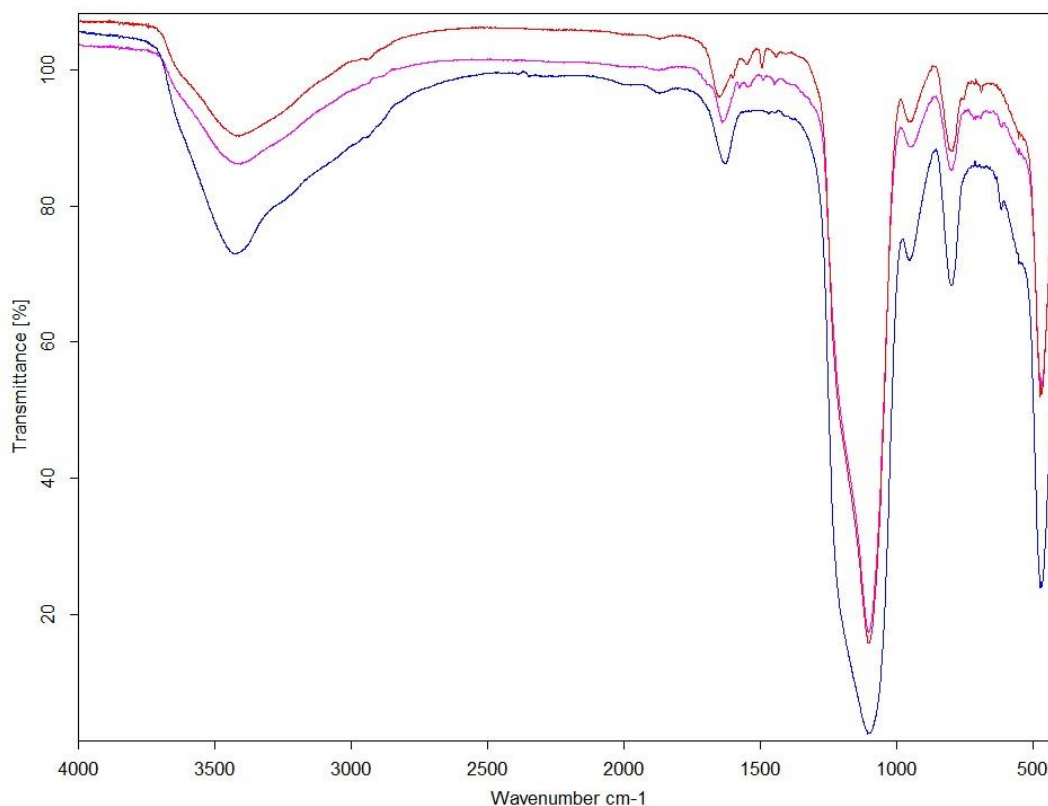
Figura 3.1.17. Isotherma de adsorción de Nitrógeno para partículas de sílica-NH₂.F1a 77K.**Figura 3.1.18.** Isotherma de adsorción de Nitrógeno para partículas de sílica-NH₂.F2 a 77K.

En la Tabla 3.1.6 pueden verse los valores de las diferentes propiedades texturales de interés para ambas funcionalizaciones, los cuales fueron calculados de acuerdo con los métodos previamente descriptos. De los datos obtenidos puede concluirse que la Sílica-NH₂.F1 es menos microporosa y posee menos superficie específica que la Sílica-NH₂.F2. Además, ambas poseen una menor superficie específica que la Sílica-NH₂.

Tabla 3.1.6. Propiedades texturales para las funcionalizaciones Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2.

Adsorbente	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	S _{microp} (m ² .g ⁻¹)	C _{BET}	Volumen Total poro (cm ³ .g ⁻¹)	Volumen Microp. (cm ³ .g ⁻¹)	Tamaño de poro medio (nm)
Sílica-NH ₂ .F1	174,462	8,92	63,709	0,917552	0,0166	21
Sílica-NH ₂ .F2	230,6057	11,7911	120,98	0,990999	0.0038	17

Con el objeto de corroborar que la funcionalización fue efectiva, se registraron los espectros IR para las partículas de Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2. Los resultados se muestran en la figura 3.1.19. El espectro correspondiente a la Sílica-NH₂, el cual es tomado como base, puede verse en azul, mientras que el correspondiente a la Sílica-NH₂.F1 está graficado en rojo y el de la Sílica-NH₂.F2, en fucsia.

Figura 3.1.19. Espectros infrarrojos de partículas de Sílica-NH₂ (azul), Sílica-NH₂.F1 (rojo) y Sílica-NH₂.F2 (fucsia).

El hombro presente en la banda a 3500 cm⁻¹ atribuido al grupo amino terminal en el caso de la Sílica-NH₂ desaparece tanto en el caso de la Sílica-NH₂.F1 como de la Sílica-NH₂.F2. En ambos espectros pueden observarse pequeños picos a 1500 y 1600 cm⁻¹, característicos de las tensiones de los enlaces carbono-carbono de los anillos aromáticos. En el espectro correspondiente a la Sílica-NH₂.F2 puede encontrarse

evidencia adicional analizando las bandas a 690 y 730 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones fuera del plano para el enlace carbono-hidrógeno de un anillo aromático monosustituido. En cuanto al espectro correspondiente a la Sílica-NH₂.F1, debería verse una banda a 1180 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace carbono-oxígeno del fenol, pero la misma queda en mascarada en la banda que aparece a 1090 cm^{-1} , la cual se ha atribuido a la flexión del enlace silicio-oxígeno-carbono en todos los materiales síliceos analizados en el presente trabajo de tesis. La banda a 1630 cm^{-1} no será tenida en cuenta en el análisis debido a que puede provenir tanto de la deformación de un grupo amino como a la tensión de un doble enlace carbono-oxígeno de una amida.

3.2.2 - Análisis termogravimétrico.

En las Figuras 3.1.20, 3.1.21, 3.1.22, 3.1.23 y 3.1.24 se muestran los termogramas correspondientes a las partículas de sílica desnuda, así como también a la Sílica-NH₂, Sílica-SH, Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2 respectivamente, los cuales fueron utilizados como adsorbentes en el presente trabajo de tesis.

Figura 3.1.20. Termograma correspondiente a partículas de sílica desnuda.

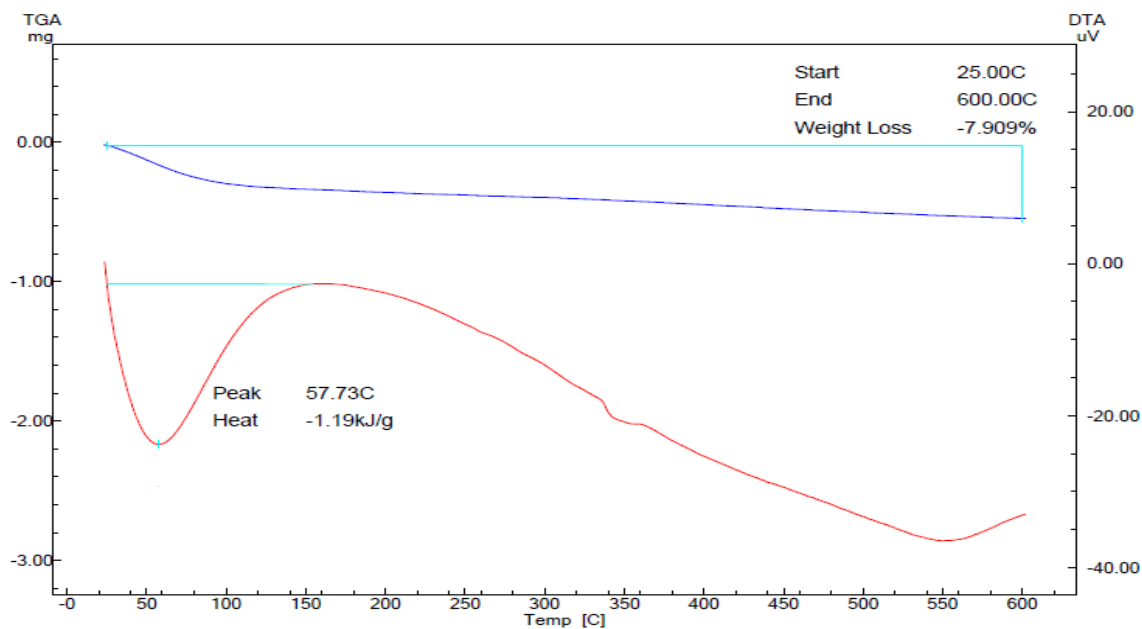


Figura 3.1.21. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH₂.

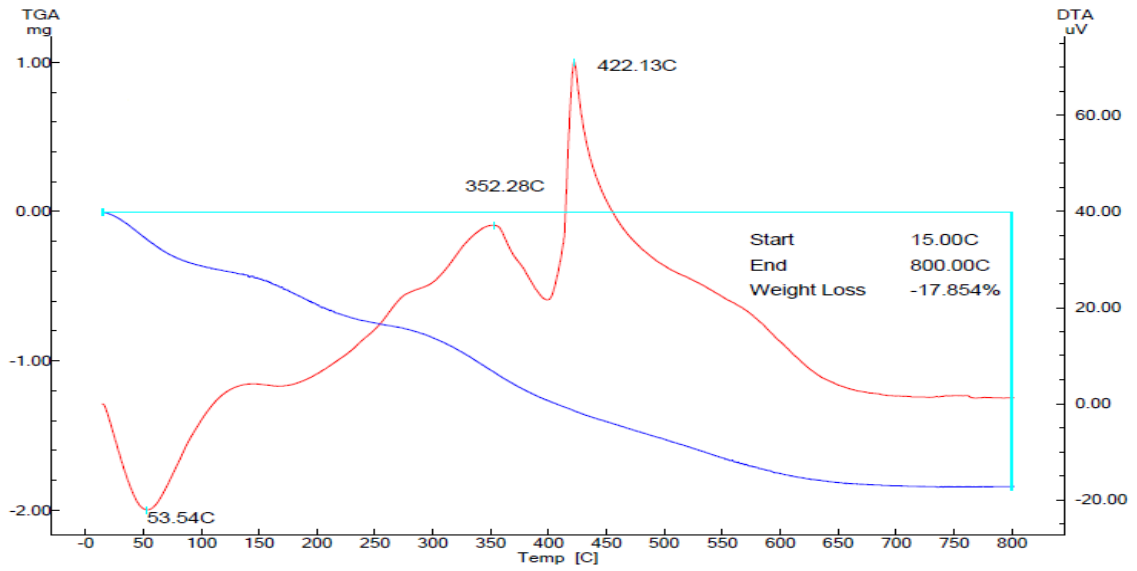


Figura 3.1.22. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-SH.

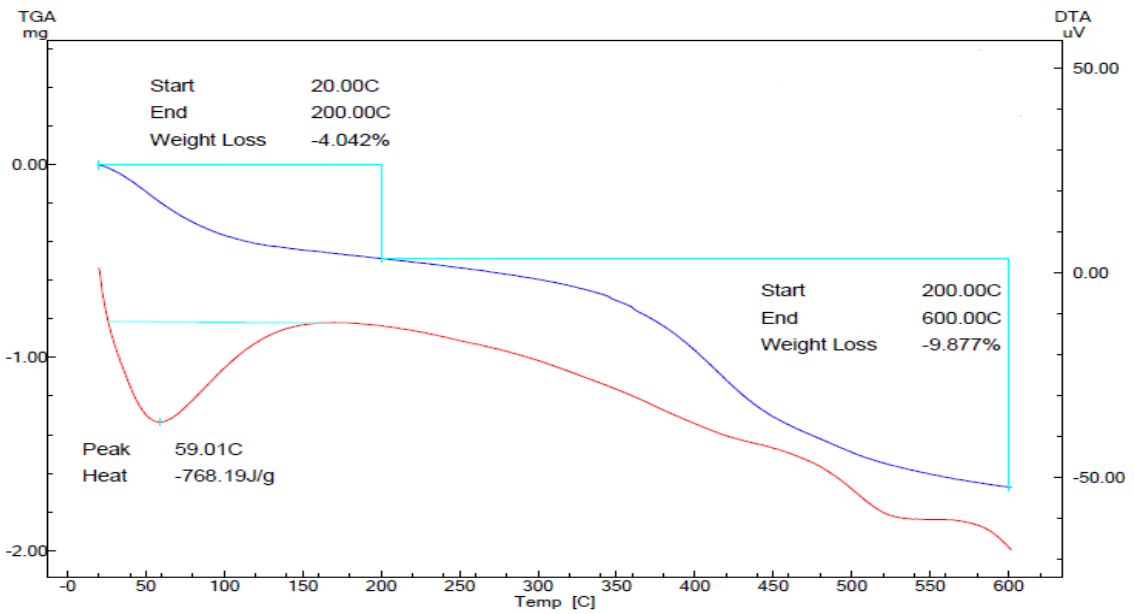
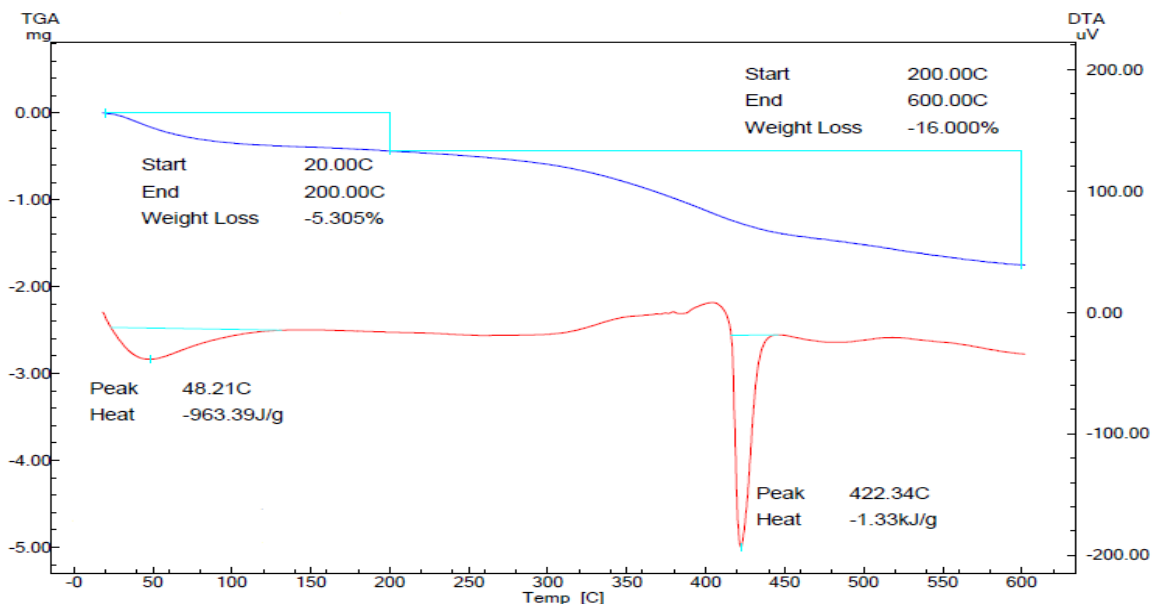
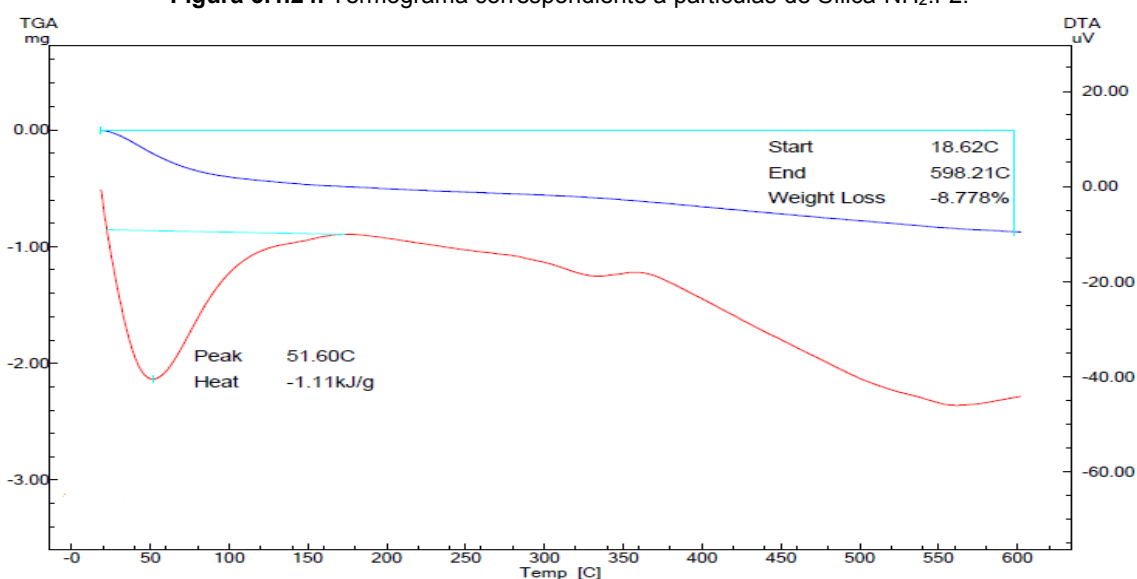


Figura 3.1.23. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH₂.F1.Figura 3.1.24. Termograma correspondiente a partículas de Sílica-NH₂.F2.

En estos termogramas pueden apreciarse una serie de patrones de descomposición comunes. La pérdida que puede observarse en el proceso endotérmico que ocurre entre 30 y 130°C puede ser atribuido a la pérdida del agua que se encuentra adsorbida sobre la superficie de los materiales.

El segundo proceso endotérmico que puede observarse en los termogramas corresponde a una pérdida de masa en un rango de temperaturas entre 150 y 300°C. Este calentamiento induce la condensación de los grupos hidroxilos superficiales, originando enlaces siloxano (Si-O-Si) y la consiguiente liberación de moléculas de agua. Dicho evento da lugar a la formación de una sílica más densa y estable.

A diferencia de lo observado en la Figura 3.20, en los termogramas correspondientes a partículas de sílica derivatizada pueden verse procesos exotérmicos que marcan pérdidas de masa entre 400 y 600°C, las cuales pueden ser atribuidas a los procesos de pirólisis de las cadenas carbonadas presentes en los grupos funcionalizantes.

3.1.3 - Referencias

1. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938),.
2. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
3. Haghseresht, H., Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels* **12**, 1100 – 1107 (1998).
4. Arnell, J.C., McDermott, H.L., Surface Activity, Vol. 2, Butterworth, Londres (1957).
5. Everett, D.H. The Solid-Gas Interface, Vol. 2, Ed. E.A. Flood, Marcel Dekker, Nueva York (1967)
6. O'Reilly, J.M., Mosher, R.A. Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy. *Carbon* **21**, 47-51 (1983).
7. Silverstein, R.M., Bassier, G.C., Morrill, T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York (1991).
8. Pradhan, B.K., Sandle, N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* **37**, 1323-1332 (1999).
9. Venter, J.J., Vannice, M.A., Applicability of “drifts” for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces. *Carbon* **26**, 889-902 (1988).
10. Ishizaki, C., Martí, I. Surface oxides structures on a commercial activated carbon. *Carbon* **19**, 409-412 (1981).
11. Donnet, J.B. The chemical reactivity of carbons. *Carbon* **6**, 161-176 (1968).],
12. [Takahagi, T., Ishitani, A. XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber. *Carbon* **22**, 43-46 (1984).
13. Boehm, H.P., Advances in Catalysis, Ed. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Academic Press, New York (1966) p. 179.].
14. Radovic, L.R, Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon, C.A., Scaroni, A.W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* **9**, 1339-1348 (1997).
15. Bell, R.J, Bird, N.F., Dean, P. Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride, *J. Phys. C Solid State Phys.* **72**, 299-303 (1968)

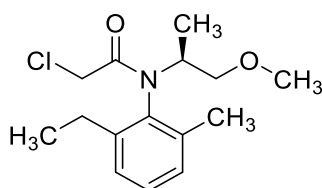
16. Morrow, B.A., McFarlan, A.J. Surface Vibrational Modes of Silanol Groups on Silica. *J. Phys. Chem.* **96**, 1395-1400 (1992).
17. Llansola Portolés, M. J., Rodríguez Nieto, F., Soria, D. B., Amalvy, J. I., Peruzzo, P.J., Mártire, D.O., Kotler, M.O., Holub, O., Gonzalez, M.C. Photophysical Properties of Blue-Emitting Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13694 – 13702 (2009).

3.2 - Resultados. Metolaclor

3.2.1 - Introducción.

El Metolaclor es un herbicida selectivo preemergente de la familia de las cloroacetanilidas que se utiliza en una variada gama de cultivos. Su estructura química puede apreciarse en el Esquema 3.2.1. Se encuentra clasificado como un pesticida del grupo II, es decir, ligeramente tóxico. Si bien no hay pruebas concluyentes de que el mismo genere disrupción endócrina, genotoxicidad o neurotoxicidad, probablemente sea cancerígeno para los humanos. A su vez, es clasificado como ligeramente tóxico para aves, peces y abejas.¹ Su persistencia en suelo no es alta, ya que la misma está calculada entre 30 y 50 días, pero sí lo es en agua (siendo su vida media mayor a 90 días).

Esquema 3.2.1. Estructura química del S-metolaclor.



Los herbicidas de esta familia actúan evitando la germinación y el alargamiento de los tallos, inhibiendo la división celular por interferencia con el mecanismo de funcionamiento de varias enzimas.² Tienen primordialmente acción en gramíneas anuales y algunas de hoja ancha, penetrando en las mismas a través de coleoptile e hipocotile. El Metolaclor está registrado para cultivos como maíz, soja, algodón, girasol, papa y remolacha. El uso primordial de las formulaciones de Metolaclor en Argentina es como herbicida de preemergencia, lo que significa que el mismo se aplica inmediatamente luego de la siembra del cultivo.

El Metolaclor comenzó a comercializarse durante la década de 1970 (la primera formulación fue registrada en 1976). El proceso utilizado para la síntesis del mencionado pesticida dio como resultado una formulación comercial que contenía una mezcla 50:50 de los dos enantiómeros de Metolaclor. El isómero (S) posee una actividad como herbicida mucho mayor que el isómero (R). Las tasas de aplicación inicialmente se determinaron en base a esta mezcla 50:50. Entrada la década de 1990, cuando las mejoras en la tecnología permitieron a los fabricantes aumentar la cantidad de isómero (S) durante el proceso de síntesis, se creó una nueva formulación, la cual se registró en 1997 y contiene un 88% de isómero (S). Esta diferencia genera que las dosis aplicadas para formulaciones de S-metolaclor sean, dependiendo del tipo de suelo, hasta un 30 o 35% menores que para las formulaciones de Metolaclor racémico.³ Dichas dosis

dependen del tipo de suelo, principalmente de los niveles de materia orgánica, arcilla y cobertura, del tipo de formulación y de las malezas a controlar.

El Metolaclor suele formularse junto con prometrina y atrazina para complementar su campo de acción y así mejorar el espectro de control y residualidad.

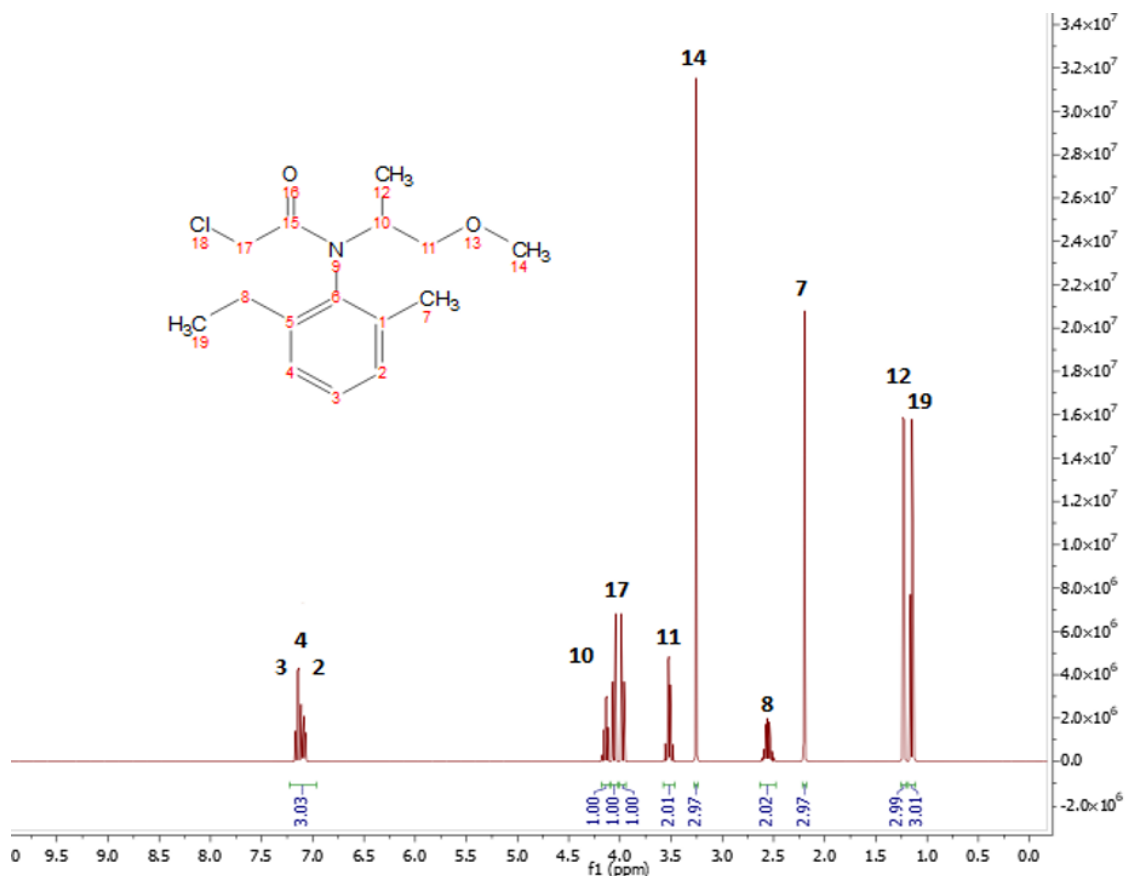
Posee una buena solubilidad en agua (530 ppm), es decir que se solubiliza en la humedad del suelo y de esa forma es absorbido por la planta. Debido a esto, las formulaciones de Metolaclor deben ser aplicadas sobre suelo húmedo o asegurarse que el mismo reciba entre 10 y 20 mm de lluvia en los 10 días posteriores a la aplicación.

En lo referente a su residualidad, la vida media en el suelo está calculada entre 30-50 días y su acción depende por supuesto de la sensibilidad de la maleza a controlar, descomposición (principalmente microbiana), lluvias y tipo de suelo. El Metolaclor puede desaparecer del suelo mediante biodegradación, fotodegradación o volatilización. Es considerablemente móvil y puede contaminar aguas subterráneas, pero se encuentra sobre todo en aguas superficiales estancas.⁴

Si bien se ha estudiado extensamente el proceso de adsorción en continuo y discontinuo del Metolaclor en suelos^{5,6}, la falta de exploración de nuevos materiales adsorbentes más allá de algunos antecedentes puntuales sobre sílicas mesoporosas periódicas⁷ y carbones activados⁸, hacen necesaria la extensión de estos estudios a fin de poder utilizar estos recursos para remediación de aguas contaminadas de una manera simple y económica.

3.2.2 - Caracterización estructural y propiedades fisicoquímicas.

La estructura propuesta fue confirmada por espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica y por espectrometría de masa. En la figura 3.2.1 puede verse el espectro de ¹H RMN del Metolaclor.

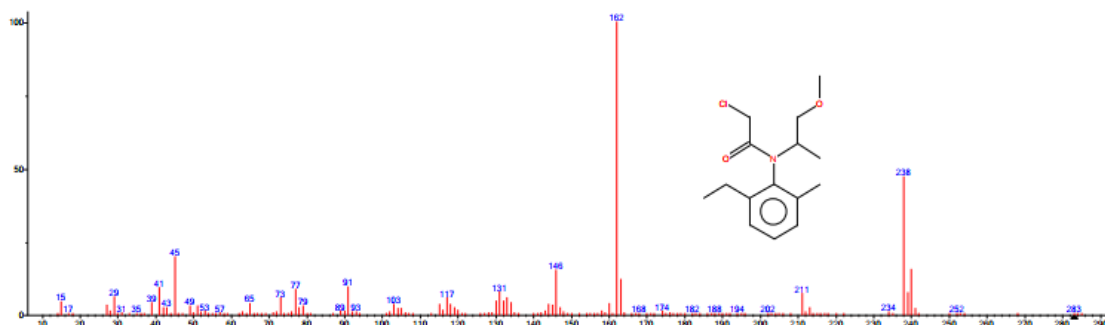
Figura 3.2.1. Espectro $^1\text{HMRN}$ para el Metolaclor.

- ✓ A δ 1,15 puede verse un triplete, correspondiente a los tres protones del carbono terminal del etilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 1,23 se observa un doblete asignado a los protones del metilo del carbono 12.
- ✓ A δ 2,20 encontramos un singlete debido a la señal producida por los protones del metilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 2,58 aparecen los dos protones del metileno del etilo que sustituye al anillo aromático.
- ✓ A δ 3,26 podemos encontrar un singlete, asignado al metilo del grupo éter terminal.
- ✓ A δ 3,53 aparece como doblete la señal correspondiente al metileno del grupo éter ya mencionado.
- ✓ A δ 4,03 pueden verse las señales correspondientes a los dos protones magnéticamente no equivalentes del metileno que tiene unidos el cloro y el carbonilo.
- ✓ A δ 4,14 aparece un multiplete, el cual es asignado al protón del grupo CH unido al átomo de nitrógeno.

- ✓ A δ 7,10 se encuentra un multiplete producto de la superposición de las señales de los tres hidrógenos del anillo aromático.

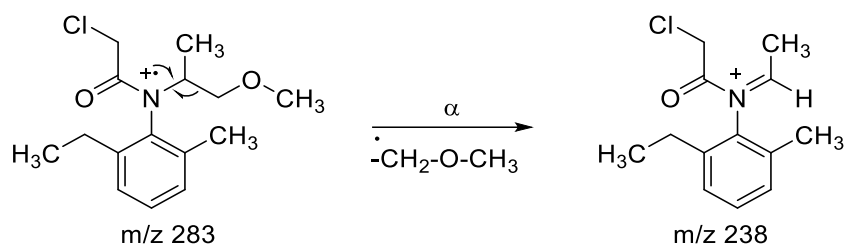
En la Figura 3.2.2 se muestra el espectro de masas del Metolaclor. A continuación, se encuentran detalladas las rupturas que explican los picos principales del espectro.

Figura 3.2.2. Espectro de masas del Metolaclor.

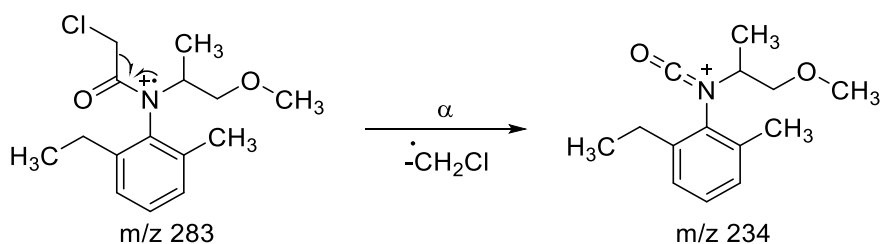


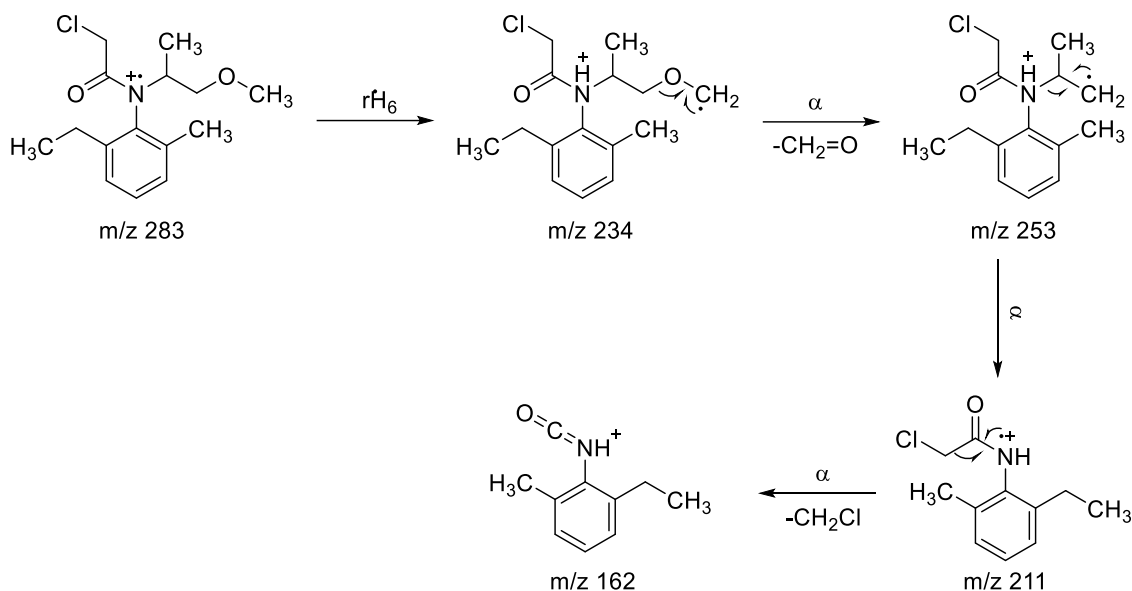
- ✓ El ión molecular aparece a m/z 283.
- ✓ Los picos a m/z 238 y m/z 234 corresponden a las dos rupturas α correspondientes a la ionización del nitrógeno, las cuales se encuentran detalladas en los Esquemas 3.2.2 y 3.2.3.
- ✓ El pico base del espectro aparece a m/z 162. El mismo puede ser explicado por el camino de fragmentación descrito en el Esquema 3.2.4.

Esquema 3.2.2 Ruptura α para obtener el ion a m/z 238.



Esquema 3.2.3. Ruptura α para obtener el ion a m/z 234.



Esquema 3.2.4. Camino de fragmentación propuesto para explicar el pico base, ion a m/z 162.

En la Tabla 3.2.1 se resumen varias de las propiedades físicas de interés para el presente pesticida.

Tabla 3.2.1. Propiedades físicas del Metolaclor.

Solubilidad en agua a 20°C (mg. L ⁻¹)	530
Solubilidad en solventes orgánicos a 20°C	Miscible en Benceno, acetona, hexano y xileno.
Punto de fusión (°C)	-62,1
Punto de ebullición (°C)	100
Coefficiente de partición octanol-agua a pH7 y 20°C	2,51x10 ³
Densidad (g. ml ⁻¹)	1,12
pKa	No disocia
Presión de vapor a 25°C (mPa)	1,7
Constante de Henry a 25°C (Pa. M ³ . Mol ⁻¹)	2,4x10 ⁻³

3.2.3 - Estudio del proceso de adsorción del Metolaclor sobre carbones activados

Se estudiaron los procesos de adsorción del Metolaclor sobre los dos carbones activados previamente caracterizados en la sección 3.1. del presente trabajo de tesis. Los resultados se utilizarán para realizar una comparación con los obtenidos para los procesos de adsorción realizados sobre los materiales adsorbentes derivados de la sílica.

La cuantificación en todos los casos se ha llevado a cabo utilizando espectroscopía UV-Visible, realizando previamente curvas de calibración de concentración conocida y midiendo, para el caso del Metolaclor, a 266nm. En todos los casos se realizó un blanco que consistió en dejar en agitación una solución de idéntica fuerza iónica y pH que las soluciones de pesticida, pero con concentración nula del mismo.

3.2.3.1 - Estudio del equilibrio de adsorción

A fin de estudiar los equilibrios de adsorción en modo discontinuo, se preparó una solución madre de 100 mg.L⁻¹ a partir de la cual se efectuaron las diluciones correspondientes. Para los experimentos de adsorción en discontinuo se utilizaron soluciones desde 5 ppm hasta 100 ppm, no pudieron emplearse cantidades menores debido al límite de detección del equipo UV disponible.

Las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo con una solución de Metolaclor de concentración inicial 50 ppm, manteniendo constante la masa de adsorbente. Los resultados se cuantificaron utilizando la Ecuación 1:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \text{ [Ecuación 1]}$$

donde C_o y C_t representan las concentraciones iniciales y a un tiempo t respectivamente (ppm), V es el volumen de la solución (en litros) y m es la masa de adsorbente utilizada (en gramos). De esta manera fue posible determinar el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio dinámico.

Para los experimentos de isotermas de equilibrio de adsorción se pusieron en contacto 50 mL de solución de pesticida de diferentes concentraciones con una masa fija de adsorbente (5,00±0,20 mg de cada carbón activado) para cada sistema de adsorción.

Se determinó la capacidad de adsorción a partir de la Ecuación 2:

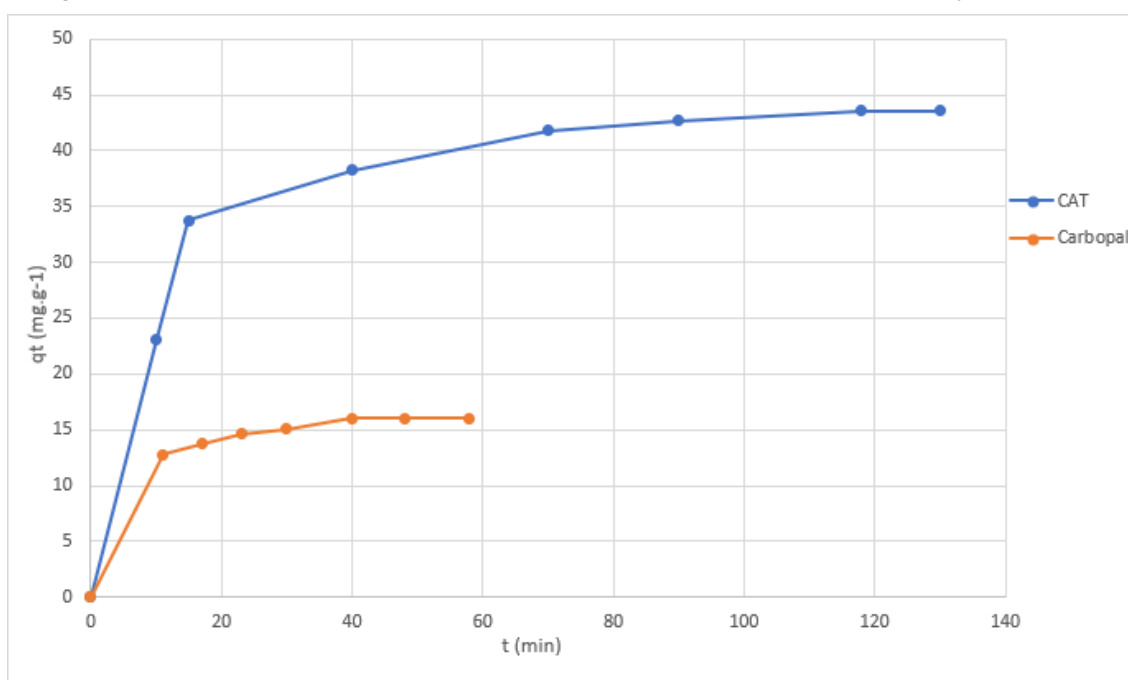
$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \text{ [Ecuación 2]}$$

donde C_o es la concentración inicial (ppm) y C_e es la cantidad medida en el espectrofotómetro para la solución en equilibrio (ppm).

3.2.3.1.1 - Cinéticas de adsorción

En la Figura 3.2.3 se encuentran representadas las cantidades de Metolaclor adsorbidas sobre los dos materiales carbonosos utilizados en este trabajo de tesis. En ambos casos puede apreciarse un significativo incremento de estas en los primeros minutos. Dicho comportamiento es dable de esperar si se tiene en cuenta la gran cantidad de sitios activos disponibles inicialmente y la facilidad de acceso a los mismos. Posteriormente comienzan a jugar un papel importante los procesos difusivos a partir de los cuales las moléculas de pesticida acceden a sitios menos disponibles. Debido a esto, con el avance del tiempo las cantidades adsorbidas comienzan a aumentar cada vez menos, alcanzando el equilibrio de adsorción en tiempos menores a los 120 minutos en ambos casos. Estos tiempos de equilibrio fueron tomados como parámetros para los experimentos de adsorción en discontinuo.

Figura 3.2.3. Cinéticas de adsorción de Metolaclor sobre los carbones activados CAT y CARBOPAL.



En las Figuras 3.2.4, 3.2.5 y 3.2.6 pueden observarse las representaciones de los ajustes de los resultados experimentales obtenidos para los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich, respectivamente. El cálculo de los parámetros correspondientes se encuentra resumido en la Tabla 3.2.2.

Figura 3.2.4. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-primero orden.

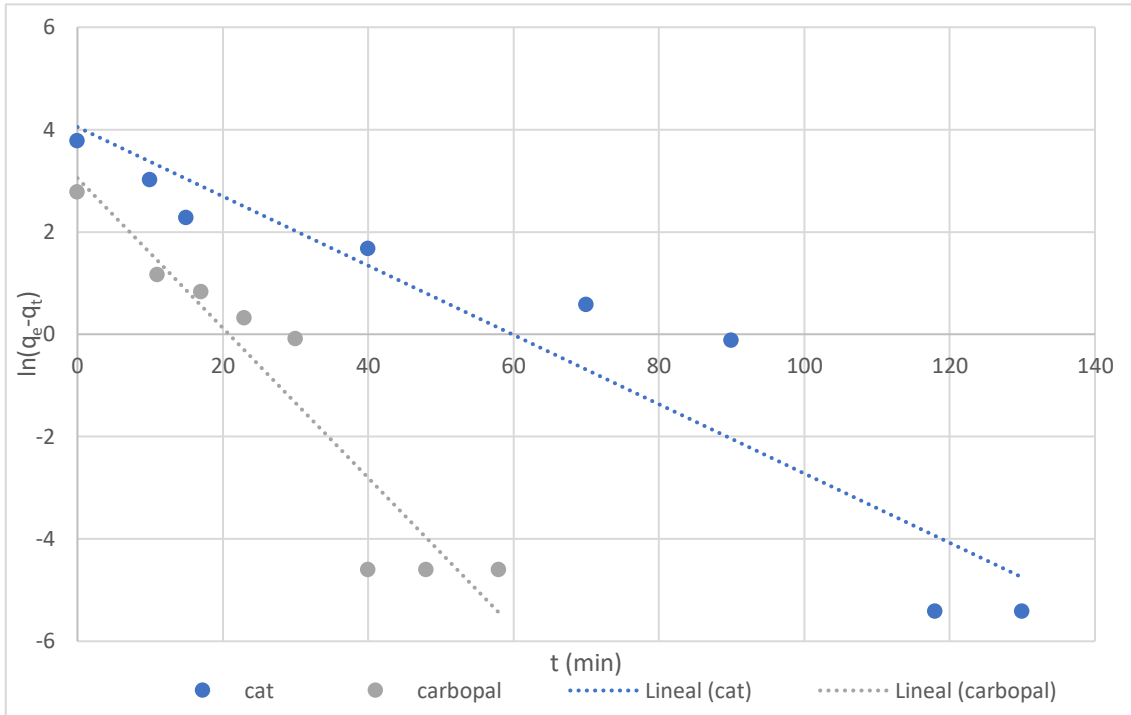


Figura 3.2.5. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

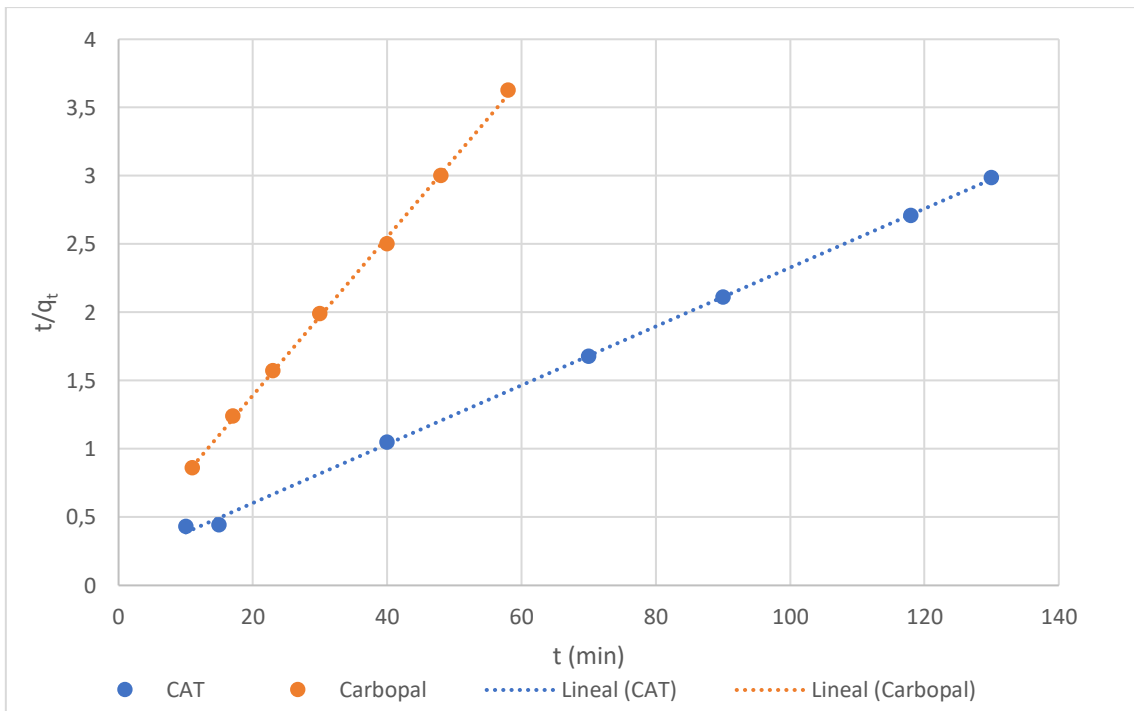


Figura 3.2.6. Ajuste lineal para el modelo cinético de Elovich.

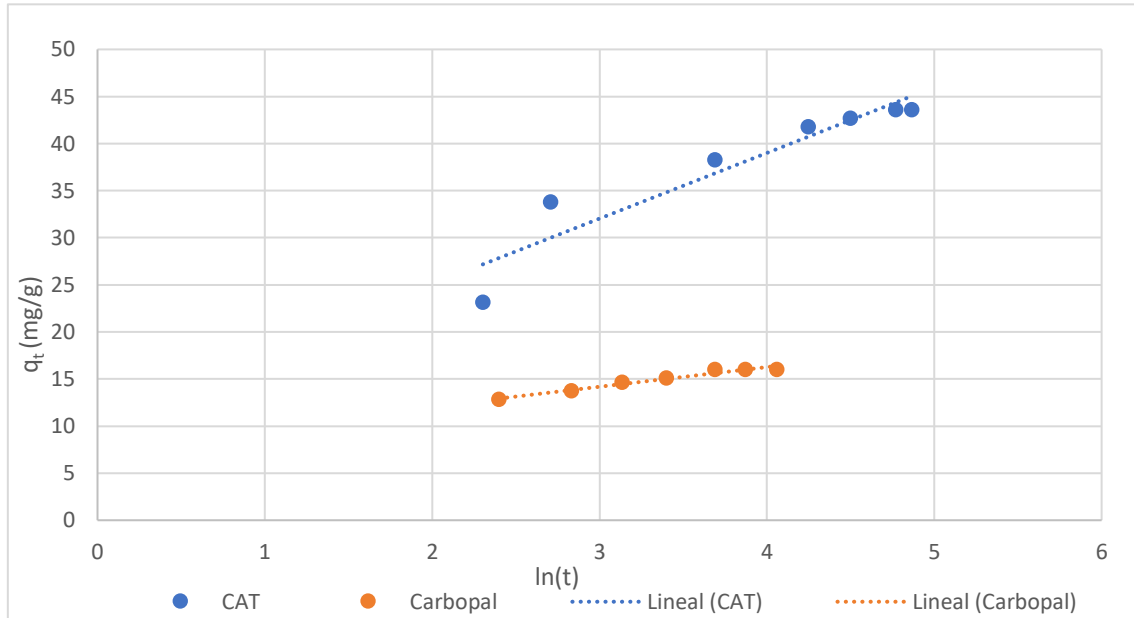


Tabla 3.2.2. Resumen de los parámetros calculados a partir de las cinéticas de adsorción linealizadas.

	Modelo								
	Pseudo- primer orden			Pseudo- segundo orden			Modelo de Elovich		
	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	α	β	R ²
CAT	0,0677	57,39	0,9025	2,74.10 ⁻³	46,29	0,9992	34,38	0,1434	0,8911
CARBOPAL	0,1465	21,17	0,8976	1,43.10 ⁻²	17,27	0,9992	44,60	0,4795	0,9621

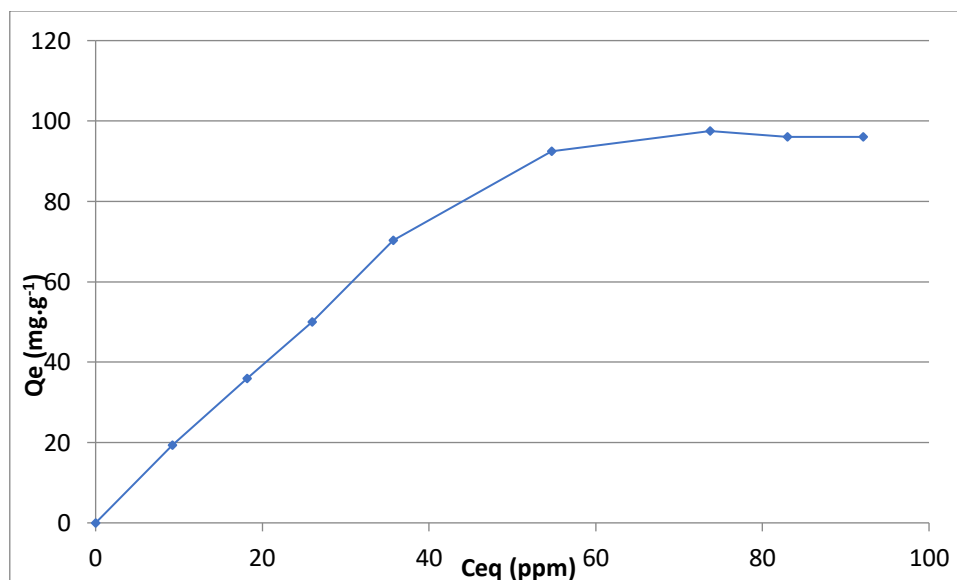
A partir de los datos obtenidos puede concluirse que el modelo que mejor ajusta para ambos carbones es el de pseudo-segundo orden, existiendo una buena correlación entre los valores predichos por el mencionado modelo y los valores experimentales obtenidos. El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de centros activos del adsorbente. En este sentido, es notoria no sólo la alta capacidad de adsorción de estos materiales sino también la alta velocidad con la que este proceso ocurre, ya que estos son los materiales de mayor porosidad utilizados en este trabajo. Asimismo, y dada la elevada mesoporosidad que presentan y la alta variación en la velocidad de adsorción observada entre la primera y la segunda parte de la cinética, puede proponerse un mecanismo en el cual la adsorción inicial se da de manera rápida en los mesoporos y luego los mismos faciliten el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño.⁹

3.2.3.1.2 - Isotermas de adsorción

La adsorción de moléculas orgánicas complejas en agua sobre carbón activado ha sido objeto de estudio exhaustivo a lo largo de la historia.^{10,11} De ello surge que la capacidad de adsorción depende de las características del adsorbente (tales como sus grupos funcionales superficiales, área específica y distribución y tamaño de poros), de las características del adsorbato (tales como sus grupos funcionales, polaridad, solubilidad, hidrofobicidad, tamaño y constante de disociación), así como de las condiciones de la solución (tales como el pH, la temperatura, la concentración del adsorbato y la concentración de otros compuestos que potencialmente puedan competir por los sitios de adsorción).

En la Figura 3.2.7 puede observarse la isoterma de adsorción del Metolaclor sobre carbón activado CAT realizada a temperatura ambiente, utilizando como electrolito soporte una solución acuosa de cloruro de sodio 0,01 M y a pH 6,5.

Figura 3.2.7. Isoterma de adsorción de Metolaclor sobre CAT a 25°C.

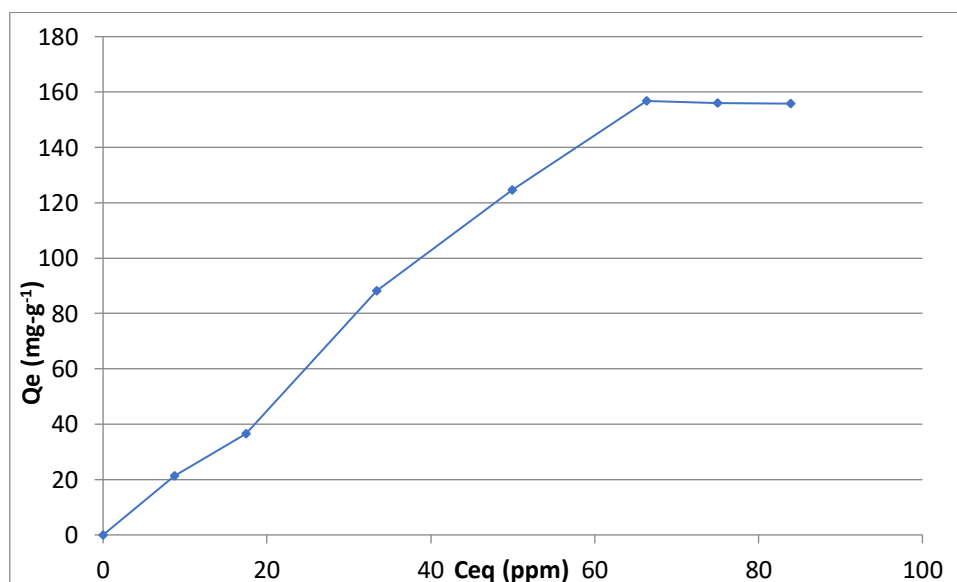


La curva muestra una zona inicial donde la capacidad de adsorción aumenta de manera casi lineal con el aumento de concentración para luego adoptar una forma cóncava y mostrar una clara saturación de monocapa a capacidades de adsorción en torno a los 95 mg.g⁻¹. Cabe recordar que, a diferencia de lo que ocurre en fase gaseosa, las isotermas obtenidas a partir de adsorciones en fase acuosa pueden no ser ideales, es decir, no asimilarse totalmente a las formas tradicionales previamente presentadas en el capítulo de Introducción. Según la clasificación de Giles y colaboradores, la isoterma tiene una primera parte que se asemeja a una isoterma de tipo C, característica de adsorbentes con elevada porosidad y moléculas con la capacidad de ingresar en

poros donde el solvente no puede hacerlo. Luego, sobre la zona de saturación de monocapa, la misma se asemeja a una isoterma tipo Langmuir. Esto puede atribuirse a que, al disminuir la cantidad de sitios activos disponibles, aumenta la dificultad para que el adsorbato pueda encontrar un sitio vacante. Al llegar al *plateau*, el adsorbente no tiene la capacidad de adsorber una mayor cantidad de soluto, aunque existe una fuerte interacción entre el que ya está adsorbido y los sitios activos del adsorbente. La meseta larga que se produce en la saturación de la monocapa da a entender que la orientación de las moléculas de adsorbato sobre el adsorbente hace que las mismas no produzcan una capa que genere una buena interacción con otras moléculas de soluto, dificultando la adsorción de una segunda capa. Esto hace suponer que la orientación de las moléculas es vertical, siendo poco importantes las interacciones entre las nubes de electrones π .

En la Figura 3.2.8 puede observarse la isoterma de adsorción del Metolaclor sobre carbón activado CARBOPAL realizada a temperatura ambiente, utilizando como electrolito soporte una solución acuosa de cloruro de sodio 0,01 M y a pH 6,5.

Figura 3.2.8. Isoterma de adsorción de Metolaclor sobre CARBOPAL a 25°C.



En esta isoterma realizada sobre CARBOPAL puede verse un considerable aumento de la capacidad de adsorción con respecto a la isoterma realizada para el carbón activado CAT, probablemente atribuible a la mayor superficie que presenta el primero. Según la clasificación de Giles y colaboradores, la isoterma es de tipo C, característica de adsorbentes con elevada porosidad y moléculas con la capacidad de ingresar en poros donde el solvente no puede hacerlo. Para entender el significado de esta curva, es preciso considerar primero las isotermas S o L. La tangente del ángulo en relación con el eje y de cualquier porción de estas curvas representa el incremento

de la concentración de soluto en la fase externa, necesaria para mantener un incremento constante de la concentración en equilibrio en el sustrato. El complemento de este ángulo, es decir, la pendiente de la isoterma en cualquier punto puede considerarse como una medida de la facilidad con la que el bombardeo de moléculas de soluto puede encontrar sitios vacíos en la superficie. En una curva tipo Langmuir, la pendiente disminuye constantemente con el aumento de la concentración debido a que los sitios vacíos se vuelven más difíciles de encontrar con el recubrimiento progresivo de la superficie. En una curva tipo S, la pendiente al principio aumenta con la concentración, debido a que, en la adsorción cooperativa, los sitios capaces de retener una molécula de soluto aumentan. Eventualmente, en todos los casos, la pendiente cae y se vuelve nula en el punto de saturación, cuando no quedan sitios vacantes. Una isoterma lineal es, por lo tanto, consistente con las condiciones en las que el número de sitios (no necesariamente de igual energía) permanece constante en todo el rango de concentraciones de soluto hasta la saturación del sustrato. Esto significa que la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente con la cantidad de soluto adsorbido.¹²⁻¹⁴

3.2.3.2 - Modelado de las isotermas de adsorción.

Para lograr una mejor comprensión del sistema de adsorción, las isotermas obtenidas fueron simuladas según varios de los modelos descritos en el capítulo de introducción. Los resultados obtenidos pueden verse en las Figuras 3.2.9 y 3.2.10. El resumen de los parámetros de interés se encuentra detallado en la Tabla 3.2.3.

Figura 3.2.9. Modelados teóricos para la isoterma de adsorción sobre carbón activado CAT.

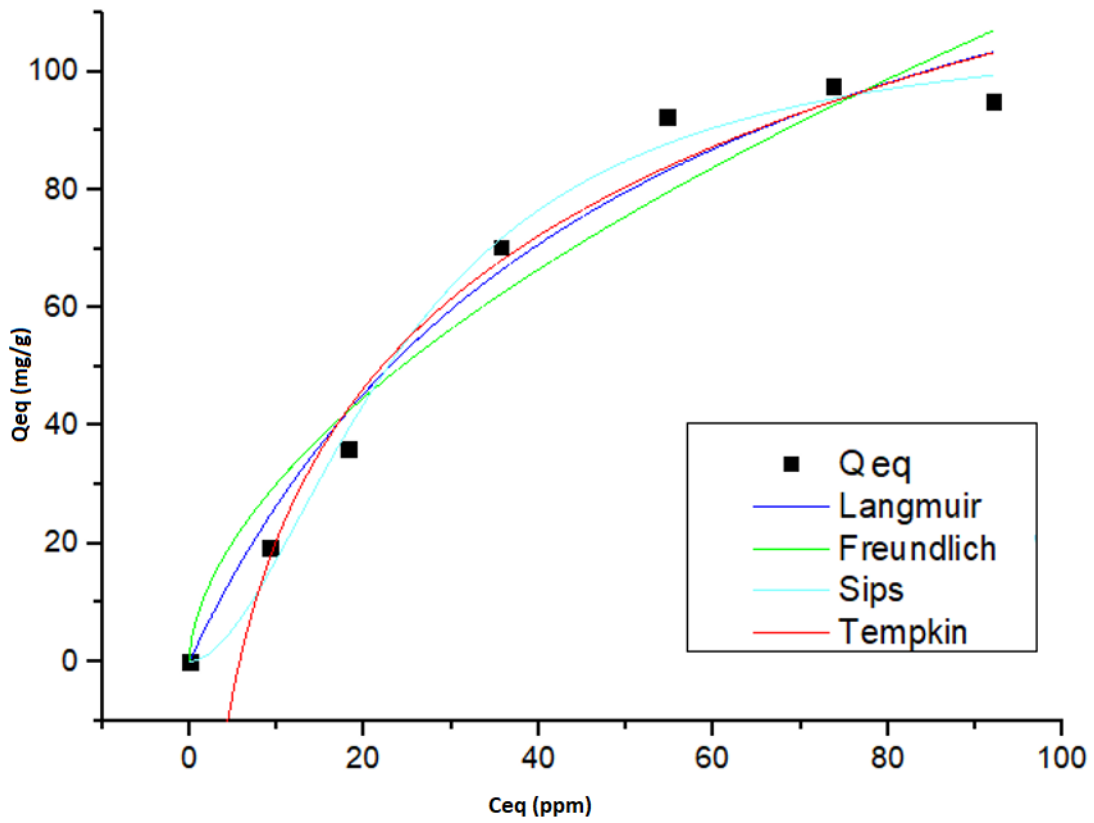


Figura 3.2.10. Modelados teóricos para la isoterma de adsorción sobre carbón activado CARBOPAL.

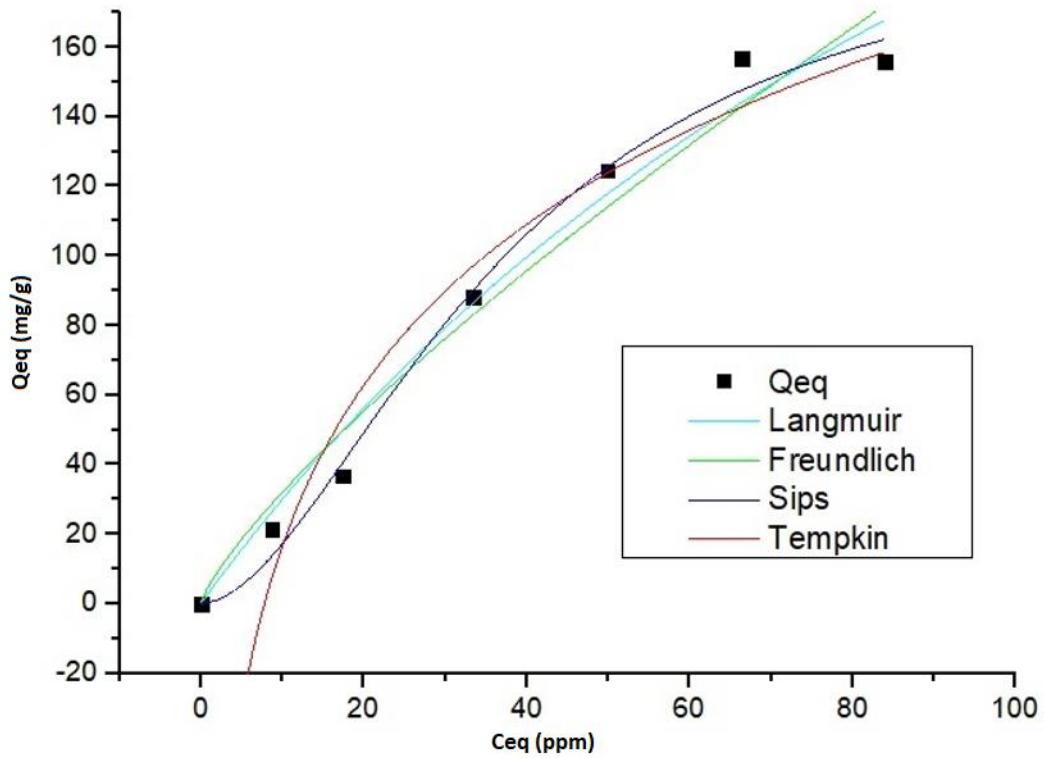


Tabla 3.2.3. Resumen de los parámetros obtenidos de las modelizaciones de los sistemas.

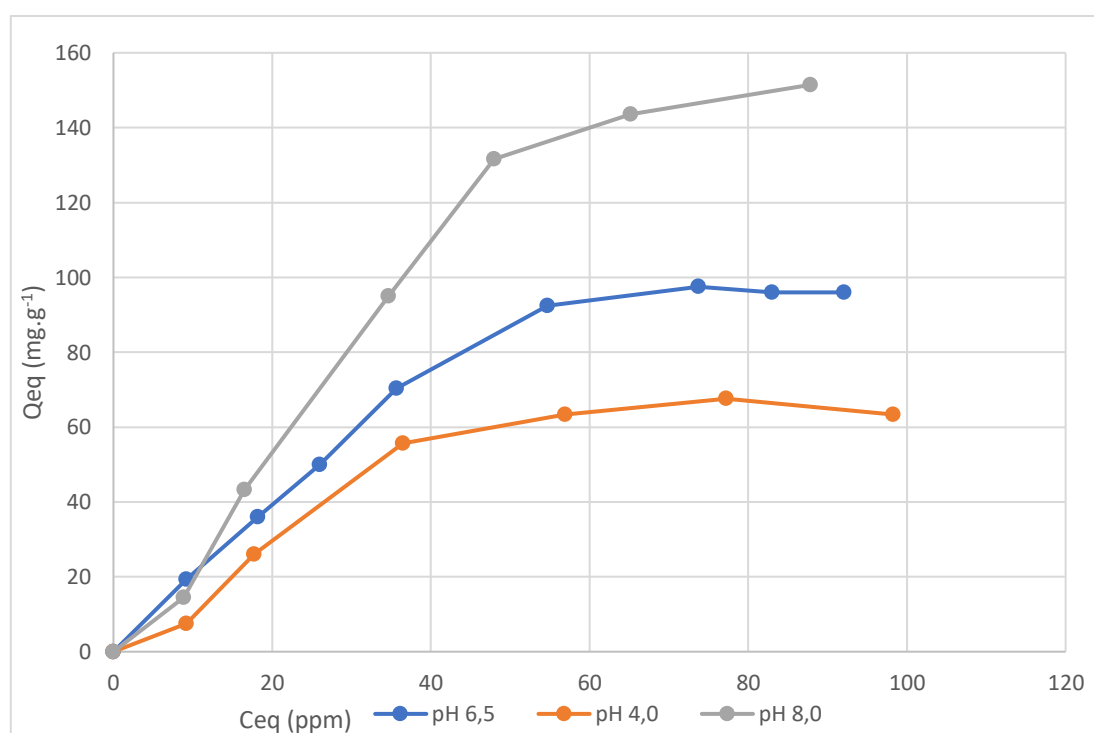
Carbón/modelo	Langmuir		Freundlich		Sips		Tempkin	
	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor
CAT	R ²	0,969	R ²	0,935	R ²	0,988	R ²	0,974
	Q (mg.g ⁻¹)	159	K (mg.g ⁻¹)	8,107	Q _{sat} (mg.g ⁻¹)	138,12	b	66,53
	b (dm ³ /mg)	0,0198	n	1,753	k (L.g ⁻¹)	0,002	A (L.g ⁻¹)	0,173
					n	1,18		
CARBOPAL	R ²	0.974	R ²	0,961	R ²	0.987	R ²	0,964
	Q (mg.g ⁻¹)	444	K (mg.g ⁻¹)	5,16	Q _{sat} (mg.g ⁻¹)	352,70	b	37,1
	b (dm ³ .mg ⁻¹)	0,007	n	1,26	k (L.g ⁻¹)	0,001	A (L.g ⁻¹)	0,128
					n	1,795		

Como se desprende de la comparación de los datos obtenidos de los modelados con los resultados experimentales de las isotermas utilizando como adsorbentes tanto CAT como CARBOPAL, el modelo que mejor describe el comportamiento de ambos sistemas es el modelo de Sips. Este modelo es una fusión de los de Langmuir y Freundlich. La diferencia con el modelo de Langmuir es la presencia de un parámetro adicional n ; n puede considerarse como una medida de la heterogeneidad de la superficie, heterogeneidad que puede deberse tanto a la superficie del adsorbente como a la del adsorbato o incluso a ambas. Cuanto mayor sea n , mayor será la heterogeneidad del sistema. Cuando $n = 1$, este modelo se simplifica a la isoterma de Langmuir. El modelado realizado con Sips comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas concentraciones.¹⁵

3.2.3.3 - Influencia del pH

El pH es un factor que suele influir fuertemente en el proceso de adsorción. La concentración de protones en el medio puede modificar las estructuras de los adsorbatos en los casos en los que los mismos presenten carácter ácido-base. Asimismo, afecta la carga superficial de los adsorbentes debido a cambios en las cargas superficiales del material y a la densidad de carga de los centros ácidos y básicos del soluto. Para el caso de los adsorbentes, se deben tener en cuenta los valores del pH_{PCC} , si el pH del medio es mayor al pH_{PCC} : la superficie del adsorbente tendrá carga negativa. Para los plaguicidas en agua el pH de la solución controla las interacciones adsorbato-adsorbente, que pueden tener un gran efecto en el proceso de adsorción. El ajuste del pH se realizó adicionando pequeñas cantidades de $HCl_{(ac)}$ o $NaOH_{(ac)}$ a las soluciones de Metolaclor a tratar, previo al contacto con el adsorbente y utilizando NaCl como electrolito soporte. En las Figuras 3.2.11 y 3.2.12 pueden apreciarse las isotermas obtenidas a distintos valores de pH para el Metolaclor utilizando como adsorbentes los carbones activados CAT y CARBOPAL, respectivamente.

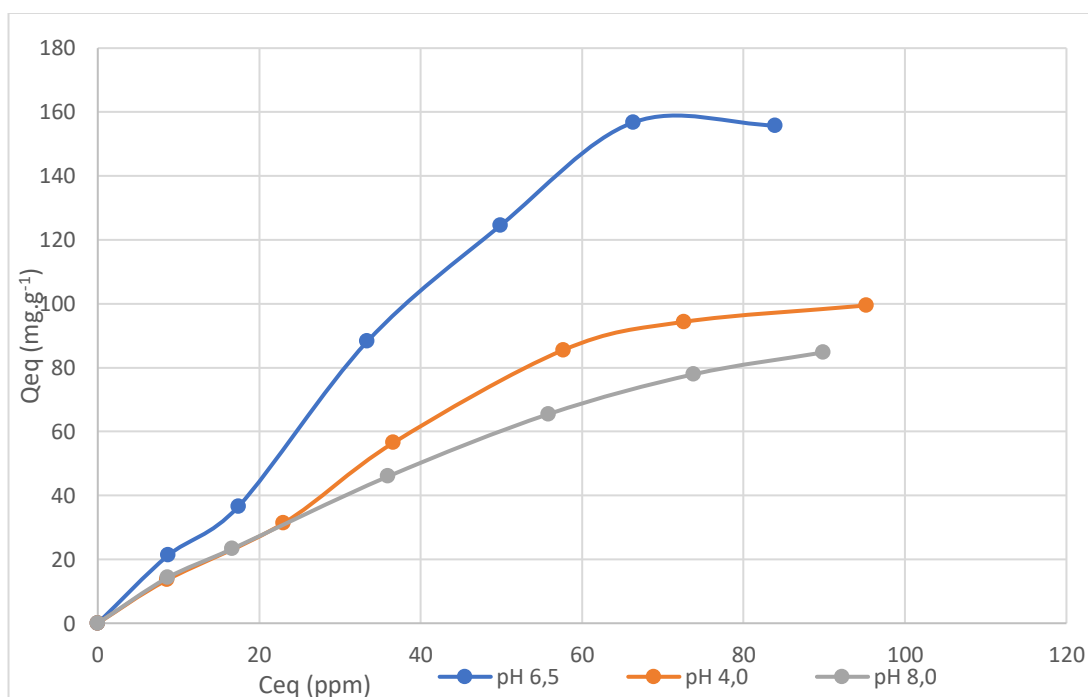
Figura 3.2.11. Isotermas de adsorción a diferentes valores de pH realizadas sobre carbón activado CAT.



En este caso, puede verse cómo un aumento del pH produce un aumento en la capacidad de adsorción del carbón. El Carbón activado CAT tiene un pH_{PCC} de 7,46, por lo que trabajar por encima del mismo, carga a la superficie negativamente. A partir del fenómeno observado, puede inferirse que al encontrarse la superficie del carbón cerca

de la neutralidad, se genera un aumento en la capacidad de adsorción. En el análisis que se realizó sobre la isoterma inicial se resaltó que la meseta larga que se produce en la saturación de la monocapa da a entender que la orientación de las moléculas de adsorbato sobre el adsorbente hace que las mismas no produzcan una capa que genere una buena interacción con otras moléculas de soluto, dificultando la adsorción de una segunda capa. Esto hace suponer que la orientación de las moléculas es vertical.

Figura 3.2.12. Isotermas de adsorción a diferentes valores de pH realizadas sobre carbón activado CARBOPAL.



En el caso del CARBOPAL tanto al aumentar como al disminuir el pH se encuentra una reducción en la capacidad de adsorción de este. Al ser el Metolaclor una molécula que no presenta comportamiento ácido-base, la misma no sufre alteraciones en su estructura química por el cambio de pH manteniéndose neutra. Siguiendo con el análisis realizado para describir la curva tipo C que representa el proceso de adsorción del Metolaclor sobre el carbón activado CARBOPAL (el que supone poros que se llenan cada vez más con el aumento de la concentración de adsorbato), que dichos poros se encuentren cargados tanto positiva como negativamente puede hacer disminuir la capacidad de adsorción de este material. El hecho de que el mejor pH para la remoción de Metolaclor con CARBOPAL sea un pH cercano a la neutralidad sumado a la mayor capacidad de adsorción de este material carbonoso, hacen que el mismo se constituya como una excelente alternativa para ser considerada en un proceso de remediación.

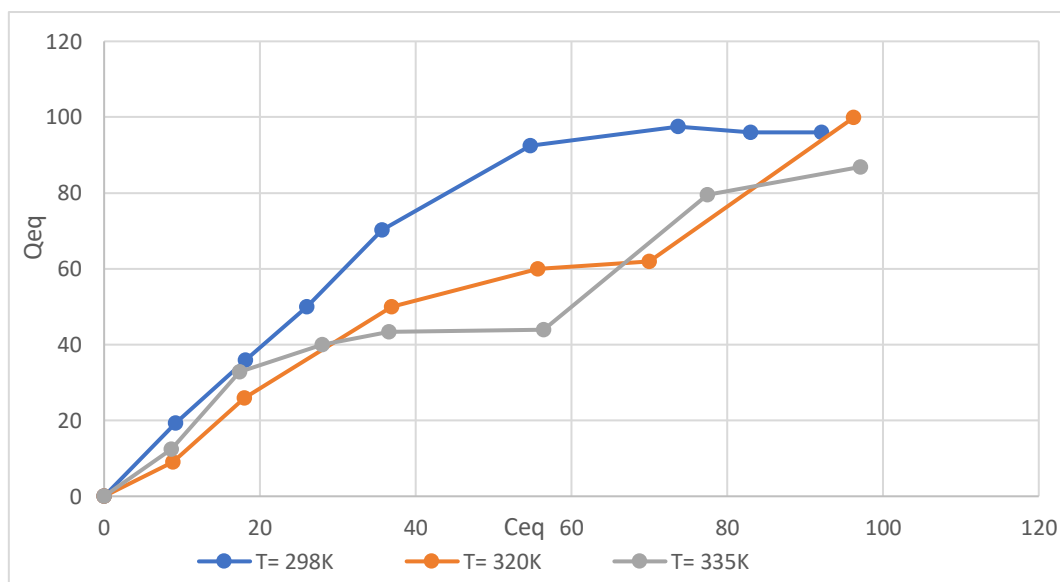
En ambos casos podría suponerse un máximo en la capacidad de adsorción a un pH ligeramente superior al pH del punto de carga cero. El fenómeno observado es coincidente con lo esperable para la adsorción de una molécula neutra como lo es el Metolaclor.

3.2.3.4 - Influencia de la Temperatura

El aumento de temperatura conduce, generalmente, a un descenso en la energía libre de Gibbs, debilitando las interacciones adsorbato-adsorbente y facilitando la difusión de las moléculas de adsorbato en los poros de los adsorbentes. En general esto hace que la capacidad de adsorción aumente al disminuir la temperatura, pero existen en bibliografía ejemplos que indican lo contrario.¹⁶⁻¹⁸

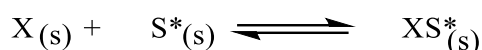
Se han llevado a cabo los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del Metolaclor en ambos carbones activados. En la Figura 3.2.13 pueden verse las isotermas de adsorción de Metolaclor sobre carbón activado CAT, a tres temperaturas diferentes.

Figura 3.2.13. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas realizadas sobre carbón activado CAT



Se puede observar que para este sistema la capacidad de adsorción máxima para la monocapa disminuye cuando aumenta la temperatura, tratándose, por lo tanto, de un proceso endotérmico. Los valores de las capacidades de adsorción para la saturación monocapa sobre el carbón activado CAT descienden desde 96 mg.g^{-1} (298 K) a 61 mg.g^{-1} (320 K) y finalmente hasta 44 mg.g^{-1} (335 K).

Suponiendo que en el sistema se produce una reacción reversible entre el sitio activo del adsorbente y el adsorbato, la misma tendría la forma:



De la misma se desprende que la constante de equilibrio de dicha reacción estaría dada por la Ecuación 3.2.1:

$$K = \frac{\theta_{XS^*}}{[X]\theta_{S^*}} \quad [\text{Ecuación 3.2.1}]$$

Donde K es la constante termodinámica de equilibrio, θ_{XS^*} es el potencial químico de los sitios activos ocupados, θ_{S^*} es el potencial químico de los sitios activos desocupados y $[X]$ es la actividad de sustrato. Al tratarse para ambos carbones de isothermas que a bajas concentraciones se asemejan a isothermas tipo C, el factor θ_{S^*} puede suponerse constante. Asimismo, y tratándose del límite a bajas concentraciones, se supone que el mismo se aproxima a 1, y que la actividad del sustrato puede aproximarse por su concentración molar en solución. θ_{XS^*} puede aproximarse como q_e/q_{sat} , por lo que K adopta la forma descrita en la ecuación 3.2.2.

$$K = \frac{q_e}{[X]q_{sat}} \quad [\text{Ecuación 3.2.2}]$$

La energía libre (ΔG°) del sistema puede relacionarse con la constante de equilibrio del proceso a partir de las Ecuaciones 3.2.3-3.2.5. Los cambios en la temperatura del sistema permiten realizar un análisis termodinámico del mismo y calcular los valores de entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) para el proceso de adsorción, utilizando las relaciones de Van't Hoff:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad [\text{Ecuación 3.2.3}]$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{Ecuación 3.2.4}]$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad [\text{Ecuación 3.2.5}]$$

A medida que la concentración de Metolaclor disminuye y se aproxima a 0, los valores de K se obtienen trazando una línea recta de q/q_{sat} vs C_e con extrapolación de q_e a 0, siendo la intersección del eje horizontal el valor correspondiente a K . El ΔH° puede determinarse a partir de la pendiente de la recta de regresión después de trazar $\ln K$ vs T^{-1} , mientras que ΔS° se calcula a partir de la ordenada al origen de dicha recta. La Tabla 3.2.4 resume los valores calculados para estas funciones termodinámicas.

Tabla 3.2.4. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de Metolaclor sobre carbón activado CAT.

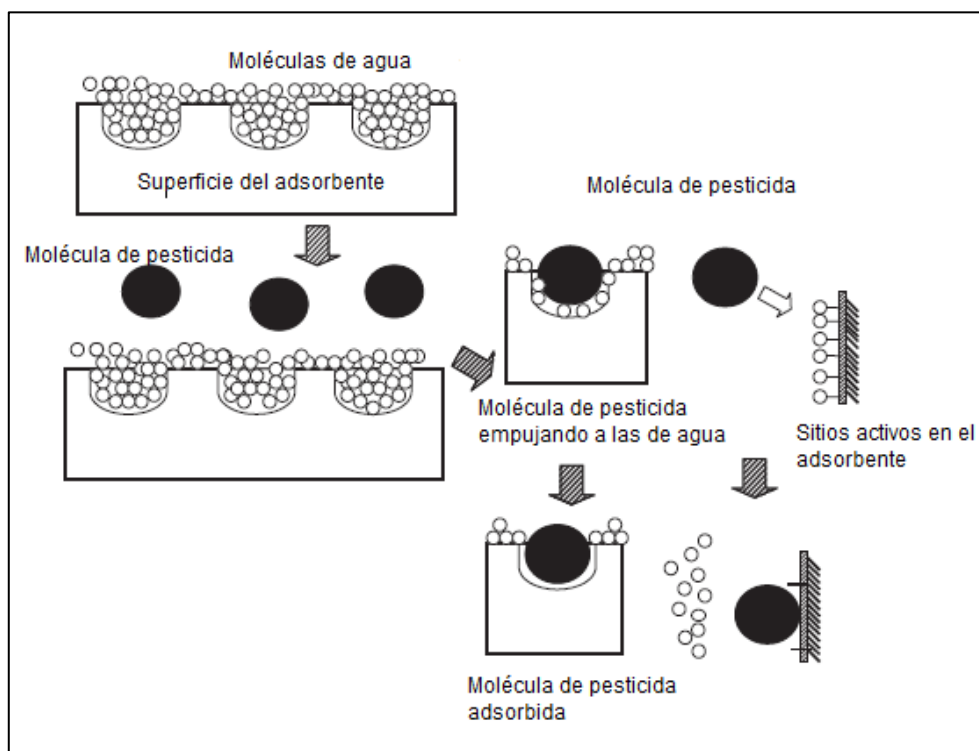
Adsorbente	T (K)	K	ΔG (kcal.mol ⁻¹)	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CAT	298	5,8. 10 ³	-5,068	4±2	30±7
	320	6,6. 10 ³	-5,724		
	335	12,5. 10 ³	-6,170		

Se puede observar que ΔH presenta un valor de 4 kcal.mol⁻¹, lo cual sugiere que en la adsorción de Metolaclor las fuerzas de interacción de Van der Waals juegan un papel importante, siendo el proceso regido por fisisorción.

El valor positivo ΔS indica un aumento de la aleatoriedad o desorden en la interfase adsorbente-solución durante el proceso de adsorción estudiado. Por lo tanto, al ser desplazadas las moléculas de solvente (agua) por el adsorbato de la superficie del adsorbente provocan un aumento de la entropía debido a los movimientos traslacionales, compensando así la disminución de esta función de estado producida por el acomodamiento que sufren las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

Al aumentar la temperatura, el sistema posee mayor energía, lo que dificulta la adsorción sobre los sitios activos del adsorbente que peor interacción tienen con el adsorbato. Como resultado, la cantidad de Metolaclor adsorbida en CAT se redujo con el aumento de la temperatura.

La Figura 3.2.14 muestra una representación del proceso de adsorción. El adsorbente se encuentra relleno con moléculas de solvente, las cuales son desplazadas por la presencia de los plaguicidas, que presentan mayor afinidad por la superficie del material. Esta representación se puede extender a todos los sistemas en donde se produzca el aumento de entropía.

Figura 3.2.14. Representación del proceso de adsorción general.

Los valores de ΔG fueron negativos en todas las temperaturas ensayadas (298, 320 y 335 K), lo que sugiere que la adsorción de Metolaclor sobre el carbón activado CAT es un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable, con preferencia de las moléculas de Metolaclor por los sitios de adsorción del carbón activado.

Para la fisisorción, que es impulsada principalmente por las fuerzas de interacción de Van der Waals, el valor es usualmente inferior a 20 kcal.mol^{-1} mientras que en el caso de la quimisorción el valor aumenta a $20\text{-}110 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En este caso, el ΔH° tiene valor absoluto inferior a 20 kcal.mol^{-1} , lo que refleja que la adsorción de Metolaclor sobre CAT es del tipo fisisorción endotérmica. Se han encontrado resultados similares para procesos de adsorción de compuestos orgánicos sobre nanoláminas de grafeno.¹⁹

Un análisis semejante fue realizado sobre las isotermas producidas al variar la temperatura para el carbón activado CARBOPAL. Las isotermas obtenidas se encuentran graficadas en la Figura 3.2.15. Los resultados de los parámetros termodinámicos obtenidos pueden verse en la Tabla 3.2.5.

Figura 3.2.15. Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas realizadas sobre carbón activado CARBOPAL

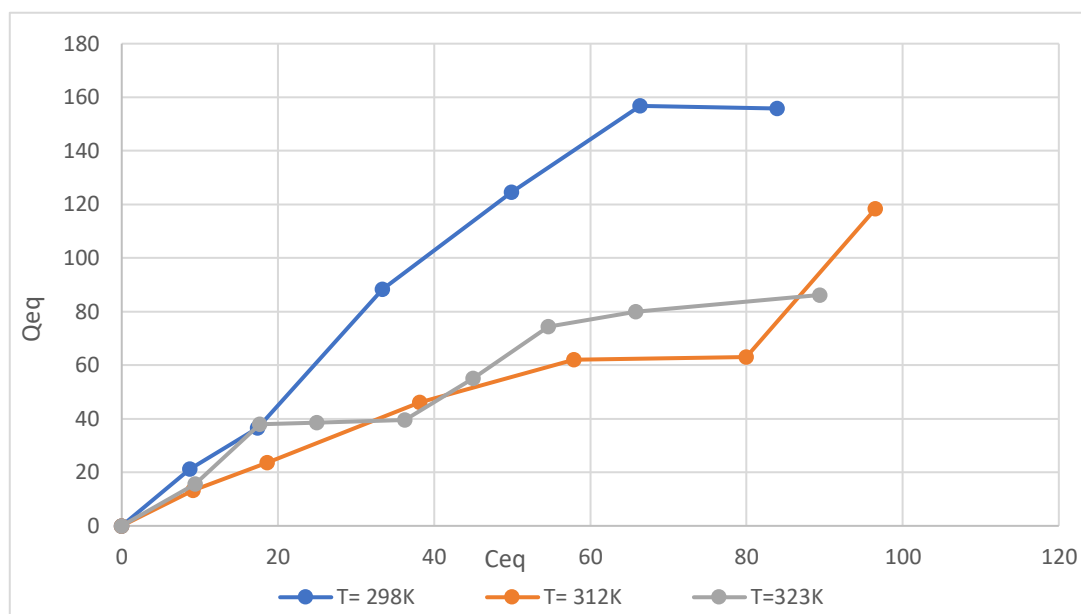


Tabla 3.2.5. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de Metolaclor sobre carbón activado CARBOPAL.

Adsorbente	T (K)	K	ΔG (kcal.mol ⁻¹)	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CARBOPAL	298	4,8. 10 ³	-4,93	8±1	45±9
	312	5,5. 10 ³	-5,55		
	323	15,1. 10 ³	-6,05		

El efecto observado es similar, ya que el aumento de la temperatura conduce a un aumento en la energía libre de Gibbs, debilitando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente y facilitando la difusión de las moléculas de adsorbato en los poros de los adsorbentes. En este caso, el proceso de fisisorción es más endotérmico en comparación al observado con el carbono CAT.

3.2.4 - Estudio del proceso de adsorción del Metolaclor sobre materiales silíceos.

El empleo de materiales del tipo silíceos como adsorbentes de compuestos orgánicos ha sido extensamente investigado.²⁰⁻²³ Algunos de estos materiales como

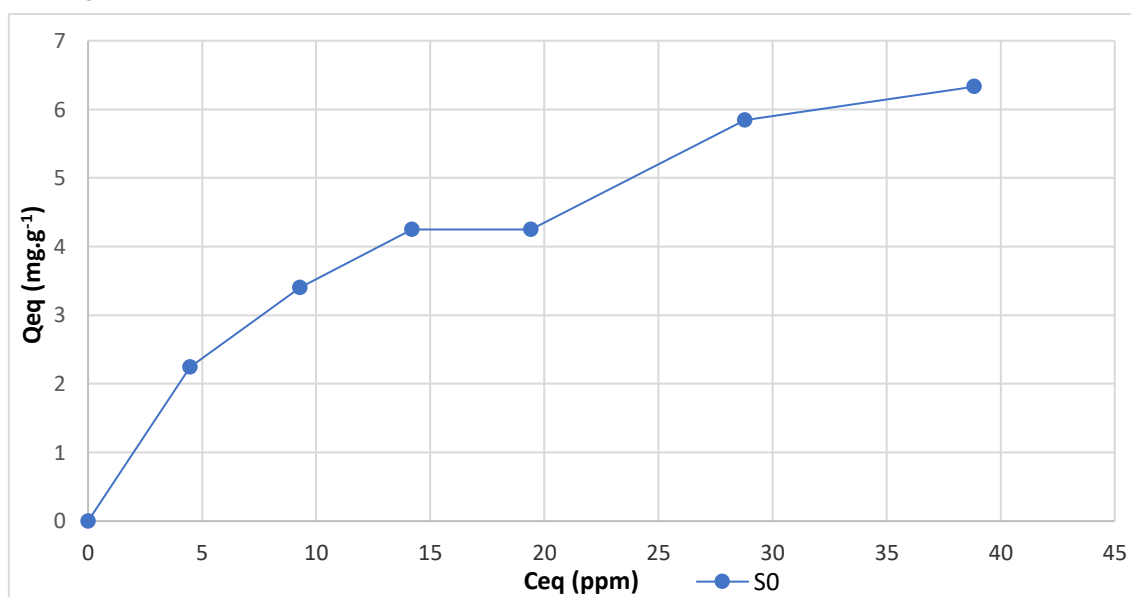
zeolitas, sílice y arcillas son generalmente amigables con el medio ambiente siendo utilizados para la eliminación de contaminantes ambientales.^{24,25}

Es por ello que se llevó a cabo una serie de experiencias utilizando como adsorbentes sílica amorfa y sílica derivatizada.

3.2.4.1 - Isoterma de adsorción

La Figura 3.2.16 muestra la isoterma de adsorción en equilibrio del Metolaclor sobre sílica desnuda a temperatura ambiente con una fuerza iónica regulada con cloruro de sodio como electrolito soporte de 0,01 M.

Figura 3.2.16. Isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda.



Inicialmente, es preciso indicar la gran diferencia en la capacidad de adsorción que presentan los materiales silíceos en comparación con los materiales carbonosos previamente utilizados. Mientras que en el caso de los carbones activados analizados anteriormente se obtuvieron capacidades de adsorción para saturación de monocapa de entre 80 y 160 mg.g⁻¹, en el caso de los materiales silíceos las capacidades de adsorción son de, aproximadamente, 4 mg.g⁻¹. En cuanto a la forma de la isoterma, según la clasificación de Giles esta es claramente de tipo Langmuir hasta saturación de monocapa. La formación de una segunda capa de adsorción hace que esta isoterma pueda ser clasificada dentro del subgrupo 3. Estas isotermas son cóncavas con respecto al eje de las abscisas; al aumentar la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta lentamente, disminuyendo la cantidad de sitios activos en el adsorbente, resultando cada vez más difícil para el adsorbato encontrar un sitio vacante

disponible. Al llegar al *plateau*, el adsorbente no tiene la capacidad de retener más soluto, pero existe fuerte interacción adsorbato-adsorbente. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa.

3.2.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

En la Figura 3.2.17 se muestra el resultado del modelado para la isoterma obtenida (hasta saturación de monocapa) según varios de los tipos de isotermas descritas en el capítulo introductorio del presente trabajo de tesis. Los parámetros se encuentran detallados en la Tabla 3.2.6.

Figura 3.2.17. Modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda

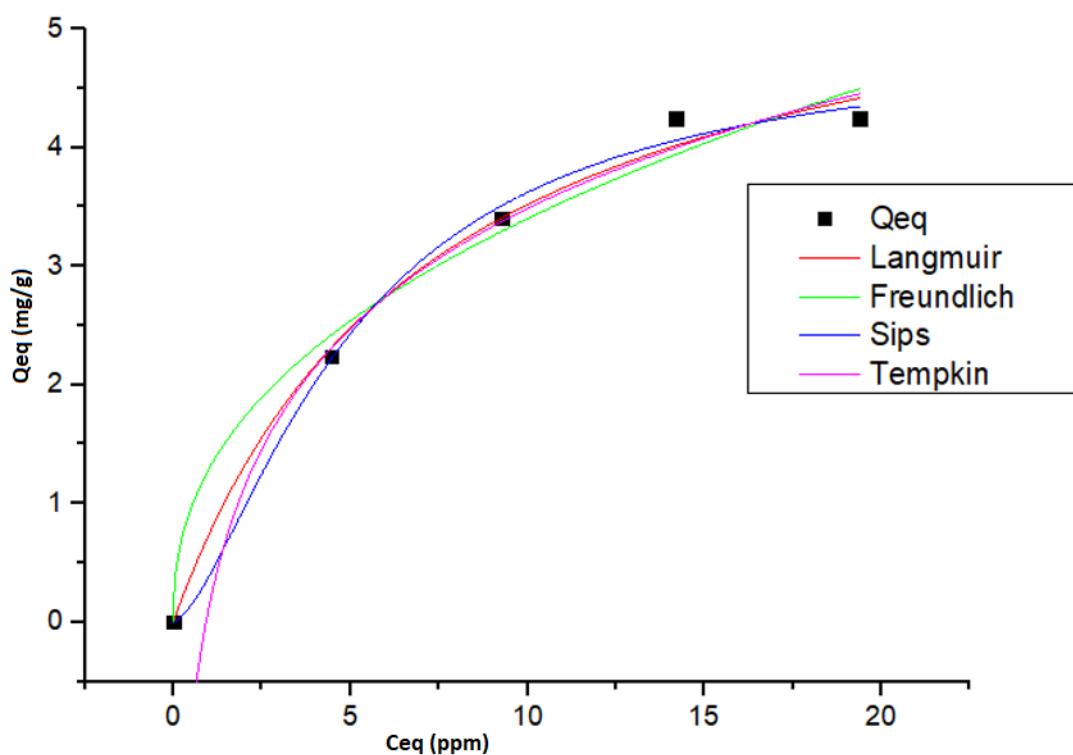


Tabla 3.2.6. Parámetros obtenidos del modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda.

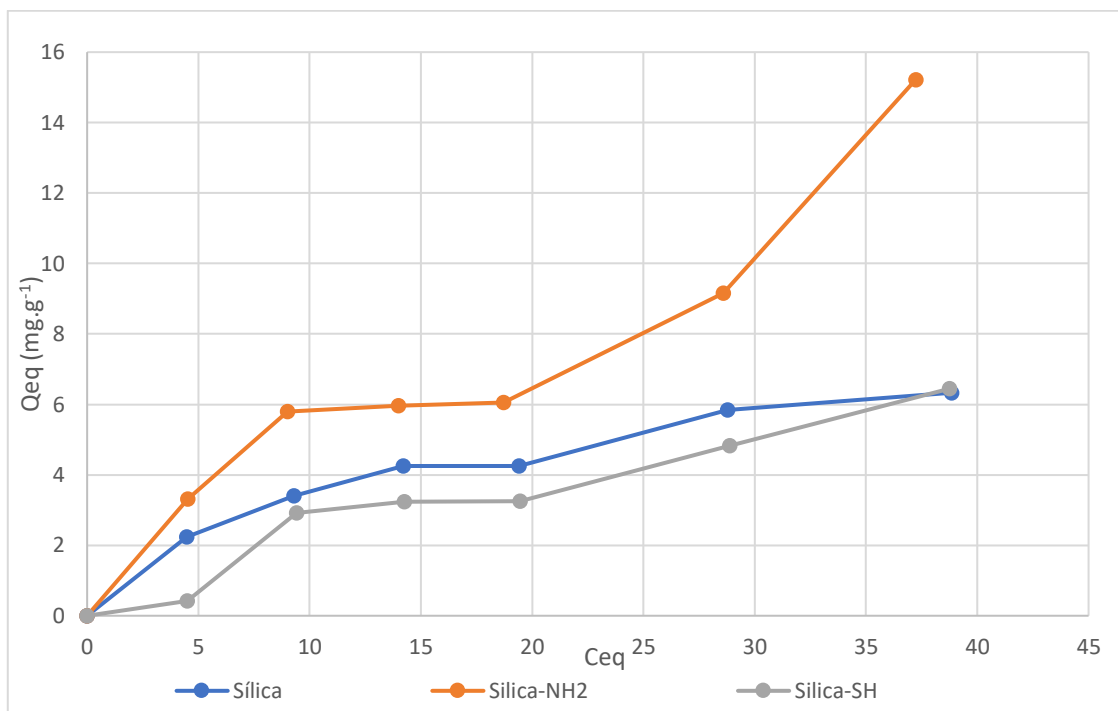
Modelo	Langmuir		Freundlich		Sips		Tempkin	
	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor
Sílica	R ²	0,9908	R ²	0,979	R ²	0,99	R ²	0,988
	Q (mg.g ⁻¹)	6,06	K (mg.g ⁻¹)	1,287	Qsat (mg.g ⁻¹)	17,17	b	1692,8
	b (dm ³ .mg ⁻¹)	0,13822	n	2,37	k (L.g ⁻¹)	0,084	A (L.g ⁻¹)	1,083
					n	1,52		

Como se desprende de la comparación de los datos obtenidos de los modelados con los resultados experimentales, el modelo que mejor describe el comportamiento del sistema es el modelo de Langmuir, lo que se corresponde con la descripción de la isoterma realizada previamente.

3.2.4.3 - Comparación de la capacidad de adsorción con sílicas funcionalizadas.

En la figura 3.2.18 puede verse una comparación de las isothermas obtenidas a temperatura ambiente para el Metolaclor utilizando como adsorbentes partículas de sílica desnuda y las sílicas funcionalizadas Sílica-NH₂ y Sílica-SH.

Figura 3.2.18. Isotermas de adsorción de Metolaclor realizadas sobre partículas de sílica desnuda, Sílica-NH₂ y Sílica-SH.

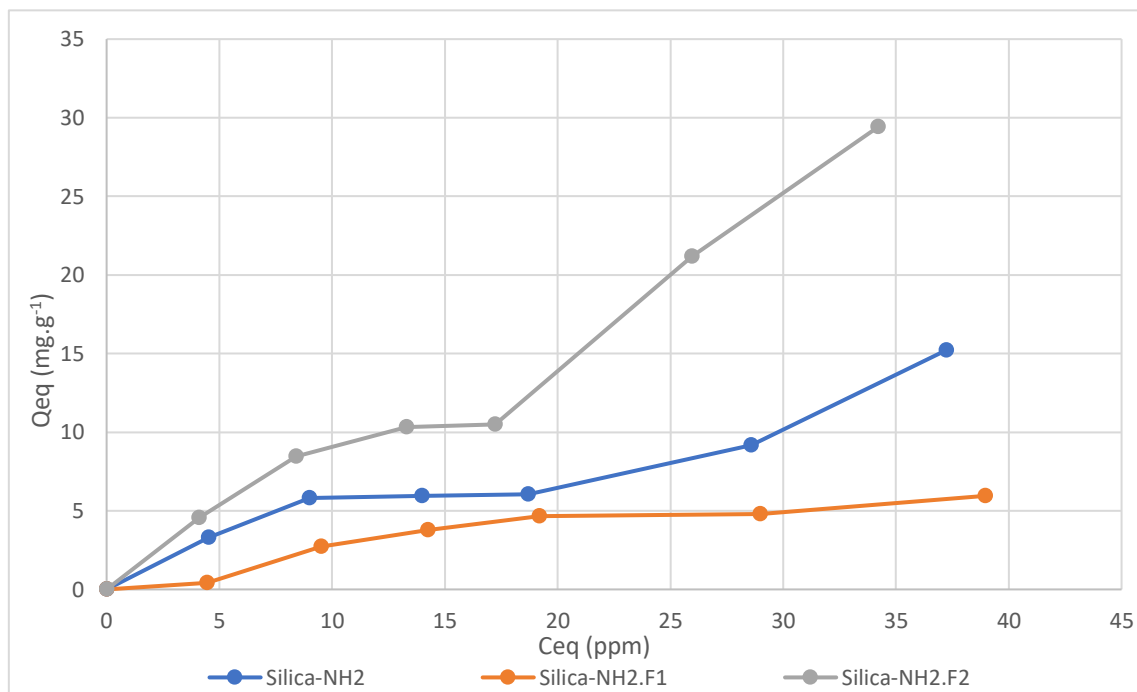


En contraposición a lo que ocurre con partículas de sílica desnuda, para la isoterma utilizando Sílica-SH como material adsorbente se encuentra una disminución en la capacidad de adsorción proporcional a la disminución en la superficie específica del material. Mientras que la monocapa para la isoterma de sílica desnuda satura en valores de aproximadamente $4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, la misma baja a valores de aproximadamente $3,25\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ luego de la funcionalización. Ese 20% se corresponde con la reducción que se produce en la superficie específica de los materiales; luego de la funcionalización la superficie específica pasa de $255,8\text{m}^2/\text{g}$ a $205,3\text{m}^2/\text{g}$, es decir, hay una reducción de aproximadamente el 20% también. Es esperable que el único efecto que tenga incidencia en la modificación de la capacidad de adsorción sea este.

Por otro lado, la capacidad de adsorción aumenta aproximadamente un 50% luego de la funcionalización con grupos amino. Teniendo en cuenta que no hay un cambio significativo en la superficie específica de los materiales, ya que la superficie pasa de $255,8\text{m}^2/\text{g}$ a $263,8\text{m}^2/\text{g}$ y que la isoterma mantiene la forma característica de tipo Langmuir, incluida la formación de una segunda capa de adsorción que indicaría una disposición horizontal del adsorbato, el incremento en la capacidad de adsorción puede ser asociado al aumento de interacción electrostática que se puede producir entre la nube π del anillo aromático y los pares de electrones de los grupos amino.

En la Figura 3.2.19 se encuentra realizada una segunda comparación de capacidades de adsorción. En esta se encuentran representadas las isothermas correspondientes a las partículas de sílica funcionalizada Sílica-NH₂ y las de los productos de la segunda reacción de funcionalización, es decir, los adsorbentes nombrados como Sílica-NH₂.F1 (funcionalizada con ácido fenoxiacético) y Sílica-NH₂.F2 (funcionalizada con cloruro de benzoílo).

Figura 3.2.19. Isothermas de adsorción de Metolaclor realizadas sobre partículas de Sílica-NH₂, Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2.



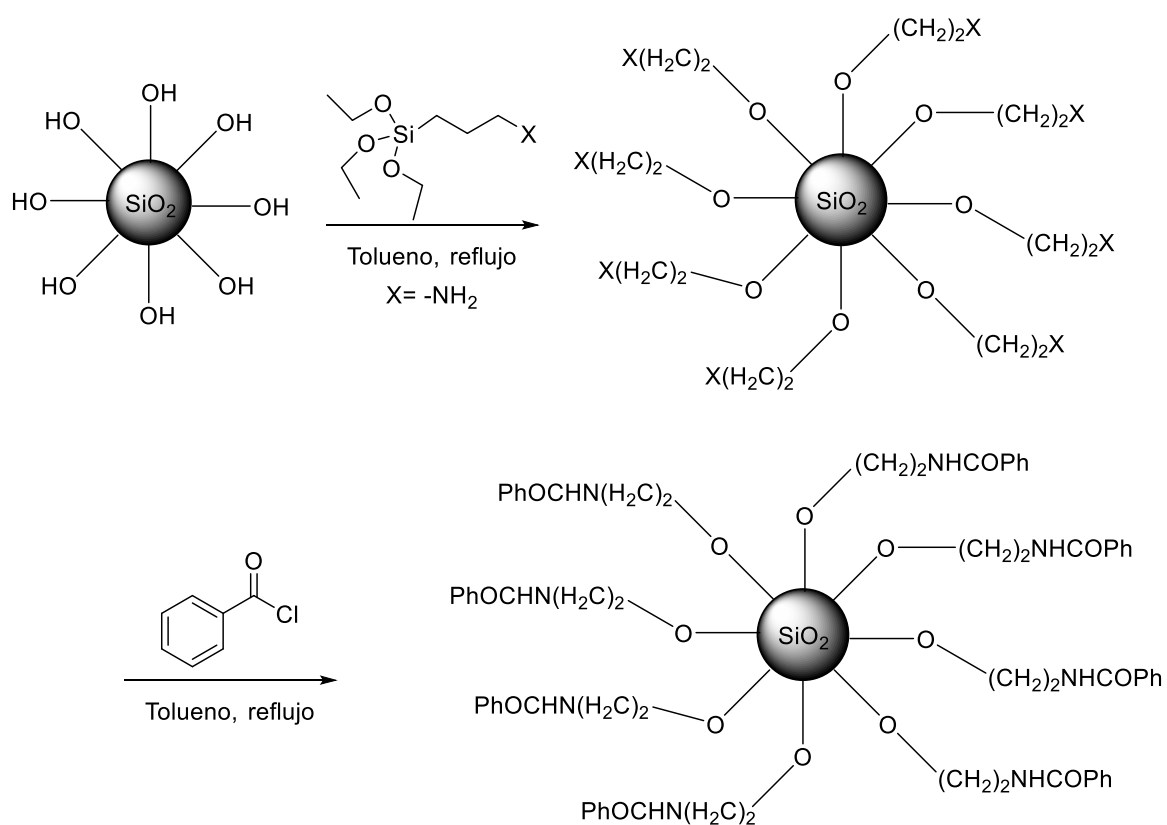
En este caso, puede realizarse un análisis similar al anterior. Tomando la Sílica-NH₂ como parámetro de comparación, al ver el resultado de esta en contraste con el obtenido para la sílica Sílica-NH₂.F1 puede verse una disminución en la capacidad de adsorción. Este hecho es explicable teniendo en cuenta que en este caso se da una combinación de dos factores; por un lado, la disminución en la superficie específica que se produce al realizar esta segunda funcionalización debería generar una baja aún más marcada en la capacidad de adsorción que se da en la saturación de la monocapa, ya que la misma disminuye de 255,8 m².g⁻¹ a 174,4 m².g⁻¹, es decir que es un 32% menor cuando la adsorción es solo un 22% menor. Esta diferencia tiene que ver con la presencia de grupos bencilos superficiales, los cuales mejoran la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, haciendo que la caída en la capacidad de adsorción no sea tan marcada.

En el caso de la sílica Sílica-NH₂.F2, se observa un marcado aumento en la capacidad de adsorción comparado con la sílica Sílica-NH₂. El mismo puede ser

atribuible a los mismos efectos que en el caso anteriormente descrito, ya que la superficie se encuentra funcionalizada con grupos que por un lado mejoran la interacción adsorbato-adsorbente y por otro, la disminución de la superficie específica en este caso es mucho menor que en el anterior (la superficie disminuye en torno a un 10%, bajando de $255,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $230,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

A partir de las reacciones de funcionalización realizadas es posible concluir que fue posible mejorar un 247% la capacidad de adsorción de la sílice amorfa a partir del camino de reacción indicado en el Esquema 3.2.5.

Esquema 3.2.5. Camino de reacción seguido para obtener Sílica-NH₂.F2 a partir de sílice desnuda.



3.2.5 - Referencias

1. Hayes Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition) 2010, Pages 1753-1769 Chapter 82 - Chloracetanilides William F. Heydens Ian C. Lamb Alan G.E. Wilson
2. Impact of Herbicides on Soil Biology and Function Advances in Agronomy Volume 136, 2016, Pages 133-220 Michael T. Rose Timothy R. Cavagnaro Craig A. Scanlan Terry J. Rose Tony Vancov Stephen Kimber Ivan R. Kennedy Rai S. Kookana Lukas Van Zwieten
3. Illinois bulletin No. 3 Article 4/April 13, 2007.
4. Biodegradación de las cloroacetanilidas en aguas utilizando consorcios bacterianos mesofílicos Ing. Boris Guzmán Martínez, Instituto politécnico nacional, México, 2017
5. WU, X.M et al. Effects of adsorption on degradation and bioavailability of metolachlor in soil. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2011, vol.11, n.3, pp.83-97. ISSN 0718-9516.
6. Adsorption and Desorption of Metolachlor and Metolachlor Metabolites in Vegetated Filter Strip and Cultivated Soil L. J. Krutz, S. A. Senseman, K. J. McInnes, D. W. Hoffman, and D. P. Tierney *J. Environ. Qual.* 33:939–945 (2004).
7. Otero, R., Esquivel, D., Ulibarri, M. A., Jiménez-Sanchidrián, C., Romero-Salguero, F. J., & Fernández, J. M. (2013). *Adsorption of the herbicide S-Metolachlor on periodic mesoporous organosilicas. Chemical Engineering Journal, 228, 205–213.*
8. Adsorption Isotherm Parameters of Atrazine and Metolachlor with Pecan Shell-based Activated Carbons *International Journal of Agricultural Science and Technology*, Vol. 4, No. 2—August 2016 M.A.S. Niandou *1, S. Luster-Teasley2, R.R. Bansode3, J.M. Novak4, D. Rehrah5, and M. Ahmedna.
9. Delgado L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review. *Sci. Total Environ.* **435-436**, 509-525 (2012).
10. Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* **35**, 1339-1348 (1997).
11. Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: Experimental and computational study

12. C. H. Giles, A. D. David smith, A. Huitson. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, No. 3, June 1974
13. C. H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakrwa. *Chem. Sot.*, London 3973 (1960).
14. C.H. Giles, A.P. D'Silva, e I.A Easton. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 766 (1974).
15. Y.S. Ho, J.F. Porter, G. Mckay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33
16. Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Koby, M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 147, 297-306 (2007).
17. Yu, F., Ma, J., Wu, Y.Q. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 192, 1730–1739 (2011).
18. Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian J. Chem.* 10, 1629-1638 (2017).
19. Zhaao, G., Li, J., Wang, X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphtol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. *Chem. Eng. Jour.* **173** 185-190. (2011)
20. Anderson, M.A. Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 34, 725-727 (2000).
21. Shu, H.T., Li, D.Y., Scala, A.A., Ma, Y.H. Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. *Sep. Purif. Technol.* 11, 27-36 (1997).
22. Chang, C.Y., Tsai, W.T., Ing, C.H., Chang, C.F. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite *J. Colloid Interface Sci.* 260, 273-279 (2003).
23. Chang, C.F., Chang, C.Y., Chen, K.H., Tsai, W.T., Shie, J.L., Y.H. Chen, Y.H, Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 29-34 (2004).
24. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* **53**, 655–665 (2003).
25. Laurella, S.L., Pis Diez, C.M., Lick, I.D., Allegretti, P.E., Erben, M.F. Evaluation of Silica as an Adsorbent for Carbendazim from Aqueous Solutions, *Int. J. Engineer. Techn. Research* **3**, 96-101 (2015).

3.3 - Pendimetalina

3.3.1 - Introducción

La Pendimetalina es un pesticida del grupo III (poco peligroso) perteneciente a la familia de las dinitroanilinas que posee actividad herbicida residual (puede actuar por períodos de incluso 3 o 4 meses). Controla selectivamente malezas anuales de hoja ancha y estrecha en numerosos cultivos.¹ Actúa interrumpiendo la polimerización de las proteínas que da lugar a la formación de los microtúbulos. La ausencia o la formación defectuosa de los microtúbulos imposibilita la división celular al quedar la célula en una metafase permanente sin poder llegar a la anafase y completar la mitosis, lo que explica la presencia de células multinucleadas en el tejido meristémico afectado.² La absorción por los brotes es el factor más importante en el control de dicotiledóneas de hoja ancha. Hay poca redistribución por traslocación. Si bien la acción de la Pendimetalina no impide la germinación por sí misma, las plantas afectadas mueren rápidamente después de la germinación o a continuación de la emergencia.

Suele formularse con clomazona, clortoluron, dimetenamida, imazamox y picolinaten.³ Los concentrados emulsionables de Pendimetalina cuando no está formulada con otro pesticida, tienen una concentración 33% y se utilizan en cultivos y plantaciones de ajo, alcaucil, algodón, brócoli, cebada, cebolla, cítricos, coliflor, frutilla, girasol, lechuga, maíz, papa, pimiento, puerro, repollo, soja, tomate, vid, zanahoria y tabaco.

Tiene una alta persistencia en suelo, siendo su vida media de 3 a 5 meses en el laboratorio y de 30 días en el campo. Su degradación depende de la temperatura y humedad del suelo, siendo más rápida en terrenos inundados que en condiciones aerobias. Se adsorbe fuertemente por la arcilla y materia orgánica y no hay riesgos de lixiviación. Las pérdidas por volatilización y fotodescomposición son pequeñas.

La Pendimetalina es ligeramente tóxica por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel. La mayor probabilidad de exposición es sufrida por los aplicadores durante la mezcla, la carga, la pulverización y el marcado.⁴ Asimismo, puede producir una leve irritación de piel.⁵ Se realizaron pruebas en ojos de conejos, resultando irritante para la córnea por aproximadamente 7 días. La inhalación de polvos o humos puede irritar leve o moderadamente los revestimientos de la boca, nariz, garganta y pulmones.⁶

La DL_{50} oral en ratas es superior a 5000 mg.kg^{-1} .⁵ La DL_{50} dérmica en conejos es superior a 2000 mg.kg^{-1} .

La concentración letal cincuenta, o CL_{50} , es la concentración de un producto químico en el aire o el agua que mata a la mitad de los animales experimentales

expuestos a ella durante un período de tiempo determinado. La CL_{50} en ratas luego de 4 horas de exposición es de 320 mg.L^{-1} .⁵

En cuanto a su toxicidad crónica, se realizaron estudios sobre perros, que mostraron aumentos en el nivel de fosfatasa alcalina y del peso del hígado luego de ser alimentados con 50 y 200 mg.kg^{-1} durante 2 años, respectivamente. No se observaron efectos con ingestas de $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ por día.^{6,7} También se realizaron estudios reproductivos sobre tres generaciones de ratas analizadas a niveles de hasta 250 mg.kg^{-1} , en los cuales se observó una disminución en la cantidad de descendientes, así como también una disminución en el aumento de peso desde el destete hasta la madurez. No se observaron efectos a 30 mg.kg^{-1} .^{6,7} Asimismo, no se produjeron defectos de nacimiento ni efectos tóxicos en los fetos cuando a las ratas embarazadas se les administraron dosis de hasta 500 mg.kg^{-1} . En cuanto a su mutagenicidad, la EPA ha informado que varios estudios, incluidas las pruebas en animales vivos y en cultivos de células de mamíferos y bacterias, han demostrado que la Pendimetalina no es mutagénica.⁷ Actualmente la EPA está revisando los datos de carcinogenicidad para la Pendimetalina.

3.3.2 - Caracterización estructural y propiedades fisicoquímicas.

3.3.2.1 - Propiedades fisicoquímicas de interés.

En la Tabla 3.3.1 se resumen varias propiedades fisicoquímicas de interés para la pendimetalina.⁸

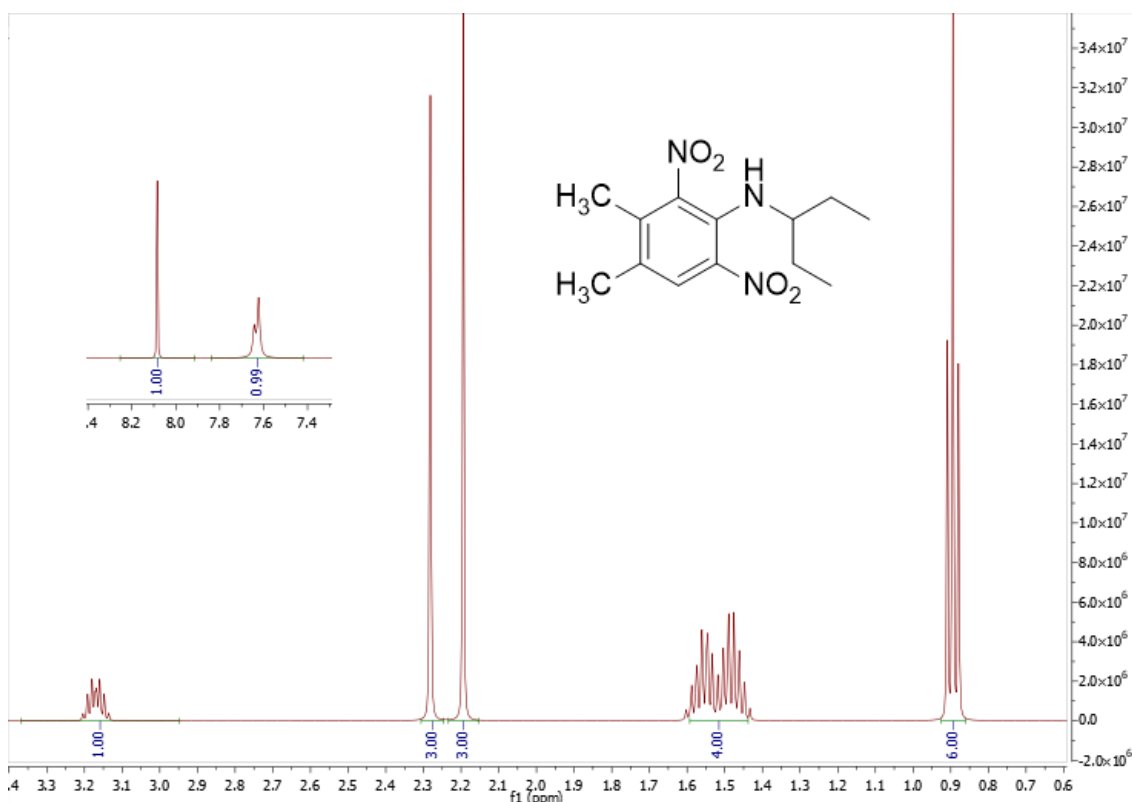
Tabla 3.3.1. Propiedades fisicoquímicas de la Pendimetalina.

Solubilidad en agua a 20°C (mg. L^{-1})	0,33
Solubilidad en solventes orgánicos a 20°C	Miscible en Benceno, acetona, octanol y xileno.
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	56
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	330
Coefficiente de partición octanol-agua a pH7 y 20°C	$2,51 \times 10^5$
Densidad (g.mL^{-1})	1,17
pKa	2,8
Presión de vapor a 20°C (mPa)	3,34
Constante de Henry a 25°C ($\text{Pa. M}^3. \text{Mol}^{-1}$)	1,27

3.3.2.2 - Estudio estructural por Resonancia Magnética Nuclear.

La estructura propuesta luego de la síntesis (capítulo 2, página 69) fue confirmada en solución por espectroscopía de resonancia magnética nuclear tanto protónica como de ^{13}C . En la Figura 3.3.1 puede verse el espectro de ^1H RMN. Debajo del mismo se encuentra realizada la asignación de picos correspondiente.

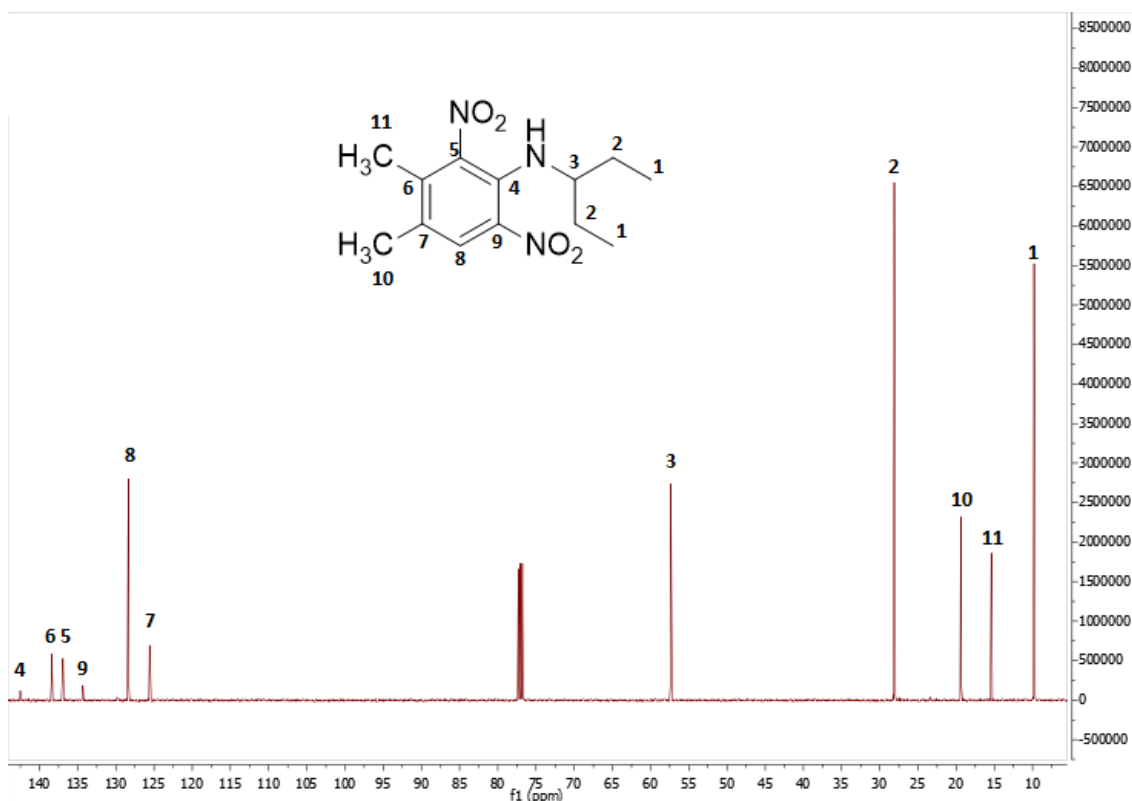
Figura 3.3.1 Espectro de ^1H RMN de la Pendimetalina.



- ✓ El triplete a δ 0,9 que integra para 6 protones puede ser asignado a los metilos del sustituyente isopentilo.
- ✓ Los dos multipletes a δ 1,5 que en conjunto integran para 4 protones pueden ser asignados a los dos metilenos directamente unidos a esos metilos.
- ✓ El protón faltante en el sustituyente isopentilo puede ser asignado al multiplete que aparece a δ 3,15.
- ✓ Los singuletes a δ 2,2 y 2,3 pueden ser asignados al desplazamiento de los grupos metilos sustituyentes del anillo aromático en posiciones *meta* y *para* al grupo amino, respectivamente.
- ✓ El singulete a δ 7,6 puede ser asignado al hidrógeno unido al nitrógeno de la anilina.
- ✓ El singulete a δ 8,1 corresponde al único hidrógeno del anillo aromático, el cual se encuentra muy desprotegido.

En la Figura 3.3.2 puede verse el espectro de ^{13}C RMN de la Pendimetalina. Por simplicidad, la asignación de los picos correspondientes fue realizada sobre el espectro.

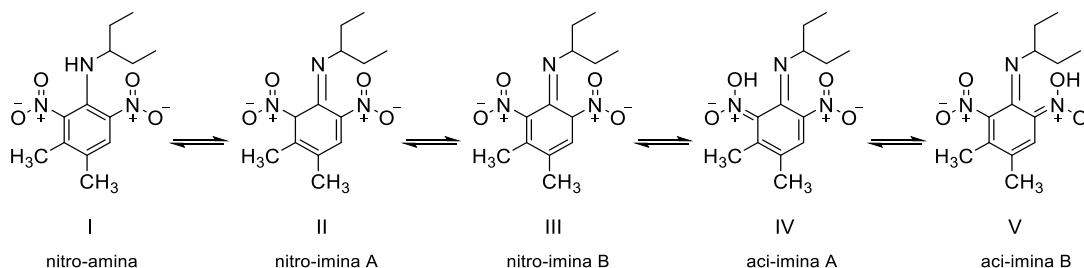
Figura 3.3.2. Espectro de ^{13}C RMN de la Pendimetalina.



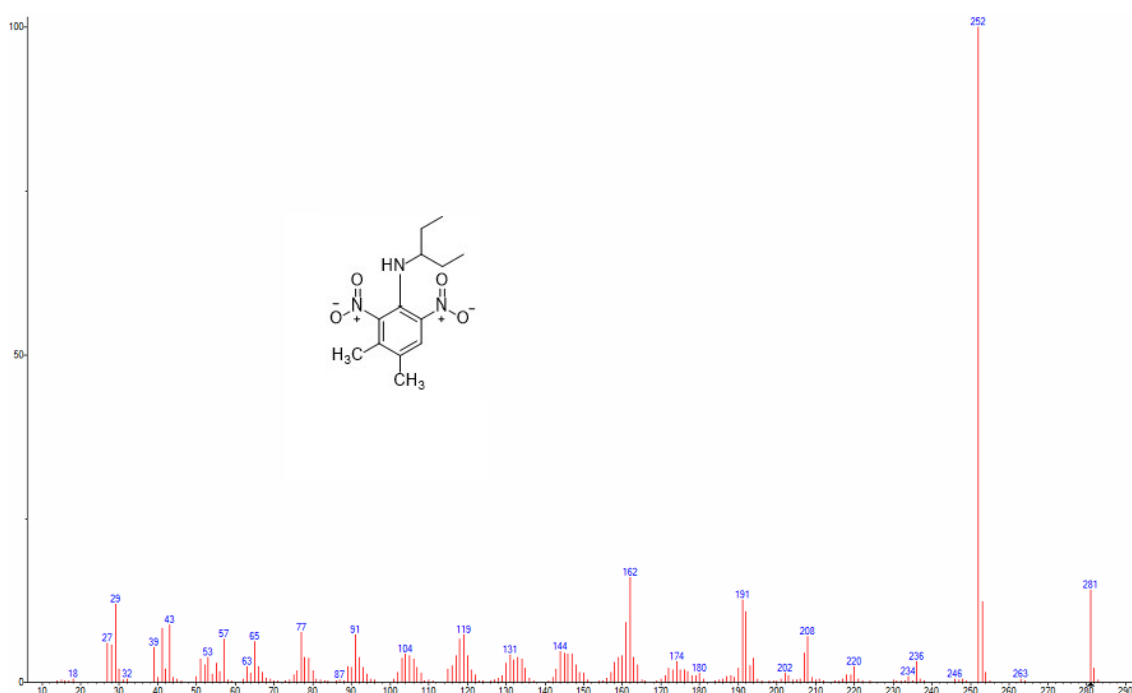
3.3.2.3 - Estudio estructural por Espectrometría de masas.

La familia de las 2,5-dinitroanilinas puede presentar un equilibrio tautomérico complejo entre varias formas posibles. En el esquema 3.3.1 pueden verse las posibles formas tautoméricas para la molécula de Pendimetalina.

Esquema 3.3.1. Formas tautoméricas para la molécula de Pendimetalina.



En la Figura 3.3.3 se muestra el espectro de masa de la Pendimetalina. En el mismo, los espectros de masa de todos los tautómeros en equilibrio que llegan a la fuente de ionización se encuentran solapados.

Figura 3.3.3. Espectro de masas de la Pendimetalina.

El estudio del equilibrio tautomérico por espectrometría de masas que se encuentra descrito a continuación se basa en dos suposiciones, las cuales han sido probadas de manera exitosa para describir especies tautoméricas en una amplia variedad de sistemas.⁹⁻¹⁵

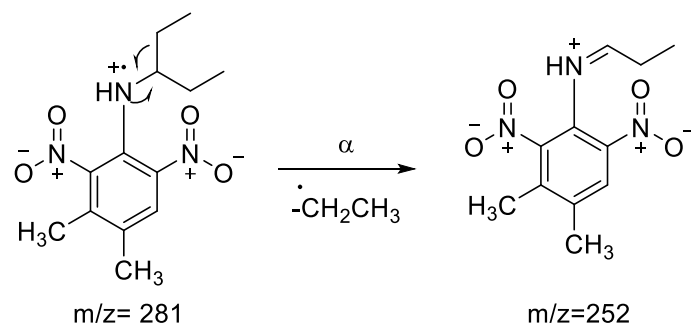
- ✓ Una vez que se forman los cationes radicales en la fuente de iones, incluido el ion molecular, no ocurre tautomerización en fase gaseosa o la misma puede ser ignorada. Dado que los efectos de la temperatura son relevantes para las determinaciones de las diferencias de entalpía, tanto las temperaturas del sistema de introducción de muestras (GC) como de la fuente de iones (MS) se modificaron para encontrar evidencia sobre la participación de especies neutras o iónicas en los resultados espectrométricos producidos por el tautomerismo. Para los compuestos estudiados, no se observan cambios significativos cuando se modificó la temperatura de la fuente de iones (datos no mostrados).¹⁶
- ✓ En general, los sistemas cromatográficos no pueden separar tautómeros, incluso cuando se ha visto excepcionalmente en algunas familias de compuestos.¹⁷.

El pico base del espectro se encuentra a $m/z=252$. El mismo se puede explicar a partir de todas las formas tautoméricas (**I-V**) a partir de una ruptura alfa después de una ionización en el nitrógeno básico, como puede verse en el Esquema 3.3.2 para el tautómero **I**. Este pico también puede provenir de un reordenamiento de hidrógeno después de la ionización en un átomo de oxígeno como se puede ver en el Esquema

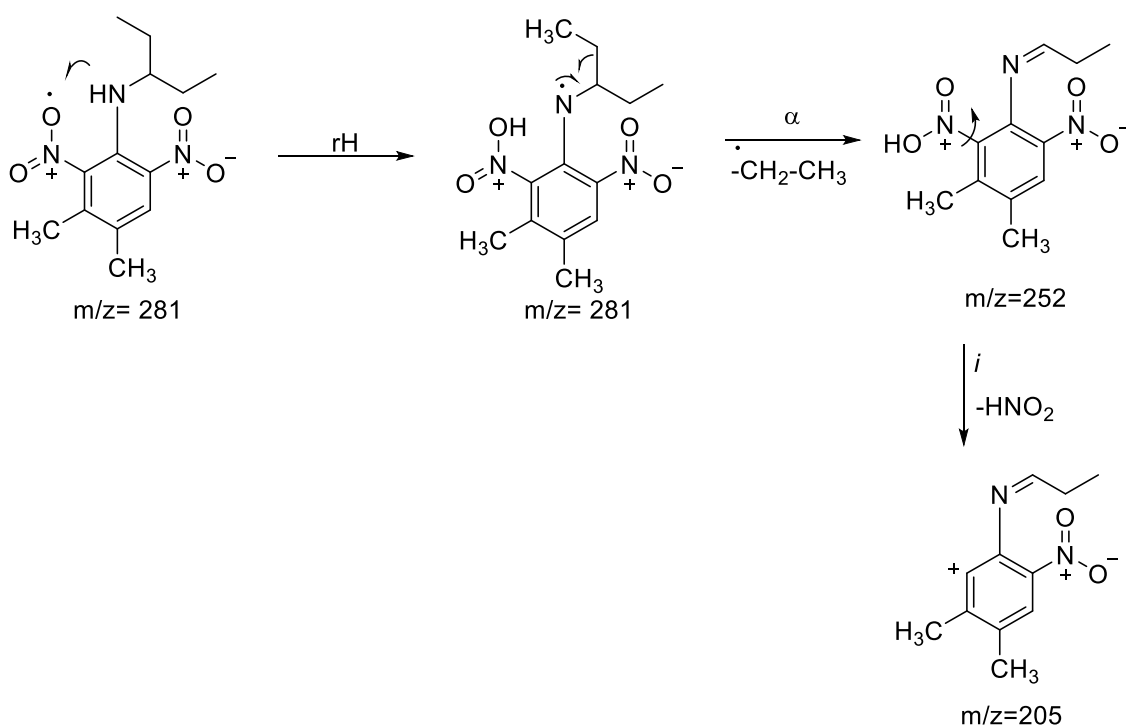
3.3.3. Los picos a $m/z=235$ y $m/z=189$ se deben a pérdidas neutras reportadas previamente para varios nitrocompuestos.¹⁸

Esquema 3.3.2. Camino de fragmentación propuesto para obtener el ion molecular a partir del tautómero I.

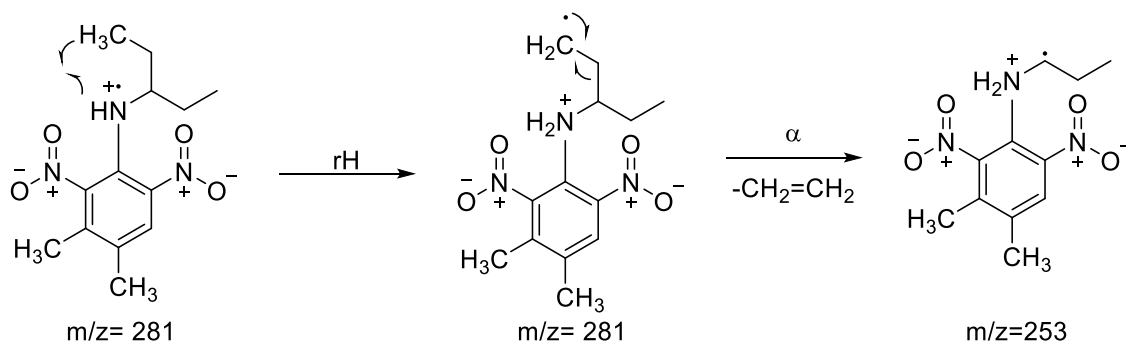
I.



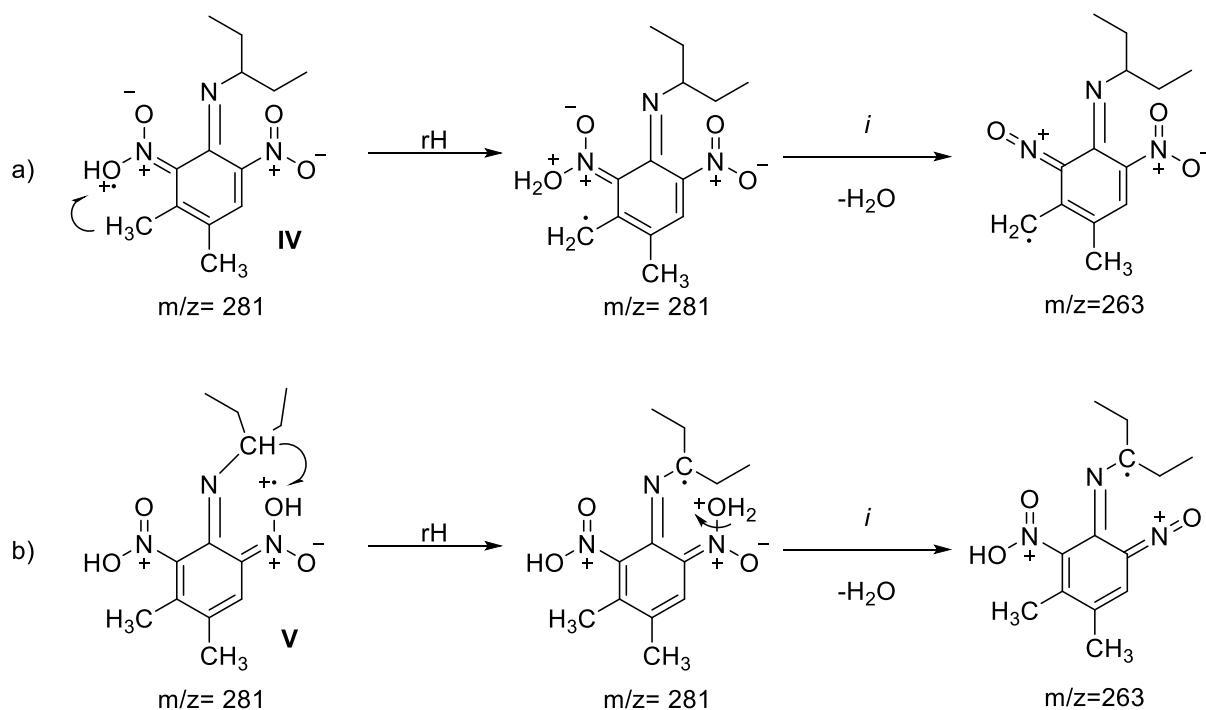
Esquema 3.3.3. Camino de fragmentación propuesto para explicar el ion a $m/z=205$ desde el tautómero I.



El pico a $m/z=253$ puede venir del ion molecular del tautómero I luego de un reordenamiento de hidrógeno, como puede verse en el Esquema 3.3.4.

Esquema 3.3.4. Camino de fragmentación propuesto para obtener el ion a $m/z=253$ desde el tautómero I.

El pico pequeño que aparece a $m/z=263$ solo puede ser explicado como una pérdida de agua que proviene de las dos formas *aci-imino* minoritarias (es decir, tautómeros **IV** y **V**) luego de un reordenamiento de hidrógeno, como se puede ver en el Esquema 3.3.5. Es importante recalcar que, aunque un pico que aparece en la zona alta del espectro presente poca abundancia, el hecho de que se observe es una evidencia a favor de la existencia de la forma tautomérica considerada.

Esquema 3.3.5. Caminos de fragmentación propuestos para los tautómeros **IV** (a) y **V** (b) para dar el pico a $m/z=263$.

El pico a $m/z=191$ ($M-90$)⁺ solo puede ser explicado desde los tautómeros **II** y **III** según el camino de fragmentación detallado en el Esquema 3.3.6. Dicho camino de fragmentación fue confirmado por experimentos de trampa de iones de GC-MS como se puede ver en la Tabla 3.3.2. La pérdida de metano como una molécula pequeña y

estable para formar un compuesto que, después de la desprotonación, forma un derivado indol (otra molécula estable aromática) puede actuar como fuerza impulsora para que se siga este camino.

Las rutas de fragmentación propuestas en los Esquemas 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 se confirmaron mediante experimentos de trampa de iones de GC-MS: los iones en $m/z=252$, $m/z=253$ y $m/z=263$ se generan a partir del ion molecular a $m/z=281$; el ion a $m/z=207$ proviene del ion que aparece a $m/z=253$ y el ion a $m/z=191$ del que está a $m/z=207$. Los resultados se resumen en la Tabla 3.3.2.

Esquema 3.3.6. Camino de fragmentación propuesto para obtener el pico a $m/z=191$ desde el tautómero

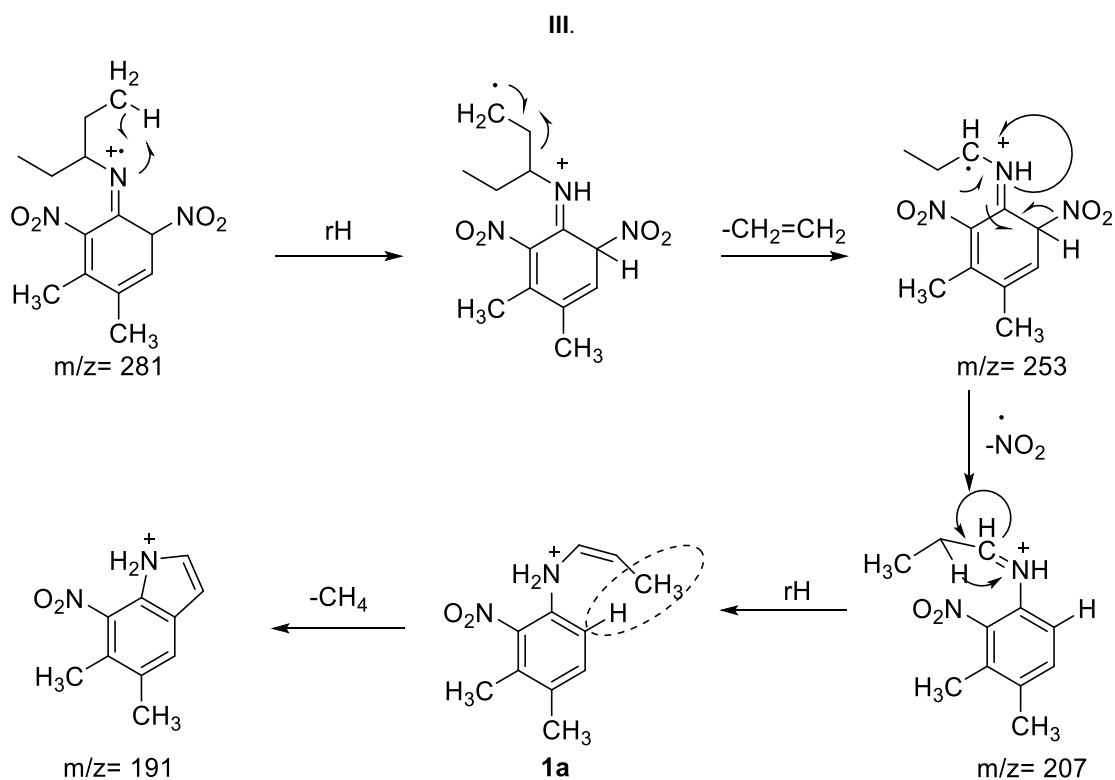


Tabla 3.3.2. datos obtenidos de experimentos de trampa de iones GC-MS para la Pendimetalina.

Ion precursor (m/z)	Iones producto relevantes (m/z)
281	252, 253, 263
253	207
207	191

Con el objetivo de tener un conocimiento más amplio y así obtener evidencia adicional para confirmar los caminos de fragmentación propuestos, se analizaron los espectros de masa de otras nitroanilinas de similares características. Los caminos de

fragmentación propuestos se utilizaron para explicar picos análogos en los espectros de la butralina y del alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobenílico, los que se muestran en las Figuras 3.3.4 y 3.3.5, respectivamente. Sobre los mismos puede verse la estructura correspondiente a cada compuesto. El resumen de los picos análogos puede verse en resumido en la Tabla 3.3.3.

Figura 3.3.4. Espectro de masas de la butralina.

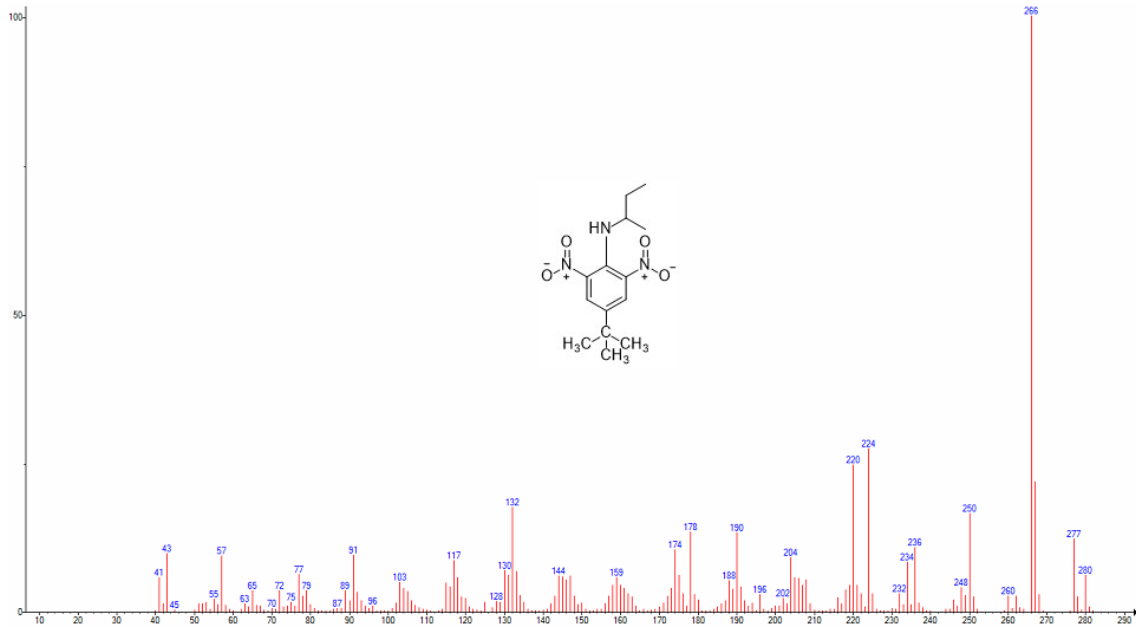


Figura 3.3.5. Espectro de masas del alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobenílico.

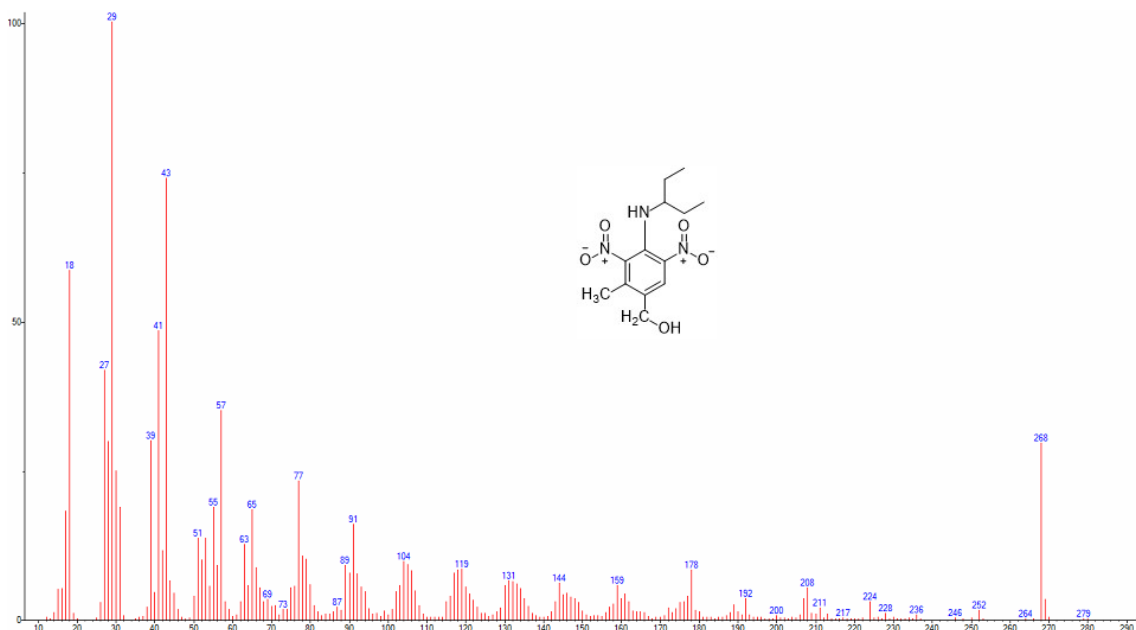
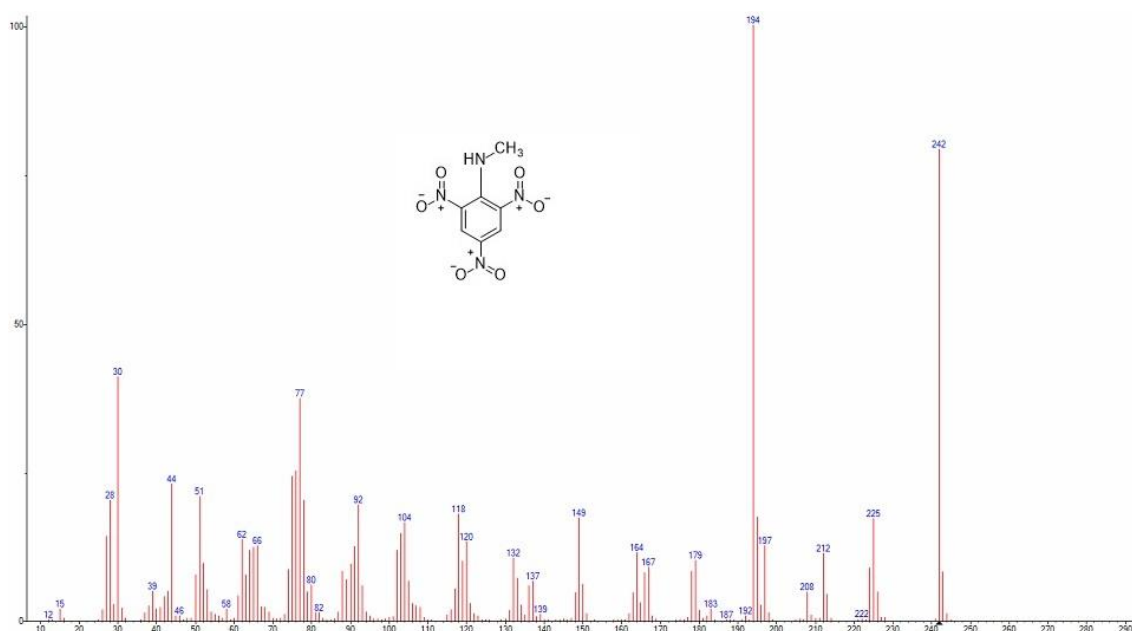


Tabla 3.3.3. Picos análogos para la butralina y para el alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobencílico siguiendo los caminos de fragmentación propuestos para la Pendimetalina.

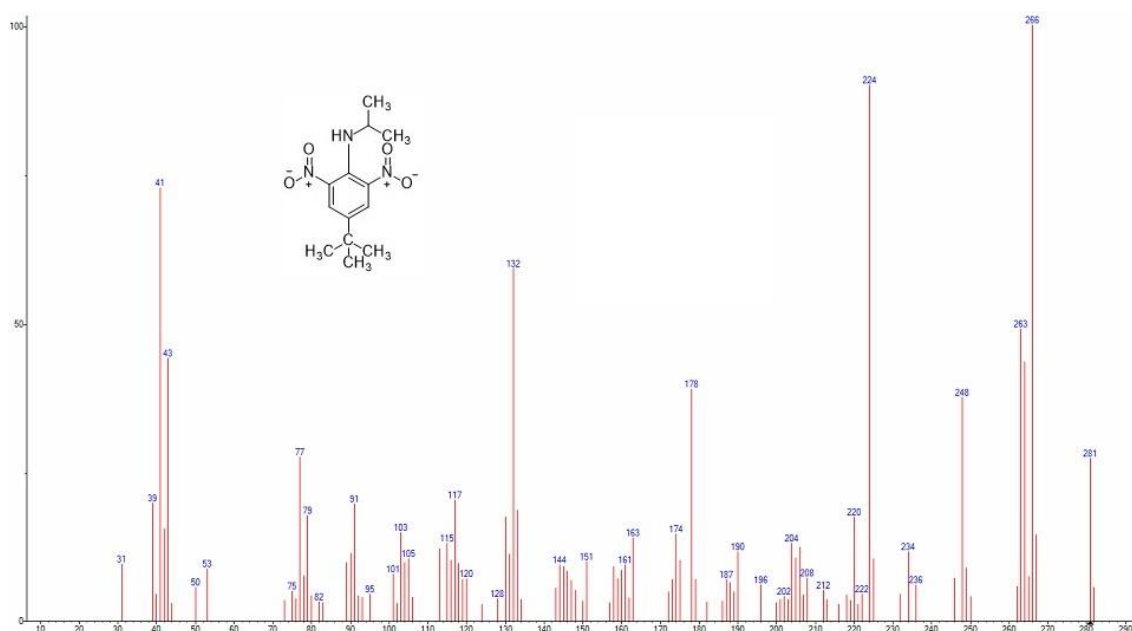
Pico análogo	Pendimetalina	Butralina	Alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobencílico
M	281	295	297
M-CH ₂ -CH ₃	252	266	268
M- CH ₂ =CH ₂	253	267	269
M- CH ₂ -CH ₃ - HNO ₂	205	220	222
M- CH ₂ =CH ₂ - CH ₄ - HNO ₂	191	205	207

Con el fin de encontrar evidencia adicional para confirmar la ruta propuesta en la Figura 3.3.9 para los tautómeros *nitro-imina* de la Pendimetalina, la butralina y el alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobencílico, se analizaron los espectros de dos dinitroanilinas que, aunque poseen los mismos grupos funcionales, no pueden seguir esta ruta debido a la ausencia de la cadena de tres carbonos que produce la ciclización en el paso final del camino de fragmentación. Estos espectros se pueden ver en las Figuras 3.3.12 y 3.3.13.

El espectro de la 2,4,6-trinitro-N-metilanilina, que se muestra en la Figura 3.3.6, presenta varios picos que pueden explicarse a partir de pérdidas lógicas los como picos a $m/z=225$, $m/z=224$ o $m/z=196$ (que corresponden a las pérdidas de $\cdot\text{OH}$, H_2O y $\cdot\text{NO}_2$, respectivamente). El pico base se puede explicar como una pérdida de HNO_2 seguida de una pérdida de H por una ruptura α . Es necesario resaltar la ausencia del pico a $m/z=M-90$.

Figura 3.3.6. Espectro de masas de la 2,4,6-trinitro-N-metilaniлина.

En el espectro de 4-dimetiletil-N-metiletil-2,6-dinitroanilina, el cual se encuentra en la figura 3.3.7, pueden observarse muchas pérdidas lógicas, como la pérdida de un grupo metilo a $m/z=266$, $M-H_2O$ a $m/z=263$ y $M-NO_2$ -tertbutilo a $m/z=178$. Una vez más, no hay presencia de un pico en $m/z=M-90$.

Figura 3.3.7. Espectro de masas de la 4-dimetiletil-N-metiletil-2,6-dinitroanilina.

Las evidencias encontradas en los espectros de masa de estos últimos compuestos constituyen un apoyo adicional al camino de fragmentación propuesto en la Figura 3.3.9, dado que estos compuestos no pueden producir la eliminación de metano final.

3.3.2.3 - Estudio estructural por cálculos teóricos.

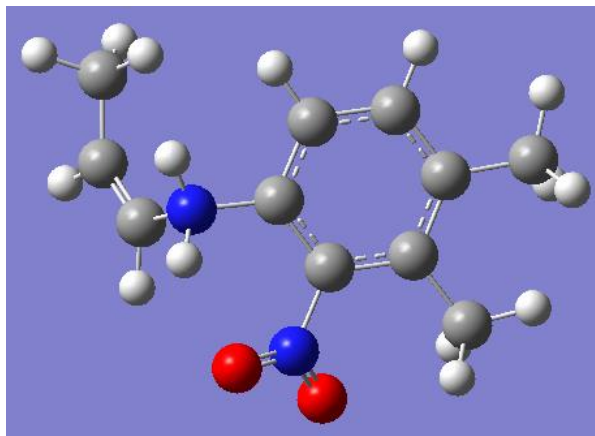
El análisis experimental realizado hasta este punto fue complementado con cálculos teóricos. Para tal fin se calculó la estabilidad relativa de los cinco tautómeros posibles para la Pendimetalina usando el software Gaussian, método B3LYP y la base 6-311++G(d,p). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.4. La energía comparativamente más baja que posee el tautómero II se puede explicar debido a la disminución en la repulsión estérica entre el grupo nitro y el grupo metilo cuando el átomo de carbono se encuentra hibridado sp^3 . Aunque estos cálculos sugieren que sólo sea posible la existencia del tautómero I, se debe tener en cuenta que son cálculos en fase gaseosa, que pueden ser diferentes a los resultados de la fase condensada, por lo que podríamos presumir la posible existencia de otros tautómeros. Por ejemplo, algunas bases de ácido nucleico tienen composiciones muy diferentes en la fase gaseosa en comparación con el estado sólido.^{19,20}

Tabla 3.3.4. Estabilidad relativa calculada para los tautómeros I-V.

Tautómero	Energía relativa (kcal/mol)
I	0
II	27,85
III	33,37
IV	32,36
V	33,39

Se obtuvo más información de apoyo mediante el estudio de la estructura del intermediario **1a** de la Figura 3.3.9 mediante cálculos teóricos utilizando el software Gaussian, con el método B3LYP y utilizando la base 6-311++G(d,p). Se realizó el *scan* de la rotación del ángulo diedro entre el anillo y el grupo $NH_2CHCHCH_3$ de este intermedio y se encontró un mínimo de energía local cuando el grupo metilo se aproxima al átomo de hidrógeno en el anillo, lo cual se encuentra representado en la Figura 3.3.8. Este resultado apoya la ruta de fragmentación propuesta en el Esquema 3.3.6 y, por lo tanto, la existencia de los tautómeros II y III en coexistencia con I, IV y V.

Figura.3.8. Conformación de mínima de energía encontrada para el compuesto **1a** del Esquema 3.3.6.



3.3.3 - Estudio del proceso de adsorción de la Pendimetalina

Se estudiaron los procesos de adsorción de la Pendimetalina sobre las partículas de sílica y sílica funcionalizada previamente sintetizadas y caracterizadas en el presente trabajo de tesis. Los resultados se utilizaron para compararlos con los obtenidos para los procesos de adsorción realizados sobre los mismos adsorbentes utilizando Metolaclor como adsorbato.

La cuantificación en todos los casos se ha realizado utilizando espectroscopía UV-Visible, realizando previamente curvas de calibración de concentración conocida y midiendo, para el caso de la Pendimetalina, a 425nm. En todos los casos se realizó un blanco que consistió en dejar en agitación una solución de idéntica fuerza iónica y pH que las soluciones de pesticida, pero con concentración nula del mismo.

3.3.3.1 - Estudio del equilibrio de adsorción

A fin de estudiar los equilibrios de adsorción en modo discontinuo, se preparó una solución madre de 36 mg.L^{-1} a partir de la cual se realizaron las diluciones correspondientes. No pudieron emplearse cantidades menores debido al límite de detección del equipo UV disponible para tomar las medidas.

Las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo con una solución de Pendimetalina de concentración inicial 36 ppm, manteniendo constante la masa de adsorbente. Los resultados se cuantificaron utilizando la Ecuación 3.3.1:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \text{ [Ecuación 3.3.1]}$$

donde C_o y C_t representan las concentraciones iniciales y a un tiempo t respectivamente (ppm), V es el volumen de la solución (en litros) y m es la masa de adsorbente utilizada (en gramos). De este modo se determinó el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio dinámico.

Para los experimentos de isotermas de equilibrio de adsorción se pusieron en contacto 50 mL de solución de pesticida de diferentes concentraciones con una masa fija de adsorbente ($10,00 \pm 0,20$ mg de cada sílica) para cada sistema de adsorción.

Se puede determinar la capacidad de adsorción a partir de la Ecuación 3.3.2:

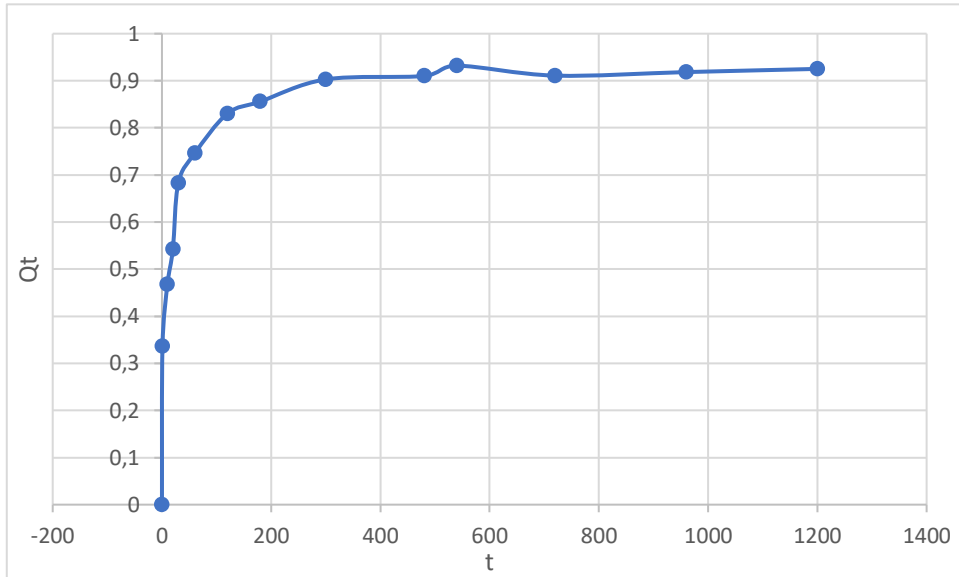
$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \text{ [Ecuación 3.3.2]}$$

donde C_o es la concentración inicial (ppm) y C_e es la cantidad medida en el espectrofotómetro para la solución en equilibrio (ppm).

3.3.3.1.1 - Cinética de adsorción

En la Figura 3.3.9 se encuentran representadas las cantidades de Pendimetalina adsorbida sobre partículas de sílica desnuda. En ambos casos se puede apreciar un significativo incremento de las cantidades adsorbidas en los primeros minutos. Dicho comportamiento es razonable teniendo en cuenta la gran cantidad de sitios activos disponibles inicialmente y la facilidad de acceso a los mismos. Posteriormente comienzan a jugar un papel importante los procesos difusivos a partir de los cuales las moléculas de pesticida acceden a sitios menos disponibles. Es por ello que, las cantidades adsorbidas comienzan a aumentar cada vez menos con el avance del tiempo. El equilibrio de adsorción se alcanza en tiempos menores a los 120 minutos en ambos casos. Estos tiempos de equilibrio fueron tomados como parámetros para los experimentos de adsorción en discontinuo.

Figura 3.3.9. Cinéticas de adsorción de Pendimetalina sobre sílica desnuda.



En las Figuras 3.3.10, 3.3.11 y 3.3.12 pueden observarse las representaciones de los ajustes de los resultados experimentales obtenidos para los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich, respectivamente. El cálculo de los parámetros correspondientes se encuentra resumido en la Tabla 3.3.5.

Figura 3.3.10. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo-primer orden.

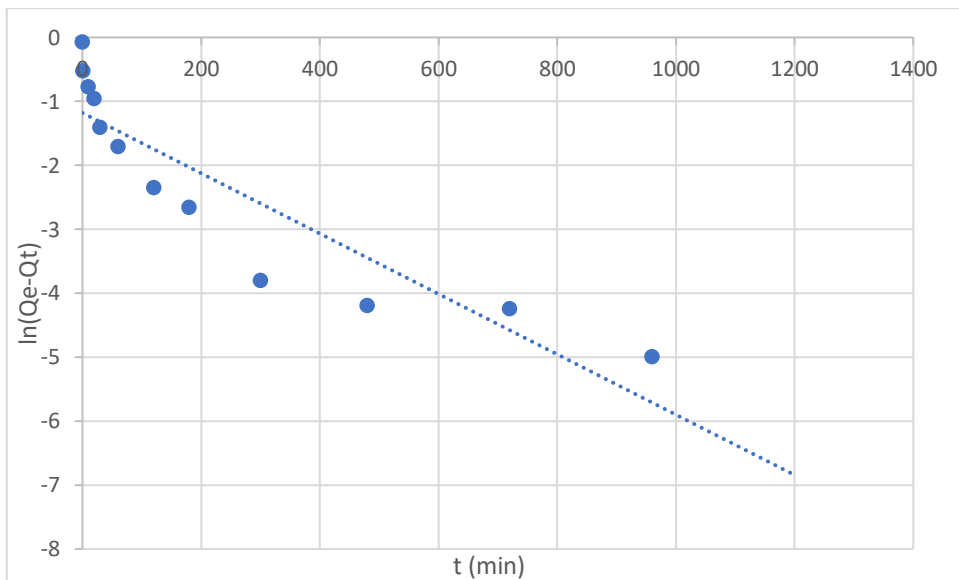


Figura 3.3.11. Ajuste lineal para el modelo cinético de pseudo- segundo orden.

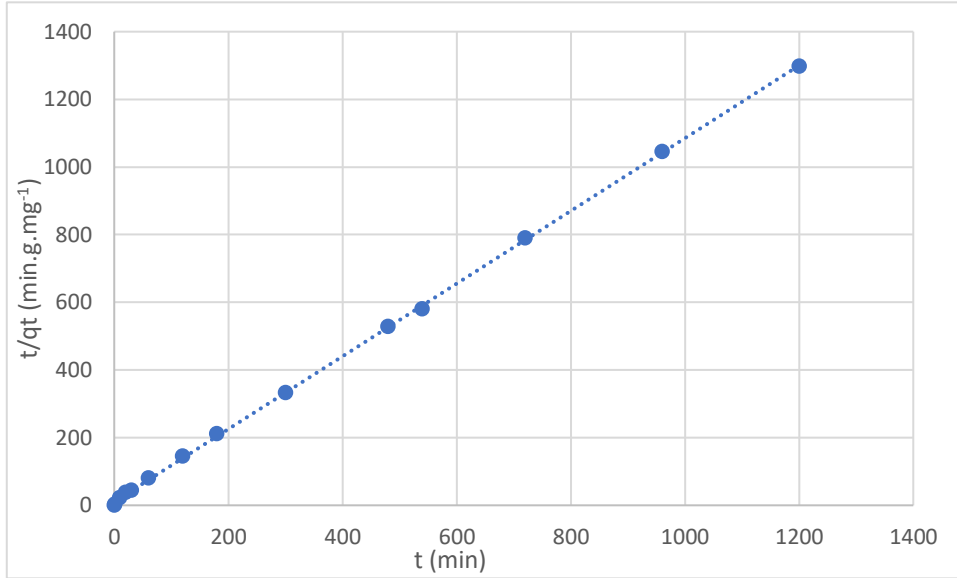


Figura 3.3.12. Ajuste lineal para el modelo cinético de Elovich.

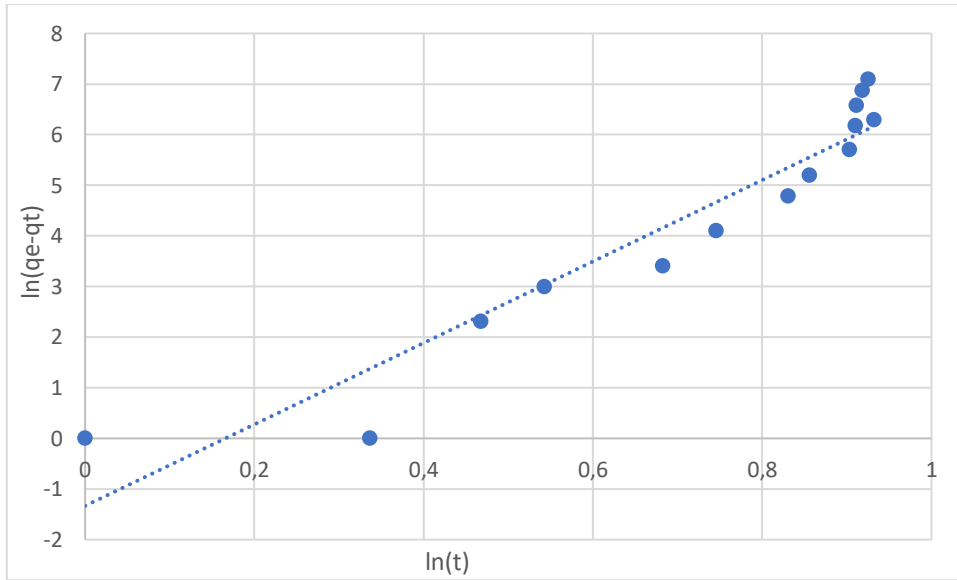


Tabla 3.3.5. Resumen de los parámetros calculados a partir de las cinéticas de adsorción linealizadas.

	Modelo								
	Pseudo- primer orden			Pseudo- segundo orden			Modelo de Elovich		
	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	α	β	R ²
Sílica desnuda	-0.047	3,25	0,8208	11,1.10 ⁻²	0,93	0,9998	6,83	0,124	0,9035

A partir de los datos obtenidos se puede concluir que el modelo que mejor ajusta para la adsorción sobre partículas de sílica desnuda es el de pseudo-segundo orden, existiendo una buena correlación entre los valores predichos por el mencionado modelo y los valores experimentales obtenidos. El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de centros activos del adsorbente.

3.3.4 - Estudio del proceso de adsorción la Pendimetalina sobre materiales silíceos.

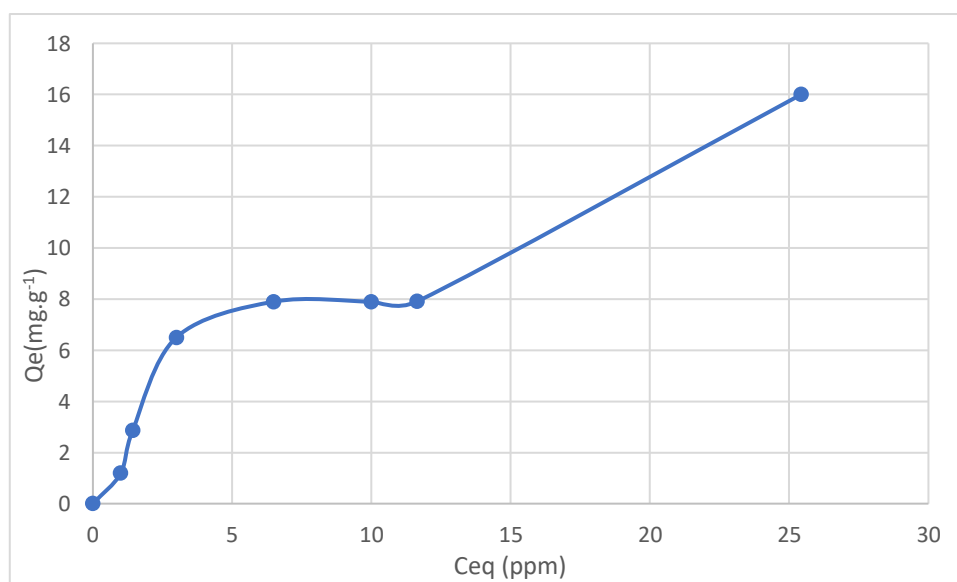
El empleo de materiales del tipo silíceos como adsorbentes de compuestos orgánicos ha sido extensamente investigado.²¹⁻²⁴ Algunos de estos materiales como zeolitas, sílice y arcillas son generalmente amigables con el medio ambiente siendo utilizados para la eliminación de contaminantes ambientales.^{25,26}

Es por ello por lo que se llevó a cabo una serie de experiencias utilizando como adsorbentes sílica amorfa y sílica derivatizada.

3.3.4.1 - Isoterma de adsorción

La Figura 3.3.13 muestra la isoterma de adsorción en equilibrio de la Pendimetalina sobre sílica desnuda a temperatura ambiente con una fuerza iónica regulada con cloruro de sodio como electrolito soporte de 0,01 M.

Figura 3.3.13. Isoterma de adsorción de Pendimetalina realizada sobre partículas de sílica desnuda.



Inicialmente, es preciso indicar nuevamente la gran diferencia en la capacidad de adsorción que presentan los materiales silíceos en comparación con los materiales carbonosos utilizados para el caso del Metolaclor, volviendo a tener resultados para la saturación de la monocapa en el orden de los 8 mg.g^{-1} . En cuanto a la forma de la isoterma, según la clasificación de Giles esta es claramente de tipo **S** hasta saturación de monocapa. La formación de una segunda capa de adsorción luego de una meseta hace que esta isoterma pueda ser clasificada dentro del subgrupo 2. En estas isotermas, el aumento en la concentración de adsorbtivo favorece la adsorción, debido principalmente a interacciones colaterales entre moléculas sobre la superficie del material. Estas son características de adsorbatos que presentan una moderada atracción intermolecular, depositándose de forma vertical sobre el sólido y compitiendo por los sitios activos con las moléculas del solvente o de otra especie adsorbida. Al llegar al *plateau*, el adsorbente no tiene la capacidad de retener más soluto, pero existe fuerte interacción adsorbato-adsorbente. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa.

3.3.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

En la Figura 3.3.14 se muestra el resultado del modelado para la isoterma obtenida (hasta saturación de monocapa) según varios de los tipos de isotermas descritas en el capítulo introductorio del presente trabajo de tesis. Los parámetros se encuentran detallados en la Tabla 3.3.6.

Figura 3.3.14. Modelado de la isoterma de adsorción de Pendimetalina realizada sobre partículas de sílica desnuda.

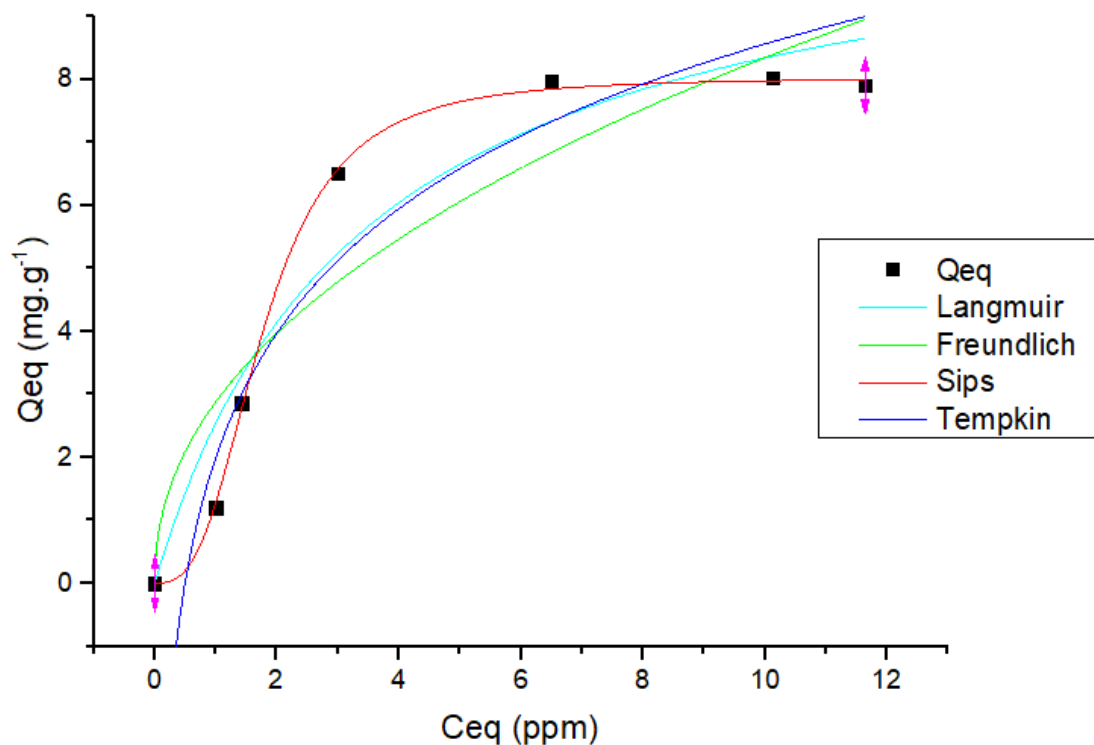


Tabla 3.3.6. Parámetros obtenidos del modelado de la isoterma de adsorción de Metolaclor realizada sobre partículas de sílica desnuda.

Modelo	Langmuir		Freundlich		Sips		Tempkin	
	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor	Parám.	Valor
Sílica	R^2	0,9072	R^2	0,828	R^2	0,9988	R^2	0,916
	Q ($mg \cdot g^{-1}$)	11,17	K ($mg \cdot g^{-1}$)	2,877	Q_{sat} ($mg \cdot g^{-1}$)	8,02	b	867,44
	b ($dm^3 \cdot mg^{-1}$)	0,14732	n	2,163	k ($L \cdot g^{-1}$)	0,56	A ($L \cdot g^{-1}$)	2,01
					n	2,88		

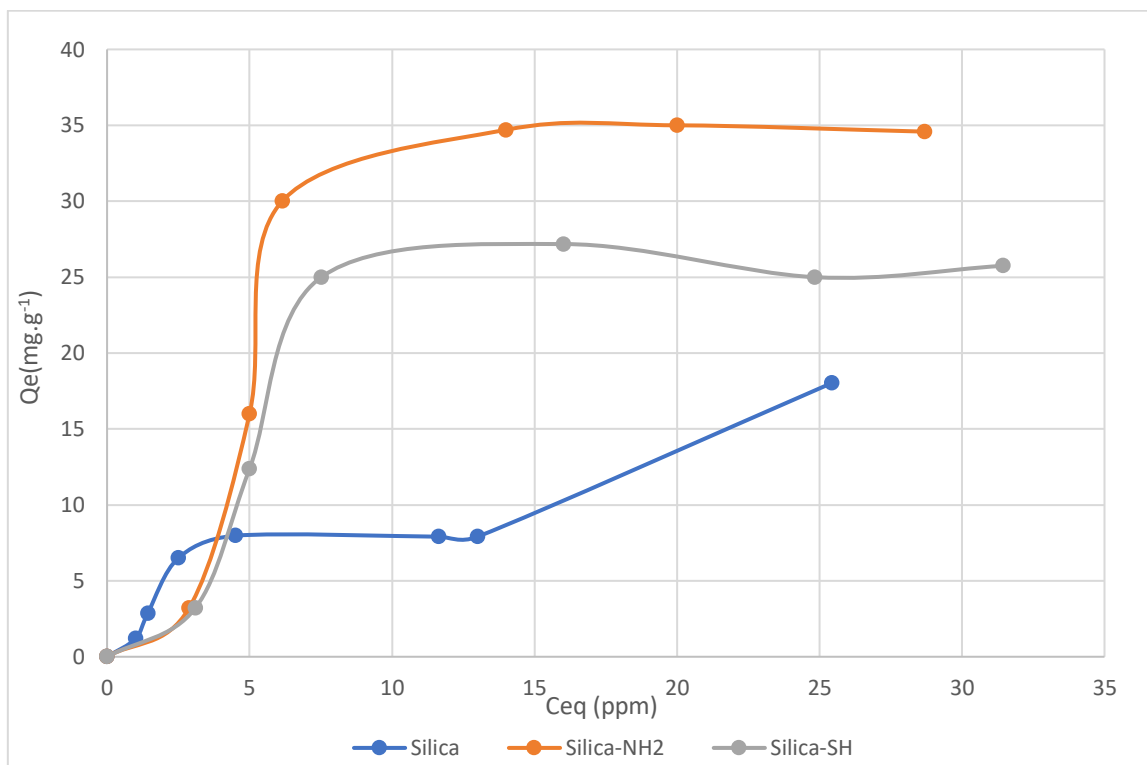
Como se desprende de la comparación de los datos obtenidos de los modelados con los resultados experimentales, el modelo que mejor describe el comportamiento del sistema es el modelo de Sips. Este modelo es una fusión de los de Langmuir y Freundlich. La diferencia con el modelo de Langmuir es la presencia de un parámetro adicional n ; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. n puede considerarse como una medida de la heterogeneidad de la superficie, heterogeneidad que puede deberse tanto a la superficie del adsorbente como a la del adsorbato o incluso a ambas.

Cuanto mayor sea n mayor será la heterogeneidad del sistema. Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas concentraciones.

3.3.4.3 - Comparación de la capacidad de adsorción sobre sílicas funcionalizadas.

En la Figura 3.3.15 puede verse una comparación de las isothermas obtenidas a temperatura ambiente para la Pendimetalina utilizando como adsorbentes partículas de sílica desnuda y las sílicas funcionalizadas Sílica-NH₂ y Sílica-SH.

Figura 3.3.15. Isothermas de adsorción para Pendimetalina realizadas sobre partículas de sílica desnuda, Sílica-NH₂ y Sílica-SH.

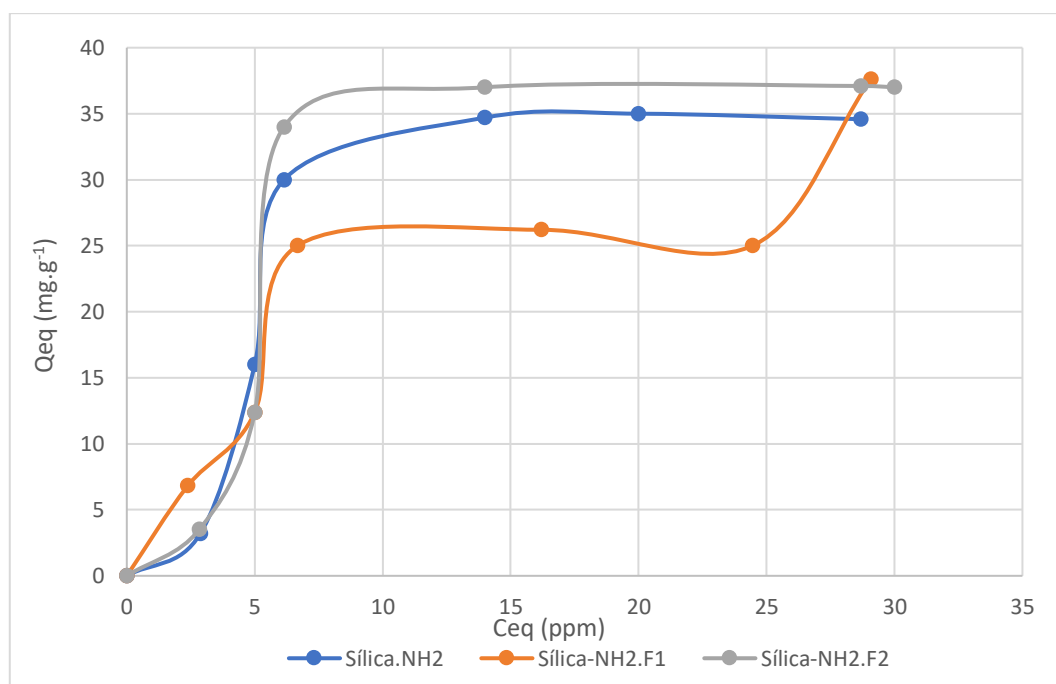


En este caso, para ambas sílicas funcionalizadas puede observarse un significativo aumento en la capacidad de adsorción. Para el caso de la sílica funcionalizada con grupos amino este aumento es aún más marcado, llegando a una capacidad de adsorción para saturación de la monocapa de alrededor de 35 mg.g⁻¹, aproximadamente un 430% mayor que la obtenida utilizando sílica desnuda como adsorbente. Si bien el aumento es algo menor para el caso de la sílica funcionalizada con grupos tiol, la mencionada derivatización mejora la capacidad de adsorción un 325%, aproximadamente. Estos significativos aumentos pueden explicarse teniendo en

cuenta la eficiente interacción electrostática que podría producirse entre la nube π del anillo aromático y los pares libres de los grupos expuestos superficialmente.

En la Figura 3.3.16 se encuentra realizada una segunda comparación de capacidades de adsorción. En esta se encuentran representadas las isothermas correspondientes a las partículas de sílica funcionalizada Sílica-NH₂ y las de los productos de la segunda reacción de funcionalización, es decir, los adsorbentes nombrados como Sílica-NH₂.F1 (funcionalizada con ácido fenoxiacético) y Sílica-NH₂.F2 (funcionalizada con cloruro de benzoílo).

Figura 3.3.16. Isothermas de adsorción de Pendimetalina realizadas sobre partículas de Sílica-NH₂, Sílica-NH₂.F1 y Sílica-NH₂.F2.

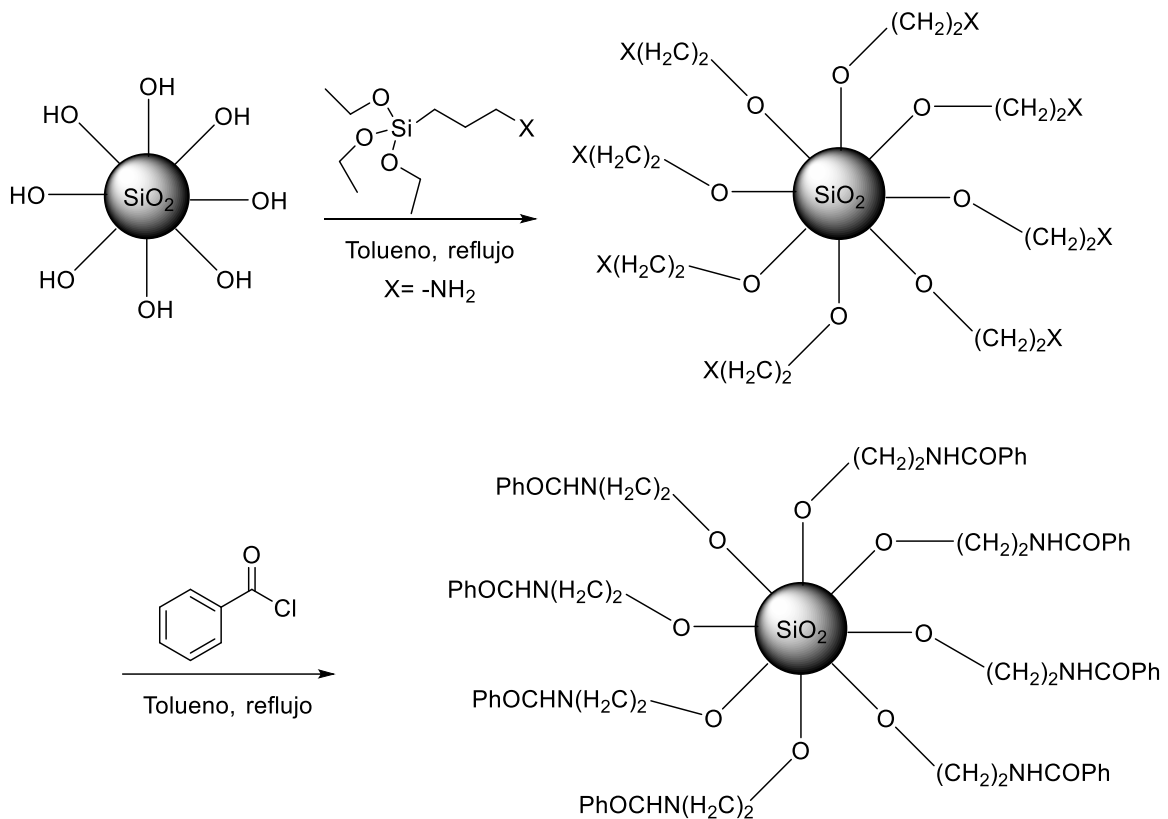


En este caso, puede realizarse un análisis similar al anteriormente utilizado. Tomando la Sílica-NH₂ como parámetro de comparación, al ver el resultado de esta en contraste con el obtenido para la sílica Sílica-NH₂.F1 puede observarse una disminución en la capacidad de adsorción. Este hecho es explicable teniendo en cuenta que la disminución en la superficie específica que se produce al realizar esta segunda funcionalización es de un 32%, ya que esta pasa de 255,8 m².g⁻¹ a 174,4 m².g⁻¹. Si bien la disminución en la capacidad de adsorción para la saturación de la monocapa se encuentra en el orden de esta disminución, la misma se ve levemente aminorada por la mejora en la interacción que se produce entre las superficies de adsorbato y adsorbente al exponer sobre la segunda grupos bencilo.

En el caso de la sílica Sílica-NH₂.F2, se observa un leve aumento en la capacidad de adsorción comparado con la sílica Sílica-NH₂. El mismo es atribuible a los mismos efectos que en el caso anteriormente descrito, ya que la superficie se encuentra funcionalizada con grupos que por un lado mejoran la interacción adsorbato- adsorbente y por otro, la disminución de la superficie específica en este caso es mucho menor que en el anterior (la superficie disminuye en torno a un 10%, bajando de 255,8 m².g⁻¹ a 230,8 m².g⁻¹).

A partir de las reacciones de funcionalización realizadas es posible concluir que fue posible mejorar un 462% la capacidad de adsorción de la sílice amorfa a partir del camino de reacción indicado en el Esquema 3.3.7.

Esquema 3.3.7. Camino de reacción seguido para obtener Sílica-NH₂.F2 a partir de sílica desnuda.



3.3.3 - Referencias

1. Evaluación agroeconómica de los herbicidas Pendimetalina, oxifluorfen, alaclor y fluazifop en cebolla (*Allium cepa* L.) Juan Luis Gómez Werner
2. S. Soloneski, M. L. Larramendy. *Herbicidas, theory and applications*.
3. Vademécum de Productos Fitosanitarios y Nutricionales de Carlos De Liñán 2018
4. 1985 (March 31). Chemical Fact Sheet For: Pendimethalin (Fact Sheet No. 50). Office of Pesticide Programs, US EPA, Washington, DC.
5. WSSA Herbicide Handbook Committee. 1989. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America, 6th Ed. WSSA, Champaign, IL.
6. Occupational Health Services, Inc. 1991 (Feb. 21). MSDS for Pendimethalin. OHS Inc., Secaucus, NJ.
7. US Environmental Protection Agency. 1987 (Dec. 16). Pesticide Tolerance for pendimethalin. Federal Register 52(241): 47734-5.
8. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/511.htm>
9. Allegretti PE, Milazzo CB and Furlong JJP. Mass spectrometry as a tool for the determination of heats of tautomerization of thioamides in gas phase. *Eur J Mass Spectrom*. 2005, 11: 53.
10. Allegretti PE, Schiavoni MM, Guzman C, et al. Mass spectral study of the occurrence of tautomeric forms of thiohydantoin. *Eur J Mass Spectrom*. 2007, 3: 291.
11. Giussi JM, Ponzinibbio A, Cortizo MS, et al. 3-Hydroxy-4-methyl-4-pentenitrile and 4-methyl-3-oxo-4-penteno-nitrile: study of the tautomeric equilibria in gas phase and in solution. *Spectrochim Acta A*. 2010, 77: 367.
12. Saraví Cisneros H, Laurella SL, Ruiz DL, et al. Spectrometric study of the nitrile-ketenimine tautomerism. *Int. J. Spectrosc*. 2009, 18.
13. Giussi JM, Gastaca B, Albasa A, et al. Determination of thermodynamic parameters of tautomerization in gas phase by mass spectrometry and dft calculations. Keto-enol versus nitrile-ketenimine equilibria. *Spectrochim Acta A*. 2011, 78: 868.
14. Ruiz DL, Schiavoni MM, Laurella SL, et al. The evidence for the occurrence of tautomeric structures for selected aldehydes and thioaldehydes. *Spectrochim Acta A*. 2011, 78: 1386.
15. Saraví Cisneros H, Erben M, Della Vedova CO, et al. Determination of heats of tautomerization nitrile-ketenimine by mass spectrometry. *Eur J Mass Spectrom*. 2011, 17: 125.

16. Allegretti PE, Milazzo CB and Furlong JJP. Mass spectrometry as a tool for the determination of heats of tautomerization of thioamides in the gas phase. *Eur. J. Mass Spectrom.* 11, 53 (2005).
17. Allegretti PE, Schiavoni MM, Di Loreto HE, et al. Separation of keto-enol tautomers in β -ketoesters: a gas chromatography-mass spectrometric study. *J. Mol. Struct.* 2001, 560: 327.
18. Egsgaard H and Carlsen L. Mass spectrometry of nitro and nitroso compounds. *PATAI's Chemistry of Functional Groups* by John Wiley & Sons, Ltd. 2009.
19. Yanga Z and Rodgers MT, Theoretical studies of the unimolecular and bimolecular tautomerization of cytosine *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6: 2749, 2004.
20. Belova NV, Oberhammer H, Trang NH and Girichev GV, Tautomeric Properties and Gas-Phase Structure of Acetylacetone, *J. Org. Chem.* 7912: 5412, 2014.
21. Anderson, M.A. Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 34, 725-727 (2000).
22. Shu, H.T., Li, D.Y., Scala, A.A., Ma, Y.H. Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. *Sep. Purif. Technol.* 11, 27-36 (1997).
23. Chang, C.Y., Tsai, W.T., Ing, C.H., Chang, C.F. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite *J. Colloid Interface Sci.* 260, 273-279 (2003).
24. Chang, C.F., Chang, C.Y., Chen, K.H., Tsai, W.T., Shie, J.L., Y.H. Chen, Y.H, Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 29-34 (2004).
25. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* **53**, 655–665 (2003).
26. Laurella, S.L., Pis Diez, C.M., Lick, I.D., Allegretti, P.E., Erben, M.F. Evaluation of Silica as an Adsorbent for Carbendazim from Aqueous Solutions, *Int. J. Engineer. Techn. Research* **3**, 96-101 (2015).

4 - Conclusiones generales

A partir de los datos experimentales obtenidos a lo largo del presente trabajo de tesis fue posible arribar a una serie de conclusiones en relación a los objetivos inicialmente propuestos.

En principio, los métodos planteados para la síntesis de los derivados de sílice fueron efectivos para tal fin. Se sintetizaron partículas de sílice funcionalizadas con grupos amino, tiol, fenoxiamido y benzamido.

La caracterización textural de los materiales silíceos sintetizados muestra que su superficie específica es entre cinco y seis veces menor a la de los materiales carbonosos estudiados (CAT y CARBOPAL). Por otro lado, dichos estudios muestran que el tamaño de poro de los materiales carbonosos es significativamente menor al de los materiales silíceos.

La caracterización química por FT-IR por un lado muestra que los dos carbones en estudio presentan varias similitudes pero que difieren en la concentración de grupos funcionales por unidad de masa (CARBOPAL presenta una mayor concentración de grupos ácidos que CAT, lo cual fue adicionalmente confirmado mediante titulaciones de Bohem) y por otro confirma la estructura planteada para los materiales silíceos funcionalizados.

Del estudio estructural de los pesticidas por Espectrometría de Masa y por Resonancia Magnética Nuclear se concluye que ambos existen como un único tautómero mayoritario en solución. En el caso de la Pendimetalina, se observa la presencia de tautómeros minoritarios en fase gaseosa.

Respecto del estudio de adsorción, se pueden extraer varias conclusiones. En principio, como es dable de esperar debido a su alta superficie específica, los dos carbones activados resultaron ser materiales adsorbentes más efectivos que los silíceos, tanto desde el punto de vista de la velocidad como de la capacidad.

Comparando el proceso de adsorción sobre materiales silíceos, podemos observar que todos ellos poseen una mayor capacidad de adsorción hacia Pendimetalina que hacia Metolaclor. Esto puede explicarse debido a la diferente capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el adsorbente que presentan ambos pesticidas.

La sílice funcionalizada con grupos benzamido resultó ser el material silíceo de mayor capacidad de adsorción, elevando la misma un 247% para el Metolaclor y un 462% para la Pendimetalina en comparación con la sílice desnuda.

Puede correlacionarse este resultado con la estructura de los adsorbatos y los adsorbentes: la modificación de la superficie con grupos funcionales con estructuras químicas parecidas a los esqueletos de los adsorbatos favorecería el incremento en la capacidad de adsorción de estos.

De todo lo expuesto podemos concluir que la adsorción es una técnica accesible para la remoción de pesticidas, tanto utilizando materiales carbonosos como silíceos, siendo estos últimos más selectivos.

Actualmente, el grupo de trabajo busca ampliar este estudio a adsorbentes naturales, tomando como modelo de partida los materiales aquí estudiados. El objetivo último de estos estudios se orienta a la elaboración de dispositivos de remediación de aguas que puedan ser utilizados en lugares donde dicho recurso no se encuentre apto para consumo.