



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

***Remediación de aguas contaminadas con plaguicidas
mediante adsorción sobre partículas de sílice
funcionalizadas y materiales carbonosos***

Tesista: Matías N. Pila

Directora: Dra. Patricia E. Allegretti

Codirectora: Dra. Danila L. Ruiz

Año: 2020

Esta Tesis Doctoral fue realizada en el Centro de Estudio de Compuestos Orgánicos (CEDECOR) (Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – Centro Asociado a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) bajo la dirección de la Dra. Patricia E. Allegretti y la co-dirección de la Dra. Danila L. Ruiz. El desarrollo de la misma ha sido posible gracias a la Beca Interna de Posgrado otorgada por el CONICET. Se presenta a consideración del jurado aprobado por el HCD a fin de acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

Este trabajo se lo dedico a mi mamá. Todo el esfuerzo hecho durante estos años no se compara con el que hizo para que yo pudiera estar donde estoy hoy.

Agradecimientos

A mi familia, siempre están ahí para calmar la locura del día a día.

A mis tres hermosos soles, por la fuerza y las ganas de seguir que me dan cada mañana con una simple mirada.

A Patri, te agradezco por la confianza y por permitirme trabajar con vos. No me voy a olvidar jamás que, gracias a Dani, Mecha y vos tuve la experiencia de vivir solo.

A Dani, por ayudarme desde que era un alumno, por confiar en mí y preocuparte tanto.

A Mecha, por todas las tardes que hablamos y desahogamos penas.

A Ser, que estaba siempre disponible para resolver dudas, compartir su conocimiento y dar algún que otro consejo.

A Diego, gracias por la gran ayuda que siempre me brindaste y por aguantar todas mis locuras.

A Mari, una amiga de corazón. Gracias por ser como sos, por compartir tantos momentos inolvidables y por permitirme conocer a tu familia.

A Agus, gracias por compartir tantos momentos graciosos cuando estábamos en el laboratorio y siempre estar dispuesto a compartir tu conocimiento.

A la Dra. Laura Villata, le agradezco toda la ayuda que nos brindó. Una gran y brillante persona y con un corazón enorme.

A la Dra. Francisca Aparicio, por ayudarnos en todo cada vez que íbamos al INIFTA.

Índice de temas

Resumen	1
Objetivos	3
1.Introducción	4
1.1 - La problemática del agua	5
1.2 - Origen de la contaminación	6
1.3 - Clasificación de los pesticidas	7
1.4 - Los pesticidas en Argentina	10
1.5 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina	13
1.6 - Eliminación de los contaminantes en aguas	15
1.6.1 - Tratamientos fisicoquímicos	16
1.6.2 - Procesos con membranas	16
1.6.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización	16
1.7 - La adsorción	17
1.8 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida	23
1.8.1 - Naturaleza del adsorbente	23
1.8.2 - Naturaleza del adsorbato	24
1.8.3 - Naturaleza del solvente	25
1.8.4 - pH del medio	25
1.8.5 - Fuerza iónica	25
1.8.6 – Temperatura	26
1.8.7 - Competencia con otros adsorbatos	26
1.9 - Interacciones intermoleculares	27
1.10 - Equilibrios de adsorción	28
1.11 - Clasificación de equilibrios de adsorción	28
1.12 - Cinética de adsorción	34
1.13 - Modelos cinéticos	35
1.13.1 - Modelo de pseudo primer orden	35
1.13.2 - Modelo de pseudo segundo orden	36
1.13.3 - Modelo de Elovich	37
1.14 - Experimentos por el método Batch	38
1.15 - Modelado de los equilibrios de adsorción	38
1.15.1 - Modelo de Langmuir	39
1.15.2 - Modelo de Freundlich	40
1.15.3 - Modelo de Sips	40
1.15.4 - Modelo de Temkin	41

1.15.5 - Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	41
1.15.6 - Modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB)	42
1.15.7 - Modelo doble de Langmuir	42
1.16 - Adsorbentes	43
1.16.1 - Carbón Activado	46
1.16.2 - Sílice	50
1.16.3 - Sílice funcionalizada	52
1.17 - Referencias bibliográficas	54
2. Materiales y métodos experimentales	64
2.1 - Solventes y reactivos	65
2.1.1 - Solventes	65
2.1.2 - Reactivos inorgánicos	65
2.1.3 - Reactivos orgánicos	65
2.1.4 - Indicadores ácido-base	66
2.2 - Equipamiento utilizado	66
2.3 - Materiales adsorbentes	67
2.3.1 - Materiales carbonosos	67
2.3.2 - Sílice comercial	68
2.3.2.1 - Activación de la sílice pirosil PS 200	68
2.3.2.2 - Derivatización de la sílice pirosil PS 200	68
2.4 - Adsorbatos	70
2.4.1 - Ácido 2,4-diclorofenoxiacético [2,4-D]	70
2.4.2 - 2,4,6-triclorofenol [2,4,6-TCF]	71
2.4.3 - Lenacil	73
2.5 - Caracterización textural y morfológica de los materiales adsorbentes	74
2.5.1 - Fisorción de N ₂ (método BET)	75
2.5.2 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	77
2.6 - Caracterización de la química superficial de los materiales adsorbentes	78
2.6.1 - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	78
2.6.2 - Método de Titulación de Boehm	79
2.6.3 - Determinación del punto de carga cero	81
2.6.4 - Análisis Termogravimétrico (TGA)	82
2.6.5 - Análisis térmico diferencial (DTA)	82
2.7 - Estudio estructural del plaguicida lenacil	84
2.7.1 - Espectrometría de masa (EM)	84
2.7.2 - Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	84
2.8 - Experimentos de adsorción en discontinuo	85

2.8.1 - Cinética de adsorción	86
2.8.2 - Isotermas de equilibrio de adsorción	86
2.9 - Cálculos teóricos	88
2.10 - Referencias bibliográficas	89
3. Resultados y discusión	94
3.A - Caracterización de los adsorbentes	95
3.A.1 - Caracterización de los materiales carbonosos	96
3.A.1.1 - Caracterización textural	96
3.A.1.2 - Caracterización morfológica	99
3.A.1.3 - Caracterización de la química superficial	100
3.A.2 - Caracterización de los materiales silíceos	105
3.A.2.1 - Caracterización textural	106
3.A.2.2 - Caracterización de la química superficial	109
3.B - Estudio del 2,4-D	116
3.B.1 - Adsorción de 2,4-D sobre carbón CAT	117
3.B.1.1 - Cinética de adsorción	117
3.B.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	120
3.B.1.3 - Estudio termodinámico	128
3.B.2 - Adsorción de 2,4-D sobre carbón CARBOPAL	130
3.B.2.1 - Cinética de adsorción	130
3.B.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	131
3.B.3 - Simulación del proceso de adsorción de 2,4-D sobre los materiales carbonosos	133
3.B.4 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice S0	135
3.B.4.1 - Cinética de adsorción	135
3.B.4.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	136
3.B.5 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH ₂	136
3.B.5.1 - Cinética de adsorción	136
3.B.5.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	137
3.B.6 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-SH	138
3.B.6.1 - Cinética de adsorción	138
3.B.6.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	138
3.B.7 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	139
3.B.7.1 - Cinética de adsorción	139
3.B.7.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	140
3.B.8 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	141
3.B.8.1 - Cinética de adsorción	141

3.B.8.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	141
3.B.9 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH ₂ -ácido gálico	142
3.B.9.1 - Cinética de adsorción	142
3.B.9.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	143
3.C - Estudio del 2,4,6-TCF	146
3.C.1 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre carbón CAT	147
3.C.1.1 - Cinética de adsorción	147
3.C.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	148
3.C.2 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre carbón CARBOPAL	151
3.C.2.1 - Cinética de adsorción	151
3.C.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	152
3.C.3 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice S0	155
3.C.3.1 - Cinética de adsorción	155
3.C.3.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	156
3.C.4 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH ₂	156
3.C.4.1 - Cinética de adsorción	156
3.C.4.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	157
3.C.5 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-SH	158
3.C.5.1 - Cinética de adsorción	158
3.C.5.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	158
3.C.6 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	159
3.C.6.1 - Cinética de adsorción	159
3.C.6.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	160
3.C.7 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	160
3.C.7.1 - Cinética de adsorción	160
3.C.7.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	161
3.C.8 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH ₂ -ácido gálico	162
3.C.8.1 - Cinética de adsorción	162
3.C.8.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	162
3.D - Estudio del lenacil	165
3.D.1 - Estudio estructural del lenacil	166
3.D.1.1 - Estudio estructural del lenacil mediante EM	166
3.D.1.2 - Estudio estructural del lenacil en solución mediante RMN	173
3.D.2 - Estudios de adsorción del lenacil	177
3.D.2.1 - Adsorción de lenacil sobre carbón CAT	178
3.D.2.1.1 - Cinética de adsorción	178
3.D.2.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	179

3.D.2.2 - Adsorción de lenacil sobre carbón CARBOPAL	180
3.D.2.2.1 - Cinética de adsorción	180
3.D.2.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	180
3.D.2.3 - Adsorción de lenacil sobre adsorbentes silíceos	181
3.D.2.3.1 - Cinéticas de adsorción	182
3.D.2.3.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción	183
3.E - Referencias bibliográficas	185
4. Conclusiones	189

Índice de figuras

Figura 1.1: Representación de las rutas seguida por los pesticidas	9
Figura 1.2: Adsorbato y el adsorbente en un proceso de adsorción	18
Figura 1.3: Representación del proceso de adsorción general	19
Figura 1.4: Diagrama de energía potencial para la quimisorción y la fisisorción	22
Figura 1.5: Ingreso de un sustrato a un adsorbente a los distintos poros.....	23
Figura 1.6: Clasificación de las isotermas según IUPAC	29
Figura 1.7: Clasificación de isotermas según Giles y colaboradores	31
Figura 1.8: Ciclos de histéresis de los sólidos	33
Figura 1.9: Etapas de la difusión en la cinética de adsorción	35
Figura 1.10: Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño	45
Figura 1.11: Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales	48
Figura 1.12: Dependencia de la carga superficial del carbón con el pH	49
Figura 1.13: Representación de la superficie de dióxido de silicio	50
Figura 1.14: Estructura general de reactivos organosilánicos	53
Figura 2.1: Reacción de funcionalización de la sílice	68
Figura 2.2: Equipo utilizado en la derivatización de la sílice	69
Figura 2.3: 2,4-D y sus derivados comerciales	71
Figura 2.4: Obtención de clorofenoles por degradación del 2,4-D	72
Figura 2.5: Tautómeros del lenacil	74
Figura 2.6: Etapas de la fisisorción de N ₂ en un sólido, con el aumento de la presión ...	75
Figura 2.7: Temperaturas de descomposición de los grupos funcionales presentes en la superficie de carbón	83
Figura 2.8: Equipo termostático utilizado para los experimentos en discontinuo	87
Figura 3A.1: Imágenes SEM del carbón CAT	100
Figura 3A.2 Imágenes SEM del carbón CARBOPAL	100

Figura 3A.3: Representación de las estructuras de los materiales silíceos	105
Figura 3B.1: Vista lateral y superior del 2,4-D adsorbido sobre la superficie del material carbonoso	134
Figura 3D.1: Posibles tautómeros del lenacil	167

Índice de tablas

Tabla 1.1: Clasificación de plaguicidas según la OMS	7
Tabla 1.2: Clasificación de plaguicidas según la vida media	8
Tabla 1.3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química	8
Tabla 1.4: Principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción	22
Tabla 2.1: Propiedades físicas del 2,4 D	71
Tabla 2.2: Propiedades físicas del 2,4,6-TCF	73
Tabla 2.3: Propiedades físicas del lenacil	73
Tabla 2.4: Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes	79
Tabla 2.5: Determinación de grupos funcionales propuesto por Rivin	80
Tabla 3A.1: Propiedades texturales de los adsorbentes carbonosos	98
Tabla 3A.2: Resultados de la titulación por el método de Boehm	103
Tabla 3A.3: pH_{PCC} para los carbones activados	104
Tabla 3A.4: Propiedades texturales de los adsorbentes silíceos	109
Tabla 3B.1: Parámetros de los modelos cinéticos (CAT-2,4-D)	120
Tabla 3B.2: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 5	122
Tabla 3B.3: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5	124
Tabla 3B.4: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8	125
Tabla 3B.5: Parámetros termodinámicos calculados	129
Tabla 3B.6: Cargas parciales sobre los átomos en la adsorción	134
Tabla 3B.7: Superficies específicas de los adsorbentes silíceos	144
Tabla 3D.1: Desplazamientos químicos del lenacil en DMSO- d_6 y acetona- d_6	176
Tabla 3D.2: Desplazamientos químicos del lenacil (20 y 40 mg) en 1,0 mL de acetona- d_6	176
Tabla 3D.3: Desplazamientos químicos del lenacil en acetona- d_6 a diferentes temperaturas	177

Índice de gráficos

Gráfico 3A.1: Isoterma de adsorción de N ₂ del carbón CAT	97
Gráfico 3A.2: Isoterma de adsorción de N ₂ del carbón CARBOPAL	97
Gráfico 3A.3: Espectro infrarrojo de los carbones CAT y CARBOPAL	101
Gráfico 3A.4: Termograma del carbón activado CAT	102
Gráfico 3A.5: Termograma del carbón activado CARBOPAL	103
Gráfico 3A.6: Determinación del pH _{pcc}	104
Gráfico 3A.7: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice S0	106
Gráfico 3A.8: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice SF-NH ₂	106
Gráfico 3A.9: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice SF-SH	107
Gráfico 3A.10: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético ..	107
Gráfico 3A.11: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo ..	108
Gráfico 3A.12: Isoterma de adsorción de N ₂ de la sílice SF-NH ₂ -ácido gálico	108
Gráfico 3A.13: Espectro FT-IR de los adsorbentes silíceos	109
Gráfico 3A.14: Espectro FT-IR de los adsorbentes derivados de SF-NH ₂	111
Gráfico 3A.15: Termograma de la Sílice S0	112
Gráfico 3A.16: Termograma de la Sílice SF-NH ₂	112
Gráfico 3A.17: Termograma de la Sílice SF-SH	113
Gráfico 3A.18: Termograma de la Sílice SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	113
Gráfico 3A.19: Termograma de la Sílice SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	113
Gráfico 3A.20: Termograma de la Sílice SF-NH ₂ -ácido gálico	114
Gráfico 3B.1: Espectro UV del 2,4-D	117
Gráfico 3B.2: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre de CAT	118
Gráfico 3B.3: Linealización cinética de pseudo primer orden (CAT-2,4-D)	118
Gráfico 3B.4: Linealización cinética de pseudo segundo orden (CAT-2,4-D)	119
Gráfico 3B.5: Linealización cinética Elovich (CAT-2,4-D)	119
Gráfico 3B.6: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	121
Gráfico 3B.7: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 5	122
Gráfico 3B.8: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5	123
Gráfico 3B.9: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8	124
Gráfico 3B.10: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	126

Gráfico 3B.11: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	127
Gráfico 3B.12: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	127
Gráfico 3B.13: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre CAT a diferentes temperaturas	128
Gráfico 3B.14: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre CARBOPAL	130
Gráfico 3B.15: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	131
Gráfico 3B.16: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	132
Gráfico 3B.17: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	132
Gráfico 3B.18: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	133
Gráfico 3B.19: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice S0	135
Gráfico 3B.20: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de S0	136
Gráfico 3B.21: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH ₂	137
Gráfico 3B.22: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH ₂	137
Gráfico 3B.23: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-SH	138
Gráfico 3B.24: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-SH	139
Gráfico 3B.25: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	139
Gráfico 3B.26: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	140
Gráfico 3B.27: Cinética de adsorción 2,4-D sobre Sílice SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo .	141
Gráfico 3B.28: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	142
Gráfico 3B.29: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH ₂ -ácido gálico	143
Gráfico 3B.30: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH ₂ -ácido gálico	143
Gráfico 3B.31: Comparativa de los diferentes adsorbentes silíceos	144
Gráfico 3C.1: Espectro UV del 2,4,6-TCF	147
Gráfico 3C.2: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre CAT	148
Gráfico 3C.3: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CAT, fuerza iónica 0,01 M y diferentes pH	149

Gráfico 3C.4: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	149
Gráfico 3C.5: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	150
Gráfico 3C.6: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	150
Gráfico 3C.7: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre CARBOPAL	152
Gráfico 3C.8: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	153
Gráfico 3C.9: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	153
Gráfico 3C.10: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH	154
Gráfico 3C.11: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH	154
Gráfico 3C.12: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre S0	155
Gráfico 3C.13: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre S0	156
Gráfico 3C.14: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂	157
Gráfico 3C.15: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂	157
Gráfico 3C.16: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-SH	158
Gráfico 3C.17: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-SH	159
Gráfico 3C.18: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	159
Gráfico 3C.19: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	160
Gráfico 3C.20: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	161
Gráfico 3C.21: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	161
Gráfico 3C.22: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -ácido gálico	162
Gráfico 3C.23: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH ₂ -ácido gálico	163
Gráfico 3C.24: Comparativa de las isotermas de adsorción del 2,4,6,-TCF sobre los diferentes adsorbentes silíceos	163
Gráfico 3D.1: Espectro de masa del lenacil	167
Gráfico 3D.2: Espectro ¹ H RMN de lenacil en CDCl ₃	174
Gráfico 3D.3: Espectro ¹³ C RMN de lenacil en CDCl ₃	175
Gráfico 3D.4: Espectro UV del lenacil	178

Gráfico 3D.5: Cinética de adsorción de lenacil sobre CAT	179
Gráfico 3D.6: Isotermas de adsorción de lenacil sobre CAT	179
Gráfico 3D.7: Cinética de adsorción de 100 ppm lenacil sobre 15 mg de CARBOPAL	180
Gráfico 3D.8: Isotermas de adsorción de lenacil sobre CARBOPAL	180
Gráfico 3D.9: Comparación entre las isotermas de adsorción para el 2,4-D, 2,4,6-TCF y lenacil sobre 10 mg de CAT, a pH 6,5 y a fuerza iónica 0,02 M	181
Gráfico 3D.10: Cinéticas de adsorción de lenacil sobre S0, SF-NH ₂ y SF-SH	182
Gráfico 3D.11: Cinéticas de adsorción de lenacil sobre SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético, SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo y SF-NH ₂ -ácido gálico	182
Gráfico 3D.12: Isotermas de adsorción de lenacil sobre S0, SF-NH ₂ y SF-SH	183
Gráfico 3D.13: Isotermas de adsorción de lenacil sobre SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético, SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo y SF-NH ₂ -ácido gálico	183

Resumen

El objetivo general de este trabajo se centró en el estudio de la adsorción como técnica de remoción de pesticidas presentes en agua. En particular se estudió la eliminación de los pesticidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4,6-triclorofenol y lenacil empleando como adsorbentes dos tipos de carbón activado y materiales silíceos.

Los adsorbentes carbonosos utilizados fueron los carbones activados comerciales CAT y CARBOPAL, los cuales fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, espectroscopía FT-IR, análisis térmicos, titulación de Boehm y determinación del punto de carga cero.

El adsorbente carbonoso CAT presenta una isoterma de adsorción de nitrógeno del tipo I, característica de sólidos microporosos, su superficie específica es de 1189,43 m²/g. Los estudios de la química superficial arrojaron que el CAT no presenta grandes cantidades de grupos ácidos (ácidos, fenoles, etc.) en su superficie y que su punto de carga cero es 7,46.

En cuanto al adsorbente CARBOPAL, la isoterma de adsorción de nitrógeno resultó comparable a una del tipo II, característica de sólidos mesoporosos, y la superficie específica calculada fue de 1287,69 m²/g. A diferencia del carbón CAT, el CARBOPAL presentó grandes cantidades de grupos ácidos, lo que se vio reflejado en un menor valor del punto de carga cero, el cual fue de 4,76.

En cuanto a los adsorbentes silíceos se estudió la sílice comercial piroxil PS 200, y posteriormente se realizó la funcionalización con diferentes grupos orgánicos con la intención de mejorar la capacidad de adsorción y/o la selectividad comparada con la sílice sin funcionalizar. Para la organofuncionalización se emplearon en principio 3-aminopropiltri-etoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. De esta manera se obtuvieron dos nuevos adsorbentes silíceos: SF-NH₂ y SF-SH, respectivamente. Posteriormente se derivatizó la sílice SF-NH₂ con tres reactivos orgánicos: ácido fenoxiacético, cloruro de benzoilo y ácido gálico, obteniendo así tres nuevos

adsorbentes silíceos que contienen la funcionalidad amida, la SF-NH₂-ácido fenoxiacético, la SF-NH₂-cloruro de benzoílo y la SF-NH₂-ácido gálico, respectivamente.

Los seis adsorbentes silíceos fueron caracterizados por medio de isothermas de adsorción de nitrógeno, FT-IR y TGA-DTA, estas últimas dos técnicas confirmaron la presencia de grupos orgánicos en la estructura de los adsorbentes sintetizados.

Luego de la caracterización de los adsorbentes se llevó a cabo el estudio de adsorción de los diferentes pesticidas, analizando el efecto de factores como el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la masa de adsorbente.

En todos los casos se pudo apreciar que un aumento en el pH de la solución genera una disminución de la capacidad máxima de adsorción. En cuanto a la fuerza iónica, puede observarse un aumento o una disminución del máximo de adsorción, dependiendo del efecto que predomine en el fenómeno de adsorción. Y una mayor masa de adsorbente se tradujo en una disminución en la capacidad máxima de adsorción.

Al comparar las capacidades de adsorción de los todos los adsorbentes estudiados, se halló que los adsorbentes carbonosos presentan una mayor afinidad por los adsorbatos. Las modificaciones químicas realizadas sobre la superficie de la sílice han mejorado la capacidad de adsorción, comparándolas con la sílica gel sin funcionalizar. Dependiendo del pesticida estudiado una de las sílices resultó más efectiva que otras, lo cual indica una mayor selectividad que los carbones.

Objetivos

Objetivo general:

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

Objetivos específicos son:

- Sintetizar nuevos adsorbentes silíceos que permitan mejorar la eliminación de pesticidas presentes en fase acuosa.
- Estudiar la adsorción de tres pesticidas seleccionados: lenacil, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 2,4,6-triclorofenol y en fase acuosa mediante el empleo de adsorbentes carbonosos y silíceos.
- Evaluar la influencia de las propiedades texturales y la química superficial de los adsorbentes.
- Analizar variables externas relacionadas con el proceso de adsorción discontinuo (concentración, pH, temperatura).

1. Introducción

1.1 - La problemática del agua

Uno de los principales retos del siglo XXI es controlar la escasez de agua que padecen numerosas poblaciones del mundo. En el siglo XX el consumo de agua dulce se multiplicó por cinco, lo que ha extendido el número de regiones con carencia de este líquido vital. Actualmente se está produciendo un incremento muy significativo en su uso industrial, ya de por sí elevado. Un objetivo importante del Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos,¹ creado en 2000 a petición de los gobiernos que forman parte de la Comisión sobre el Desarrollo Sostenible, es asistir a los gobiernos en el desarrollo y en la implementación de sus planes nacionales de gestión hídrica.²

El sector industrial consume ingentes cantidades de agua, y además es responsable de gran parte de la contaminación que se genera sobre el medioambiente, debido a la cantidad de desechos peligrosos que produce. Por ello, es fundamental llevar a cabo un correcto tratamiento de las aguas residuales en el sector industrial. El agua tiene un gran valor económico, social y ambiental, ya que es imprescindible para el desarrollo económico y como soporte de cualquier forma de vida.

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y de sus ecosistemas.³ A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Además, muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. Por ello, para verter aguas industriales a la red colectora de aguas urbanas hay que acondicionarlas previamente para que cumplan con la ley que regule el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento.⁴ A esto hay que sumarle el uso cada vez más intensivo de agroquímicos, que a corto o largo plazo contaminan las redes de aguas subterráneas, pudiendo llegar a ser ingeridos por parte de la población, en especial aquellos de bajos recursos, sin olvidar los estragos que ocasionan al medio ambiente y al resto de seres vivos.⁵

El 19 % del consumo total mundial de agua se destina a uso industrial, el 69 % a consumo agrícola y ganadero y un 12% al gasto doméstico, de acuerdo con el informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo del año 2019.⁶ El sector productor no sólo es el que más consume, también es el que más contamina. Así, más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en

los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70 % de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.

1.2 - Origen de la contaminación

La utilización del agua para cualquier uso introduce ciertas modificaciones en su calidad inicial, que pueden llegar a ser muy graves cuando se trata de procesos industriales, donde termina cargada de contaminantes tóxicos. Si este fuera el caso, el agua perdería su calidad de origen, pudiendo quedar degradada y entonces no ser apta para ningún otro uso posterior.

La contaminación del medio hídrico se puede clasificar según su origen en:

- *Contaminación de origen doméstico*: producida por las aguas residuales generadas en los núcleos de población. Si bien este tipo de aguas suelen ser biodegradables cada vez son más frecuentes en su composición productos químicos de limpieza (lejías y detergentes), fármacos o cosméticos que dificultan los tratamientos convencionales de depuración.
- *Contaminación de origen industrial*: produce un mayor grado de impacto medioambiental debido a la introducción de una gran variedad de sustancias tóxicas que pueden originar vertidos acuosos contaminados con materia orgánica, metales pesados, radiactividad, aceites, grasas, ácidos, bases, temperatura extrema, etc. Entre las industrias más contaminantes se destacan las petroquímicas, energéticas, papeleras, metalúrgicas, alimentarias, textiles y mineras.
- *Contaminación de origen agrícola y ganadero*: los herbicidas, insecticidas y fungicidas son los productos fitosanitarios más utilizados a la hora de controlar las plagas y enfermedades de los cultivos. Estas sustancias son arrastradas por el agua de lluvia y riego, movilizándose consigo desde sales compuestas de nitrógeno, fósforo y azufre hasta trazas de otros compuestos tóxicos, como por ejemplo los organoclorados. El gran contenido en nutrientes de esta agua contaminada es la principal causa de eutrofización de las aguas superficiales y pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas por infiltración en el subsuelo.

1.3 - Clasificación de los pesticidas

La palabra pesticida se define como “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 alimentos para animales”.⁷

Los pesticidas pueden ser clasificados según sus características, tales como toxicidad aguda, vida media, estructura química y uso.⁸

Con respecto a su utilidad, los pesticidas se clasifican como insecticidas, herbicidas, acaricidas, fungicidas, etc. Es decir, existe una amplia gama de sustancias químicas capaces de eliminar a un gran espectro de los seres vivos del ecosistema.

Desde el punto de vista de su toxicidad aguda en animales, la Organización Mundial de la Salud (OMS) los clasifica en cinco categorías, como se muestra 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	Malation
IV (no ofrecen peligro)	> 3000	-	> 2000	-	

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.

Desde el punto de vista de su vida media se clasifican en cuatro categorías, como se muestra en la 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

La Tabla 1.3 señala la clasificación según la estructura química.

Tabla 1.3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química.

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, Endrín, Aldrín
Organofosforados	Triclorfón, Dimetón, Paratión
Carbamatos	Carbofurán, Metomil, Aldicarb
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 medio ambiente depende de varios factores, estando gobernado principalmente por los procesos de retención, de transporte y de degradación, así como por su interacción con los materiales químicos que componen el suelo.^{5,9}

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

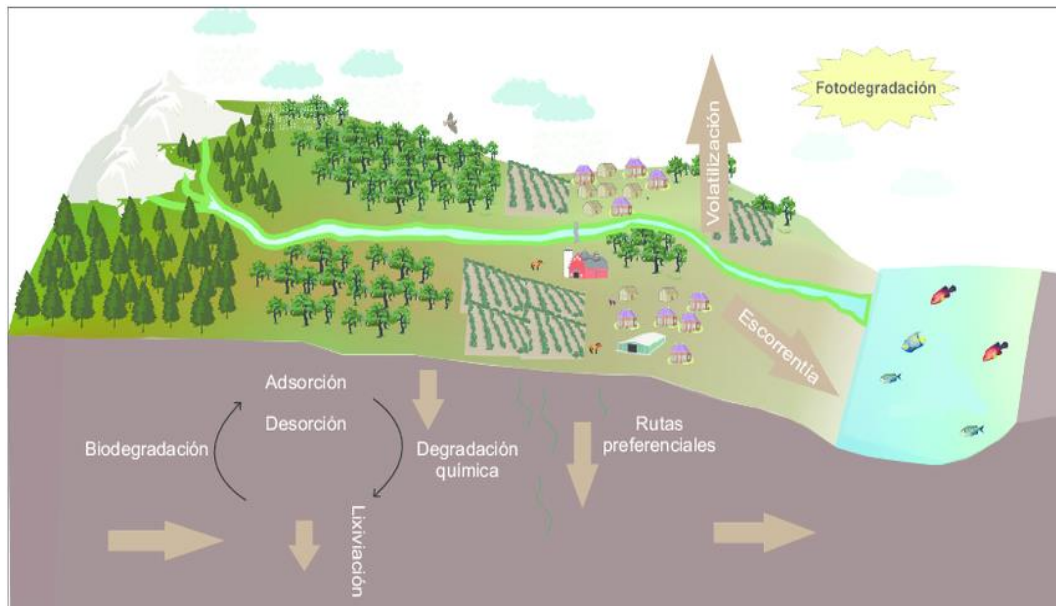


Figura 1.1: Representación de las rutas seguida por los pesticidas.

Los plaguicidas pueden alcanzar las fuentes de agua superficiales ya sea porque se aplicaron directamente sobre ella, por ejemplo, en una fumigación aérea o por escorrentía. Y también pueden llegar a aguas subterráneas por percolación entre las partículas del suelo. Asimismo, los plaguicidas pueden quedar adheridos al suelo durante muchos años antes de ser removidos. Que un proceso predomine sobre otro dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y de las características del suelo donde se ha aplicado.

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 como se mencionó, para ser transportado por el agua hacia zonas más profundas y finalmente llegar al agua subterránea.

En la fase sólida es retenido con diferente fuerza por la materia orgánica o inorgánica (arcillas) del suelo. El plaguicida adsorbido a las partículas del suelo luego puede ser transportado por el agua, en un proceso conocido como erosión hídrica, o transportado por el aire, proceso conocido como erosión eólica.

El pesticida ingresa a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua.

En todos los casos el pesticida puede también se degradado química o biológicamente, siendo a veces los productos de degradación más peligrosos que los pesticidas mismos.

1.4 - Los pesticidas en Argentina

Existen dos factores significativos que marcan la expansión que la agricultura ha experimentado en los últimos años en nuestro país: el incremento en la superficie cultivada y la incorporación de nuevas tecnologías. Siendo la superficie total de la Argentina de 274 millones de hectáreas, 142 millones están bajo pasturas o praderas permanentes, 34 millones bajo cultivos anuales y un millón de hectáreas bajo cultivos perennes [Definición de Zonas Agroecológicas correspondiente a los principales cultivos en la Argentina (Res. Senasa N°350/99)], regándose aproximadamente cerca de 1,6 millones de hectáreas.¹⁰

Las empresas internacionales de biotecnología conducen el modelo de producción agrícola en la Argentina, generando un aumento del 858 % en la cantidad de agrotóxicos utilizados por año, ocasionando un significativo impacto ecológico y sanitario en la región. El aumento del consumo de agrotóxicos no se coincide con el incremento de la superficie cultivada: entre 1990 y 2010 el área cultivada por cereales y oleaginosas pasó de 20 a 30 millones de hectárea, es decir que creció un 50 %, lo que no puede explicar el aumento de 858 % en el consumo total de agrotóxicos (la utilización en cultivos frutihortícolas y regionales como vid, tabaco y azúcar, explican menos del 15 % del consumo total).¹¹

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 vivos expuestos directa o indirectamente a la acción de estos tóxicos. A su vez los plaguicidas contaminan a los alimentos tornándolos de consumo riesgoso para la población. Por ejemplo, en la producción de yerba mate en Misiones se utilizan dosis crecientes de herbicidas y en la pampa húmeda año a año se incrementa la utilización de herbicidas como glifosato, 2,4-D y endosulfán.¹²

En 2007, luego de detectar contaminación con pesticidas organoclorados en el Embalse La Florida, San Luis, se estudió el efecto sobre dos especies de aves que se

alimentan de peces y una especie omnívora, hallando concentraciones detectables de los pesticidas ensayados, siendo mayor en el caso de la especie omnívora.¹³

Incluso las tareas que se realizan a posteriori de la aplicación de agrotóxicos, como por ejemplo el desecho de envases y líquidos remanentes, pueden estar asociadas a casos de intoxicación.

En nuestro país, dentro de las actividades agrícolas, se pasó de un volumen de agrotóxicos de entre 20 y 40 millones de litros por año, a principios de la década del 90, a más de 281 millones de litros por año según los datos publicados por la propia cámara empresarial de empresas fabricantes y productoras de agrotóxicos (CASAFE - Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) en el año 2013. Para el año 2016, el consumo de agroquímicos y fertilizantes creció 47,1 %, en donde se adquirieron 3.623.000 de toneladas frente a las 2.463.000 del mismo período de 2015.^{12, 14}

El glifosato es el agrotóxico más utilizado en Argentina agrupando el 64 % del total de las ventas. Se aplicaron 200 millones de kg/L de glifosato en la última campaña agraria. La mayor aplicación de plaguicidas se relaciona con la fuerte presión ejercida por los consumidores para adquirir hortalizas “limpias”, en donde visualmente las mismas estén libres de manchas.

A nivel mundial, Argentina se encuentra en el tercer lugar del ranking de utilización de agroquímicos, después de Estados Unidos y Brasil.¹⁵ Teniendo en cuenta los litros utilizados con relación a la población total (41 millones de habitantes según censo 2010), la de las provincias sometidas al agronegocio y la de la población directamente expuesta a los agrotóxicos, Argentina lidera el ranking de litros por habitantes. Los agroquímicos más utilizados son glifosato, 2,4-D, atrazina, diclosulam, cletodim, azoxistrobina, clorpirifós, rinaxipyi, haloxifop y flubendiamida. La mayoría de estos son cancerígenos y extremadamente tóxicos, capaces de producir enfermedades a corto y largo plazo.^{5, 16} Algunos productos prohibidos fueron retirados del mercado en Alemania, pero se venden 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 y se infiltran más tarde en el néctar y el polen durante la floración, reduciendo la actividad mitocondrial en abejas.¹⁷ 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 de diversas maneras: con mochilas terrestres, con aplicadores autopropulsados y con aviones. Las aplicaciones con

mochilas ponen a quien los aplica o se encuentre en las inmediaciones en contacto permanente con el tóxico. En las aplicaciones aéreas, especialmente en los días ventosos, el tóxico toma contacto con una gran cantidad de ambientes, bienes naturales y personas. Se estima que en nuestro país se utilizan, en promedio, alrededor de 40 kg/ha de fertilizantes en cultivos de cosecha con el fin de reponer los nutrientes extraídos por la producción de soja, maíz, trigo y girasol.¹⁸

Para disminuir costos, y debido a las resistencias generadas a partir de años de continuo uso, se suelen hacer aplicaciones de 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 de dichos plaguicidas. Dada la falta de controles estatales se han generado situaciones donde los agrotóxicos llegan directamente a la mesa de los consumidores finales, es decir, todos nosotros.

Entre los años 2011-2013, el 63% de los controles realizados sobre frutas, verduras y hortalizas en el Mercado Central, se detectaron 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. Prácticamente el 93% de las muestras de apio monitoreadas en los mismos puntos evidenció restos de 16 pesticidas. Así también, más del 91% de las mandarinas que se comercializaron presentaron trazas de 16 pesticidas. Se encontraron sustancias prohibidas (DDT, endosulfán, etc.), otras no autorizadas por el SENASA y agroquímicos como aldicarb y carbofurán en productos en los que no deberían aplicarse ningún agroquímico, como es el caso de la frutilla.²⁰

La expansión de las áreas bajo cultivo ha avanzado sobre áreas de monte, parque y selva. Los sectores que viven y desarrollan sus tareas en las cercanías de las aplicaciones de agroquímicos aparecen como los más vulnerables, por lo que, el control de plaguicidas ha cobrado una mayor importancia para la sociedad.

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).²¹

En Argentina, el INTA emplea 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.²² Esto facilita la identificación de áreas de una cuenca/establecimiento/lote con mayor riesgo de contaminación del agua subterránea respecto del uso de un plaguicida en particular y el establecimiento de un orden jerárquico de peligrosidad de los plaguicidas 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, es importante dar propuestas sobre cómo remover este tipo de sustancias presentes en el agua, líquido esencial para la vida.

1.5 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina

El desarrollo del conocimiento científico y la toma de conciencia con respecto a la problemática ambiental durante los años 70's, en el plano internacional, y la aparición de hitos legislativos en EE.UU. y diferentes países europeos, fomentaron en Argentina la creación de una Subsecretaría de Recursos Naturales Renovables y la sanción de las primeras leyes de protección de los recursos naturales. En los años 80's, y a pesar del restablecimiento de la democracia y el orden constitucional, las crisis económicas quitaron relevancia a las cuestiones ambientales en la agenda política del gobierno nacional.

La política ambiental impulsada, tanto por el gobierno nacional como por los gobiernos provinciales, durante los años 90's refleja la importancia que el desarrollo sustentable y las cuestiones ambientales alcanzaron a nivel internacional con la cumbre de Río de Janeiro en el año 1992 y la entrada en vigor de varios tratados internacionales en materia ambiental. Sin duda, el paso decisivo de esta evolución institucional ambiental en Argentina fue dado con el reconocimiento expreso del derecho a gozar de un ambiente sano y equilibrado junto a la distribución de competencias nación-provincias en materia ambiental y de recursos naturales, plasmado en el Artículo N° 41 de la Constitución Nacional de 1994. Este artículo menciona 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 recomponer, según lo establezca la ley”.

La primera parte del artículo, al reconocer explícitamente el derecho a un ambiente sano en los términos del desarrollo sustentable, sienta las bases de la política ambiental nacional, además de generar el compromiso (para la sociedad y su dirigencia) de cumplir con el mandato emanado de éste “nuevo” derecho humano, creando las herramientas jurídicas para su defensa por parte de la propia ciudadanía.

La reforma de 1994 procura esclarecer el deslinde de competencias en materia ambiental entre la nación y las provincias, dentro de la organización federal que ha adoptado la República Argentina, cuestión históricamente sujeta a rivalidades en cuanto a la potestad sobre los recursos naturales, en materia de dominio y policía.

La facultad de dictar las leyes de presupuestos mínimos es poder delegado a la nación y conferido a ella por la Constitución Nacional (Artículo N° 121), que no puede ser ejercido por las provincias (Artículo N° 126), las que, sin embargo, retienen la responsabilidad primaria y el poder de la policía sobre sus recursos naturales.

Sintéticamente, las atribuciones delegadas por las provincias a la nación podrían resumirse en las siguientes:

- Dictar las leyes de presupuestos mínimos
- Coordinar la elaboración de la política ambiental entre la nación, las provincias y la Ciudad Autónoma de Bs. As., a través del Consejo Federal del Medio Ambiente (COFEMA)

El COFEMA se ha convertido en el organismo clave para la formulación de las políticas ambientales. Prueba de ello es el hecho de que todas las normas de presupuestos mínimos sancionadas hasta la fecha (con la excepción de la ley de aguas) han asignado al COFEMA funciones relevantes en cuanto a la concertación de las políticas o en las tareas de reglamentación. Sin embargo, el COFEMA carece de facultades jurídicas para hacer cumplir las normas de presupuestos mínimos y depende, por lo tanto, de la aplicación concreta por parte de las respectivas administraciones provinciales con competencia ambiental o de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) en aquellos casos donde corresponde la jurisdicción federal.

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.

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. En principio porque nada se dice de las viviendas aisladas que persisten en las áreas rurales y que pueden ser alcanzadas por el plaguicida, y, por otro lado, el viento puede arrastrar las partículas tóxicas mucho más allá del lugar de aplicación.²³

1.6 - Eliminación de los contaminantes en aguas

La División de Población de las Naciones Unidas ha calculado que la población mundial aumentará en 2000 millones de personas en los próximos 30 años, llegando a 9700 millones de personas en el año, produciéndose el mayor crecimiento en 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, el 20% del crecimiento de la producción de alimentos provendrá de la expansión de las tierras de cultivo. Los plaguicidas se continuarán utilizando porque permiten evitar pérdidas importantes de las cosechas, pero sus efectos sobre las personas y el medio ambiente originan preocupación permanente. El uso de plaguicidas en la producción de alimentos, tanto para el consumo local como para la exportación, debe cumplir con las prácticas agrícolas correctas con independencia de la situación económica del país.

Debido a la gran cantidad de recursos hídricos contaminados con plaguicidas y otras sustancias de origen antrópico, surgieron diversas metodologías para el tratamiento avanzado del agua, lo que no impide que de todos modos los contaminantes se acumulen lentamente. Las principales tecnologías y tratamientos para eliminar estas sustancias incluyen: degradación aeróbica, precipitación-coagulación, electrólisis, ozonificación y filtración con nanomembranas.²⁴⁻²⁶ 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 aún en los efluentes de las plantas depuradoras.

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

1.6.1 - Tratamientos fisicoquímicos

Dentro de los mismos se encuentran ciertos procesos tradicionales de tratamientos de aguas como coagulación, adsorción, fotodegradación catalítica y ozonificación.²⁷⁻²⁹ Estos dos últimos procesos suelen generar subproductos de los agroquímicos y modificaciones en la molécula original que pueden llegar a ser tanto o más contaminantes. En tanto que la adsorción resulta una técnica robusta, sencilla, de aplicar y eficaz.

1.6.2 - Procesos con membranas

En la eliminación de contaminantes pueden utilizarse diversos tipos de procesos que emplean membranas, tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis.³⁰⁻³² Algunas de estas técnicas, sin embargo, no son completamente eficaces en la remoción de contaminantes, dado que las membranas utilizadas tienen una capacidad de retención limitada.

1.6.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización

Los procesos de oxidación avanzada de contaminantes involucran la formación "in situ" de radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilos) en cantidades suficientes para generar la ruptura de la molécula mediante el ataque a sus grupos funcionales. Una de las principales desventajas de estas técnicas es que la oxidación de los compuestos orgánicos conduce a la formación de productos secundarios. Los radicales $\cdot\text{OH}$ son especies extremadamente reactivas (potencial de oxidación 2.80 eV), que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas. Aunque algunas moléculas orgánicas simples como el ácido acético, maleico y oxálico, la acetona, el cloroformo y el tetracloroetano, no son atacadas por los mismos.

Algunos de los oxidantes más empleados en la eliminación de contaminantes orgánicos son ozono, cloro, dióxido de cloro, y Fe^{+3} . Uno de los más estudiados es el ozono, 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. 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, de 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, siendo necesario diseñar mejores esquemas relacionados con el uso racional de plaguicidas persistentes, así como modificar las normas en cuanto a los límites máximos permisibles por el otro.

1.7 - La adsorción

En los procesos de tratamiento de aguas residuales la adsorción es una de las técnicas más eficientes y ampliamente utilizada.³³

En 1881 Kayser introdujo el término adsorción para connotar la condensación de gases sobre superficies libres para diferenciarla de la absorción gaseosa donde 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.³⁴

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 corresponde al material en la fase condensada que es potencialmente capaz de ser adsorbido. En la figura 1.2 se pueden apreciar las especies intervinientes en un proceso de adsorción.

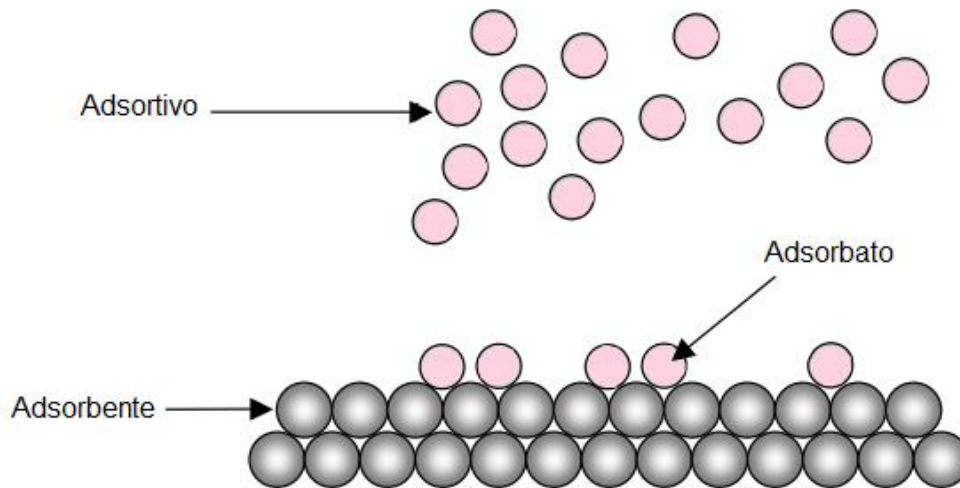


Figura 1.2: Adsorbato y el adsorativo en un proceso de adsorción.

En el caso de la adsorción de especies en solución sobre un sólido adsorbente, las moléculas de adsorativo 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 de van der Waals.

La Figura 1.3 muestra una representación del proceso de adsorción para el caso de un pesticida en agua. Los poros del adsorbente se encuentran ocupados por moléculas de solvente, las cuales son desplazadas por las de los pesticidas, siempre que presenten una mayor afinidad por la superficie del material que las del solvente. Esta representación se puede extender a todos los sistemas en donde se produzca el aumento de entropía.

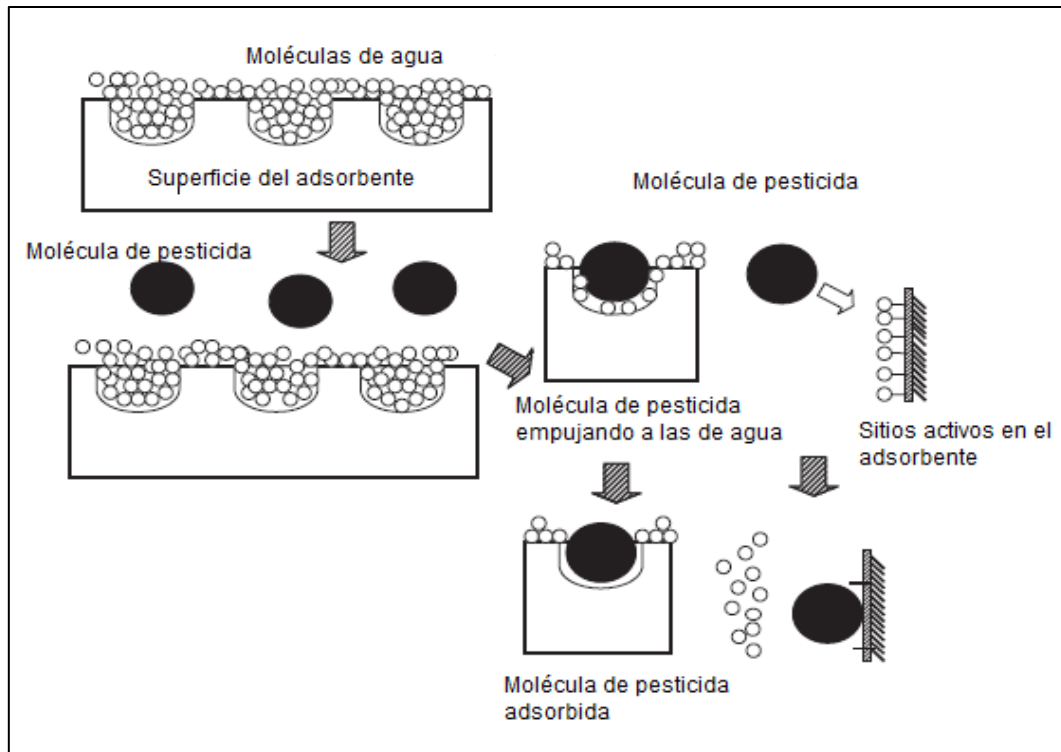


Figura 1.3: Representación del proceso de adsorción general.

Los materiales utilizados como adsorbentes deben cumplir una serie de características, tales como gran superficie específica, alta capacidad de adsorción, buena capacidad de regeneración, alta 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 adsorbtivos 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 adsorbtivo 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 adsorbato-adsorbente. Estas interacciones no dependen de la naturaleza polar del adsorbente o adsorbivo y por lo tanto se consideran no específicas debido a las fluctuaciones en la densidad electrónica, lo que induce en las moléculas vecinas la dispersión de la nube electrónica, 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 la nube electrónica, 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 a 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.^{35, 36}

Dado que las fuerzas que operan durante el proceso de adsorción pueden tener diversos orígenes, se pueden diferenciar dos tipos de adsorciones: 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 del orden de -20 a -80 kJ/mol, con interacciones

adsorbato-adsorbente no específicas. En este tipo de adsorción, el adsorbato no modifica la estructura al adsorberse. 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 el adsorbente y el adsorbato, siendo por lo tanto un fenómeno específico y generalmente irreversible, que ocurren en determinados sitios del material sólido (sitios activos). Esta interacción es más fuerte y durante el proceso, la entalpía de adsorción se encuentra entre -100 y -420 kJ/mol, valores propios de la formación de 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 1.4 muestra la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana para el caso de fisisorción y quimisorción. En la misma se puede apreciar que la molécula quimisorbida se encuentra más cerca de la superficie del adsorbente debido a que el potencial de atracción en este caso es mayor que para la molécula fisisorbida.

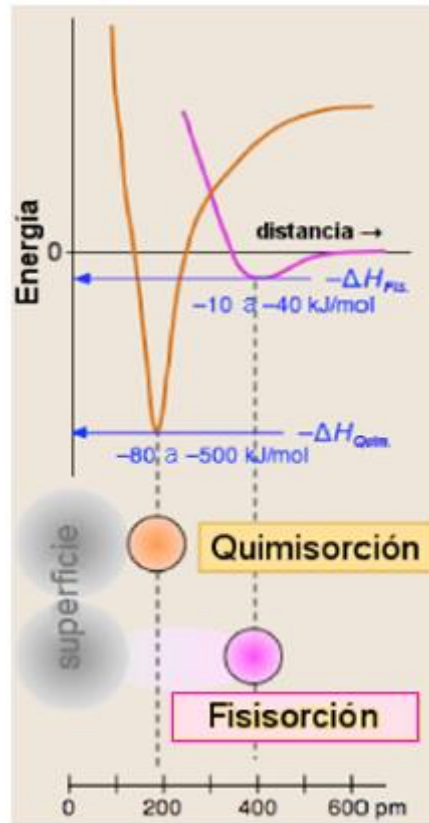


Figura 1.4: Diagrama de energía potencial para la quimisorción y la fisorción.

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 fisorción, 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 fisorción y la quimisorción.

Fisorción (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 fisorbida 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 puede ubicarse en una u otra categoría.³⁷ En condiciones favorables, ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción es generalmente el mecanismo preponderante.

1.8 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida

La cantidad de soluto que pueda adsorber un determinado sólido dependerá de la posibilidad de ingreso que poseen 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 < 2 nm), la materia orgánica natural puede ingresar a los mesoporos (2-50 nm), mientras que las macromoléculas o algunas bacterias sólo pueden tener acceso a macroporos (diámetro > 50 nm).³⁸

La Figura 1.5 es una representación del ingreso de las moléculas a los distintos poros abiertos de un material adsorbente.

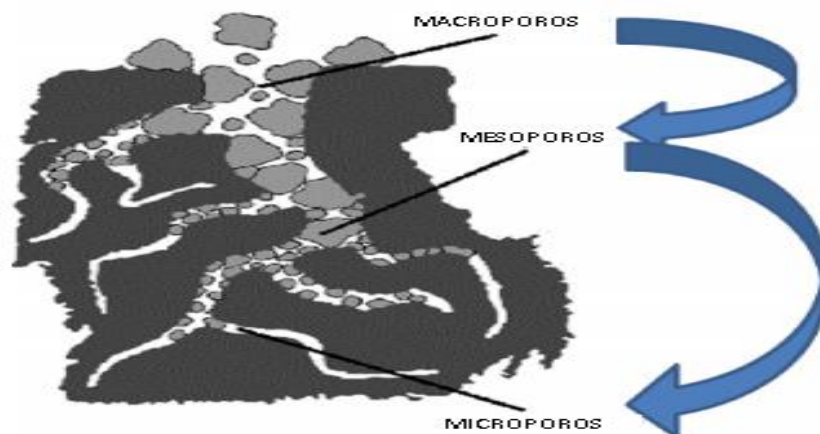


Figura 1.5: Ingreso de un sustrato a un adsorbente según el tamaño.

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

1.8.1 - Naturaleza del adsorbente

La capacidad de adsorción de un adsorbente está determinada por:

I. la naturaleza química de la superficie: influirá en la interacción del adsorbato-adsorbente o adsorbente-solvente.

II. las propiedades estructurales: 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:

En primer lugar, 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 el potencial 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.

En segundo lugar, 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.³⁹

La masa del adsorbente juega un importante papel en el fenómeno de adsorción. En general, un aumento en la masa del adsorbente genera un aumento de la capacidad de adsorción, como es de esperar. Existen estudios en los cuales se observa que un aumento en la masa de adsorbente genera una disminución de la adsorción, resultado de la superposición o agregación de sitios de adsorción.⁴⁰⁻⁴²

1.8.2 - Naturaleza del adsorbato

Entre las características del adsorbato que influyen principalmente en el proceso de adsorción se encuentran tamaño molecular, solubilidad, pK_a y naturaleza del sustituyente. Los sustituyentes presentes en un anillo aromático pueden ser donores o atractores de electrones, lo que influye en las interacciones de dispersión. 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 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.

1.8.3 - Naturaleza del solvente

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

- ✓ *Estructura química*: influye tanto en la solubilidad como en las interacciones soluto-adsorbente.
- ✓ *Tensión superficial*: influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.
- ✓ *Poder disolvente*: Existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del soluto y su solubilidad en el medio.⁴³

1.8.4 - pH del medio

El pH de la solución es uno de los factores que más afectan al proceso de adsorción de compuestos orgánicos debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Además, el pH 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, que compiten con los solutos por los sitios activos. A su vez, 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 el pH_{PIE} (punto isoeléctrico) del material adsorbente, ocasionará que la superficie tenga carga positiva, mientras a un pH mayor, la superficie tendrá carga negativa.

El efecto del pH no sigue una tendencia que se pueda determinar únicamente conociendo la estructura del soluto y sus propiedades químicas. Un aumento o disminución de pH puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción sobre un material. Existen estudios donde ambas consecuencias se han podido comprobar.^{44, 48}

1.8.5 - Fuerza iónica

Es conocido que la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua es dependiente de la concentración de electrolito presente en la solución acuosa. Por lo tanto, la fuerza iónica es otro factor clave que controla las interacciones electrostáticas. Estas interacciones, ya sean atractivas o repulsivas, pueden ser aumentadas o disminuidas al modificar la concentración de sales disueltas en el medio.

No existe una única explicación para determinar el efecto que produce la concentración salina en un determinado sistema adsorbato-adsorbente, pero cabe mencionar dos de ellos el denominado *salting out* y el de 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 de esta manera la solubilidad del compuesto y favoreciendo la difusión de las moléculas orgánicas hacia el adsorbente.^{49, 50}

El **efecto de apantallamiento** se puede dar con el aumento de la concentración salina sobre la superficie del adsorbente, disminuyendo de ese modo las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.⁵¹

1.8.6 - Temperatura

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La adsorción física es 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 ($\Delta S = S_{ads} - S_{liq}$) es necesariamente negativo.

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 adsorbente,⁴⁹ disminuyendo la capacidad de adsorción, con algunas excepciones.^{52, 53}

1.8.7 - Competencia con otros adsorbatos

La presencia de otros solutos influye en la velocidad de adsorción. 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 pretenden eliminar.⁵⁴

1.9 - Interacciones intermoleculares

La adsorción de moléculas orgánicas en soluciones acuosas diluidas es una interacción compleja entre fuerzas no electrostáticas y electrostáticas. Las interacciones no electrostáticas se deben esencialmente a la dispersión y a las interacciones hidrofóbicas, mientras que las interacciones electrostáticas 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 tienen gran influencia tanto las interacciones electrostáticas como las no electrostáticas, 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 del adsorbente 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 coulómbicas 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.⁵⁵

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.

1.10 - Equilibrios de adsorción

El equilibrio de adsorción es expresado a través de la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente, q_e (denominada capacidad máxima de adsorción) y la concentración remanente de soluto en solución, C_e . 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 generalmente utilizada.

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, expresada comúnmente en mg/L; C_e es la concentración en equilibrio o remanente, expresada comúnmente en mg/L; V es el volumen de la solución, expresado en L, m es la masa de adsorbente, expresada en g, utilizada para cada punto de una isoterma y como se aclaró anteriormente q_e es la capacidad máxima de adsorción, expresada en mg/g.

1.11 - Clasificación de equilibrios de adsorción

La forma de la isoterma de adsorción permite extraer información cualitativa del proceso y de la superficie cubierta por el adsorbato. Brunauer, Deming y Teller⁵⁶ en 1938 propusieron para la adsorción de gases una clasificación en seis tipos de isotermas, las cuales se muestran en la Figura 1.6. En la gráfica de cada isoterma se representa la

cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas del gas.

Actualmente la IUPAC recomienda dicha clasificación.

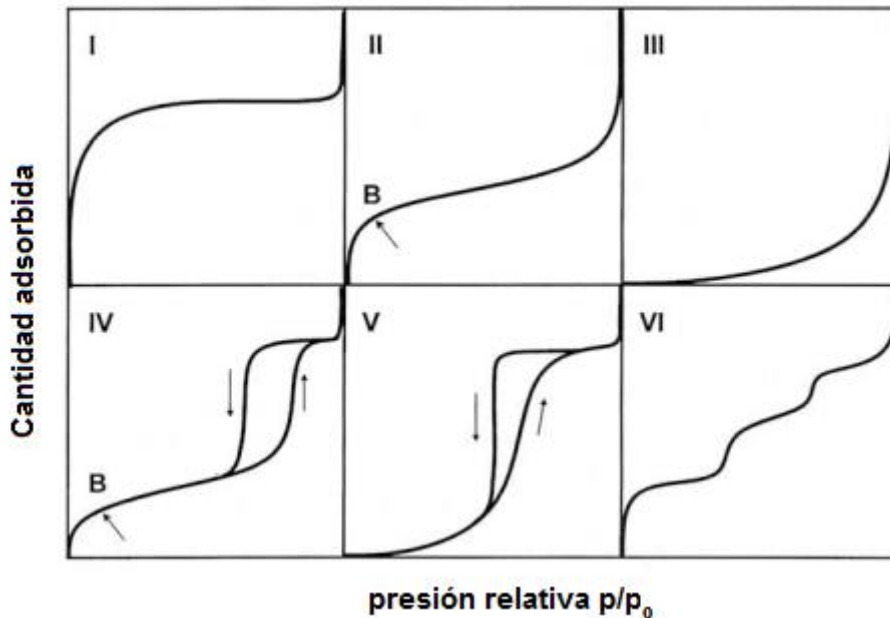


Figura 1.6: Clasificación de las isotermas según IUPAC.

La **isoterma tipo I** es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) y la cantidad adsorbida aumenta rápidamente a baja presión, alcanzando un plateau de saturación horizontal. Es típica de las isotermas del tipo Langmuir, donde hay formación de monocapa. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos con baja superficie específica, por ejemplo, ciertos carbones activados, zeolitas y determinados óxidos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

La **isoterma tipo II** a bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y, finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. 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** es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Por lo que 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 debido a que la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Es típica de sólidos no porosos o macroporosos.

La **isoterma tipo IV** a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su ciclo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

La **isoterma tipo V** del mismo modo que la de Tipo III, se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

La **isoterma tipo VI** representa una adsorción en multicapas de forma escalonada y es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Se puede dar en determinados adsorbentes mesoporosos.

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.⁵⁷ Es así como Giles y colaboradores⁵⁸ 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 1.7.

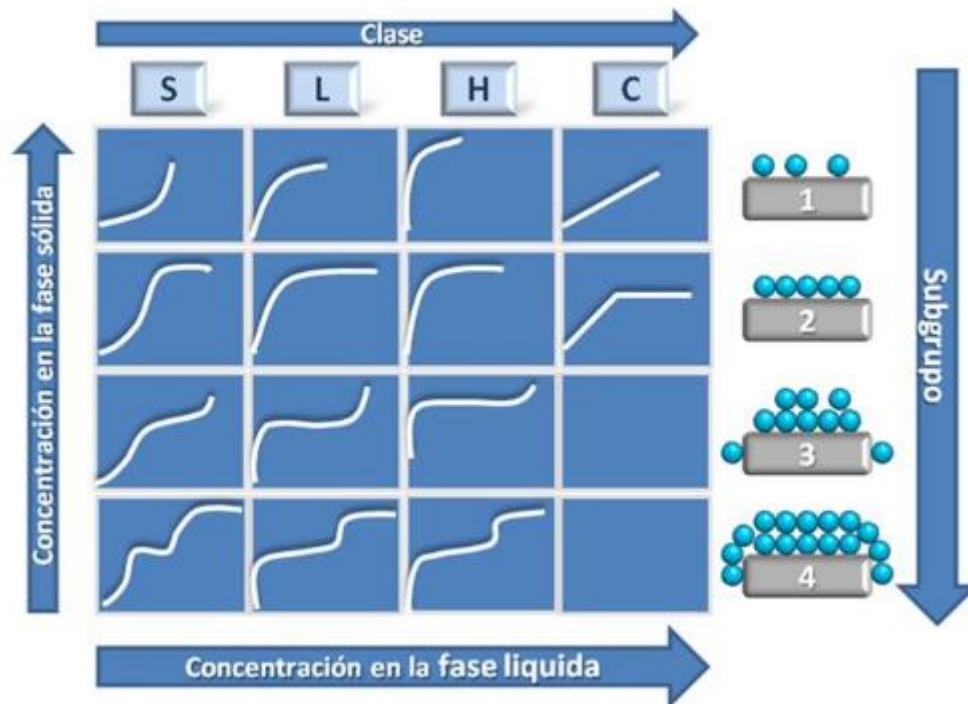


Figura 1.7: Clasificación de isothermas según Giles y colaboradores.

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:** la pendiente de la curva aumenta al aumentar la concentración en el equilibrio, de forma que dicho incremento provoca un aumento, cada vez mayor, de la capacidad del adsorbente para retener el adsorbato. Este tipo de adsorción se denomina adsorción cooperativa y se produce cuando hay una competencia por los sitios activos (con las moléculas de disolvente u otras especies), hay una atracción intermolecular intermedia entre las moléculas de adsorbatos y estas son monofuncionales.

✓ **isothermas tipo L:** a medida que aumenta la concentración del adsorbato la pendiente de la curva disminuye. Esto es debido a que el número de centros activos disponibles para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor. Esto se produce hasta alcanzarse una meseta cuando el sólido ya no puede retener más adsorbato. Es el tipo de isothermas más común en adsorción en fase líquida.

✓ **isothermas tipo H:** aun cuando la concentración en el equilibrio es muy baja, se alcanzan altas capacidades de adsorción, debido a que existe una gran afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

✓ **isotermas tipo C:** la pendiente de la curva no varía con la concentración de adsorbato, debido a que la proporción de centros activos se mantiene constante. Aparecen en sistemas donde el adsorbato penetra más fácilmente en el adsorbente que el disolvente, debido a la alta afinidad, de forma que puede llegar a regiones que todavía no han sido alcanzadas por el disolvente.

Dentro de estas isotermas, existen distintos subgrupos. Los subgrupos indican el grado de avance en la adsorción⁵⁹ 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.

En lo que respecta a los subgrupos para cada una de las clases cabe señalar que en las isotermas del subgrupo 1 se aprecia que no se ha completado la saturación de la superficie, mientras que en las del subgrupo 2 sí ha sido completada, por lo que presentan una meseta. En este punto existe una barrera energética, debido a que el soluto tiene mayor afinidad por las moléculas de disolvente que por aquellas de adsorbato ya adsorbidas. Es posible que, en el proceso de adsorción, al aumentar la concentración, se desarrollen nuevas superficies susceptibles de causar adsorción. Como consecuencia, las isotermas se ajustarían al subgrupo 3 (si no se ha completado la saturación) o al subgrupo 4 (si se alcanza la saturación). Estas nuevas superficies de adsorción se desarrollan como consecuencia de las moléculas ya adsorbidas o debido a regiones cristalinas del substrato en los que el soluto empieza a penetrar.

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 ser semejantes a las formas presentadas. Esto es fundamental al momento de su análisis, dado que deben considerarse que existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, y a 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 isotermas tipo II a VI, donde se establece la formación de multicapas, no suelen ser usuales en fase acuosa, aunque pueden darse para ciertos sistemas.⁶⁰

Cuando se analizan las curvas de adsorción de gases sobre sólidos para su caracterización textural, empleando generalmente N₂, 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 sobre la superficie de los sólidos. En la Figura 1.8 se muestran los distintos ciclos de histéresis.

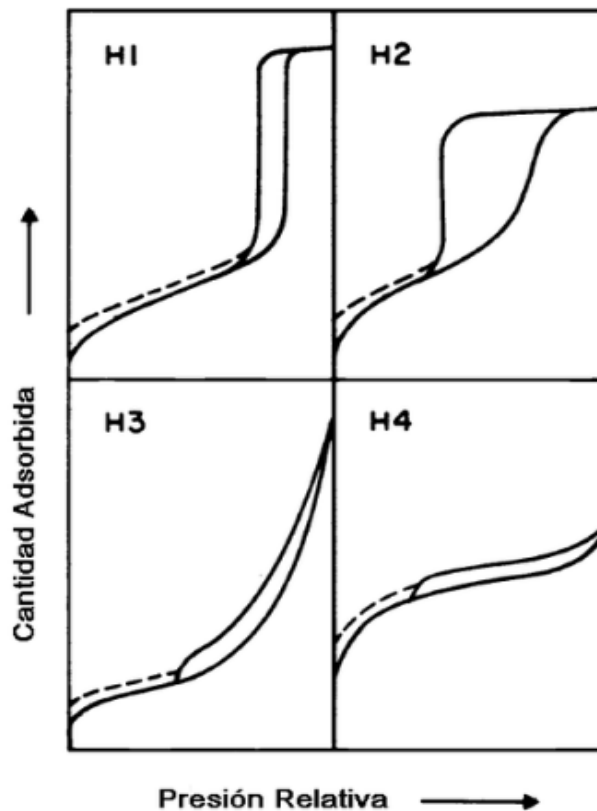


Figura 1.8: Ciclos de histéresis de los sólidos.

La IUPAC clasifica a estos ciclos de histéresis en H_1 , H_2 , H_3 y H_4 . La isoterma H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las isotermas del tipo H_3 y H_4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.

Cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo, los ciclos tipo H_1 son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, característico de materiales con una distribución de tamaño de poro estrecha. Suelen producirse en materiales con poros geoméricamente cilíndricos. Los ciclos tipo H_2 son, en general, característicos en materiales que tienen poros tipo cuello de botella o en materiales en los que ocurre la percolación debido a efectos de interconexión en la red de poros,⁶¹ aunque también suele producirse en materiales con tamaño y forma no uniformes. Los ciclos tipo H_3 y H_4 son característicos de materiales

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.

1.12 - Cinética de adsorción

El proceso de adsorción, como también el de desorción, depende directamente del tiempo, y el equilibrio que se establece tiene características dinámicas. La cinética de un proceso de adsorción se puede definir como la velocidad del sistema adsorbato-adsorbente para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos de gran área superficial. Este hecho 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:

- ✓ Difusión externa del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- ✓ Difusión interna, debido a que la superficie externa expuesta por las partículas 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 tan rápida que, se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea y de este modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se halla 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.

La Figura 1.9 es un ejemplo de los principales mecanismos de transferencia de solutos que se efectúan durante el proceso de adsorción.⁶²

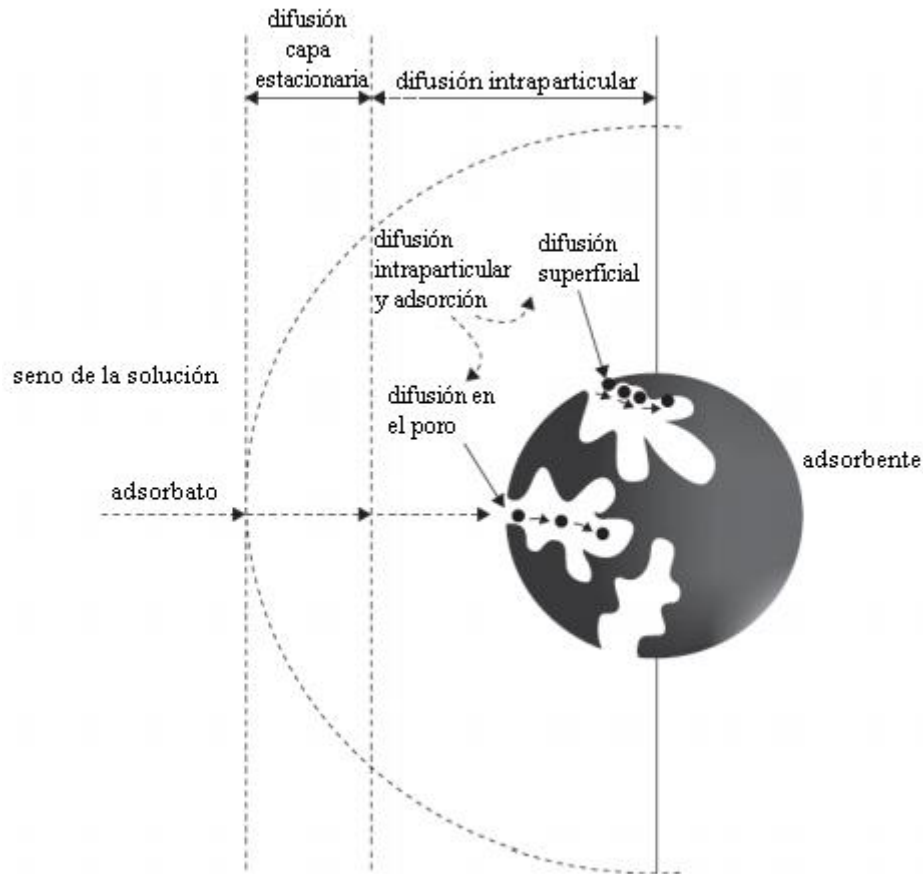


Figura 1.9: Etapas de la difusión en la cinética de adsorción.

1.13 - Modelos cinéticos

A los fines del estudio de la cinética existen diversos modelos teóricos que explican este fenómeno en fase sólida, aunque los más utilizados en la mayoría de los estudios cinéticos de adsorción⁶³⁻⁶⁷ son los de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Entre otros modelos se encuentran las ecuaciones de orden cero, de orden fraccionario y de Elovich.⁶⁸

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

1.13.1 - Modelo de pseudo primer orden

Este modelo asume que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa o sea que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de

equilibrio del soluto en solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. De modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la Ecuación 1.6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [1.6]$$

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo primer orden, q_e y q_t (mg/g) 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 para el análisis cinético de los datos obtenidos, como muestra la Ecuación 1.8.

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

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ vs 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.

1.13.2 - Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa, por lo que la capacidad de adsorción será proporcional al número de centros activos del adsorbente y la velocidad de adsorción será controlada por adsorción química. Lo que controla el proceso de adsorción es el transporte del analito desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente. 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 (g/mg) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden de adsorción. 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/q_t vs t da una recta cuya pendiente es $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ y su ordenada al origen es $(1/q_e)$.

Una adecuada aplicación del modelo de pseudo-segundo orden sería indicativo de la ocurrencia de quimisorción.⁶⁹⁻⁷¹ A partir de este modelo es posible estimar la adsorción inicial, α (mg.min/g) 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:

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

1.13.3 - 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 heterogéneos⁷² y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción. Teng y Hsieh⁷³ 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, 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 tiempo.

1.14 - Experimentos por el método Batch

Los estudios de adsorción en solución mediante experimentos discontinuos (por medio del uso de lotes individuales), permiten determinar la eficacia de la eliminación de algún adsorbato específico, así como también la capacidad de adsorción máxima de algún material sólido.

Los ensayos en Batch consisten en pruebas donde 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 máxima del adsorbente, q_e .

En la mayoría de los trabajos de investigación se trabaja en Batch debido a la rapidez del proceso a la hora de sacar resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del adsorbente como del adsorbato.⁷⁴⁻⁷⁶

1.15 - Modelado de los equilibrios de adsorción

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

describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir,^{77, 78} Freundlich,⁷⁹ Dubinin-Radushkevich,⁸⁰ Brunauer-Emmet-Teller (BET),⁸¹ Redlich-Peterson,⁸² Sips,⁸³ Guggenheim-Anderson - De Boer,⁸⁴ Toth⁸⁵ y Temkin.⁸⁶

1.15.1 - 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 su contribución en esta área. Los fundamentos de la química superficial 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 algunos 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 adsorbato.
- ✓ 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 cual se considera 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) 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 ocurre frecuentemente en diversos sistemas para moléculas orgánicas en diferentes materiales adsorbentes, a pesar de que muchas de las premisas de la cuales se basa el modelo no se cumplen.⁸⁷⁻⁸⁹

1.15.2 - 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, como se describe en la 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.⁹⁰⁻⁹³

1.15.3 - Modelo de Sips

El modelo de Sips 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 considerarse 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 en la isoterma de Freundlich, no se cumple la ley de Henry a bajas concentraciones.

El modelo, como se describe en la Ecuación 1.20, considera a la adsorción como un proceso cooperativo debido a las interacciones adsorbato-adsorbente.

$$q_e = \frac{q_m(K_S C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad [1.20]$$

1.15.4 - Modelo de Temkin

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, debido a las heterogeneidades de la superficie. La ecuación de Temkin supone que el calor de 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 en este modelo. La isoterma contiene un factor que tiene en cuenta estas interacciones adsorbente-adsorbato. El modelo se puede expresar matemáticamente mediante la Ecuación 1.21.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad [1.21]$$

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.

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

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisiorción 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. La teoría de BET, a pesar de 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.

El modelo de BET 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. Este modelo se puede representar mediante la Ecuación 1.22.

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{((C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad [1.22]$$

donde C_{BET} es una constante relacionada con la energía de interacción superficial (L/mg) y C_s es la concentración de la monocapa (mg/L). Dicha ecuación puede simplificarse, considerando que C_{BET} y $[C_{BET}(C_e/C_s)] \ll 1$, resultando la Ecuación 1.23:

$$q_e = \frac{q_s}{1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad [1.23]$$

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

El modelo de GAB es frecuentemente utilizado para describir adsorciones con formación de multicapa. El modelo de GAB 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 1.24 se asume que en el proceso se forman únicamente dos capas:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 - (K_1 - K_2) C_e]} \quad [1.24]$$

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

1.15.7 - 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, donde la primera está asociada a la formación de la monocapa y la segunda a la formación de

una segunda capa, atribuible a la formación de agregados (adsorción cooperativa).⁹⁴ La Ecuación 1.25 representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{sat1} \cdot K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{sat2} \cdot K_2 C_e}{1 + K_2 C_e} \quad [1.25]$$

Los términos q_{sat1} y q_{sat2} (mg/g) representan la capacidad máxima de adsorción en la primera y segunda capa, respectivamente. El parámetro K_1 (L/mg) indica la afinidad del adsorativo por la superficie del adsorbente, mientras que K_2 (L/mg) depende de la concentración de adsorativo 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.

1.16 - Adsorbentes

La adsorción se lleva a cabo sobre materiales de elevada porosidad, de gran superficie específica y con una distribución de volumen de poros de diferentes tamaños. Los poros pueden o no estar interconectados entre sí, y la geometría, tamaño y topología dependerán del origen de su formación.

La superficie específica de un material poroso se define como *el área de la estructura porosa sumada a la superficie externa de las partículas del adsorbente por unidad de masa*.

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 adsorbentes con una superficie específica desde los 100 m²/g hasta valores de 3000 m²/g 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 los poros, respectivamente.

Los procesos de adsorción requieren de un material capaz de interactuar con la materia orgánica y/o inorgánica que se quiera eliminar o retener, dependiendo de los fines buscados. Para este fin, la diversidad de materiales sólidos que existen es inmensa. Pero no todos pueden ser utilizados como materiales capaces de adsorber toda clase de contaminantes. Se deben cumplir ciertos requisitos, entre otros:

- ✓ 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 deben poseer 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 división:⁹⁵ microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm). Asimismo, los microporos pueden ser clasificados como ultramicroporos (diámetro < 0,7 nm), microporos (0,7-1,4 nm) y supermicroporos (1,4-3,2 nm). Esta clasificación ha sido desarrollada sobre la base de la adsorción de nitrógeno en su punto de ebullición normal (77 K) en una amplia gama de sólidos porosos.

La Figura 1.10 muestra los poros abiertos de diferentes tamaños presentes en un sólido adsorbente.⁹⁶ Esta diferencia de tamaños influirá directamente en el proceso de adsorción, o bien en cualquier proceso superficial en el que forme parte el sólido.

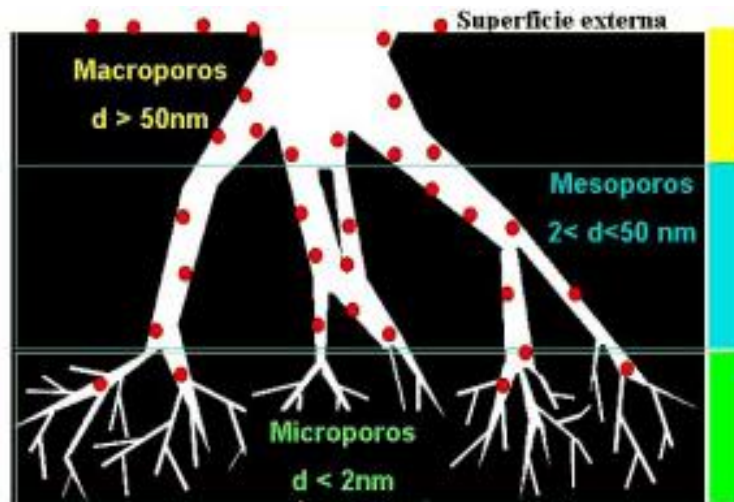


Figura 1.10: Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño.

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada “función de distribución de tamaños de poros”, la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un dado tamaño que existe en el material.

Los métodos de caracterización de la distribución de tamaño de poro en sólidos meso y microporosos se pueden dividir en dos:

- ✓ macroscópicos, basados en conceptos termodinámicos y en la suposición de un cierto mecanismo de llenado del poro. En estos métodos se utiliza la ecuación de Kelvin, y el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)⁹⁷ para describir el fenómeno de la condensación capilar que se produce en el llenado de esta clase de sólidos.
- ✓ Microscópicos, basados en mecánica estadística, la Teoría de la Densidad Funcional (DFT), método Monte Carlo o dinámica molecular, conectan las propiedades macroscópicas con el comportamiento molecular.^{98, 99}

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)
- ✓ espacios o huecos entre esferas de sólido conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles)
- ✓ en forma de frasco de tinta (ink-bottle shaped) en donde el cuerpo del poro es mayor que su boca;

- ✓ en forma de embudo, con una geometría contraria a la anterior.

La topología nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí.

Todas estas características influyen en el ciclo de histéresis que aparecen en la adsorción y en el uso particular que se les dará a los adsorbentes.

Algunos de los materiales sólidos comúnmente utilizados en las industrias como eficaces adsorbentes para la eliminación de contaminantes son el carbón activado, sílice, dióxido de titanio, alúmina, y diversos nanomateriales como los óxidos nanométricos y nanotubos de carbono.¹⁰⁰⁻¹⁰²

1.16.1 - Carbón Activado

El término carbón activado hace referencia a materiales carbonosos no grafiticos y porosos, producidos a partir de materiales ricos en carbón mediante alguna activación química o física. Está compuesto principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque puede contener otros elementos dependiendo de la materia prima de partida.

En la estructura cristalina los átomos de carbono generalmente forman capas, como en el grafito, pero irregulares y más desordenadas. Los huecos entre capas constituyen la porosidad del material. Dada la irregularidad de las capas, la distancia entre las mismas es mayor que en el caso del grafito.

Como consecuencia, los carbones activados poseen una estructura porosa interna altamente desarrollada y accesible para los procesos de adsorción, con superficie específica entre 200 y 3000 m²/g. Los microporos del carbón activado, donde tiene lugar en gran medida la adsorción, presentan forma de rendija, 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 serían los microporos, ya que son los que contribuyen en mayor medida a la superficie específica del carbón, los mesoporos y macroporos son igualmente importantes, ya que facilitan el acceso de los adsorbidos a los microporos, como se pudo observar en la Figura 1.10.

Comercialmente, los carbones disponibles provienen de productos naturales tales como madera y cáscara de frutas. Pero también 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 depende directamente de sus precursores y del proceso elegido para su preparación y su activación. La aplicabilidad de un determinado carbón activado 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, el empleo de carbón activado para la remoción 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 1.11 es una representación esquemática de la superficie del carbón activado, en donde se puede observar lo variado y rico de su química superficial. La misma contiene diferentes complejos oxigenados, procedentes de los precursores empleados en su fabricación y de la quimisorción de oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales por sí solo o combinado con hidrógeno. Esto, junto con los vapores de H_2O y los gases de la atmósfera, favorecerá la formación de distintos grupos funcionales, otorgándole diferentes propiedades, como carga superficial, hidrofobicidad y densidad electrónica de las capas grafénicas.

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.

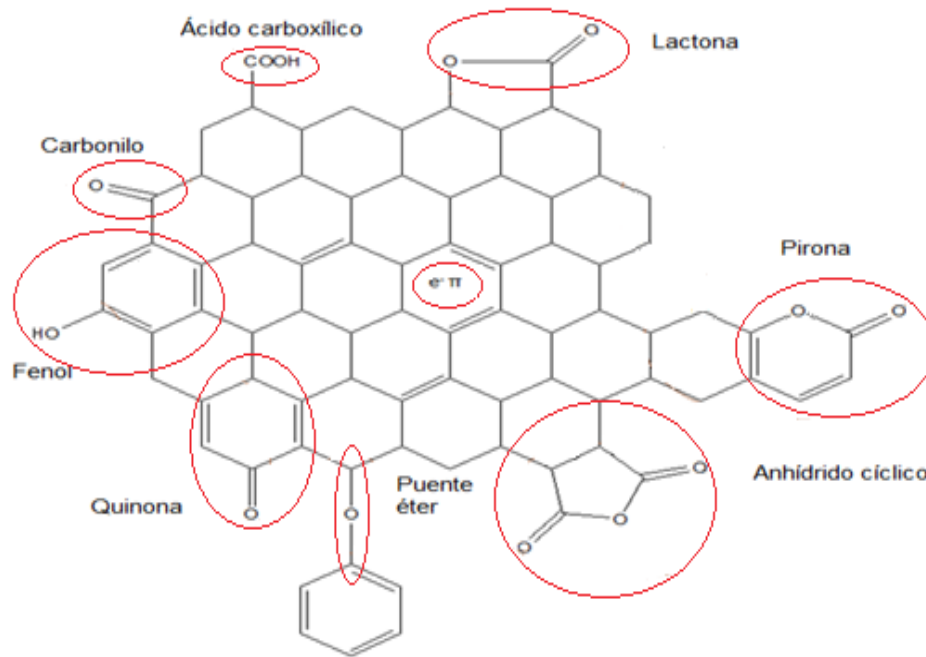


Figura 1.11: Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales.

La presencia de grupos oxigenados superficiales como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, entre otros, otorga una ligera polaridad e hidrofiliidad al material, sobre todo a aquellos 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 superficiales del carbono. Una carga negativa resulta de la disociación de grupos ácidos superficiales tipo Brønsted, como carboxílicos, fenólicos y anhídridos. Por otro lado, el origen de la carga superficial positiva y por ende la basicidad de los carbones activados es más incierta, porque puede deberse a funcionalidades nitrogenadas, como pirroles, piridinas, aminas y amidas, a grupos como quinonas, pironas y cromenos, como así también debido 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 le otorgan propiedades anfotéricas. En la Figura 1.12 se esquematiza la dependencia de los grupos funcionales con el pH.

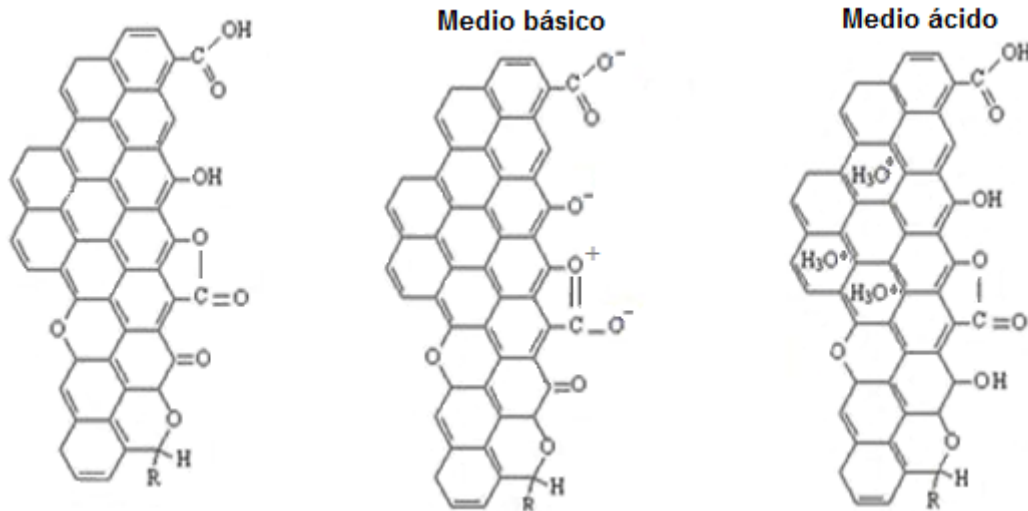


Figura 1.12: Dependencia de la carga superficial del carbón con el pH.

El tratamiento térmico a alta temperatura ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) en atmósfera inerte, puede ser utilizado para eliminar selectivamente algunas de las funcionalidades ácidas superficiales de la superficie del carbón activado. La mayoría de las funcionalidades de oxígeno en esta clase de superficie puede ser descompuesta en un rango de temperatura que oscila entre 800 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Las funcionalidades fuertemente ácidas se descomponen a temperaturas más bajas que las débilmente ácidas (tales como carbonilo, fenol y quinona). Este tipo de tratamientos provocará la aparición de estructuras funcionales insaturadas del tipo alquénicas y sitios altamente reactivos tales como radicales libres, como resultado de la desorción térmica de grupos funcionales ácidos. Varios investigadores han confirmado que la descomposición de grupos funcionales de oxígeno a temperaturas elevadas aumenta la basicidad de la superficie de carbono, 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 es la adsorción de contaminantes orgánicos desde soluciones acuosas.

Los carbones activados adquieren un carácter ácido cuando se exponen a oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, ácido nítrico o mezclas de ácido nítrico y sulfúrico en solución acuosa.

La gran superficie específica, riqueza de grupos funcionales superficiales, propiedades ácido-base, elevada resistencia mecánica y térmica, estabilidad química en diversos medios, volumen de poro varias veces superior al tamaño medio de una molécula y bajo costo relativo, hacen que el carbón activado sea un adsorbente muy apropiado para el tratamiento de agua contaminadas.¹⁰⁴

1.16.2 - Sílice

La 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 de tamaño superior a 20 Å.

Cuando se utiliza como adsorbente 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 silanoles superficiales, representados en la Figura 1.13, son sitios en los que puede ocurrir adsorción física del agua o de otras moléculas polares.

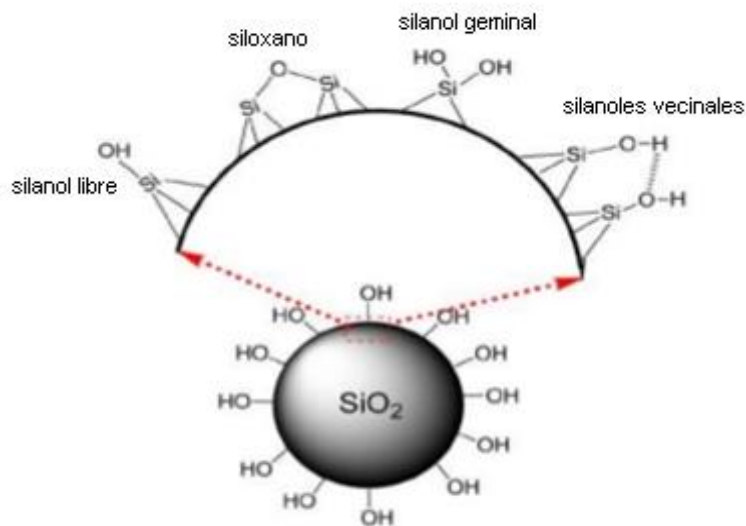


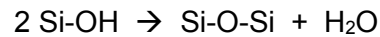
Figura 1.13: Representación de la superficie de dióxido de silicio.

Como se muestra en la Figura 1.13, se pueden distinguir tres tipos de -OH en la superficie de la sílice: vecinales, geminales o aislados.¹⁰⁵

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.

Su composición depende tanto del método de preparación como del tratamiento térmico. Al calentar a temperaturas inferiores a 150 °C se elimina físicamente el agua adsorbida. 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 una superficie

hidrofóbica que ya no tendrá poder adsorbente de sustancias polares, por lo que pierde utilidad por encima de los 450 °C.



Este material se puede preparar mediante dos rutas diferentes:

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

Comercialmente se suele utilizar más la primera vía, utilizando como 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.^{106, 107} Las sílices mesoporosas pueden prepararse por hidrólisis del precursor de 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 agua por medio de enlaces de hidrógeno, convirtiéndose en un material muy hidrofílico. A partir de la Figura 1.13, se puede ver que la superficie de la sílice es, en términos generales, mucho más simple que la de cualquier carbón activado.

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

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 nuevos adsorbentes.

Existen dos procesos principales para la modificación superficial de la sílice empleando grupos orgánicos:

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

1.16.3 - Sílice funcionalizada

El confinamiento o localización de las moléculas en cierto espacio definido y limitado de forma que retenga su actividad y permitan su uso repetido, se recoge bajo el nombre de técnicas de inmovilización. Hay extensos trabajos ^{108, 109} acerca de la inmovilización de sustancias quelantes modificadas para formar sustancias orgánicas, polímeros, sales metálicas, compuestos naturales. También pueden inmovilizarse microorganismos en matrices sólidas como resinas de intercambio iónico, celulosa, fibras, carbón activado, arena, arcilla, zeolitas, polímeros, óxidos metálicos y sílice altamente dispersa. Estas investigaciones de inmovilización dependen de la reacción entre la sustancia modificadora y la superficie del material de soporte.¹¹⁰⁻¹¹⁴

Entre los diferentes adsorbentes, la sílice inmovilizada con varios compuestos orgánicos conteniendo metales con capacidad quelante ha sido ampliamente estudiada.¹¹⁵⁻¹²⁵ La inmovilización con grupos funcionales orgánicos de la superficie de la sílice se ha empleado con éxito, produciendo una gama de variedades de sílice modificada.

En este proceso el reactivo orgánico está directamente vinculado al soporte o a la cadena original unida al soporte, mediante una secuencia de reacciones con el fin de incrementar la cadena principal. Lo interesante en nuestro caso es que se pueden agregar centro que signifiquen una mejora en la adsorción específica.¹²⁶

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. La derivatización de la sílice 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 tetraalcoxilano $(RO)_4Si$, 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.

La funcionalización puede llevarse a cabo con una variedad de reactivos organosilánicos. La estructura general de estos reactivos puede ver en la Figura 1.14, donde X representa cualquier funcionalidad.

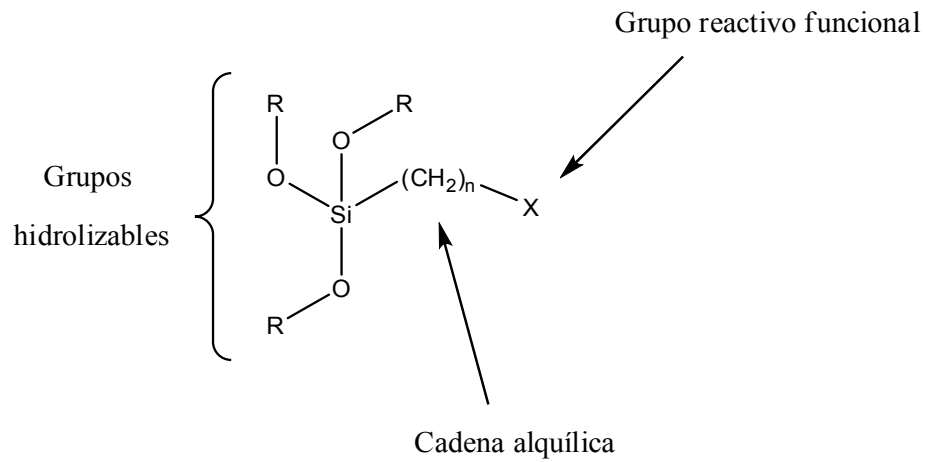


Figura 1.14: Estructura general de reactivos organosilánicos.

A partir de la variación del residuo orgánico X pueden obtenerse materiales con diversas características.

El 3-aminopropiltrimetoxisilano y el 3-aminopropiltriethoxisilano, APTMS y APTES respectivamente, son algunos de los organosilanos más utilizados para funcionalizar sílice e introducir grupos amino.

1.17 - Referencias bibliográficas

1. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO. <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/about/>
2. *El agua, una responsabilidad compartida*. 2° Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, resumen ejecutivo. 2006.
3. Torchia, N. El tratamiento de las aguas residuales industriales. Régimen jurídico argentino. *EDIUNC*. 2017.
4. Ley 25612 Residuos Industriales. Gestión integral de residuos industriales y de actividades de servicios.
5. Aparicio, V., et al. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. *Ediciones INTA*. 2015.
6. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304/PDF/367304spa.pdf.multi>
7. Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas. (versión enmendada). FAO. 1190.
8. Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas. 1993.
9. Cheng, H.Y. Status of the rule in Kaon Decay. *Int. J. Modern Phys. A*. 4, 495-582. 1990.
10. Definición de Zonas Agroecológicas correspondientes a los principales cultivos en la Argentina (Res. Senasa N° 350/99).
11. The use of toxic agrochemicals in Argentina is continuously increasing. *En: University Network for Environment and Health-Physician of Crop-Sprayed Town*.
12. 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*. 2009.
13. Cid, F.D., et al. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida wáter reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Sci. Total Environ*. 385, 86-96. 2007.

14. Avila Alvarez, M. Agricultura y pueblos fumigados. 2014.
15. 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.
16. Gilden, R.C. J., et al. Pesticides and health risks. *Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs (Review)*. 39, 103-110. 2010.
17. Oliverio, G. Sustentabilidad de la Agricultura Argentina. *Seminario Fundación Producir Conservando*. 2014.
18. Primost, J.E., et al. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environ. Pollut.* 229, 771-779. 2017.
19. www.infobae.com/sociedad/2017/05/03/veneno-en-la-heladera-el-60-de-las-frutas-y-verduras-del-mercado-central-tiene-restos-de-agroquimicos
20. www.eldia.com/nota/2017-5-15-3-1-36-aletan-por-la-alta-presencia-de-restos-de-agrotoxicos-en-frutas-y-hortalizas-informacion-general
21. www.elfederal.com.ar/lechuga-la-verdura-mas-excedida-en-agroquimicos/
22. Rao, P.S.C., et al. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop. Sci. Soc. Fl.* 44, 1-8. 1985.
23. www.infobae.com/2013/10/21/1517756-argentina-mal-uso-los-agroquimicos-provo-ca-problemas-salud
24. Chen, R.H., et al. Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by microelectrolysis. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 22, 983-990. 2012.
25. Gogate, P.R., et al. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551. 2004.
26. Bhattacharya, A. Remediation of Pesticide-Polluted Waters Through Membranes. *Sep. Prof. Rev.* 35, 1-38. 2006
27. Shabber, T.P., et al. 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.

28. Muhamad, S.G. Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural Waters. *Arabian J. Chem.* 3, 127-133. 2010.
29. Reynolds, G. Aqueous ozonation of pesticides: a Review. *J. Int. Ozone Assoc.* 11, 339-382. 1989.
30. Doulia, D.S. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration. *J. Hazard. Mater.* 317, 135-146. 2016.
31. Doulia, D.S., et al. Ultrafiltration of micellar solutions of nonionic surfactants with or without alachlor pesticide. *J. Memb. Sci.* 296, 58-64. 2007.
32. Caus, D., et al. Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production. *Desalination.* 241, 111-117. 2009.
33. Kayser, H., et al. Über die spectren der alkalien. *Ann. Der. Phys.* 227, 302-320. 1890.
34. McBain, J.W. The experimental data of the quantitative measurements of electrolytic migration. *Washington D.C. Estados Unidos: The Academy.* 1909.
35. Plakas, V., et al. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes- A review. *Desalination.* 287, 255-265. 2012.
36. Morillo, E., et al. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 586, 576-597. 2017.
37. Molina Sabio, M., et al. A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbon. *Carbon.* 23, 91-96. 1985.
38. Rivera-Utrilla, J., et al. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 1209-1215. 2001.
39. Kasaoka, S., et al. Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase. *Int. Chem. Eng.* 29, 734-42. 1989.
40. Iparraguirre, E., et al. Estudio de la biosorción de ion oro (III) mediante quitosano cuaternario y quitosano cuaternario entrecruzado. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 76 (4), 355-365. 2010.
41. Ndi Nsami, J., et al. The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue. *J. Chem.* 2013.

42. Das, B., et al. Calcareous Soil as a New Adsorbent to Remove Lead from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Universal J. Environ. Res. Tech.* 4, 515-530. 2011.
43. Cheremisinoff, N.P. Handbook of water and wastewater treatment technologies. *Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, USA.* 2002.
44. Ei-Nahhal, Y., et al. Adsorption of bromoxynil by modified bentonite: influence of pH and temperature. *J. Pest. Sci.* 35, 333-338. 2010.
45. Sheng, G., et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue, derived char. *Environ. Pollut.* 134, 457-463. 2005.
46. Ke, C., et al. Influence of pH, ionic strength and temperature on adsorption of endosulfan to the aquaculture pond. *Fresenius Environ. Bulletin.* 12, 3853-3858. 2012.
47. Yang, Y., et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir.* 20, 6736-6741. 2004.
48. Qiu, Y., et al. Influence of environmental factors on pesticides adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4973-4978. 2009.
49. Bautista-Toledo, I., et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of the carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6246-50. 2005.
50. Sun-Kou, M.R., et al. Estudio del efecto de la fuerza iónica en la Adsorción de fenol con arcillas organofílicas. Equilibrio y cinética. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 75, 17-25. 2009.
51. Ramos, K.P., et al. Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus edodes*. *An. Quim.* 103, 36-40. 2007.
52. Mahmoodi, N.M., et al. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Desalination.* 268, 117-125. 2011.
53. Bayramoglu, G., et al. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chem. Eng. J.* 152, 339-346. 2009.

54. Regti, A., et al. Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *J. Association of Arab Universities for Basic And Applied Science*. 24, 1-9. 2017.
55. Mattson, J.S., et al. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. C. J. Colloid Interface Sci.* 31, 116. 1969.
56. Brunauer, S., et al. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319. 1938.
57. Tan, K.H. Principles of soil chemistry. *John Wiley & Sons, New York, N.Y.* 1998.
58. Giles, C.H., et al. 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.
59. Rouquerol, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids. *San Diego, Academic Press*. 1999. p. 19.
60. Floquet, N., et al. Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps: Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I. *J. Phys. Chem. B.* 107, 685–693. 2003.
61. Escobar, M., et al. Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 6228–6233. 2009.
62. Snoeyink, V.L., et al. Adsorption of organic compounds, in Water Quality and Treatment, 5th edn. *McGraw-Hill, New York, NY*. 1999.
63. Liu, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids Surfaces A.* 320, 275-278. 2008.
64. Al-Johani, H., et al. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Colloid Interf. Science.* 360, 760–767. 2011.
65. Gupta, V.K., et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interf. Sci.* 299, 556–563. 2006.
66. Hameed, B.H., et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 144, 235–244. 2008.

67. Sarkar, M., et al. 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.
68. Wu, F.C., et al. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye–Chitosan Systems. *Chem. Eng. J.* 150, 366–373. 2009.
69. Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 47-52. 2004.
70. Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater. B.* 136, 681–689. 2006.
71. Ho, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics.* 59, 171-177. 2004.
72. Cheung, C.W., et al. Adsorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.* 35, 605–612. 2001.
73. Teng, H., et al. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 292–297. 1999.
74. Mansouriieh, N., et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 1393–1404. 2016.
75. Gupta, V.K., et al. 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.
76. Porkodi, K., et al. 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.
77. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403. 1918.
78. Dada, A.O., et al. 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.

79. Ho, Y-S., et al. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.* 96, 1285–1291. 2005.
80. Chen, S.G., et al. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations, *Langmuir.* 10, 4244-4249. 1994.
81. Ebad, A., et al. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption.* 15, 65-73. 2009.
82. Padmesh, T.V.N., et al. Application of Two-and Three- Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediat. J.* 10, 37-44. 2006.
83. Foo, K.Y., et al. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156, 2-10. 2010.
84. Cotoruelo, L.M., et al. Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin. *J. Porous Mater.* 18, 693-702. 2011.
85. Terzyk, A.P., et al. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation, *J. Coll. Interf. Sci.* 266, 473–476. 2003.
86. Eriksson, M., et al. A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO₂ interfaces. *J. Appl. Phys.* 82, 3143-3146. 1997.
87. Sudhakar, Y., et al. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health Part B.* 34, 97-118. 1999.
88. Namasivayam, C., et al. 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.
89. Al-Qodah, Z., et al. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. *Desalination.* 208, 294–305. 2007.
90. Njoku, V.O., et al. 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.
91. Yang, Y., et al. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3635-3639. 2003.

92. Raquel Rojas, R., et al. H. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ.* 488–489, 124–135. 2014.
93. Umpleby, R.J. II, et al. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta.* 435, 35–42. 2001.
94. Gómez, J.M., et al. Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 35, 1399–1405. 2012.
95. Singh, N., et al. Continuous packed bed adsorption of phenol and cyanide onto modified rice husk: an experimental and modeling study. *Desalination Water Treat.* 57, 23903–23917. 2016.
96. <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>
97. Sing, K.S.W., et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57, 603–619. 1985.
98. Ren, X., et al. Carbon Nanotubes as Adsorbents in Environmental Pollution Management: A Review. *Chem. Eng. J.* 170, 395–410. 2011.
99. Unob, F., et al. Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* 142, 455–462. 2007.
100. Barrett, E.P., et al. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3155–3158. 1951.
101. http://www2.udec.cl/~fevallej/data/files/vallejos-burgos_metinv2007.pdf
102. Ortiz, J.E. Síntesis verde de carbonato de magnesio nanoestructurado. Tesis. 2017.
103. Radovic, L.R., et al. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. Carbon.* 27, 227–405. 2000.
104. Crini, C. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. 2006.
105. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 173, 1–38. 2000.

106. Stober, W.; et al. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62-69. 1968.
107. Tang, F., et al. Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery. *Adv. Mater.* 24, 1504-1534. 2012.
108. Kazantsev, E.A., et al. Sorption materials in water and wastewater treatment. *Khim. Technol. Vody.* 17, 50. 1995.
109. Jal, P.K., et al. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta.* 62, 1005-1028. 2004.
110. Santos, M.R.M.C., et al. Urea derivatives anchored on silica gel. *Colloid Interface Sci.* 183, 416. 1996.
111. Airoidi, C., et al. Synthesis, characterization, chemisorption and thermodynamic data of urea immobilized on silica. *J. Mater Chem.* 4, 1479. 1994.
112. Arakaki, L.N.H., et al. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel. *Polyhedron.* 19, 367. 2000.
113. Arakaki, L.N.H., et al. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Quim. Nova.* 22, 246. 1999.
114. Jal, P.K., et al. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta.* 62, 1005-1028. 2004.
115. Tong, A., et al. Pre-concentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica gel. *Analyst.* 115, 947. 1990.
116. Kasahara, I., et al. Roles of Interfacial Functions in Analytical Chemistry. Synthesis of silica-gel immobilized xanthurenic acid and its application to the preconcentration/determination of trace metals in natural water samples. *Bunseki Kagaku.* 47, 1061-1067. 1998.
117. Kasahara, I., et al. Preparation of 8-quinolinol immobilized adsorbents with minimum contamination for the preconcentration of trace metals in wáter. *Bunseki Kagaku.* 42. 1993.
118. Kocjan, R. Retention of Some Metal Ions and Their Separation on Silica Gel Modified with Acid Red 88. *Microchim. Acta.* 131, 153. 1999.

119. de Namor, A.D., et al. Diethyl sulfide modified silica and calix[4]pyrrole chelating resin: Synthesis and mercury(ii) cation retention properties. *Anal. Methods*. 2, 63-71. 2010
120. Zaporozhets, O. et al. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol. *Talanta*. 49, 899. 1999.
121. Zaporozhets, O. et al. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate. *Talanta*. 50, 865. 1999.
122. Prado, A.G.S. et al. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Anal. Chem. Acta*. 432, 201. 2001.
123. Scholberg, K.M. Adhesion and Adhesives. *Wiley, New York*. 1954.
124. Chiang, C.H., et al. Magic-angle cross-polarization carbon 13 NMR study of aminosilane coupling agents on silica surfaces. *J. Colloid Interface Sci*. 86, 26. 1982.
125. Chiang, C.H., et al. The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces. *J. Colloid Interface Sci*. 74, 396. 1980.
126. Pyell, U., et al. Preparation and properties of an 8-hydroxyquinoline silica gel, synthesized via mannich reaction. *Fresenius J. Anal. Chem*. 342, 281-286. 1992.

2. Materiales y métodos experimentales

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 de bibliografía.¹

2.1.1 - Solventes

- Tolueno 99,8 %, Sigma Aldrich.
- Hexano 95 %, Sigma Aldrich.
- Agua destilada.
- Acetona 95,5 %, Anedra.

2.1.2 - Reactivos inorgánicos

- Bicarbonato de sodio 99,7 %, Anedra.
- Carbonato de sodio 99 %, Anedra.
- 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 200mesh.
- Cloruro de sodio 99 %, Anedra.
- Ácido clorhídrico 36 % p/v Carlo Erba.
- Ácido sulfúrico 98 %, Anedra.
- Agua oxigenada 30 %, Sigma Aldrich.

2.1.3 - Reactivos orgánicos

- Biftalato de potasio, Biopack.
- 3-aminopropiltrimetoxisilano, 99,9 % Sigma Aldrich.

- 3-mercaptopropiltriétoxilsilano, 99,9 % Sigma Aldrich.
- Ácido fenoxiacético 98 %, Sigma Aldrich.
- Cloruro de benzoílo 99 %, Sigma Aldrich.
- Ácido gálico 97,5 %, Sigma Aldrich.
- Ácido 2,4-diclorofenoxiacético 95 %, Sigma Aldrich.
- 2,4,6-triclorofenol 98 %, Sigma Aldrich.
- Lenacil, estándar analítico, Pestanal.

2.1.4 - Indicadores ácido-base

- Fenolftaleína 0,1 %, solución etanol-agua.
- Naranja de metilo 0,1 %, solución acuosa.

2.2 - Equipamiento utilizado

- Espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8452A de simple haz con arreglo de diodo y celdas de cuarzo.
- 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.
- Shz-88 Thermostatic Digital Shaking Water Bath.
- pH-metro marca Denver UB-10.
- Sonificador marca Testlab TB-09.

- Horno de vacío marca Napco 5831.
- Platinas Decalab FBR.
- GCMS-QP2010 SHIMADZU.
- 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.

2.3 - Materiales adsorbentes

Se emplearon dos tipos de materiales adsorbentes: carbonosos y silíceos. Estos sólidos presentan, no sólo propiedades químicas muy distintas entre sí, sino también morfologías muy diferentes, lo que permitió ampliar el estudio de los procesos de adsorción que se llevaron a cabo.

Dentro de los materiales carbonosos se utilizaron dos de origen comercial.

En cuanto a los materiales silíceos, se utilizó sílice piroxil PS 200 y cinco derivados de esta. La química superficial del material original fue modificada a partir de reacciones post-sintéticas, a fin de modificar la capacidad de adsorción.

2.3.1 - Materiales carbonosos

Los carbones comerciales utilizados fueron:

- Carbono CAT (Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4mm pellet)
- Carbono CARBOPAL (CARBOPAL MB4S)

El carbono CAT 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 500 y 355 μm .

El CARBOPAL se adquirió en forma de polvo, y se tamizó también entre estos tamaños de partículas.

2.3.2 - Sílice comercial

2.3.2.1 - Activación de la sílice piroxil PS 200

A fin de activar la superficie de la sílice y eliminar cualquier resto de material orgánico que pudiese contener, se colocaron en un balón 100 g de la sílice y 200 mL de solución piraña [$\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ (3:7)], manteniéndose con agitación magnética durante 24 h. Se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno, acetona y abundante agua destilada hasta pH neutro. La sílice se secó hasta peso constante en tambor de vacío a 110 °C y 30 torr.²

2.3.2.2 - Derivatización de la sílice piroxil PS 200

Los grupos silanoles de la superficie de la sílice pueden ser químicamente modificados produciendo un enlace covalente que afecta sus propiedades químicas y físicas.³⁻⁵

Para conseguir insertar diversos grupos funcionales sobre la superficie de la sílice amorfa, se realizó un procedimiento estándar,⁶⁻⁸ basado en una reacción de silanización post-síntesis en la que, partiendo de la sílice amorfa se logra generar un material nuevo, pudiendo realizarse en solventes orgánicos.⁹⁻¹² La Figura 2.1 es la representación de la reacción de funcionalización de la sílice.

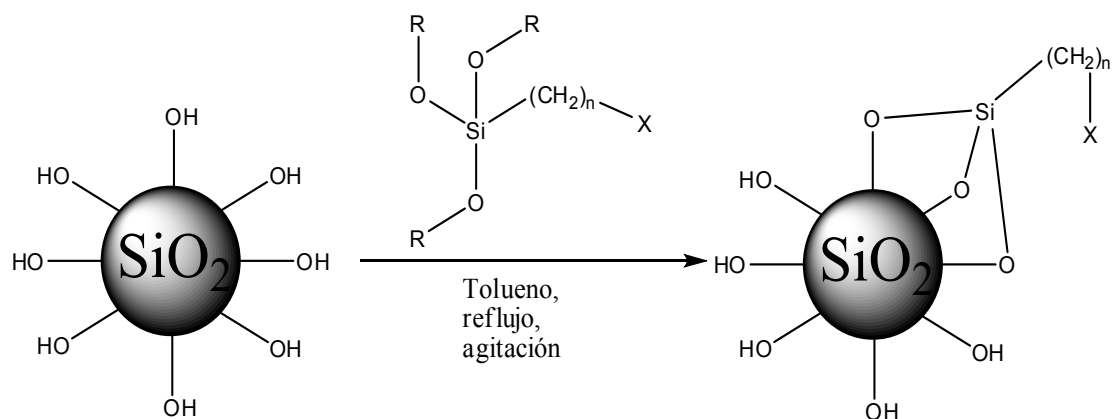


Figura 2.1: Reacción de funcionalización de la sílice.

A) Procedimiento de derivatización con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES)

En un balón de 100 mL se colocaron 20,0 g de sílice activada y 70 mL de tolueno seco, calentándose a reflujo con agitación magnética durante 30 min. Se adicionaron 5,0 mL de APTES (p.e. 217 °C, δ 0,946 g/mL) manteniéndose a reflujo durante 72 h.

La Figura 2.2 muestra el equipo utilizado para la derivatización. El producto se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno y luego con etanol.



Figura 2.2: Equipo utilizado en la derivatización de la sílice.

La sílice obtenida se secó en tambor de vacío a 40 °C y 30 torr, hasta peso constante. A esta sílice se la denominó **SF-NH₂**.

B) Procedimiento de derivatización con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS)

Se realizó un procedimiento similar utilizando como reactivo derivatizante al MPTMS (p.e. 214 °C, δ 1,057 g/mL) manteniéndose a reflujo durante 72 h. El producto se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno y luego con etanol, secándose en tambor de vacío a 40 °C y 30 torr, hasta peso constante. A esta sílice se le denominó **SF-SH**.

C) Procedimiento de re-derivatización de la sílice SF-NH₂.

Con el objetivo de tener una mayor variedad de adsorbentes, a la primera sílice derivatizada se le adicionaron tres grupos orgánicos diferentes valiéndonos de la reactividad del grupo amino terminal.

a- *Reacción con ácido fenoxiacético*

En un balón de 100 mL se colocaron 5,0 g de sílice SF-NH₂ y 5,0 g de ácido fenoxiacético, adicionándose 80 mL de tolueno seco, manteniéndose con agitación magnética y a reflujo durante 72 h. El producto se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno y con etanol.

La sílice obtenida se secó en tambor de vacío a 40 °C y 30 torr, hasta peso constante. A esta sílice se le denominó **SF-NH₂-ácido fenoxiacético**.

b- *Reacción con cloruro de benzoílo*

Para la síntesis de este nuevo adsorbente síliceo se utilizó el método anteriormente descrito, para lo cual se colocaron 5,0 g de sílice SF-NH₂ y 5,0 g de cloruro de benzoílo en un balón de 100 mL, adicionándose 80 mL de tolueno seco, y manteniendo con agitación magnética a reflujo durante 72 h. El producto se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno y con etanol.

La sílice obtenida se secó en tambor de vacío a 40 °C y 30 torr, hasta peso constante. A esta sílice se le denominó **SF-NH₂-cloruro de benzoílo**.

c- *Reacción con ácido gálico*

Se realizó un procedimiento similar a la reacción anterior, utilizando como derivatizante 5,0 g de ácido gálico, manteniéndose a reflujo con agitación durante 72 h. El producto se filtró con embudo Büchner y se lavó exhaustivamente con tolueno y con etanol, secándose en tambor de vacío a 40 °C y 30 torr, hasta peso constante. A esta sílice se le denominó **SF-NH₂-ácido gálico**.

2.4 - Adsorbatos

2.4.1 - Ácido 2,4-diclorofenoxiacético [2,4-D]

El herbicida 2,4-D es uno de los matamalezas más utilizados desde su aparición en la década de 1940. Es un poderoso irritante para los ojos que ha demostrado alterar los sistemas hormonales y pudiendo causar otros efectos crónicos sobre la salud.¹³⁻¹⁵

El 2,4-D se presenta comercialmente en forma de sal de amonio o de éster, como se observa en la Figura 2.3, es un herbicida selectivo de baja volatilidad usado en el control de hierbas de hoja ancha que invaden los cultivos de arroz, maíz, trigo, sorgo,

cebada y caña de azúcar. Sus sales son absorbidas rápidamente por las raíces, en tanto que los ésteres son absorbidos rápidamente por las hojas; el ingrediente activo es transportado a través de toda la planta, actuando como un inhibidor del crecimiento, al imitar a la hormona auxina de la planta.^{16, 17}

Es un herbicida sistémico debido a que se absorbe por las hojas o la raíz y se transporta por la savia a todo el cuerpo alcanzando los tejidos internos y partes no rociadas. Se acumula en las regiones de crecimiento e induce malformaciones que matan a la planta.¹⁴

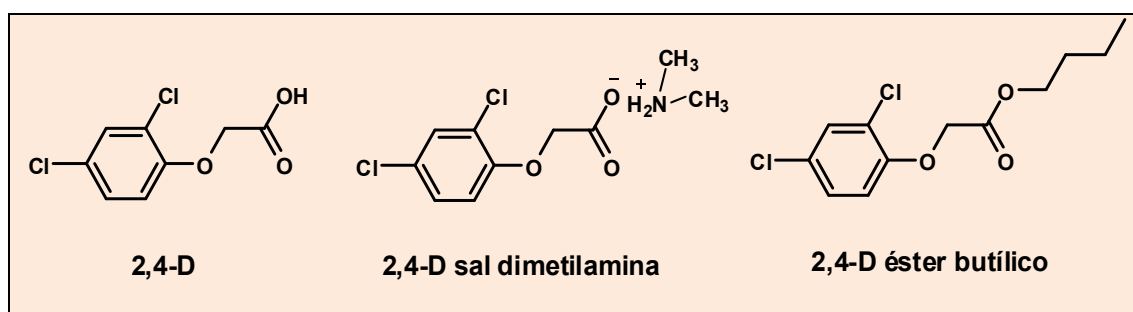


Figura 2.3: 2,4-D y sus derivados comerciales.

La Tabla 2.1 indica las principales propiedades del pesticida 2,4-D.

Tabla 2.1: Propiedades físicas del 2,4 D.

Propiedades	
Formula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Peso Molecular	221,04 g/mol
Densidad	1,42 g/mL (25 °C)
pK _a	3,4
Punto. de Fusión	136-137°C
Solubilidad en Agua	0,3 g/L
Presión de Vapor	<0,01 hPa
Aspecto	Polvo cristalino blanco a amarillo, inodoro en estado puro

2.4.2 - 2,4,6-triclorofenol [2,4,6-TCF]

Los clorofenoles son utilizados como antisépticos y desinfectantes, aunque también se emplean como materias primas para producir otros productos (herbicidas, fungicidas, pesticidas, insecticidas, farmacéuticos y pinturas), por lo que se han hallado como contaminantes en aguas tanto superficiales como subterráneas.¹⁸

Por otro lado, la presencia de clorofenoles en el agua de consumo podría deberse al resultado de la cloración de fenoles presentes en las agua, durante el tratamiento de potabilización de aguas.¹⁹⁻²² Diferentes formas de degradación del 2,4-D pueden generar clorofenoles, tal como se muestra en la Figura 2.4.

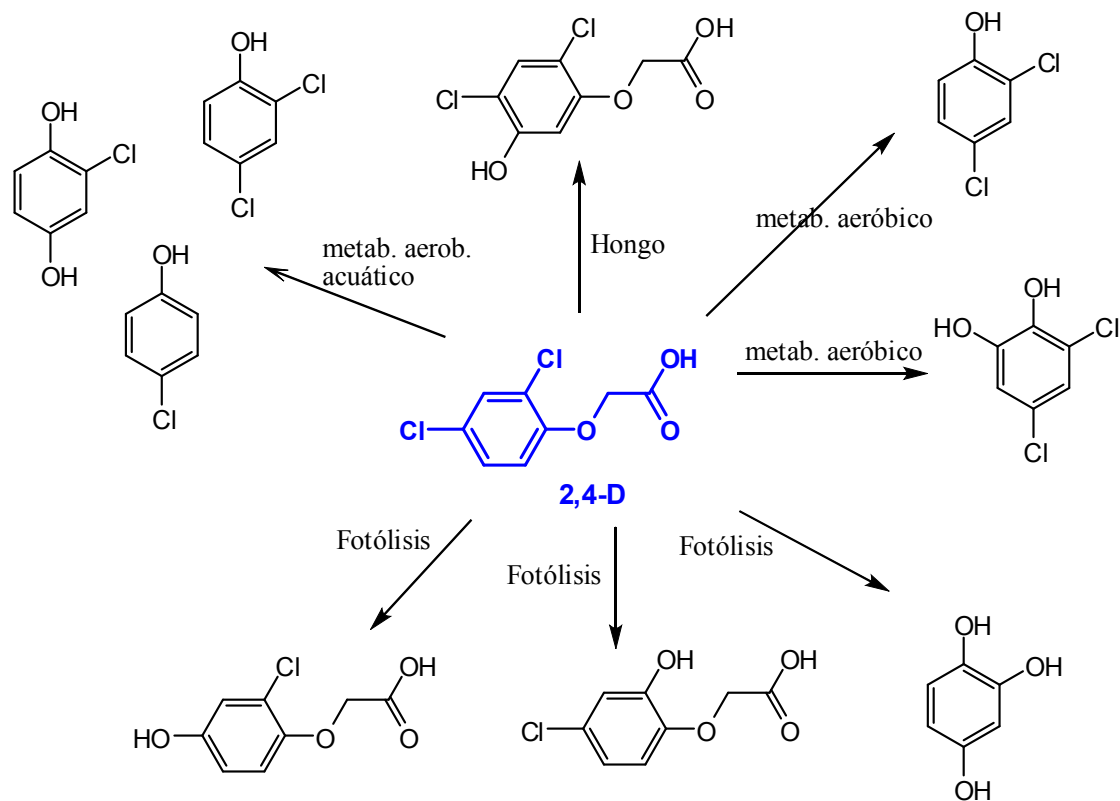


Figura 2.4: Obtención de clorofenoles por degradación del 2,4-D.

Varias rutas de degradación sugieren la formación de clorofenoles que, posteriormente, podrían sufrir una cloración en el anillo bencénico, derivando en el 2,4,6-TCF.

Los clorofenoles constituyen un problema grave de contaminación del medio ambiente, ya que, a pesar de su elevada toxicidad, persistencia y bioacumulación, estos compuestos siguen siendo muy utilizados en la industria. La exposición a altos niveles de clorofenoles puede causar daño al hígado, al sistema inmunitario, reproductor y nervioso.

El 2,4,6-TCF es un ácido débil que puede penetrar fácilmente en la piel humana y es fácilmente absorbido por el tracto gastrointestinal.²³ Además, es reconocido como tóxico carcinógeno.²⁴

La Tabla 2.2 muestra las principales propiedades del 2,4,6-TCF.

Tabla 2.2: Propiedades físicas del 2,4,6-TCF.

Propiedades	
Formula Molecular	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
Peso Molecular	197,44 g/mol
Densidad	1,675 g/mL (25 °C)
pK_a	6,23
Punto. de Fusión	65-68 °C
Solubilidad en Agua	0,8 g/L
Presión de Vapor	0,035 hPa (20 °C)
Aspecto	Cristales incoloros a ligeramente amarillos, de olor característico.

2.4.3 - Lenacil

El lenacil pertenece a la familia química de los uracilos. Se utiliza como herbicida pre emergente en los cultivos de remolacha azucarera, espinaca, acelga y frutilla.^{25, 26} Presenta absorción radicular, inhibe la transferencia de electrones en el punto receptor del fotosistema II e impide la función clorofílica. Por otro lado, interfiere la diferenciación celular dificultando la síntesis del ARN.²⁷

El lenacil es considerado ligeramente tóxico para abejas y moderadamente tóxico para peces.²⁸

Las principales propiedades del lenacil se indican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Propiedades físicas del lenacil.

Propiedades	
Formula Molecular	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂
Peso Molecular	234,29 g/mol
Densidad	1,32 g/mL (25 °C)
Punto. de Fusión	Descompone antes de fundir
Solubilidad en Agua	2,9 mg/L
pK_a	10,7
Presión de Vapor	1,5x10 ⁻⁹ mm Hg (20 °C)
Aspecto	Sólido incoloro e inodoro

Una particularidad del lenacil es que puede presentar tautomerismo prototrópico (Figura 2.5). Dado que las diferentes estructuras tautoméricas inciden en forma directa en la reactividad, resulta relevante realizar un estudio de las estructuras dominantes.

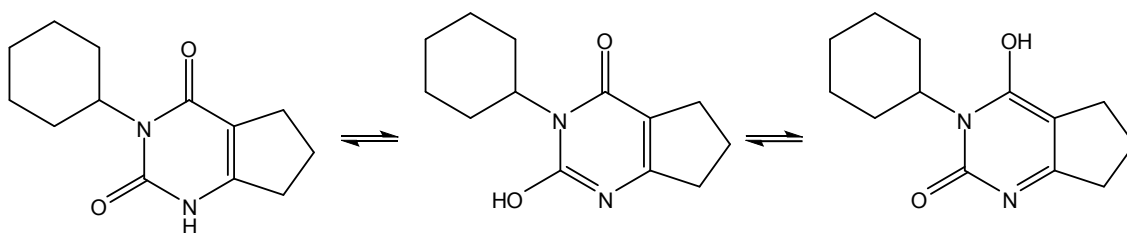


Figura 2.5: Formas tautoméricas del lenacil.

2.5 - Caracterización textural y morfológica de los materiales adsorbentes

Las propiedades de los sólidos porosos pueden ser divididas en dos tipos:

✓ químicas: referidas a la estructura molecular y electrónica del sólido (grupos funcionales, capacidad de intercambio iónico, carga eléctrica superficial), son las que determinarán las interacciones a escala atómica.

✓ texturales: referidas a la estructura porosa del sólido (área superficial, volumen de poros, tipos de poros), son los que determinan 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 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.

A continuación, se detallan las técnicas utilizadas para el estudio textural de los materiales adsorbentes, estas son: fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido.

2.5.1 - Fisisorción de N_2 (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.²⁹ Por un lado, el espesor de las multicapas de N_2 es insensible a los diferentes tipos de adsorbentes ³⁰ y, por el 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.³¹ Generalmente, para complementar la información que brinda la isoterma de N_2 , se realiza el mismo experimento utilizando CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y otros adsorbatos.³²

Como se puede ver en la Figura 2.6, la adsorción se produce en etapas, y de cada etapa (aplicando la teoría correspondiente) se puede extraer información de la superficie específica, volumen, tamaño y distribución de tamaños de poro, así como el porcentaje de porosidad.

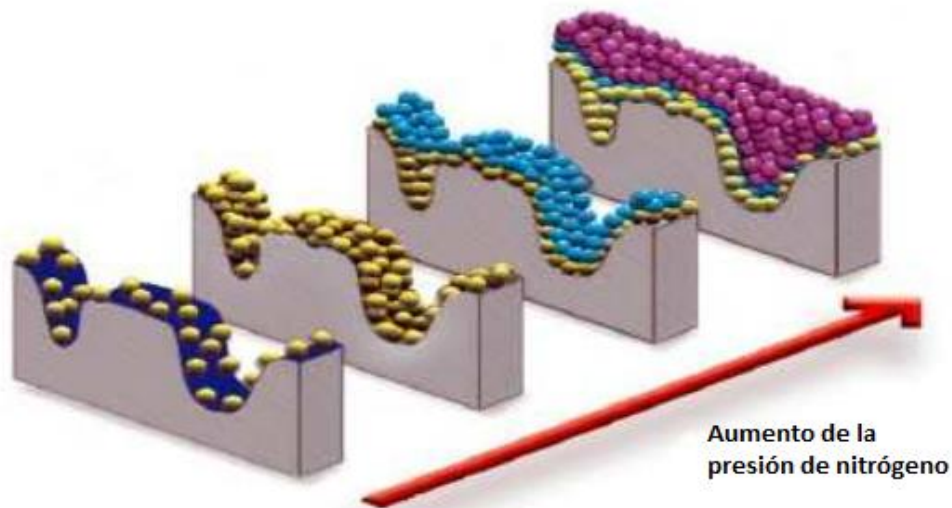


Figura 2.6: Etapas de la fisisorción de N_2 en un sólido, con el aumento de la presión.

A tal fin 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.

Los análisis de fisisorción de N_2 se llevaron a cabo en un equipo Micrometrics ASAP2010. Para realizar este estudio, se sometieron aproximadamente 100 mg de muestra a desgasificación previa durante 700 min. a 100 °C, a fin de limpiar la superficie y los poros de posibles impurezas, lo que permitió además secar la muestra. A continuación, se enfrió por inmersión en N_2 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 porque 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 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 y para establecer su volumen.

Existen muchos modelos teóricos que estudian los poros de los sólidos (como por ejemplo DFT, HZ, Monte Carlo, α -t plot) cada uno de ellos aplicable a una clase específica de poro. Para el estudio específico de los microporos, se recurre al método t-plot.³³ La distribución de tamaño de poro se estudió en función de la forma de la isoterma de adsorción de N_2 .

En caso de que la muestra presente mesoporos cilíndricos, se aplica el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda).³⁴

Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido.³⁵ La

tendencia de los últimos años es utilizar la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que está basada en la teoría del potencial de Polanyi.³⁶

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.

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. Este barrido (scanning) se hace línea por línea sobre un pequeño rectángulo (raster).³⁷

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- ❖ Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que se obtienen las imágenes de alta resolución.

- ❖ Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.

- ❖ Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Las aplicaciones son múltiples y muy útiles en caso de que no puedan 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 1 μm . para una imagen de “mapping” obtenida mediante un espectrómetro de rayos X.³⁸ 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) 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 sin tratamiento previo, con la única precaución que estuvieran secas, ya que el agua provocaría una imagen difusa.

2.6 - Caracterización de la química superficial de los materiales adsorbentes

A fin de realizar un análisis cuali y cuantitativo de los grupos funcionales presentes en cada adsorbente, se utilizó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, el método de titulación de Boehm, la determinación del punto de carga cero, el análisis termogravimétrico y la descomposición térmica programada.

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

En la zona espectral del IR se producen excitaciones vibracionales y rotacionales. 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 absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un cambio en el momento dipolar al absorber radiación. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar, de manera que cuanto mayor es la variación del momento dipolar durante las vibraciones más intensa es la absorción.

La utilización de la transformada de Fourier permite mejorar la resolución de los espectros y obtener mayor sensibilidad.

La mejora de sensibilidad 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 por promediación de interferogramas.

En el presente trabajo, el análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en 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 empleando el método tradicional de pastilla utilizando KBr como electrolito soporte, en una relación aproximada de 1:10 (relación muestra/ bromuro de potasio). Esta mezcla se trituro en un mortero de ágata y luego se prensó, formando una pastilla translúcida 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 2.4.

Tabla 2.4: Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes.

Grupo Funcional	Número de Onda (cm^{-1})
O-H (fenoles)	3600-3200
N-H (pirroles)	3460
ν C-H (aromáticos)	3030-3050
ν C-H (alifáticos)	2990-2800
ν_s CH ₂ (puente metileno sobre anillos aromáticos)	2921-2850
ν_{as} C=O (anhídridos)	1840
ν C=O (ésteres y ácidos)	1770-1725
ν C=O (aldehídos)	1760-1690
ν C=O (conjugados y en aldehídos)	1670-1650
ν COO ⁻ (carboxilatos)	1600-1535
ν C=C (aromático)	1606
δ C-H (aromático)	1600
δ CH ₃ (alifático)	1450-1375
δ_s CH ₃ -C=O	1347
C-O y O-H (alcohol, éter)	1350-1000
C-O en Ar-O-Ar	1200-1100
C-H (aromático)	800

Los espectros obtenidos de los adsorbentes silíceos fueron analizados, utilizando la información de tablas y trabajos donde se evidenciaban las bandas características para estos compuestos, tales como flexiones Si-O-Si, Si-O-C, etc.³⁹⁻⁴¹

2.6.2 - Método de Titulación de Boehm

Otro método ampliamente utilizado para caracterizar 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 Boehm⁴² 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 diversas bases. De

acuerdo con Boehm, las bases de sodio permiten evitar la formación de precipitados, es por ello que las bases que se utilizan en este método son: NaHCO_3 , asumiendo que neutraliza ácidos carboxílicos; Na_2CO_3 , que neutraliza grupos carboxílicos y lactonas; NaOH , que neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles. El etóxido de sodio permite determinar carbonilos, pero este método ha sido bastante criticado, siendo la espectroscopía en el IR la técnica preferida para su determinación.

El método Rivin ⁴³ permite relacionar los resultados obtenidos mediante la titulación Boehm con los provenientes del análisis de la Descomposición Térmica Programada (TPD) (donde se determina la cantidad de CO_2 y CO liberada por una muestra asignándose a la descomposición de diversos grupos funcionales).

La Tabla 2.5 indica la determinación experimental de cada grupo funcional, combinando las titulaciones de Boehm y los resultados de TPD.

Tabla 2.5: 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 una solución de HCl diluida.

A continuación, se detalla el procedimiento utilizado para la determinación de los grupos funcionales presentes en los materiales adsorbentes. Cabe aclarar que la valoración fue realizada por triplicado.

✓ Para la determinación de los grupos carboxílicos se pusieron en contacto 0,1000 g del carbón activado con 100,0 mL de solución de NaHCO_3 0,0500 M, manteniéndose a 25 °C con agitación constante durante 24 h. Se dejó decantar el carbón y se extrajeron alícuotas de 10,0 mL de sobrenadante de cada una de las soluciones. Se titularon con una solución de HCl 0,0518 M, utilizando naranja de metilo como indicador ácido-base.

✓ Para la determinación de la cantidad total de grupos ácidos presentes en cada carbón, se pusieron en contacto 0,1000 g del carbón activado con 100,0 mL de solución

de NaOH 0,0500 M, siguiendo el mismo procedimiento antes descrito. 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 la determinación de los grupos básicos en los carbones, se aplicó el mismo procedimiento empleando 100,0 mL de solución de HCl 0,0563 M y titulando con una solución de NaOH 0,0539 M, y utilizando fenolftaleína como indicador ácido-base.

A fin de evidenciar y cuantificar los grupos $-NH_2$ presentes se realizó una determinación volumétrica de la sílice SF- NH_2 , obtenida de la derivatización de la sílice con 3-aminopropiltrióxido de silano. El procedimiento fue similar al utilizado anteriormente para el caso de los grupos básicos en los carbones. Se pusieron en contacto 0,01 g de sólido con 20 mL de una solución 0,025 M HCl y se mantuvo con agitación magnética durante 24 h. Una vez filtrado el sólido, se tituló la solución con NaOH 0,025 M en presencia de fenolftaleína como indicador.

La solución de HCl 0,0518 M fue valorada previamente con carbonato de sodio como patrón primario y la solución de NaOH 0,0539 M con biftalato de sodio como patrón primario.

2.6.3 - Determinación del punto de carga cero

Los grupos funcionales de la superficie y del punto de carga cero son características importantes para cualquier carbón activado, ya que indican las propiedades ácido-base del adsorbente, el tipo de carbón activado y la carga superficial neta del carbono en solución.^{44, 45}

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor de pH en el cual la carga superficial neta de un material es nula (el número de sitios positivos es igual al número de sitios negativos).

El método utilizado para evaluar PCC fue el de valoración másica, que se basa en medir el pH en función de la concentración másica del sólido. Para ello se pesaron en distintos Erlenmeyer 0,0500; 0,2000; 0,4000; 0,6000; 0,8000 y 1,0000 g de cada carbón activado, agregando a cada uno 10,0 mL de solución de NaCl 0,1000 M. Los Erlenmeyers se taparon y se dejaron con agitación magnética a 25 °C durante 48 h, a fin de equilibrar las cargas del carbón. Luego de las 48 h se midió el pH de cada una de las soluciones con un pH-metro Denver instrument UB10. Se representaron gráficamente los valores del pH en función de la masa o concentración de carbón, y el valor en que el pH se mantiene constante (plateau) determina 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 factor variable, siendo la técnica utilizada en el presente trabajo. 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 sufren 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 mL/min, y calentando desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Dichos análisis se realizaron en una termobalanza Seiko Exstar6000 TGA/DTA6200. Las muestras fueron previamente secadas 2 h a 40 °C en un tambor de vacío.

2.6.5 - Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica termoanalítica similar a la calorimetría diferencial de barrido. En DTA, el material en estudio y una referencia inerte se someten a ciclos térmicos idénticos (es decir, el mismo programa de enfriamiento o calentamiento) mientras se registra cualquier diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Esta temperatura diferencial se traza contra el tiempo o contra la temperatura (curva DTA o termograma). Se pueden detectar cambios en la muestra, ya sean exotérmicos o endotérmicos, en relación con la referencia inerte. Por lo tanto, una curva DTA proporciona datos sobre las transformaciones que se han producido, como temperatura de transición vítrea, cristalización, fusión y sublimación. El área bajo la curva corresponde al cambio de entalpía y no se ve afectado por la capacidad calorífica de la muestra.

Los grupos oxigenados se descomponen a diferentes temperaturas características: 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, en un rango de temperatura entre 600 y 900 °C.

La Figura 2.7 muestra un resumen de las diferentes temperaturas de descomposición para algunos grupos funcionales característicos que se encuentran en la superficie de carbones activados.

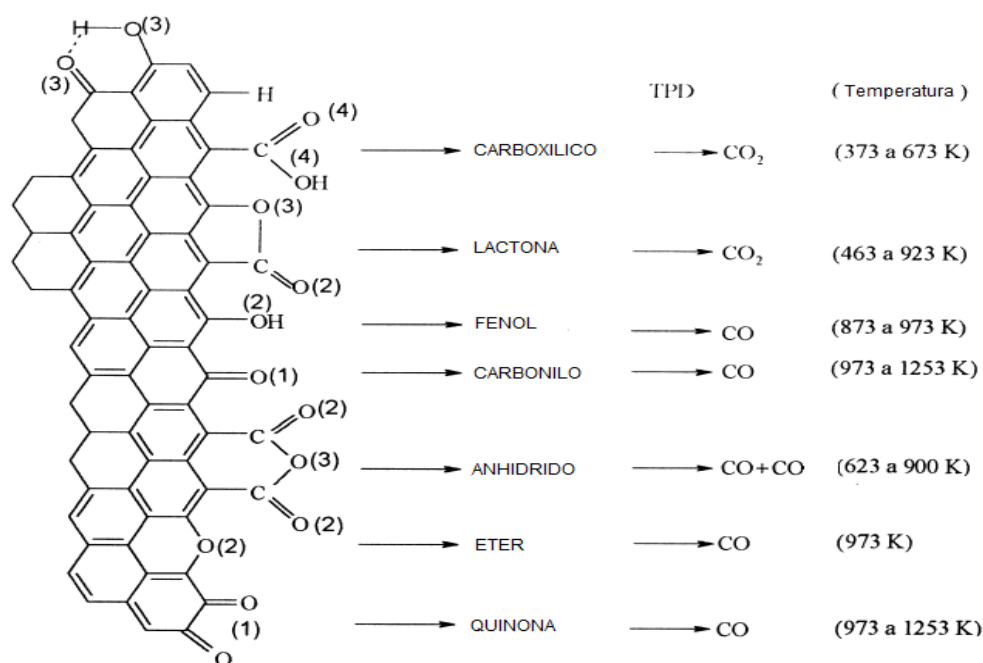


Figura 2.7: Temperaturas de descomposición de los grupos funcionales presentes en la superficie de carbón.

Por otro lado, los materiales síliceos presentan un intervalo de temperatura 30-130 °C donde ocurre un proceso endotérmico producto de la evaporación del solvente (etanol/agua), y remoción de humedad ligada y no ligada presente en el material que equivale a una pérdida de aproximadamente un 8% de su peso. A temperaturas más altas (300-400 °C) se observa un proceso endotérmico, debido a que el calentamiento induce la liberación de moléculas de agua provenientes de la asociación de grupos hidroxilos superficiales y formación de enlaces siloxanos (-Si-O-Si-) para dar paso a una sílice más densa y estable (deshidroxilación). Para finalizar, puede observarse un pequeño pico a aproximadamente 500 °C, correspondiente a la pirólisis de materia orgánica presente en el material.⁴⁶⁻⁴⁹

Para el análisis se colocaron 0,5 g de muestra en el interior de un tubo de cuarzo y se sometieron a un calentamiento gradual desde 150 hasta 1000 °C, a una velocidad de 10 °C/min y con un caudal de helio de 30 mL/min. 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.

2.7 - Estudio estructural del plaguicida lenacil

Para el estudio estructural del herbicida, se utilizaron dos técnicas: espectrometría de masa y espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

2.7.1 - Espectrometría de masa (EM)

Como se mencionó anteriormente, el estudio estructural del lenacil es muy importante a la hora de conocer las estructuras en equilibrio que definen la reactividad y el comportamiento del compuesto, es por este motivo que se ha realizado un trabajo exhaustivo de una familia de uracilos.⁵⁰

Las determinaciones se realizaron por inyección de soluciones metanólicas del pesticida (1 µl, 0,1%) en un GCMS-QP2010 SHIMADZU. La columna analítica utilizada fue una HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm), se utilizó helio como gas carrier (0,6 mL/min). Las temperaturas de ajuste fueron: 250 °C en el inyector, 300 °C en la interfase, 185 °C en la fuente de iones y la rampa del horno fue 70 °C (2 min), 7 °C/min, 200 °C (2 min), 5 °C/min, 300 °C (2 min).

La energía de los electrones fue de 70 eV y la presión en el espectrómetro de masas fue lo suficientemente baja (<10⁻⁵ torr) como para impedir reacciones ion-moléculas.

2.7.2 - Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es la técnica más utilizada para estudiar equilibrios dinámicos, como es el caso del tautomerismo. Si el intercambio de protones entre las especies tautoméricas es lento (alta energía de activación) para la escala de tiempo de RMN, se podrá medir directamente cada una de las formas tautoméricas. Por integración de las áreas de la señal de cada especie se podrá calcular el porcentaje de cada tautómero y la constante de equilibrio.

Para tal fin se obtuvieron espectros de resonancia magnética nuclear de protones en diferentes condiciones experimentales (solvente, concentración y temperatura) utilizando un equipo Bruker AC 600 MHz, utilizando TMS como estándar interno.

Dado que el solvente puede afectar el equilibrio tautomérico, estabilizando alguna especie, se obtuvieron los espectros ^1H RMN del lenacil a 20 °C en CDCl_3 , en DMSO-d_6 y en acetona- d_6 . Para ello se disolvieron 10 mg de muestra en 0,50 mL del solvente deuterado.

La concentración de la solución es otro factor que puede alterar un equilibrio tautomérico. Para estudiar su efecto se midieron los espectros a dos masas diferentes de lenacil (20 y 40 mg) en acetona- d_6 .

A fin de analizar el efecto de la temperatura, los espectros se llevaron a cabo en soluciones preparadas con 10 mg de muestra y 0,5 mL en acetona- d_6 a 10 °C, 20 °C y 30 °C.

2.8 - Experimentos de adsorción en discontinuo

Para la determinación de la cinética y la isoterma de adsorción de los compuestos estudiados, se llevaron a cabo diversos experimentos en discontinuo.⁵¹⁻⁵⁴ Las soluciones del pesticida se prepararon por dilución de una solución madre de concentración 100 ppm.

En cuanto al adsorbente, los materiales carbonosos se tamizaron a fin de obtener un tamaño de partícula homogéneo (se utilizó un rango de tamaño entre 355-500 μm) y se calentaron a ebullición en agua durante 10 minutos a fin de eliminar el aire que pudiera quedar ocluido en el interior de los poros. 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 la sílica derivatizada se mantuvo a 30 torr durante 24 h y a 30 °C.

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.

2.8.1 - Cinética de adsorción

Previo a la determinación de las isothermas 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.

Se preparó una solución madre de 100 ppm de cada pesticida en NaCl 0,02 M a fin de mantener la fuerza iónica constante. En un Erlenmeyer se pesaron $15,0 \pm 0,2$ mg de adsorbente y se adicionaron 500,0 mL de la solución de adsorbato. Los experimentos se llevaron a cabo en un baño termostatzado con agitación orbital a 300 rpm. Se extrajeron muestras de cada Erlenmeyer a distintos intervalos de tiempo midiéndose las concentraciones mediante espectrofotometría UV-visible. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

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:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad [2.1]$$

donde C_o es la concentración inicial, C_t es la concentración medida a un tiempo t , expresadas en ppm, V es el volumen de la solución empleada en cada sistema (L) y m es la masa de adsorbente (g).

2.8.2 - Isothermas de equilibrio de adsorción

Con el fin de analizar los equilibrios de adsorción se modificaron los parámetros externos que permiten comprender mejor las interacciones que se producen entre adsorbato y adsorbente, tales como la masa de adsorbente, la fuerza iónica y el pH de la solución. Además, para uno de los carbones activados se realizaron experimentos a distintas temperaturas que permitieron hacer una estimación de las variables termodinámicas. Cada una de las isothermas se realizó por triplicado.

Se preparó una solución madre de cada pesticida de concentración 100 ppm, en NaCl a fin de mantener la fuerza iónica constante. Se trabajó con dos fuerzas iónicas: 0,01 y 0,02 M. Debido a que la solubilidad de todos los pesticidas es muy baja en agua, las soluciones madres se colocaron en un sonicador durante algunos minutos, en caso de ser necesario. A partir de la solución madre se prepararon diluciones de distintas

concentraciones (10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm) y se agregaron a los Erlenmeyers de 500,0 mL que contenían una masa constante de adsorbente ($10,0 \pm 0,2$ mg o $20,0 \pm 0,2$ mg).

Los Erlenmeyers se colocaron en un sistema termostatzado con agitación orbital de 300 rpm (Figura 2.8). Cada uno de los sistemas adsorbato-adsorbente se mantuvo con agitación el doble de tiempo del calculado a partir de los estudios cinéticos de modo de garantizar que el sistema alcance el estado de equilibrio.

El pH del medio se reguló mediante agregados de gotas de $\text{HCl}_{(c)}$ y solución saturada de NaOH controlando mediante pH-metro. Se trabajó a tres pH: 5, 6,5 y 8. Cabe aclarar que no se utilizaron soluciones *buffers* a fin de evitar la posible formación de subproductos por reacción con el NaCl, que provocarían una competencia en la adsorción con los pesticidas.

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 máxima de adsorción (mg/g), C_o es la concentración inicial de plaguicida en solución (ppm), C_e es la concentración de sustrato remanente (ppm), m es la masa de adsorbente (g) y V es el volumen de solución empleado (L). Para finalizar, cada experiencia se realizó por triplicado.



Figura 2.8: Equipo termostatzador utilizado para los experimentos en discontinuo.

2.9 - Cálculos teóricos

Para el 2,4-D se realizó la simulación del proceso de adsorción sobre carbón, en colaboración con el grupo de la UNS dirigido por la Dra. Sandra Simonetti.⁵⁵

Se utilizó el programa VASP permite realizar cálculos mecanocuánticos *ab initio* de energía total y dinámica molecular entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos.^{56, 57}

Las interacciones entre los electrones y los iones se describieron mediante pseudopotenciales ultrasuaves y las energías de correlación de intercambio se calcularon con la aproximación de gradiente generalizada (GGA) según lo parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof.⁵⁸⁻⁶¹

La superficie química del carbón activado fue descrita por los átomos Carbono (88 %), Hidrógeno (0,5 %), Nitrógeno (0,5 %), Azufre (1 %), Oxígeno (1 %) e Inorgánicos (3 %). Se consideró que los poros de carbono tienen una forma de hendidura confinada por los planos paralelos del grafito. De acuerdo con esto, se modeló una lámina que consiste en tres capas de grafeno dispuestas en un patrón hexagonal regular. La capa inferior de la lámina se mantuvo fija permitiendo que las dos capas superiores pudieran relajarse. La molécula fue adsorbida en la superficie externa de la capa superior. El espacio entre las capas, cuando se incluyeron los adsorbatos fue mayor de 11 Å, lo suficientemente grande como para asegurar que no haya interacción significativa entre las moléculas adsorbidas y la capa superior.

Se utilizó un corte de energía de 400 eV para la superficie desnuda, así como para las moléculas adsorbidas en la superficie. La tolerancia para la optimización de la geometría se estableció en una fuerza de 0,01 eV / Å y una diferencia de energía total de hasta ~1 meV / átomo. La energía de adsorción en cada caso se calculó de acuerdo con lo siguiente:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{molécula / lámina}} - E_{\text{molécula}} - E_{\text{lámina}}$$

Donde $E_{\text{molécula}}$ es la energía total de una molécula aislada, $E_{\text{lámina}}$ es la energía total de la superficie desnuda de carbón activado y $E_{\text{molécula / lámina}}$ es la energía total del sistema de adsorbato-adsorbente. Un E_{ads} negativo corresponde a un sistema estable de adsorbato-adsorbente.

Por otro lado, se realizó un análisis de Bader⁶² para calcular las cargas electrónicas en los átomos.

2.10 - Referencias bibliográficas

1. Perrin, D.D., et al. Purification of Laboratory Chemicals, Tercera edición. *Pergamon Press*. 1988.
2. Marín Pareja, N. Biofuncionalización de superficies de titanio con colágeno tipo I para mejorar el sellado biológico de implantes dentales. Tesis. 2013.
3. Anbia, M., et al. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes Pigm.* 94, 1-9. 2012.
4. Makavipour, F., et al. A study of ion adsorption onto surface functionalized silica particles. *Chem. Eng. J.* 262, 119-124. 2015.
5. Sharma, P., et al. 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.
6. Najafia, M., et al. 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.
7. Li, J., et al. Different N-containing Functional Groups Modified Mesoporous Adsorbents for Cr (VI), Sequestration: Synthesis, Characterization and Comparison. *Microporous Mesoporous Mater.* 110, 442-450. 2008.
8. Ossenkamp, G. C., et al. New Approaches to Surface-Alkoxyated Silica with Increased Hydrolytic Stability. *Chem. Mater.* 13, 3975-3980. 2001.
9. Howarter, J.A., et al. Optimization of Silica Silanization by 3-aminopropyltriethoxy silane. *Langmuir.* 22, 11142-11147. 2006.
10. Pasternack, R.M., et al. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir.* 24, 12963-12971. 2008.
11. Crudden, C.M., et al. 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.
12. Zhao, X. S., et al. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *J. Phys. Chem. B.* 102, 1556-1561. 1998.

13. <http://senaforo.net/2015/04/17/fob1950/>
14. Bejarano, F. 2,4-D Razones para su prohibición mundial. 2007.
15. Almeida, W.F. Aspectos toxicológicos de los herbicidas 2,4-D y 2,4,5-T. Cátedra de Toxicología de la Facultad de Medicina de lo Universidad de Buenos Aires. 1974.
16. https://www.dowagro.com/content/dam/hdas/dowagro_mexico/pdfs/FT_HER_MEX_FULLMINA4.pdf
17. https://www.ecured.cu/CAMPO_2,4-D_72_SL
18. <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2014/12/16/132077>
19. Olmedo Sánchez, M.T. Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro. Efectos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*. 8, 335-342. 2008.
20. Berdonces, J.L., Agua Potable. La problemática del tratamiento del agua potable. *Natura medicatrix*. 20(3), 114-118. 2002.
21. Núñez Gaytán, A.M., et al. Formación de clorofenoles en agua clorada a partir de trazas de fenol en medio moderadamente alcalino. *XIV Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia*.
22. Calderón, J., et al. Subproductos halogenados de la cloración en el agua de consumo público. *Gac Sanit*. 16(3), 241-3. 2002.
23. Hameed, B.H., et al. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol_optimization using response Surface methodology. *J. Haz. Mat*. 164, 1316-1324.
24. Podkoscielny, P. Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions. *Applied Surface Science*. 205, 297-303.
25. Bedmar, F., et al. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. *RIA*. 41, 70-82 2015.
26. <https://www.portal.catamarca.gob.ar/noticias/notificaciones-por-agroquimicos-permitidos-para-hortalizas-2784/>
27. <https://fmcagro.es/producto/94/venzar-sup-sup>
28. Gallo Mendoza, G. Agroquímicos prohibidos o restringidos. 2006.

29. IUPAC, British Standard 7591, Parte 2, 1992.
30. Carrot, P.J.M., et al. Multilayer adsorption of nitrogen and alkanes by non-porous carbons and silicas. *Pure Appl. Chem.* 61, 1835. 1989.
31. Sing, K.S.W., et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57, 603-619. 1985.
32. Machin, W.D., et al. Characterization of Porous Solids IV. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 122. 1997.
33. Galarnau, A., et al. Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir.* 30, 13266–13274. 2014.
34. Barrett, E.P., et al. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3155–3158. 1951.
35. Saeton, N.A., et al. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon.* 27, 853-861. 1989.
36. Byrne, J.F., et al. Porosity in carbons: characterization and application, Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Gran Bretaña. 1995.
37. Goldstein, J.I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 2 edn, Plenum Press. 1994.
38. 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.
39. Bell, R.J, et al. Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride, *J. Phys. C Solid State Phys.* 72, 299-303. 1968.
40. Morrow, B.A., et al. Surface Vibrational Modes of Silanol Groups on Silica. *J. Phys. Chem.* 96, 1395-1400. 1992.
41. Llansola Portolés, M.J., et al. Photophysical Properties of Blue-Emitting Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 113, 13694-13702. 2009.

42. Boehm, H. Some aspects of the Surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32, 759-769. 1994.
43. Rivin, D. Surface properties of carbon. *Rubber Chem. Technol.* 44, 307-343. 1971.
44. Moreno-Piraján, J.C. Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre Carbones Activados mediante Calorimetría de Inmersión. *Información Tecnológica*. 18 (3), 71-80. 2007.
45. Amaringo Villa, F. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. 4, 26-36. 2013.
46. Peña, J., et al. Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes. *Dyna*. 156, 207-216. 1975.
47. Marçal, L., et al. Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol-Gel Process as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 239-246. 2011.
48. Terreros, S., et al. Modificación superficial de sílice mesoporosa para adsorción de CO₂. *Revista Colombiana de Materiales*. 5, 47-53. 2013.
49. Pabón Gelves, E. Síntesis y caracterización de óxidos mixtos De sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Rev.EIA.Esc.Ing.Antioq.* 10, 123-132. 2013.
50. Colasurdo, D., et al. Tautomerism of uracil and related compounds: a mass spectrometry study. *Eur J Mass Spectrom.* 24 (2), 214-224. 2018.
51. Corapcioglu, M.O., et al. The surface-acidity and characterization of some commercial activated carbons. *Carbon*. 25, 569-578. 1987.
52. Guerra, D.J.L., et al. 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.
53. Hameed, B.H., et al. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbón derived from date stones. *J. Hazard. Mat.* 163, 121-126. 2009.
54. El Bakouri, H., et al. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresou. Technol.* 100, 4147-4155. 2009.

55. Spaltro, A., et al. Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies. *Journal of Contaminant Hydrology*. 218, 84-93. 2018.
56. <http://www.vasp.at/>, n.d.; Kresse and Hafner, 1993a
57. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20495>
58. Kresse, G, et al. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*. 47, 558(R). 1993.
59. Kresse, G, et al. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*. 49, 14251. 1994.
59. Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 46, 6671. 1992.
60. Perdew, J.P., et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 48, 4978. 1993.
61. Kresse, G, et al. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. 59, 1758. 1999.
62. <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>

3. Resultados y discusión

3.A - Caracterización de los adsorbentes



Para el desarrollo de esta experiencia, se trabajó con dos carbones activados comerciales, los cuales presentan diferentes propiedades texturales. Como adsorbente silíceo se utilizó sílice piroxil PS 200, la cual además fue modificada químicamente a fin de evaluar los cambios producidos en su capacidad de adsorción.

3.A.1 - Caracterización de los materiales carbonosos

Se utilizaron dos carbones activados comerciales que denominaremos CAT (Hydrogen Sulfide CAT-Ox 4 mm pellet) y CARBOPAL (CARBOPAL MB 4S). Los nombres acotados son los que se utilizarán para referirse a estos adsorbentes de aquí en adelante. Con el objetivo de estudiar la estructura interna y la naturaleza de los distintos grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los materiales sólidos se emplearon las técnicas de caracterización descritas en el Capítulo Materiales y Métodos.

3.A.1.1 - Caracterización textural

Los Gráficos 3A.1 y 3A.2 muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, obtenidas para los materiales carbonosos CAT y CARBOPAL, respectivamente. En estos gráficos se observa el ciclo de adsorción (curva inferior) y de desorción (curvas superiores), así como el ciclo de histéresis que se forma entre las mismas. En base en la clasificación propuesta por Brunauer, Deming y Teller (BDDT).^{1, 2}

Como se observa en el Gráfico 3A.1, el carbono CAT se puede encuadrar dentro de las isotermas tipo I con muchas similitudes a las del tipo Langmuir, características de procesos en los que se produce el llenado de microporos, desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin. El ciclo de histéresis es, a partir de una inspección meramente visual y comparativa, del tipo H_4 en el que ambas ramas adsorción-desorción son paralelas y casi horizontales, y que suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura o placa, dando lugar a rendijas laminares, muy comunes en algunos carbones y una distribución de tamaño de poro no uniforme.

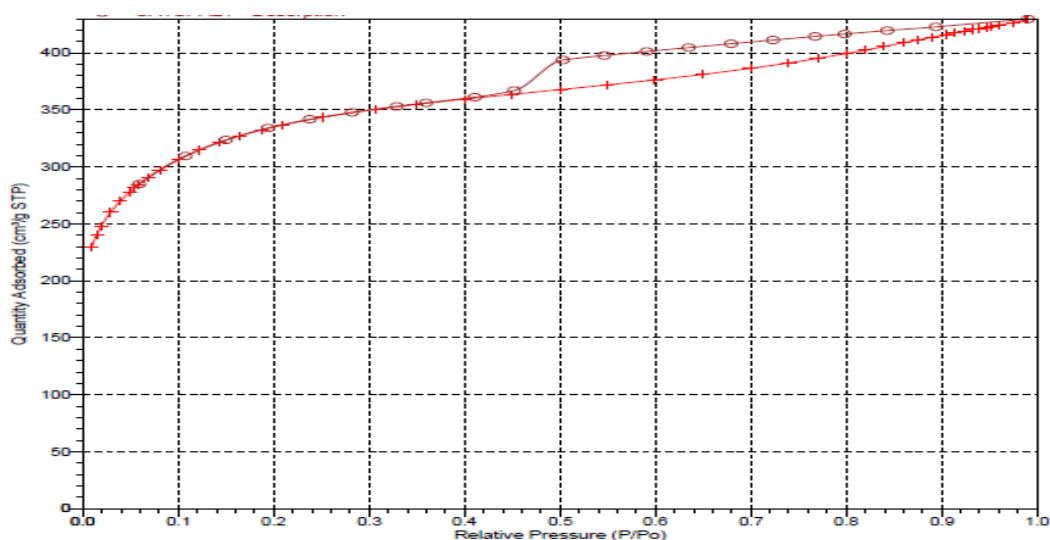


Gráfico 3A.1: Isotherma de adsorción de N₂ del carbón CAT.

El Gráfico 3A.2 muestra la isoterma de adsorción de N₂ del carbón CARBOPAL. No se observa la formación de un plateau de monocapa de adsorción, siendo más difícil asignarle una caracterización final. Presenta propiedades de isothermas del tipo II, que es propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. El ciclo de histéresis en esta curva es similar a la H₃, con características similares a las del tipo H₄. El cambio de pendiente, que es más pronunciado para el CARBOPAL, se debe a la mencionada condensación capilar que se produce en los mesoporos.

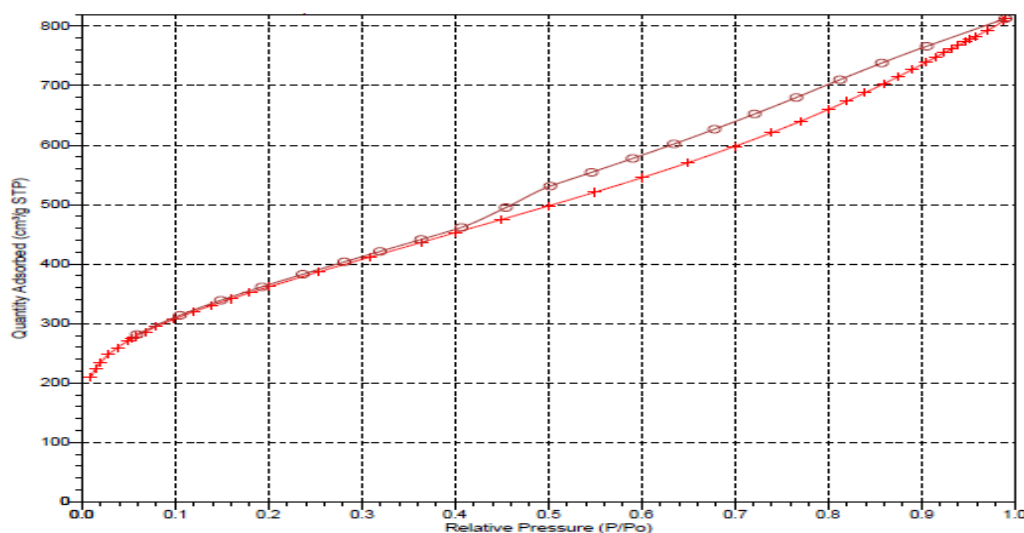


Gráfico 3A.2: Isotherma de adsorción de N₂ del carbón CARBOPAL.

La mayoría de los autores señalan que la histéresis a baja presión está asociada con distorsiones en la textura del carbón, con un cambio subsiguiente en la estructura

porosa y en el comportamiento frente a la adsorción.^{3, 4} Para ninguno de los dos carbones comerciales se observa la presencia de ciclo de histéresis a baja presión.

A partir de estas isotermas de adsorción y de los tratamientos matemáticos correspondientes, se aplicaron diferentes modelos de análisis que permitieron caracterizar a los sólidos.

La superficie específica se calculó a partir de la ecuación de BET, y los valores de superficie externa y volumen de microporos se obtuvieron a partir del método t-plot. En cuanto a la estimación de la distribución de tamaño de poros, se obtuvieron mediante el método DFT (ampliamente utilizado para carbones microporosos) y también mediante el método BJH. Los valores se muestran resumidos en la Tabla 3A.1.

Tabla 3A.1: Propiedades texturales de los adsorbentes carbonosos.

Adsorbente	S_{BET} (m ² /g)	$S_{externa}$ (m ² /g)	S_{microp} (m ² /g)	C_{BET}	Volum. Total poro (cm ³ /g)	Volum. Microp (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
CAT	1189,43	609,89	579,54	743	0,66	0,25	2,23
CARBOPAL	1287,69	1189,19	98,50	149	1,25	0,04	3,88

El término S_{BET} se refiere a la superficie específica del material; $S_{externa}$ se obtuvo mediante el método t-plot y se refiere al área superficial externa, mientras que S_{microp} representa la superficie de los microporos. El volumen total de poro fue calculado a partir de la cantidad de N₂ adsorbido empleando $p/p_0 = 0,95$,⁵ mientras que el volumen de microporo se determinó empleando el método de Dubinin-Radushkevich.⁶ Similarmente, el volumen de mesoporo también se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de N₂ en el rango de presiones relativas p/p_0 : 0,40-0,95, suponiendo que el volumen molar de nitrógeno líquido es 35 cm³/mol.⁷

En el caso del tamaño de poro medio, los mismos fueron obtenidos a partir del método Barrette-Joynere-Hanlenda (BJH).^{8, 9}

La ecuación 3A.1, que representa el modelo de BET, se expresa a continuación:

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{((C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad [3A. 1]$$

donde el valor de C_{BET} , está relacionado con el grado de microporosidad de los materiales. No existe una proporcionalidad lineal entre los valores de C_{BET} y S_{BET} como se puede ver reflejado en la Tabla 3A.1. Para el caso de CAT, el valor de C_{BET} (superior al de CARBOPAL) implica un mayor grado de microporosidad. Esto es coherente con la poca pendiente que tiene su isoterma de adsorción N_2 .

Así también, el valor de C_{BET} está relacionado con el grado de interacción entre adsorbato-adsorbente, en donde nuevamente un aumento de este valor implicaría que las interacciones sean más fuertes. Es decir, los carbones más microporosos son los que tendrían mayor interacción con los adsorbatos y mayores capacidades de adsorción. Si bien esto llevaría a pensar que los mismos serían los más recomendables para la eliminación de contaminantes, se debe tener en cuenta que al aumentar la microporosidad disminuye la cinética de la adsorción.

Los datos obtenidos sugerirían que el CARBOPAL, si bien es microporoso, tiene menos superficie de microporos en comparación con el CAT.

3.A.1.2 - Caracterización morfológica

Desde el punto de vista morfológico, la caracterización de los carbones se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figuras 3A.1 y 3A.2 se pueden observar las imágenes correspondientes a los materiales seleccionados.

La Figura 3A.1 muestra las imágenes SEM del carbón activado CAT. La microfotografía de la izquierda es una imagen más general, mientras que la de la derecha es una ampliación. Se puede ver que la estructura no es uniforme ni tampoco ordenada, presentando algunas irregularidades. A partir de la imagen más ampliada, no se pueden distinguir presencia de macroporos, implicando un alto grado de microporosidad que se verifica con la adsorción de N_2 y los valores de C_{BET} y del volumen de microporo.

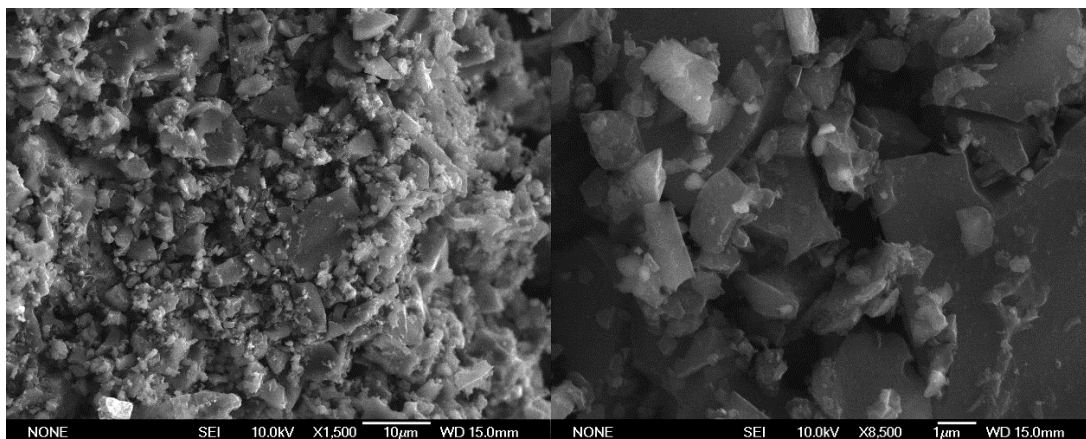


Figura 3A.1: Imágenes SEM del carbón CAT.

Las imágenes en la Figura 3A.2 son las microfotografías del CARBOPAL. Nuevamente no se observa estructura ordenada ni homogénea. En la ampliación, que se muestra a la derecha, no se pueden distinguir los poros (como podría suceder en el caso de aumentar la penetración). Dado que ambos materiales no se tamizaron antes de realizar las microscopías, no se pudo distinguir su homogeneidad, observándose algunas partículas de mayor tamaño y otras de menor.

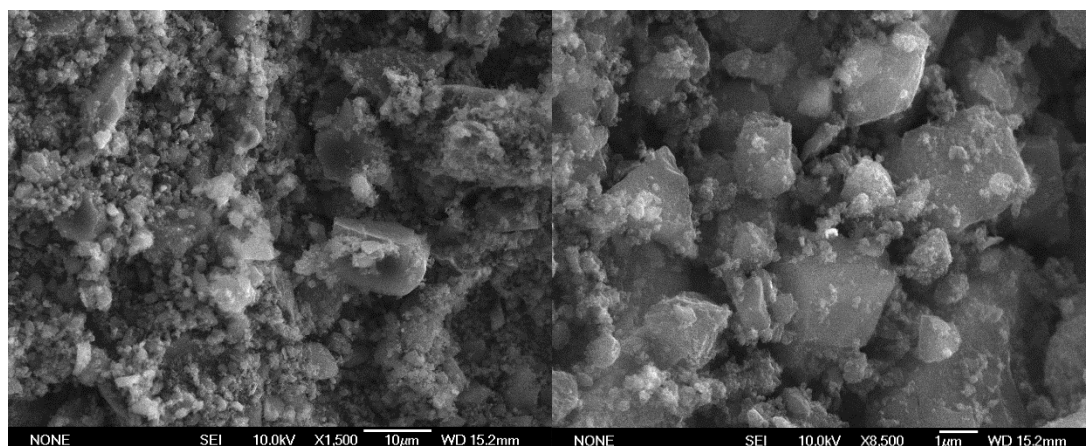


Figura 3A.2 Imágenes SEM del carbón CARBOPAL.

3.A.1.3 - Caracterización de la química superficial

A) Espectros FT- IR.

La determinación cualitativa de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados se realizó mediante espectroscopia infrarroja FT-IR. El Gráfico 3A.3 muestra el espectro infrarrojo de los carbones CAT y CARBOPAL.

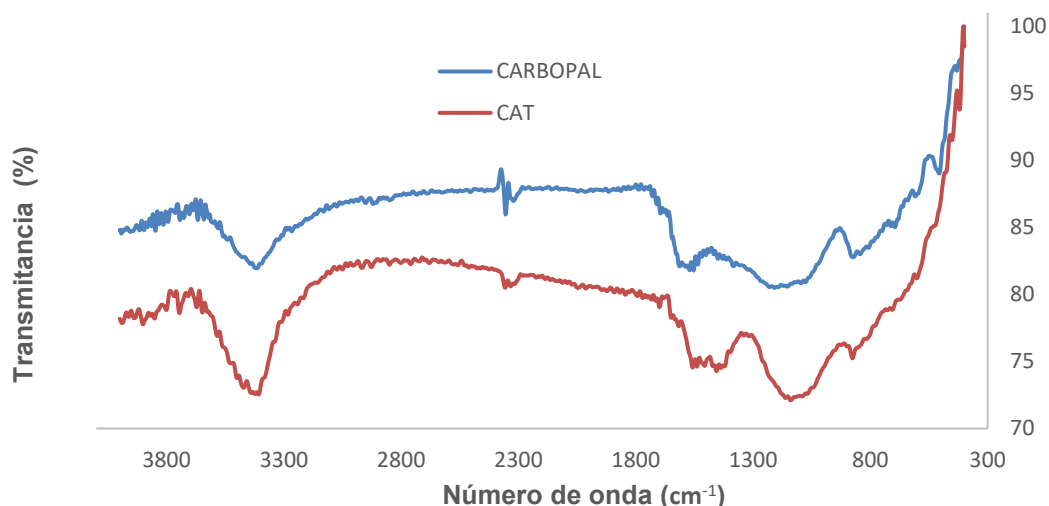


Gráfico 3A.3: Espectro infrarrojo de los carbones CAT y CARBOPAL.

Como puede observarse, ambos espectros son muy similares, lo que es dable esperar si se considera el origen carbonoso de los mismos.¹⁰⁻¹⁵

En ambos casos se observa una banda de alta intensidad a 3100-3500 cm^{-1} correspondiente a grupos -OH y -NH. Dado que las muestras fueron secadas durante un prolongado tiempo a altas temperaturas y en condiciones de vacío previo a la realización del espectro, se descarta que esta banda se deba a agua adsorbida. En el caso del espectro CARBOPAL la banda es más intensa, por lo que es posible suponer que la concentración de grupos -OH en este carbono activado es mayor. Las bandas encontradas a 2850-2920 cm^{-1} en ambos espectros son características de la presencia de grupos alifáticos. Estos picos no son muy intensos, pero son representativos en este tipo de materiales.

A diferencia de lo observado en el espectro CAT, en el espectro CARBOPAL se detectan vibraciones a 1600-1610 cm^{-1} que, junto a la banda observada a 1461 cm^{-1} , indica la presencia de grupos carboxilo (-COOH). Considerando el rango entre 1000-1260 cm^{-1} , se puede confirmar que el CARBOPAL tiene un mayor número de grupos funcionales de tipo ácido comparado con CAT a 1453 cm^{-1} . En el caso de CARBOPAL se observa una pequeña banda debido a la banda de flexión asimétrica de grupos -CH₃, que debería manifestarse en ambos carbones, aunque podría estar oculta por otras bandas presentes. En la región espectral entre 1700 y 1600 cm^{-1} es frecuente que exista solapamientos de diversas bandas.

En el intervalo de 1000-1260 cm^{-1} se observa un pico pronunciado en ambos espectros, indicativo de vibraciones C-O debidas a ácidos carboxílicos, alcoholes y ésteres; presentes en ambos materiales. En la zona 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 $1582-1585\text{ cm}^{-1}$ la vibración de estiramiento C=O de grupos lactona y carbonilo.

B) Análisis termogravimétrico.

El Gráfico 3A.4 muestra el termograma del CAT.

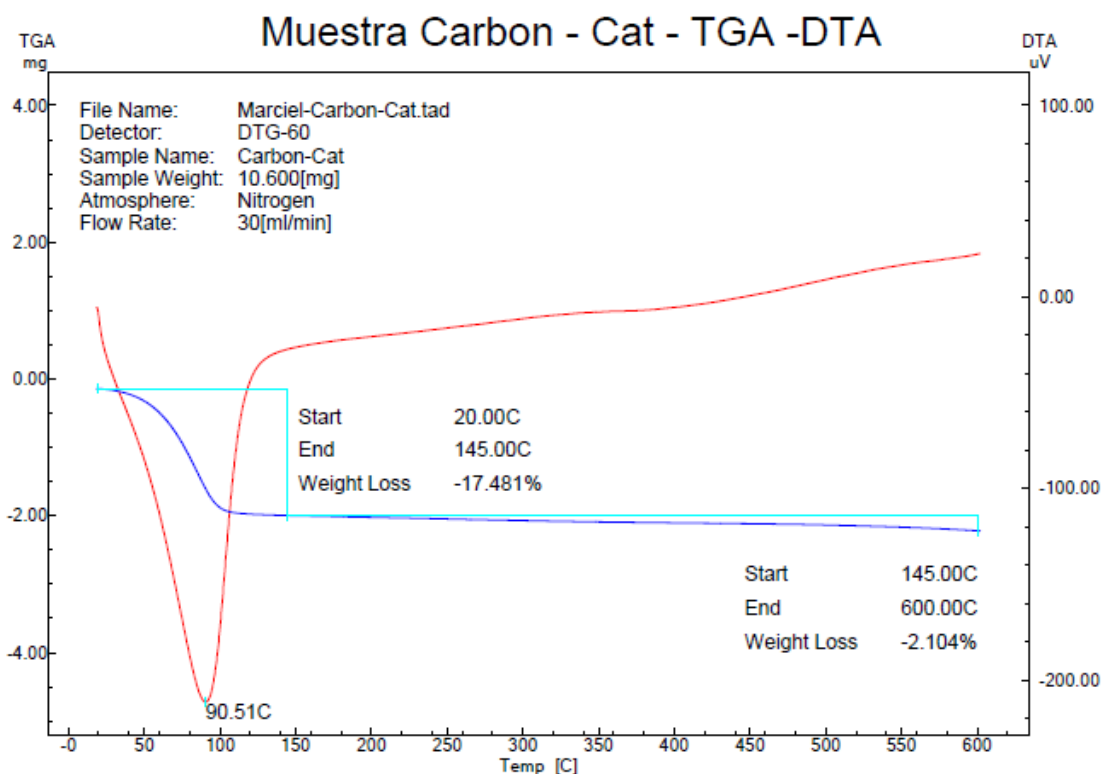


Gráfico 3A.4: Termograma del carbón activado CAT.

En general puede postularse que los grupos superficiales conteniendo oxígeno son estables a temperatura por debajo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{16, 17}

La curva DTA (en rojo) muestra diferentes depresiones que permiten caracterizar funcionalmente el material de partida. En el rango de temperatura entre 80 y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la pérdida de masa corresponde a la deshidratación del material. Las temperaturas a las que las especies de CO y CO₂ aparecen 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 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) las pérdidas de masa son mínimas, entonces se puede concluir que el CAT no presenta una gran diversidad de grupos funcionales.

El Gráfico 3A.5 muestra el termograma obtenido para la muestra de CARBOPAL.

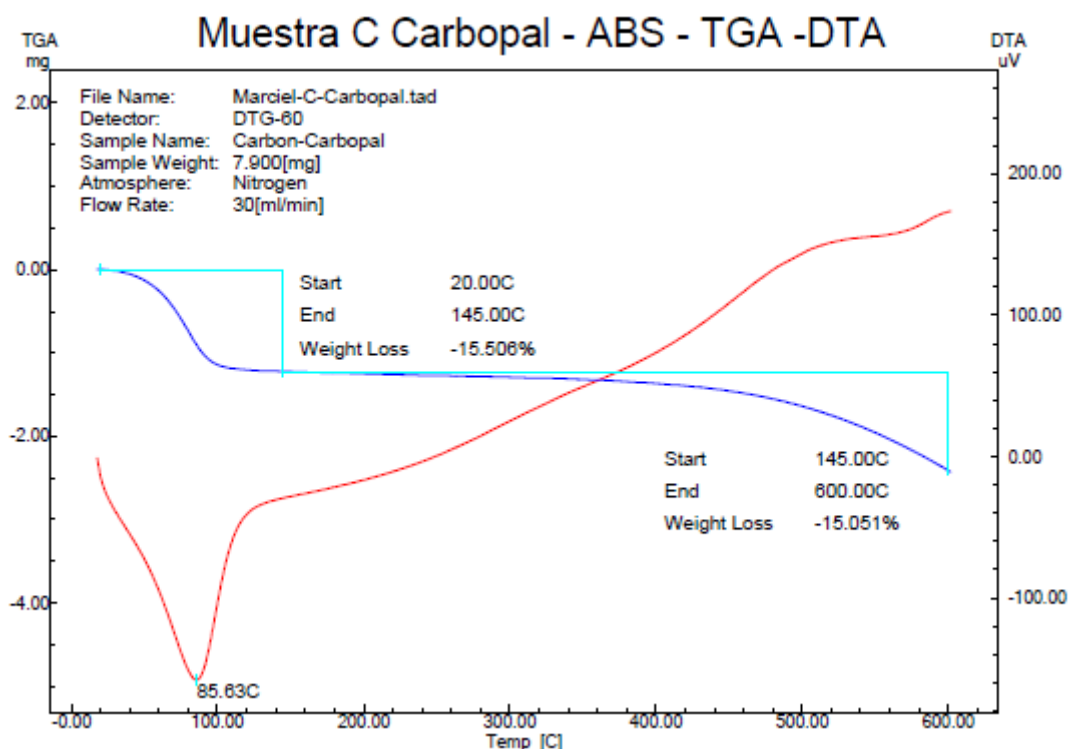


Gráfico 3A.5: Termograma del carbón activado CARBOPAL.

El análisis del CARBOPAL muestra también una pronunciada pérdida de masa debida a moléculas de agua en el intervalo de 80 a 100 °C. Se observa una depresión más detectable que en el CAT, en el rango entre 500 y 600 °C que se atribuye a la descomposición de grupos carboxilo, fenoles, anhídrido y lactona. Esto concuerda con los datos del espectro infrarrojo, donde el CARBOPAL presenta bandas características de los ácidos carboxílicos más intensas que el CAT.

C) Método de titulación de Boehm.

Como se mencionó anteriormente, con el fin de cuantificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales carbonosos, se realizó por triplicado la titulación por el método de Boehm.

La Tabla 3A.2 muestra los resultados obtenidos, indicando que los materiales carbonosos utilizados contienen grupos funcionales ácidos y básicos.

Tabla 3A.2: Resultados de la titulación por el método de Boehm.

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

D) Determinación del punto de carga cero.

Debido a los diferentes grupos funcionales ácidos y básicos que presentan los materiales carbonosos, la superficie posee una carga neta positiva, neutra o negativa. El punto de carga cero (pH_{PCC}) de un sólido es un valor que engloba tanto a las cargas externas como internas de la superficie sólida.

El Gráfico 3A.6 muestra los resultados para la determinación del pH_{PCC} .

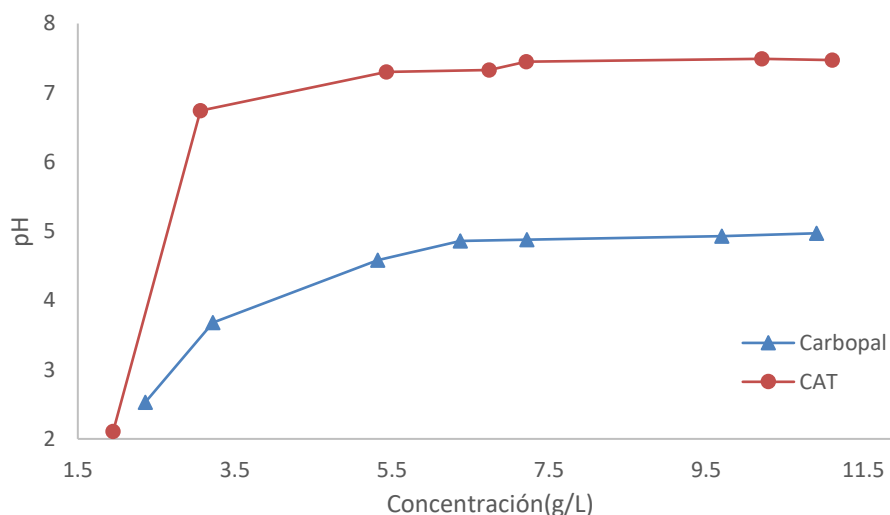


Gráfico 3A.6: Determinación del pH_{PCC} .

Se observa que en el caso del CARBOPAL se obtiene un plateau a pH próximo a 5 mientras que para el CAT tiende a formarse el plateau a 7,5.

La Tabla 3A.3 muestra los valores del pH_{PCC} obtenidos para los carbones activados utilizados.

Tabla 3A.3: pH_{PCC} para los carbones activados.

Adsorbente carbonoso	Punto de carga cero (pH_{PCC})
CAT	7,46
CARBOPAL	4,76

El pH_{PCC} , está directamente relacionado con el contenido de oxígeno en la superficie de los adsorbentes.¹⁸ El carácter básico del CAT puede relacionarse con la presencia de electrones π deslocalizados en la superficie del material y de grupos básicos, como pirroles, etc. La disminución en el valor de pH_{PCC} , como se observa para el caso del CARBOPAL, implicaría un aumento en la cantidad de oxígeno en la superficie de los materiales debido a la presencia de grupos ácidos (-COOH o Ph-OH).

3.A.2 - Caracterización de los materiales silíceos

Como se vio anteriormente, se trabajó con un material silíceo primario denominado comercialmente sílice piroxil PS 200 (**S0**). A dicho material se lo derivatizó en dos nuevos materiales. Por medio de la condensación con 3-aminopropiltriectoxisilano (APTES) se obtuvo la sílice denominada **SF-NH₂**. Por otro lado, por medio de la condensación con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) se obtuvo la sílice denominada **SF-SH**.

Para finalizar, se funcionalizó la sílice SF-NH₂, obteniendo tres nuevos materiales silíceos a los que se los denominó **SF-NH₂-ácido fenoxiacético**, **SF-NH₂-cloruro de benzoílo** y **SF-NH₂-ácido gálico**.

La Figura 3A.3 muestra las estructuras de los diferentes materiales silíceos.

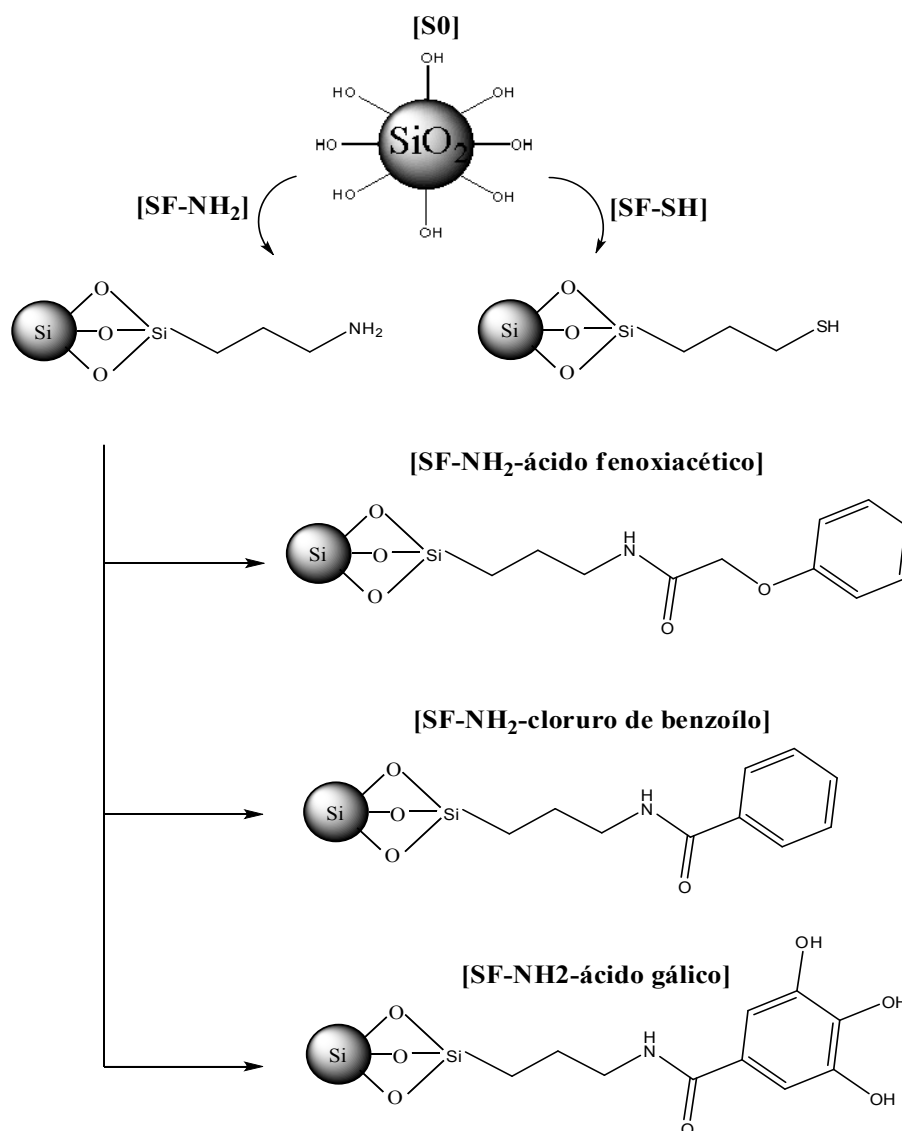


Figura 3A.3: Estructura de los materiales silíceos.

3.A.2.1 - Caracterización textural

Al igual que para los materiales carbonosos, el análisis se realizó por medio de adsorción N_2 .

Como se observa en el Gráfico 3A.7, el adsorbente S0 presenta una isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, con la aparición de una capa de saturación a altas presiones. Por otra parte, el ciclo de histéresis es del tipo H_1 , característico de materiales porosos con una distribución de poro estrecha.

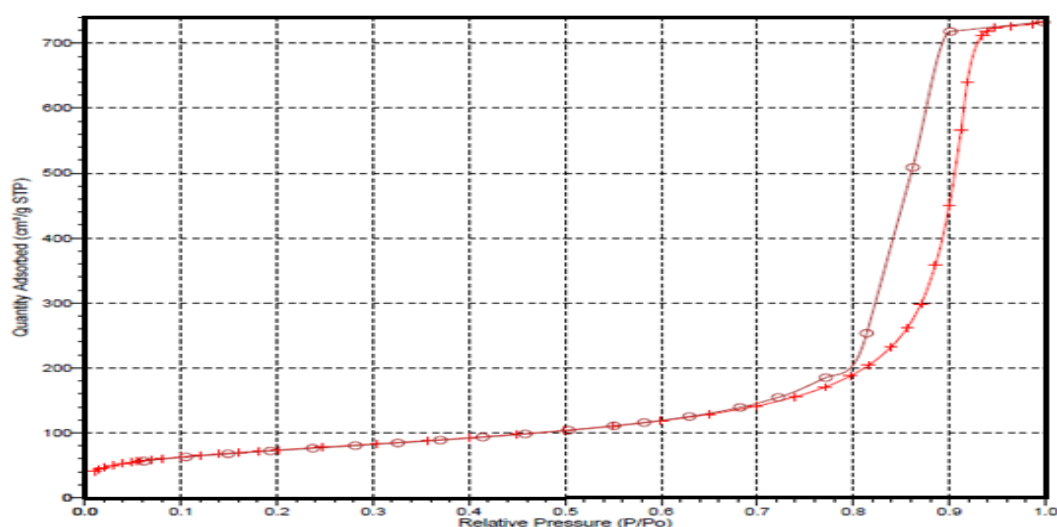


Gráfico 3A.7: Isotherma de adsorción de N_2 de la sílice S0.

El adsorbente SF- NH_2 (Gráfico 3A.8) presenta una isoterma del tipo V, este tipo de isoterma es característica de sistemas donde las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles; además puede observarse una leve formación de multicapa a altas presiones. Respecto al ciclo de histéresis, este puede identificarse como un H_1 .

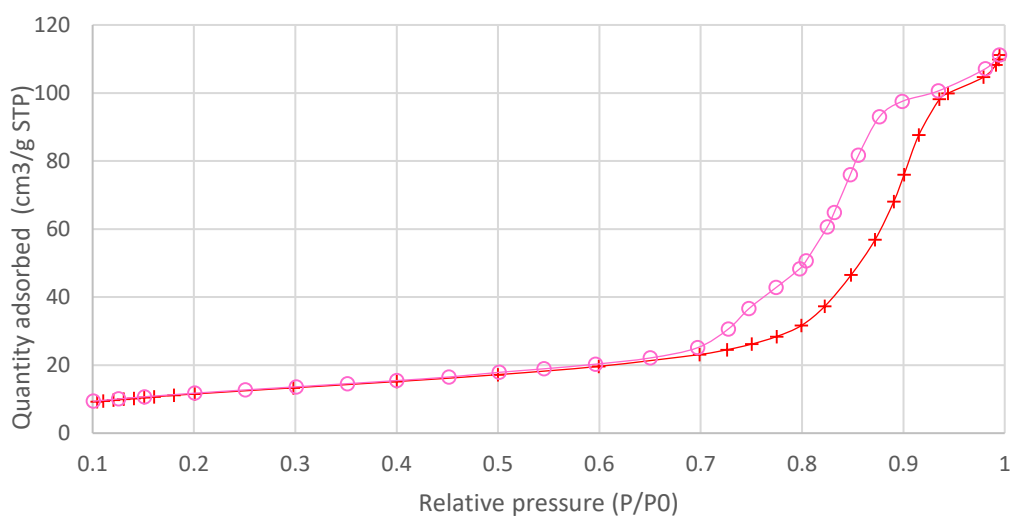


Gráfico 3A.8: Isotherma de adsorción de N_2 de la sílice SF- NH_2 .

En cuanto a la isoterma del adsorbente SF-SH, presente en el Gráfico 3A.9, puede observarse una cierta similitud con la isoterma del SF-NH₂, perteneciendo así al tipo V. Por otra parte, el ciclo de histéresis se prolonga casi hasta la mitad del eje P/P₀, pudiendo identificarse con un H₃, el cual es propio de sistemas porosos que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas, dando lugar a rendijas en forma laminar y una distribución de poro no uniforme.

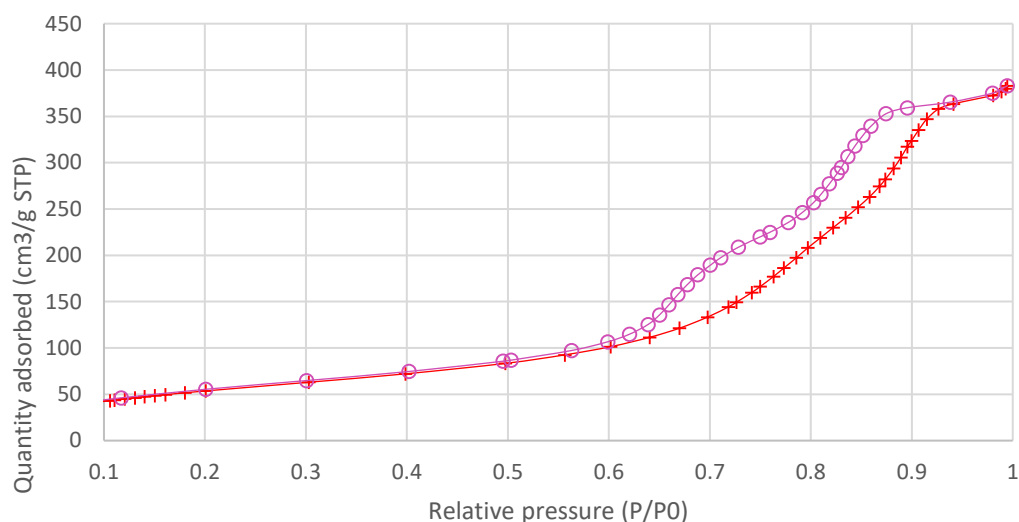


Gráfico 3A.9: Isotherma de adsorción de N₂ de la sílice SF-SH.

Los siguientes gráficos (3A.10-12) muestran las isotermas BET de los adsorbentes síliceos SF-NH₂-ácido fenoxicético, SF-NH₂-cloruro de benzoílo y SF-NH₂-ácido gálico, respectivamente.

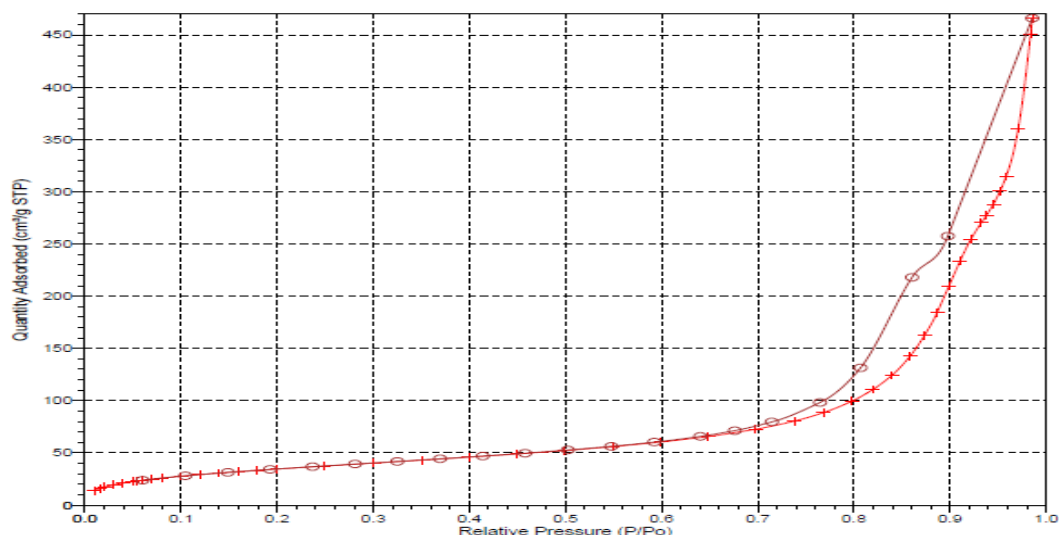


Gráfico 3A.10: Isotherma de adsorción de N₂ de la sílice SF-NH₂-ácido fenoxicético.

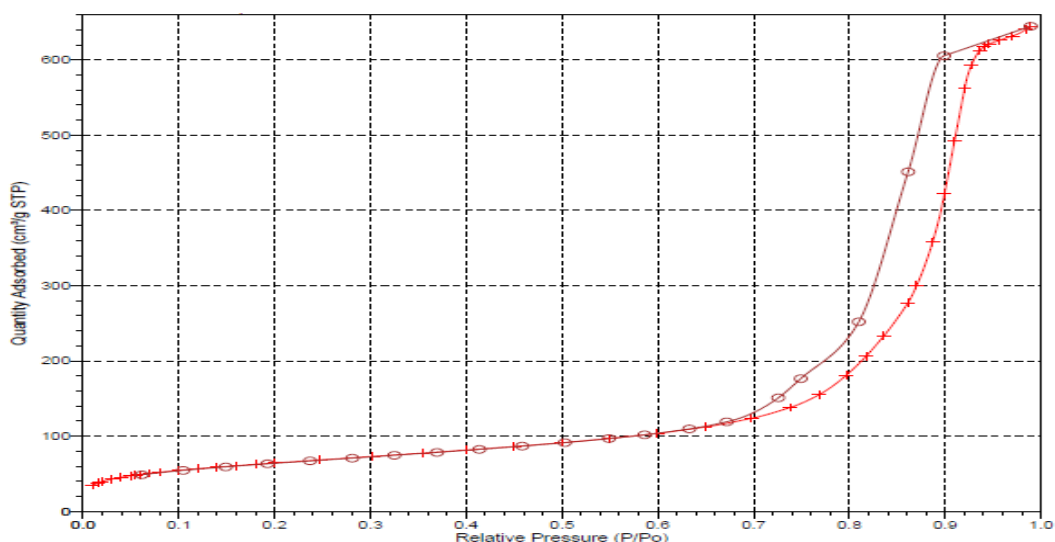


Gráfico 3A.11: Isoterma de adsorción de N_2 de la sílice SF-NH₂-cloruro de benzoilo.

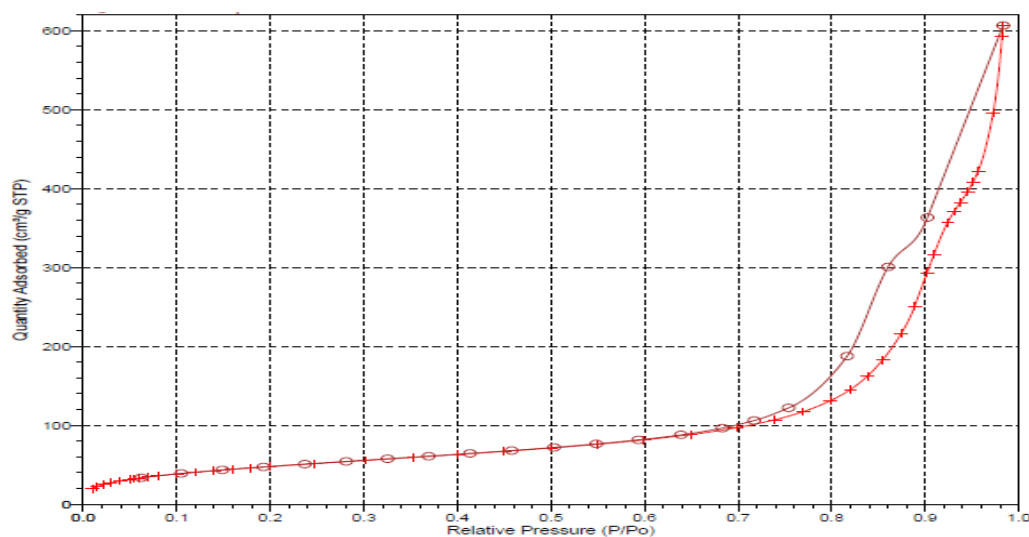


Gráfico 3A.12: Isoterma de adsorción de N_2 de la sílice SF-NH₂-ácido gálico.

En las isotermas de los adsorbentes SF-NH₂-ácido fenoxiacético y SF-NH₂-ácido gálico no se observa la formación de un plateau de monocapa de adsorción por lo que resulta más difícil asignarle una caracterización final. Presentan propiedades de isotermas del tipo II, que es propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. El ciclo de histéresis puede calificarse como tipo H₁.

Para finalizar, la isoterma de la sílice SF-NH₂-cloruro de benzoilo es característica de las de tipo IV, además presenta un ciclo de histéresis H₁.

A continuación, se muestra la Tabla 3A.4 recopilando algunas de las propiedades texturales para los seis materiales síliceos.

Tabla 3A.4: Propiedades texturales de los adsorbentes síliceos.

Adsorbente	S_{BET} (m ² /g)	S_{microp} (m ² /g)	C_{BET}	Volum. Total poro (cm ³ /g)	Volum. Microp (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
S0	263,74	27,21	139,58	1,11	0,01	17,19
SF-NH ₂	255,79	-	-	0,15	-	19,08
SF-SH	205,32	-	38,81	0,53	-	11,45
SF-NH ₂ - ácido fenoxiacético	174,46	-	59,66	0,70	-	21,96
SF-NH ₂ - cloruro de benzoilo	230,61	11,79	120,99	0,99	0,004	17,19
SF-NH ₂ - ácido gálico	126,97	-	63,71	0,92	-	21,04

3.A.2.2 - Caracterización de la química superficial

A) Espectros FT-IR.

Al igual que para los materiales carbonosos, el análisis cualitativo de los grupos funcionales se realizó por medio de FT-IR. El Gráfico 3A.13 muestra los espectros FT-IR para los materiales síliceos S0, SF-NH₂ y SF-SH.

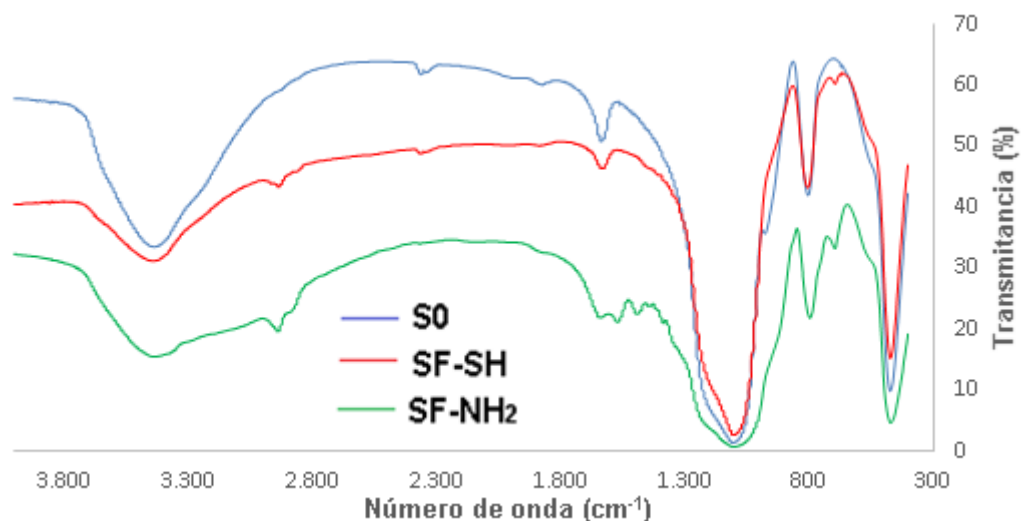


Gráfico 3A.13: Espectro FT-IR de los adsorbentes síliceos.

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} . A 800 cm^{-1} se aprecia una banda correspondiente al *bending* de los enlaces Silicio-Oxígeno, mientras que el estiramiento de este puede verse nuevamente como un hombro a 970-980 cm^{-1} . A 1090 cm^{-1} aparece el pico más pronunciado de los espectros, el cual es atribuido a la flexión del ángulo de enlace Silicio-Oxígeno-Silicio.¹⁹⁻²¹

En cuanto a las sílicas derivatizadas, en las mismas puede observarse la ausencia de picos a 2400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , los que se atribuyen 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 cual 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 SF-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 oxidrilo. 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 1000-1200 cm^{-1} se encuentra enmascarada por la banda a 1090 cm^{-1} .

En el espectro correspondiente a la SF-SH puede observarse una pequeña banda atribuible a la vibración Carbono-Azufre a 700 cm^{-1} y un hombro a 2550 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace Azufre-Hidrógeno. 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 oxidrilo.

El Gráfico 3A.14 muestra los espectros FT-IR para los adsorbentes silíceos derivados de SF-NH₂.

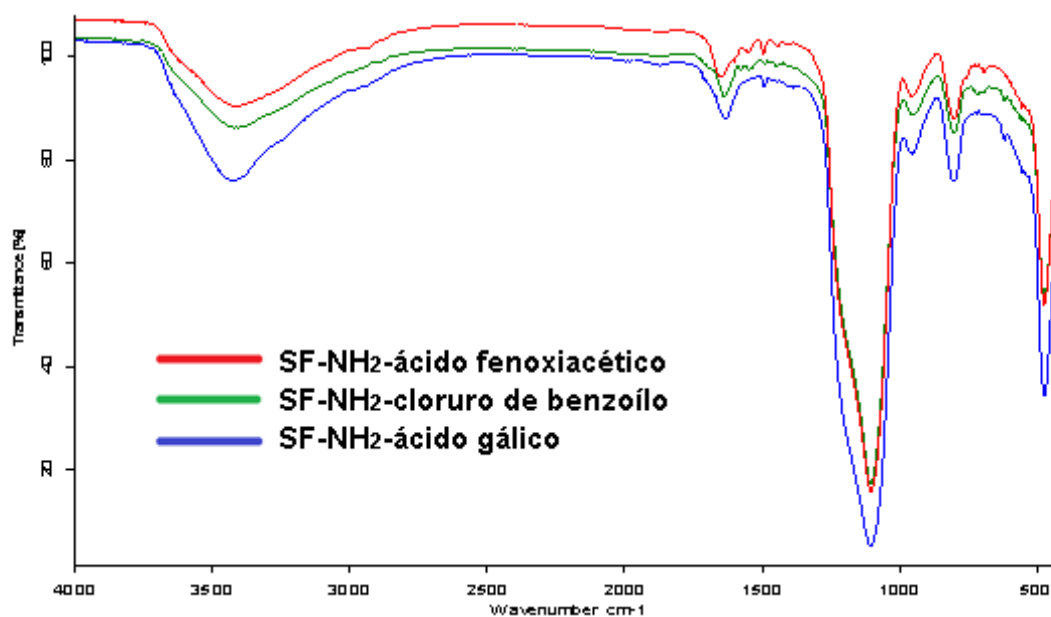


Gráfico 3A.14: Espectro FT-IR de los adsorbentes derivados de SF-NH₂.

Como primera observación, puede destacarse que para los tres nuevos adsorbentes desaparece el hombro presente la banda a 3500 cm⁻¹ para SF-NH₂, el cual se atribuía a la doble banda generada por el grupo amino terminal. Por otra parte, pueden observarse pequeños picos a 1500 y 1600 cm⁻¹, característicos de las tensiones de los enlaces Carbono-Carbono de los anillos aromáticos.

En los tres espectros 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.

En cuanto al espectro correspondiente a la SF-NH₂-ácido fenoxiacético, debería verse una banda a 1180 cm⁻¹ correspondiente a la tensión del enlace Carbono-Oxígeno del fenoxi, pero la misma queda en mascarada en la banda que aparece a 1090 cm⁻¹, la que puede atribuirse 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.

Con respecto al espectro IR de la SF-NH₂-ácido gálico puede observarse como la banda a 3500 cm⁻¹, atribuida a la tensión Oxígeno-Hidrógeno, es más pronunciada respecto a los otros dos adsorbentes. Por otra parte, puede verse una banda a 1200 cm⁻¹ correspondiente a la tensión del enlace Carbono-Oxígeno del anillo aromático.

B) Análisis termogravimétrico.

Los Gráficos 3A.15-20 muestran los resultados de las descomposiciones termogravimétricas para cada uno de los adsorbentes silíceos.

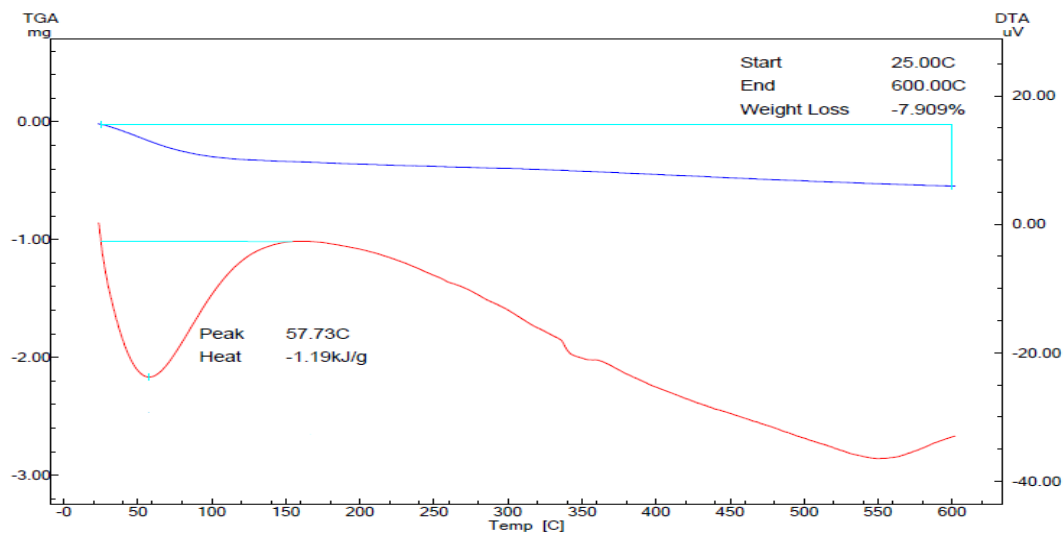


Gráfico 3A.15: Termograma de la Sílice S0.

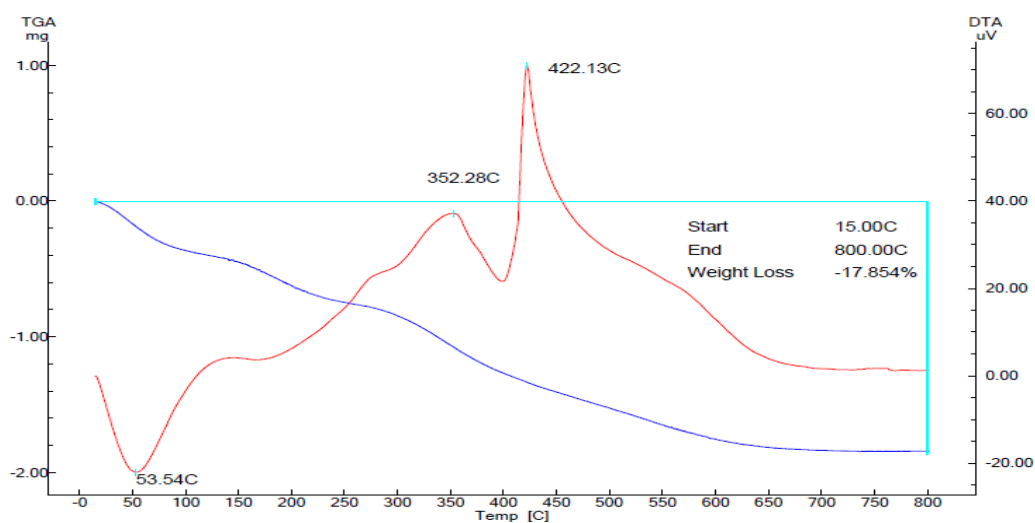


Gráfico 3A.16: Termograma de la Sílice SF-NH₂.

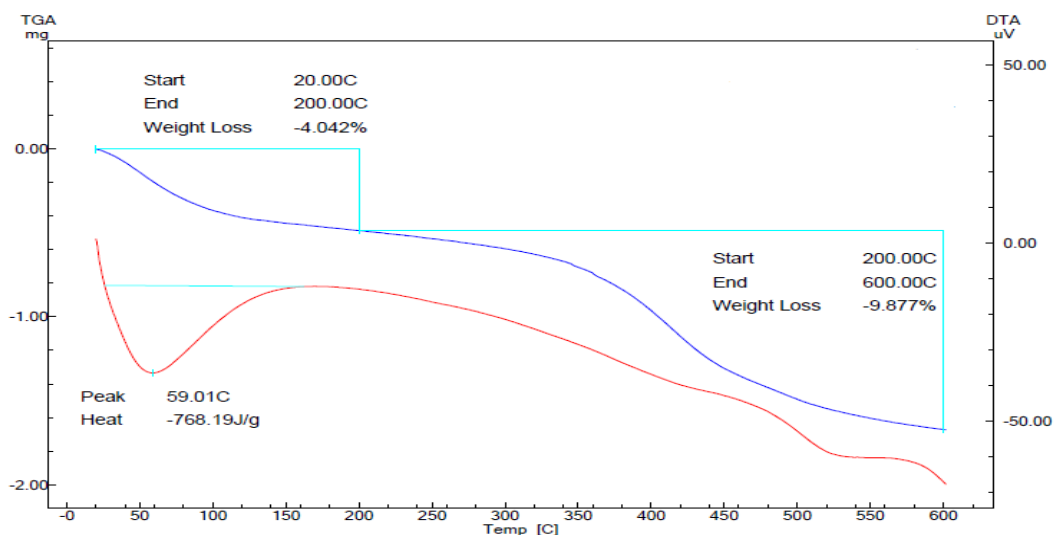


Gráfico 3A.17: Termograma de la Sílice SF-SH.

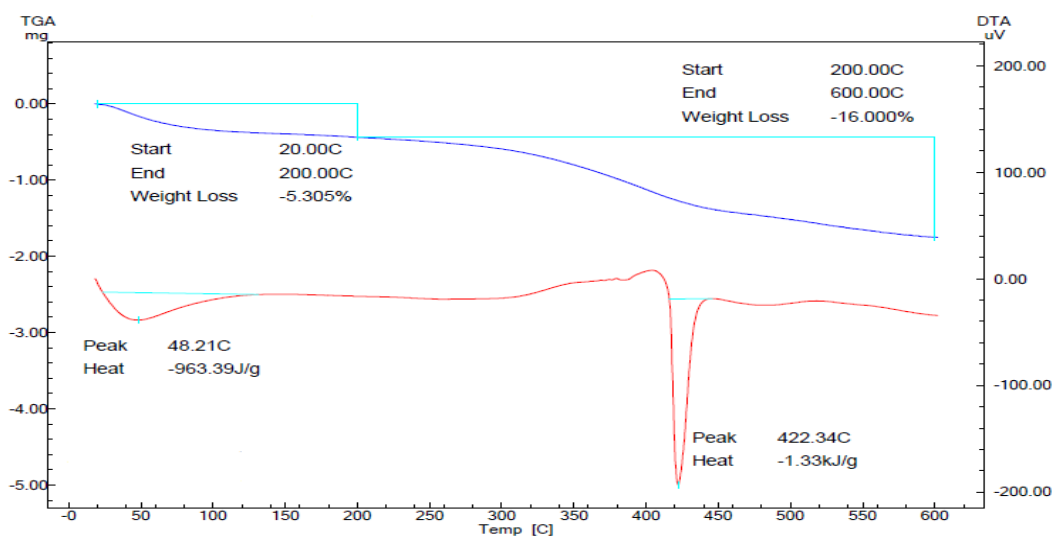


Gráfico 3A.18: Termograma de la Sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético.

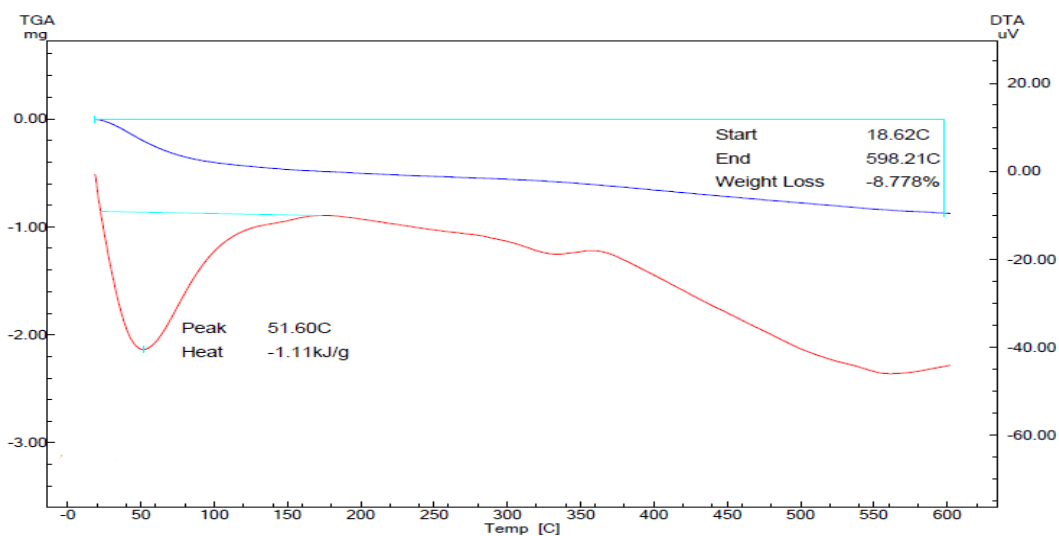


Gráfico 3A.19: Termograma de la Sílice SF-NH₂-cloruro de benzoilo.

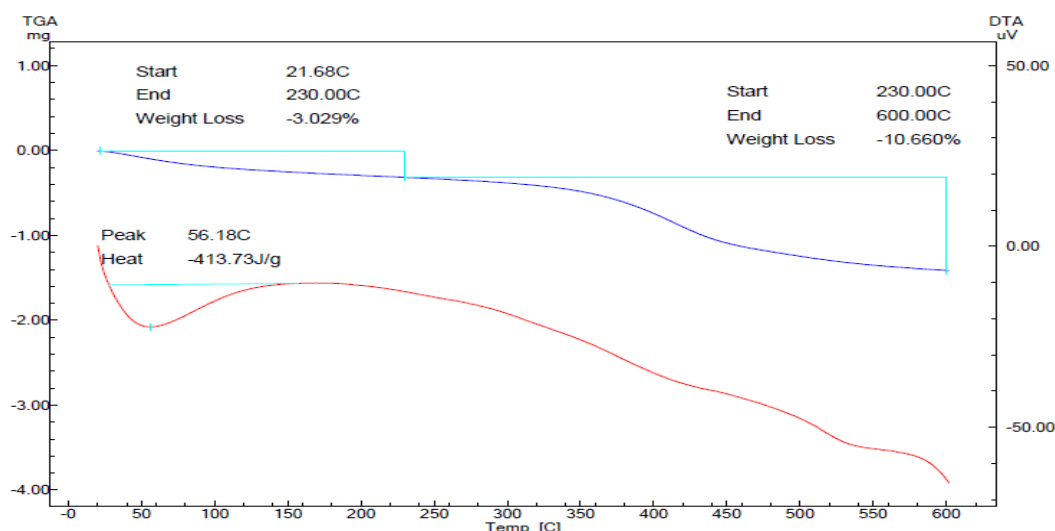


Gráfico 3A.20: Termograma de la Sílice SF-NH₂-ácido gálico.

Como se desprende de los gráficos para cada uno de los adsorbentes, se produce una pérdida de masa entre 30-130 °C (proceso endotérmico), siendo atribuida a la pérdida del agua adsorbida por los materiales silíceos.

El segundo aspecto marcado en todos los adsorbentes silíceos es la pérdida de masa a temperaturas más altas entre 150-300 °C (proceso endotérmico). El calentamiento induce la liberación de moléculas de agua provenientes de la asociación de grupos hidroxilos superficiales y formación de enlaces siloxanos (-Si-O-Si-) para dar paso a una sílice más densa y estable.

Por otro lado, en el caso de los adsorbentes silíceos funcionalizados puede detectarse variaciones de masa ente 400-600 °C (proceso exotérmico) relacionados con los procesos de pirólisis de los materiales orgánicos presentes en estos adsorbentes.²²⁻²⁵

C) Titulación de la sílice SF-NH₂.

Este sencillo procedimiento permitió evidenciar y cuantificar los grupos -NH₂ superficiales presentes en el nuevo adsorbente sintetizado, obteniéndose un resultado de 0,8674 mmol/g.

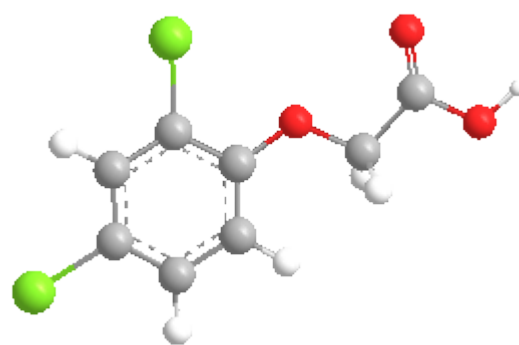
Con este valor y el promedio de la superficie específica de la sílice utilizada se puede calcular el promedio de recubrimiento (β) expresado en grupos/nm².

Entonces,

$$\beta = \frac{0,8674 \frac{\text{moles}}{\text{g}} \cdot 10^{-3}}{255,7889} \cdot 10^{-8} \cdot NA = 2,0424 \frac{\text{grupos}}{\text{nm}^2}$$

Donde 10^{-3} y 10^{-8} son factores de conversión a fin de que el resultado sea en grupos/nm². A partir de este valor se puede calcular la distancia entre moléculas ancladas, cuyo resultado es 7 Å.

3.B - Estudio del 2,4-D



El seguimiento de la cinética de adsorción así como la construcción de las isotermas se realizaron mediante cuantificación por espectrometría UV-VIS. El Gráfico 3B.1 muestra la porción del espectro UV entre 233 y 350 nm del 2,4-D en agua.

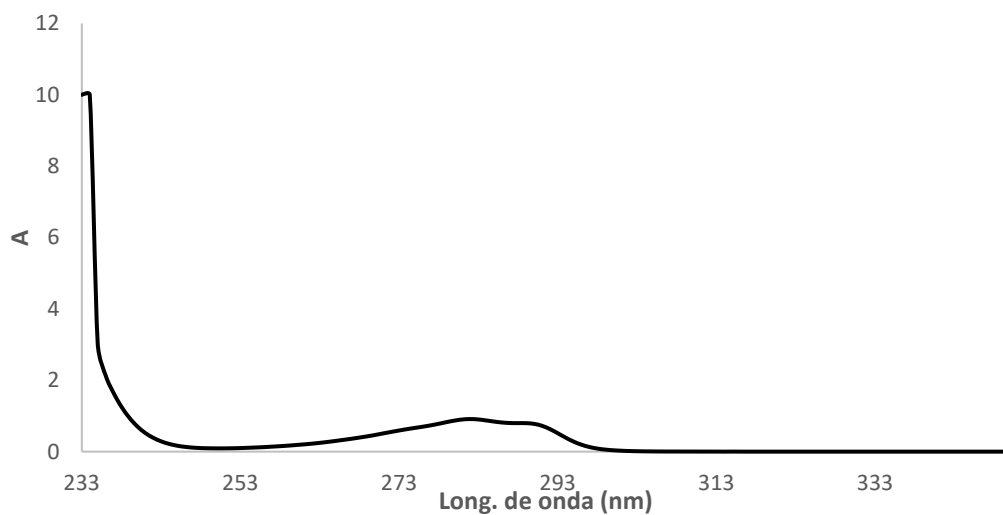


Gráfico 3B.1: Espectro UV del 2,4-D.

Las medidas de concentración se realizaron a una longitud de onda de 282 nm.

3.B.1 - Adsorción de 2,4-D sobre carbón CAT

Se realizó el estudio cinético sobre el material adsorbente carbonoso CAT, para luego analizar las isotermas de adsorción obtenidas al variar diferentes factores externos (fuerza iónica, pH y masa del adsorbente).

3.B.1.1 - Cinética de adsorción

En el Gráfico 3B.2 se muestra la cinética de adsorción del 2,4-D en CAT.

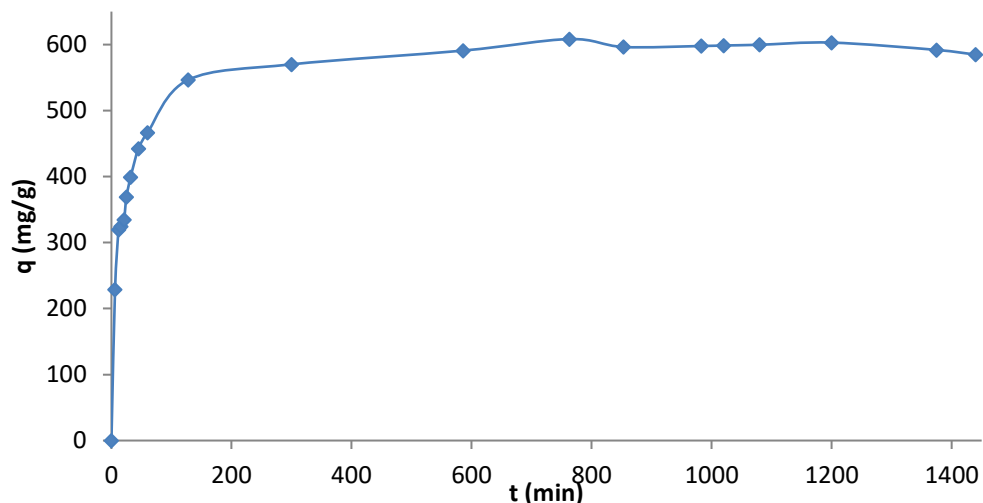


Gráfico 3B.2: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre de CAT.

Para el modelado de la cinética de adsorción se trabajó con tres posibles modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. Sólo para este pesticida se mostrará el modelado de la cinética de adsorción, hallándose para el resto el material ANEXO I.

El gráfico 3B.3 indica la linealización de la cinética de pseudo primer orden.

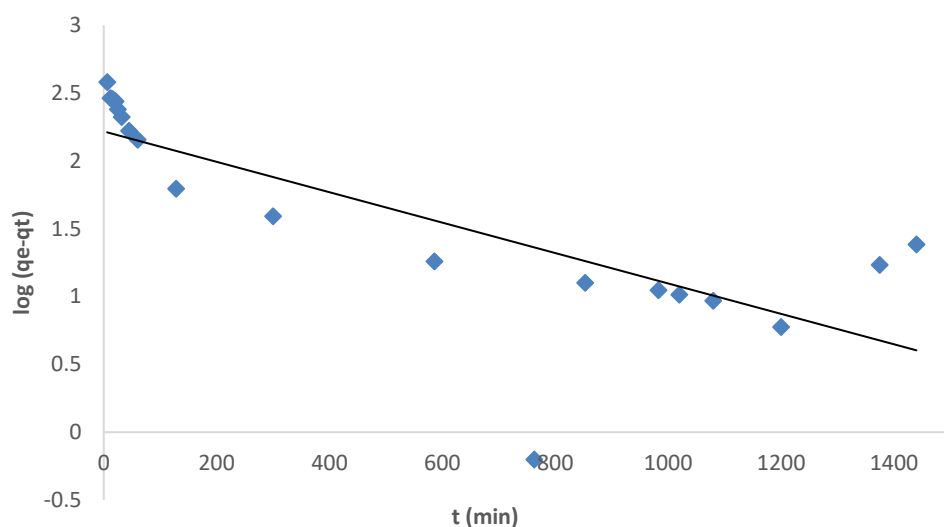


Gráfico 3B.3: Linealización cinética de pseudo primer orden (CAT-2,4-D).

El gráfico 3B.4 muestra la linealización de la cinética de pseudo segundo orden.

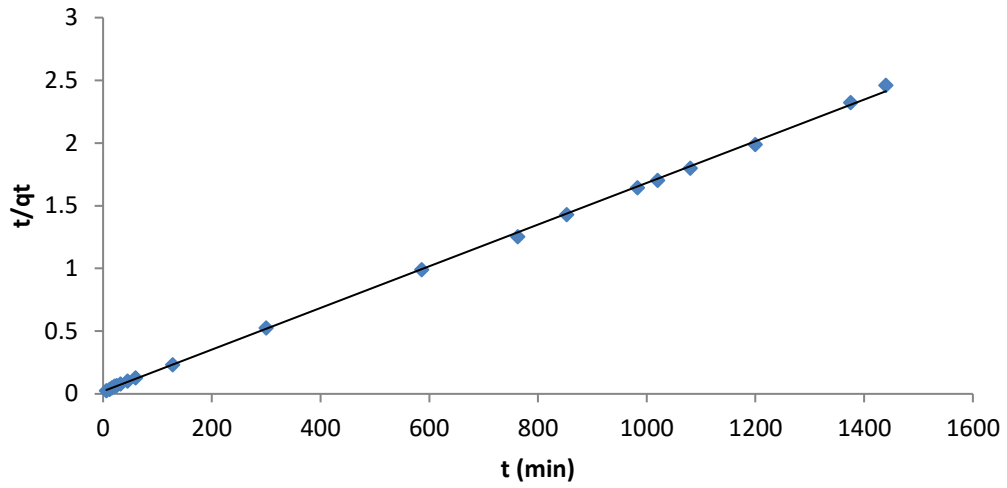


Gráfico 3B.4: Linealización cinética de pseudo segundo orden (CAT-2,4-D).

El gráfico 3B.5 indica la linealización de la cinética Elovich.

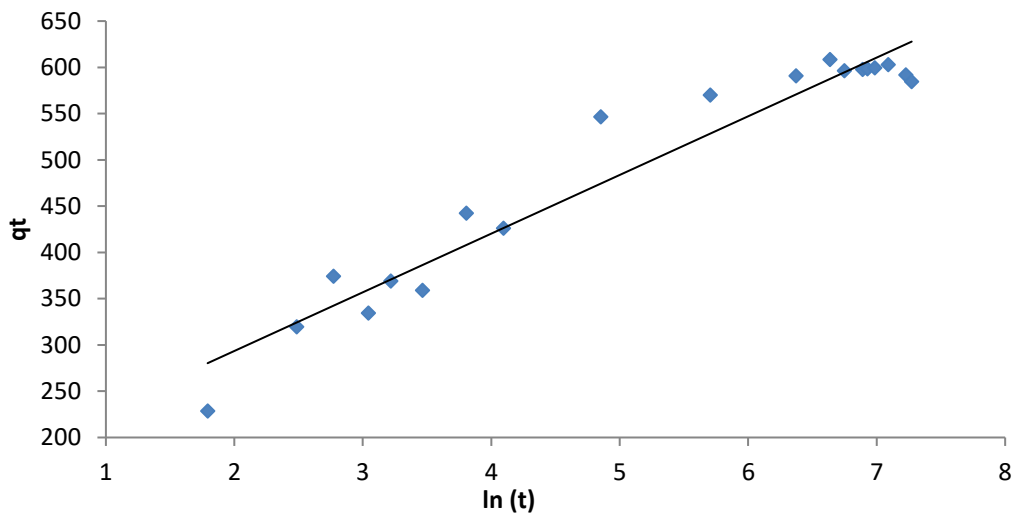


Gráfico 3B.5: Linealización cinética Elovich (CAT-2,4-D).

La Tabla 3B.1 muestra los parámetros obtenidos para cada uno de los modelos.

Tabla 3B.1: Parámetros de los modelos cinéticos (CAT-2,4-D).

Modelo Cinético	Parámetro	Valor
Pseudo primer orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	$2,53 \times 10^{-3}$
	q_e^{cal}	164,74
	R^2	0,6144
Pseudo segundo orden	$k_2(\text{g/mg}\cdot\text{min})$	$1,39 \times 10^{-4}$
	$q_e(\text{mg/g})$	588,24
	R^2	0,9996
Modelo de Elovich	α	876,41
	β	0,02
	R^2	0,9392

El modelo que mejor se adapta a los datos cinéticos obtenidos es el de pseudo segundo orden, lo cual sería indicativo de que la etapa limitante en el proceso de adsorción sería la transferencia de masa del adsorbente desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente. Se encontró que estos procesos son rápidos a concentraciones bajas; observándose una disminución en las velocidades de adsorción a concentraciones altas.

De este modelo, utilizando las Ecuaciones 3B.1 y 3B.2, se puede obtener la adsorción inicial y el tiempo en el cual se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima.

$$\alpha = k_2 \cdot q_e^2 \quad [3B.1]$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1/(k_2 \cdot q_e) \quad [3B.2]$$

De esta manera obtenemos que α : 48,10 mg/g.min y $t_{1/2}$: 12,23 min.

3.B.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción se realizaron experiencias en discontinuo empleando soluciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm del pesticida, termostatazadas y modificando la fuerza iónica (0,01 y 0,02 M), la masa de adsorbente (10 y 20 mg) y el pH (5, 6,5 y 8).

Se parametrizó únicamente la región de las isotermas que corresponde a la saturación de la monocapa, dado el interés que presenta la saturación de la monocapa debido a las interacciones adsorbato-adsorbente.

En primer lugar, se efectuaron las isotermas para 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,01 M a tres pH diferentes. El Gráfico 3B.6 muestra las isotermas correspondientes.

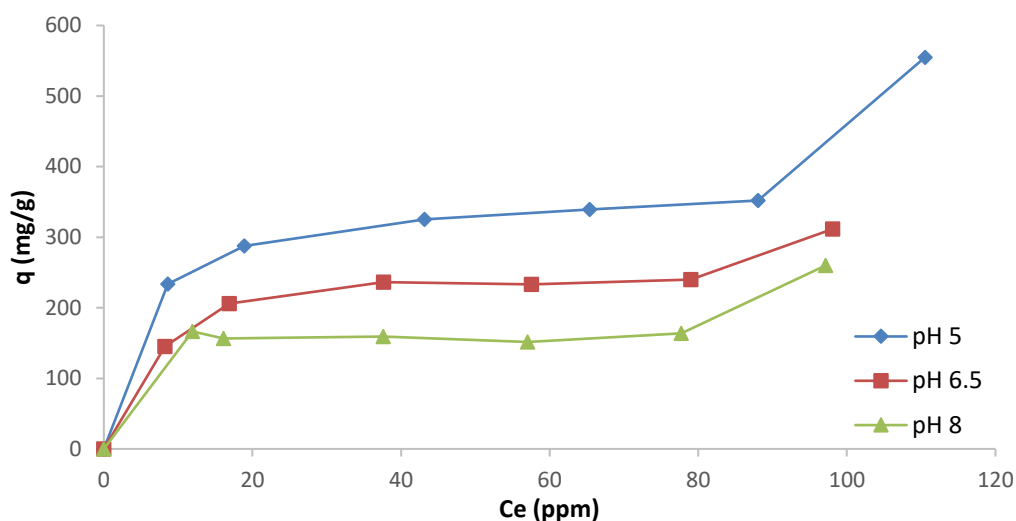


Gráfico 3B.6: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

Para el ajuste a los modelos y la evaluación de los parámetros se utilizó regresión no lineal empleando el software ORIGIN, y se estimaron el coeficiente de regresión (R^2) y el error estándar asociado a los parámetros. Se entiende que un buen ajuste se logra con un valor de coeficiente de regresión superior a 0,85 y un bajo valor de error.

A modo de ejemplo, se muestra el modelado de las isotermas para este caso particular. El resto de los ajustes a los datos experimentales para los demás experimentos se presentan en el ANEXO I.

El Gráfico 3B.7 indica el resultado de la modelización para la isoterma de 2,4-D sobre 10 mg de adsorbente CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 5.

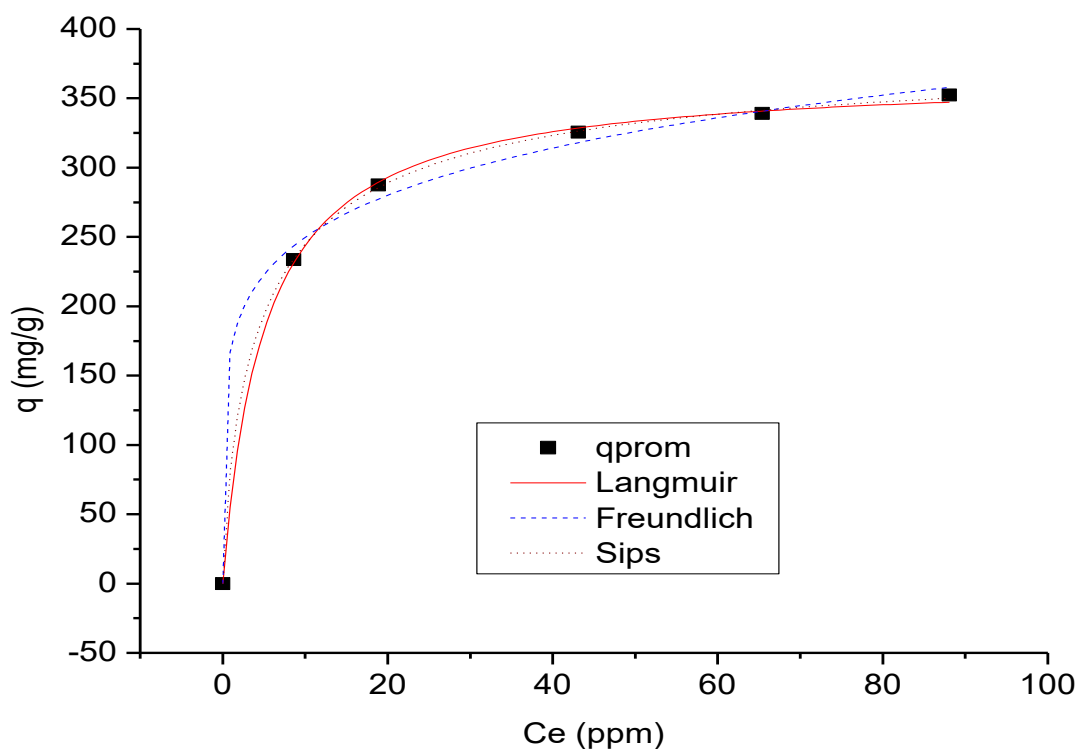


Gráfico 3B.7: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 5.

La Tabla 3B.2 muestra los correspondientes parámetros de las modelizaciones obtenidos para la isoterma mencionada, logrando muy buen ajuste con el modelo de Sips ($R^2=0,99974$) y el de Langmuir ($R^2=0,99932$).

Tabla 3B.2: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 5.

Modelo Teórico	Parámetro	Valor	Error
Langmuir	Q_m (mg/g)	367,152	3,042
	K_L (L/mg)	0,198	0,009
	R^2	0,99932	
Freundlich	K_F (mg/g)	170,597	0,249
	n_F	6,042	0,580
	R^2	0,99589	
Sips	K	0,288	0,034
	Q_s	292,486	1,449
	n	0,773	0,078
	R^2	0,99974	

El Gráfico 3B.8 evidencia la consecuencia de la modelización para la isoterma de 2,4-D sobre 10 mg de adsorbente CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5.

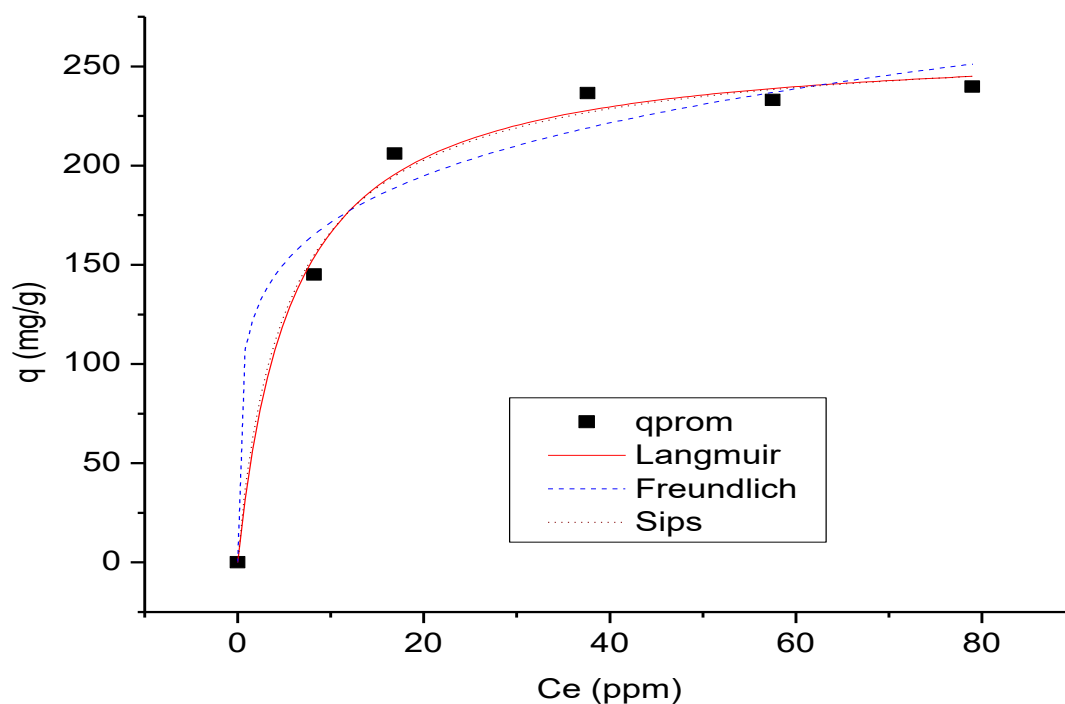


Gráfico 3B.8: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5.

La Tabla 3B.3 indica los parámetros correspondientes a las modelizaciones para la isoterma de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5, logrando el mejor ajuste con el modelo de Langmuir.

Tabla 3B.3: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 6,5.

Modelo Teórico	Parámetro	Valor	Error
Langmuir	Q_m (mg/g)	262,987	1,638
	K_L (L/mg)	0,172	0,029
	R^2	0,99076	
Freundlich	K_F (mg/g)	111,945	1,506
	n_F	5,407	1,383
	R^2	0,96708	
Sips	K	0,199	0,031
	Q_s	235,3	0,632
	n	0,922	0,021
	R^2	0,98916	

El Gráfico 3B.9 exhibe la consecuencia de la modelización para la isoterma de 2,4-D sobre 10 mg de adsorbente CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8.

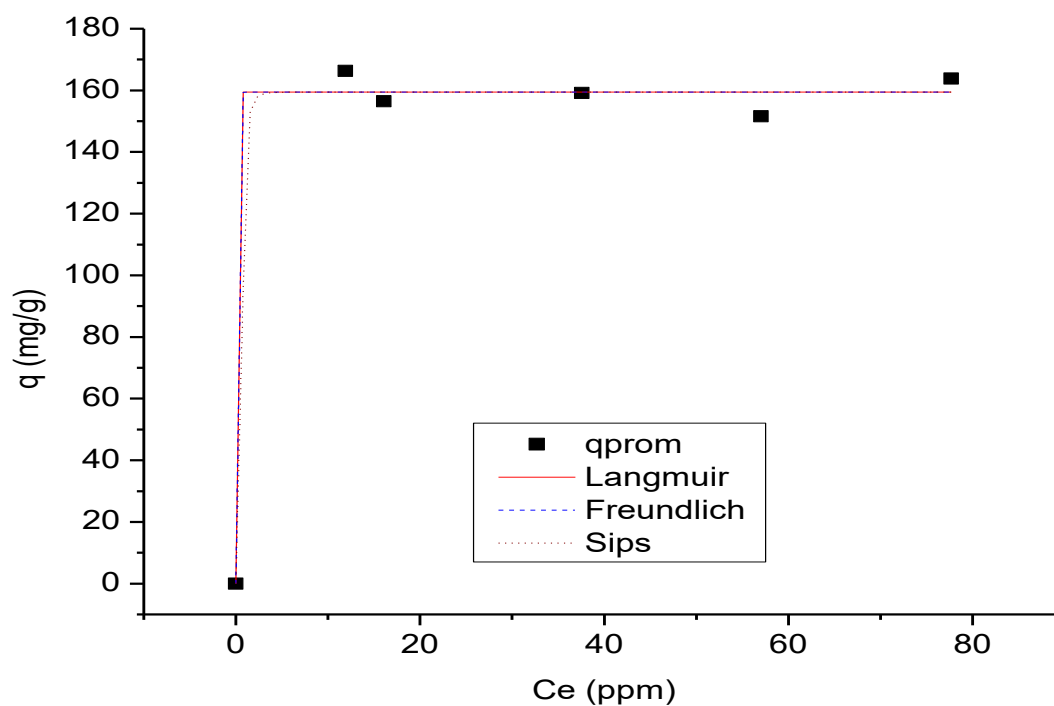


Gráfico 3B.9: Modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8.

La Tabla 3B.4 indica los parámetros correspondientes a las modelizaciones con sus respectivos errores para la isoterma de 2,4-D sobre 10 mg de adsorbente CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8. El mejor ajuste se logra con el modelo de Langmuir.

Tabla 3B.4: Parámetros de las modelizaciones para la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a pH 8.

Modelo Teórico	Parámetro	Valor	Error
Langmuir	Q_m (mg/g)	159,449	3,381
	K_L (L/mg)	0,614	0,0009
	R^2	0,99196	
Freundlich	K_F (mg/g)	159,454	2,619
	n_F	3,043	0,359
	R^2	0,99196	
Sips	K	3,966	4,857
	Q_s	160,005	3,897
	n	3,94	6,997
	R^2	0,98927	

A pesar de que las tres isotermas presentan formación de una nueva capa a altas concentraciones, para su análisis se seleccionó la región perteneciente a la saturación de la monocapa.

Puede observarse una disminución de la adsorción a medida que aumenta el pH. Esto podría explicarse considerando que medida que se aumenta el pH, la carga superficial del adsorbente aumenta hasta tal punto que se encuentra por encima del pH_{PCC} (7,46).

Si se tiene en cuenta que el 2,4-D se encuentra en forma aniónica por encima de un pH 3,4 sería lógico atribuir el descenso de la adsorción a una repulsión de cargas con el adsorbente.

El Gráfico 3B.10 muestra las isotermas de adsorción para 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,02 M a tres pH diferentes.

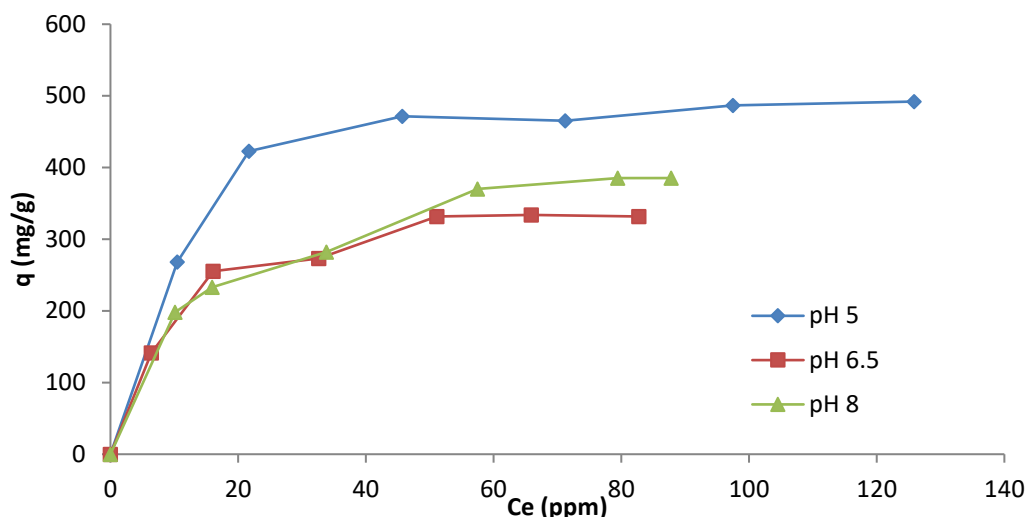


Gráfico 3B.10: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

Correlacionando con los modelos teóricos de isotermas (ANEXO I, pp: 1-3) se obtuvo que a pH 5 el mejor ajuste se logra con el modelo Sips, a pH 6,5 con el modelo de Langmuir y a pH 8 con el modelo Freundlich, lo que sería indicativo de la variación de las interacciones adsorbato-adsorbente con el pH.

Al igual que en los experimentos realizados con fuerza iónica 0,01M, se observa que un aumento de pH implica una menor capacidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción aumenta al duplicar la fuerza iónica a 0,02M, y esto podría explicarse por el efecto "salting-out". Un incremento de la fuerza iónica disminuye la solubilidad del analito en fase acuosa debido al aumento de iones en solución, lo que implicaría una disminución de la solvatación del analito; favoreciendo así su adsorción sobre el material carbonoso.^{26,27}

La representación gráfica de las isotermas de adsorción de 2,4-D utilizando 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a tres pH diferentes se muestra en el Gráfico 3B.11.

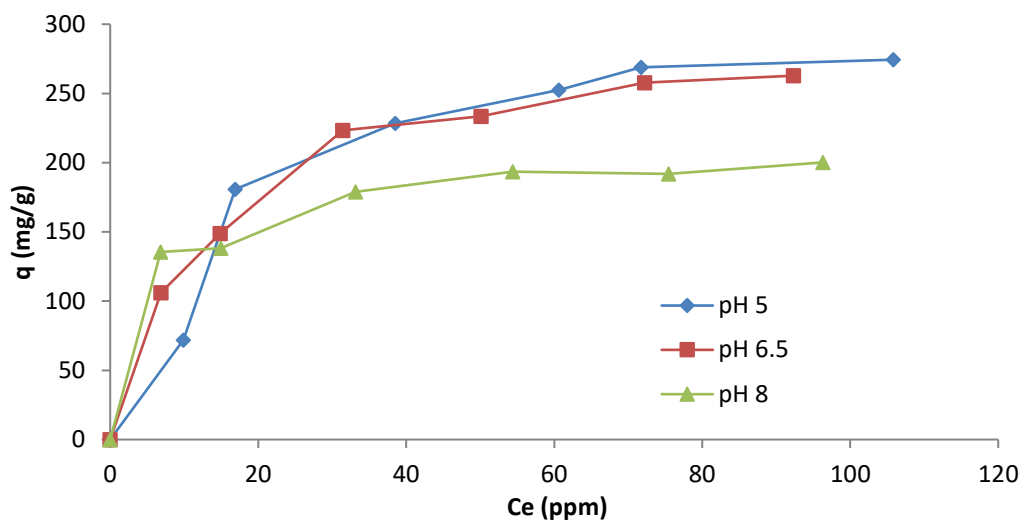


Gráfico 3B.11: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

Al duplicar la fuerza iónica, y manteniendo las otras variables constantes, se obtuvieron análogos resultados, los cuales se representan en el Gráfico 3B.12.

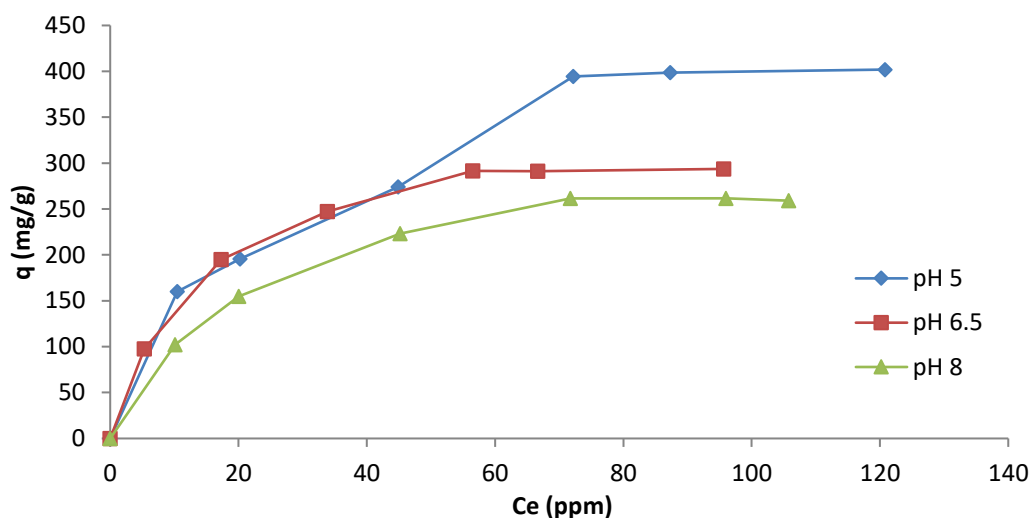


Gráfico 3B.12: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

La tendencia observada en la serie de isotermas a fuerza iónica 0,02 M con la variación del pH es la misma que la observada para una masa de 10 mg de adsorbente: a mayor pH la capacidad de adsorción disminuye.

Por otro lado, la capacidad máxima de adsorción de adsorción disminuye al aumentar la dosis del adsorbente, lo que podría deberse a que, a bajas dosis, todos los sitios activos del carbón activado están totalmente expuestos, al aumentar la dosis solo

una parte de los sitios activos están expuestos, como resultado de la superposición o agregación de sitios de adsorción, disminuyendo la capacidad de adsorción.²⁸⁻³⁰

3.B.1.3 - Estudio termodinámico

Para llevar a cabo el estudio termodinámico se trabajó con 20 mg de adsorbente, a pH 5 y fuerza iónica 0,02 M, a tres temperaturas diferentes (298, 305 y 328 K). Los resultados se muestran en el Gráfico 3B.13.

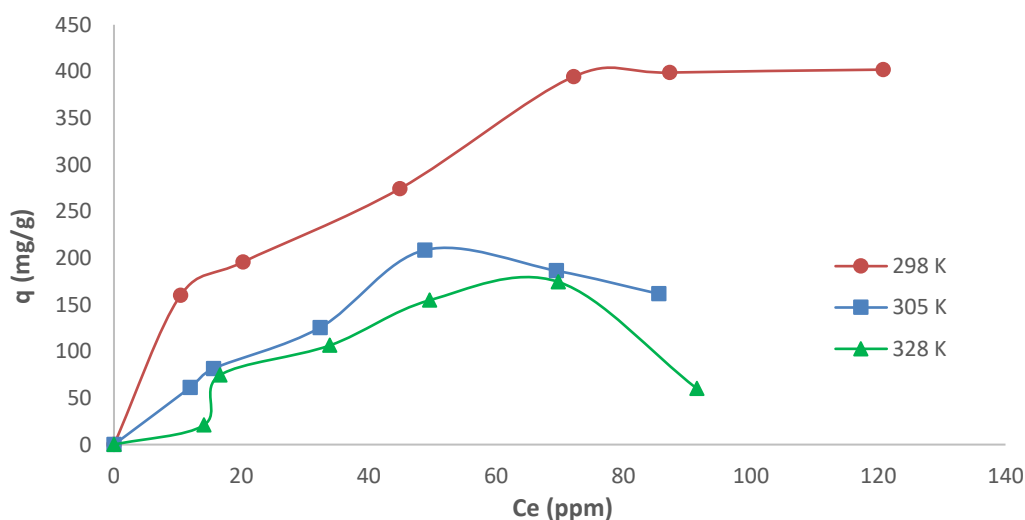


Gráfico 3B.13: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre CAT a diferentes temperaturas.

Se observa que para este sistema la capacidad de adsorción disminuye cuando aumenta la temperatura, lo que es indicativo de un proceso exotérmico. Por otro lado, la energía libre (ΔG°) puede relacionarse con la constante de equilibrio del proceso a partir de las Ecuaciones 3B.3-3B.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:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_{eq} \quad [3B.3]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [3B.4]$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [3B.5]$$

A medida que la concentración de 2,4-D disminuye y se aproxima a cero, los valores de K_{eq} se obtienen trazando una línea recta de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e basada en un análisis de cuadrados mínimos con extrapolación de q_e a cero, siendo la intersección

del eje horizontal el valor correspondiente a k_{eq} . El ΔH° puede determinarse a partir de la pendiente de la recta de regresión obtenida al graficar $\ln k_{eq}$ vs T^{-1} . La Tabla 3B.5 resume los valores calculados para estas funciones termodinámicas.

Tabla 3B.5: Parámetros termodinámicos calculados.

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K.mol)
298	-42,865	-23,712	$6,502 \cdot 10^{-2}$
305	-86,447		
328	-174,392		

El valor de ΔH° para la fisorción se considera inferior a 25 kJ/mol, impulsada principalmente por las fuerzas de interacción de Van der Waals, y en el caso de quimisorción el valor aumenta a 80-450 kJ/mol. El valor de ΔH° encontrado en este caso es de -23,712 kJ/mol por lo que podemos inferir que predomina la fisorción exotérmica y que las fuerzas de interacción electrostática pueden jugar un papel esencial en el proceso de adsorción.^{31, 32}

El valor positivo de 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 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. Un ΔS° elevado significaría que las especies se encuentran fuertemente adsorbidas, lo que no se observa en este caso, justamente debido a que las fuerzas participantes son de origen físico.

La cantidad de 2,4-D adsorbida en CAT se redujo con el aumento de la temperatura, lo que puede ser explicado debido a que, a medida que la temperatura se incrementa, aumenta el contenido de energía y también la presión de vapor, siendo más difícil mantener el adsorbente en estado líquido.

Los valores de ΔG° fueron negativos en todas las temperaturas ensayadas (298, 305 y 328 K), lo que sugiere que la adsorción de 2,4-D sobre el carbón activado CAT es un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable, con alta preferencia de las moléculas del plaguicida por los sitios de adsorción del carbón activado. Asimismo,

cuanto menor es el módulo del valor de ΔG° , más elevado es el gradiente en la interfase, conduciendo a mayores capacidades de adsorción.

Aunque debe tenerse en cuenta que tanto la fisisorción como la quimisorción pueden ocurrir en la superficie al mismo tiempo, donde una capa de moléculas puede ser físicamente adsorbida en la parte superior de una capa quimisorbida subyacente al adsorbente.³³

3.B.2 - Adsorción de 2,4-D sobre carbón CARBOPAL

Se realizó el estudio cinético del plaguicida 2,4-D sobre el adsorbente carbonoso CARBOPAL, para luego analizar las isothermas de adsorción obtenidas al variar diferentes factores externos, discutiendo brevemente los resultados obtenidos.

3.B.2.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.14 muestra la cinética de adsorción del 2,4-D en CARBOPAL.

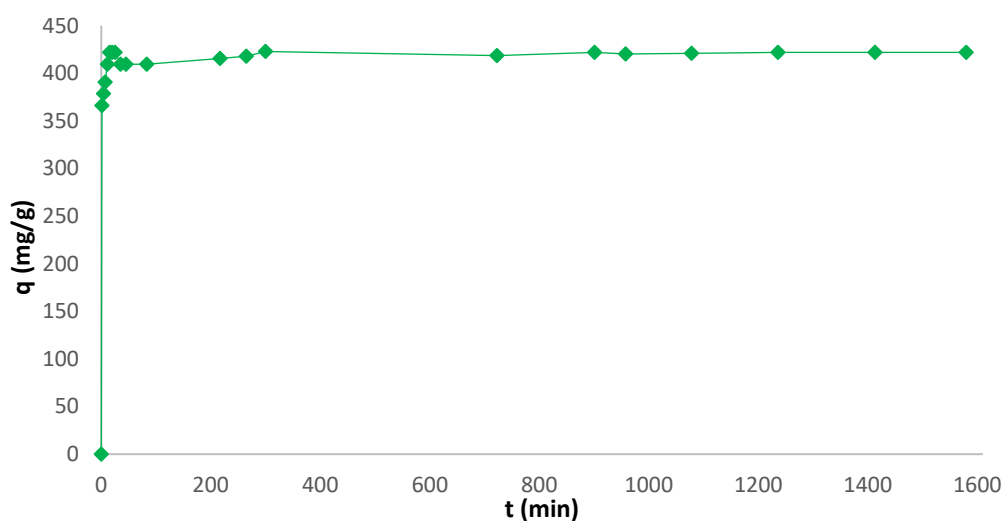


Gráfico 3B.14: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre CARBOPAL.

A partir de los resultados obtenidos al realizar el ajuste a los diferentes modelos cinéticos (ANEXO I, pp: 10-11) el mejor ajuste se logró para el modelo de pseudo segundo orden que, como se vio para el caso del carbón CAT, indicaría que el proceso de adsorción se encuentra regulado por la difusión del analito desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

De este modelo, utilizando las Ecuaciones 3B.1 y 3B.2, podemos obtener la adsorción inicial y el tiempo en el cual se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima. De esta manera obtenemos que α : 399,32 mg/g.min y $t_{1/2}$: 1,04 min.

3.B.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

En primer lugar, se efectuaron las isotermas de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de pesticida sobre 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,01 M a tres pH diferentes. El Gráfico 3B.15 muestra las isotermas correspondientes.

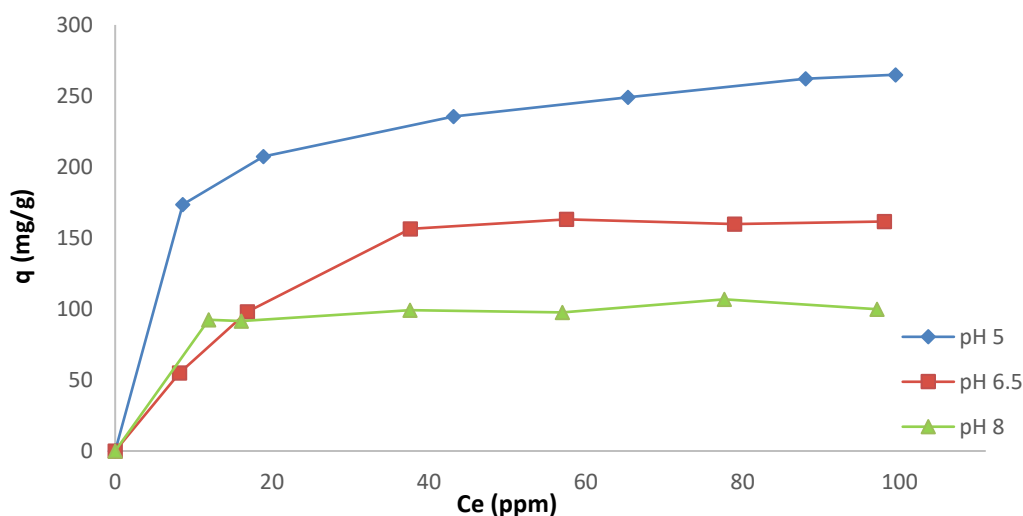


Gráfico 3B.15: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

Realizando los ajustes a los diferentes modelos de isotermas (ANEXO I, pp:12-14) se halló un mayor grado de ajuste al modelo de Sips.

De los resultados se desprende que la capacidad máxima de adsorción disminuye a medida que aumenta el pH. Teniendo en cuenta que la carga del 2,4-D es negativa por encima de un pH 3,4 se podría atribuir este descenso a una repulsión de cargas, tal como se planteó con el adsorbente CAT.

El Gráfico 3B.19 muestra las isotermas de adsorción para 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,02 M a tres pH diferentes.

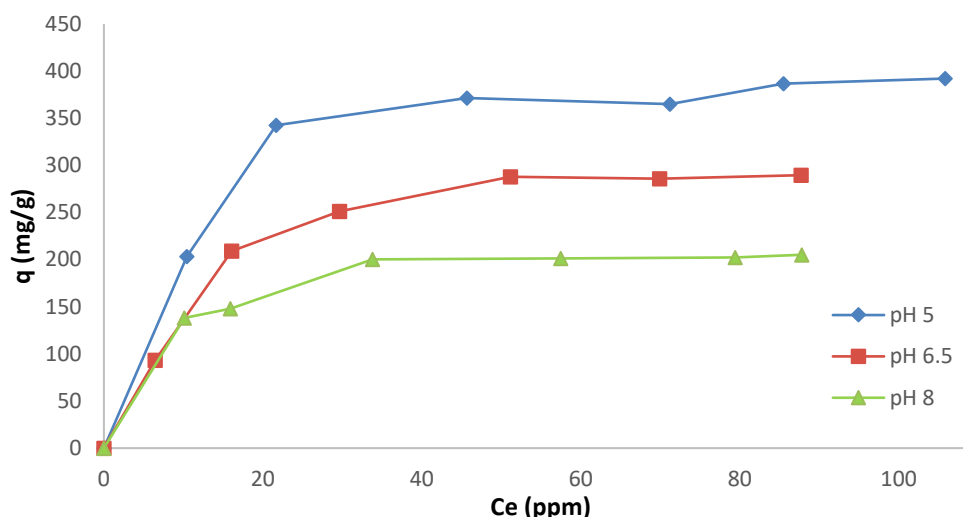


Gráfico 3B.16: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

Como ya se ha anunciado, el modelado de las isotermas se encuentra en el ANEXO I, pp: 15-17. En esta serie de isotermas puede encontrarse una tendencia similar a la observada para una fuerza iónica 0,01 M, es decir, un aumento en el pH genera una disminución de la adsorción.

Por otro lado, existe un incremento del máximo de adsorción al aumentar la fuerza iónica. Esto podría explicarse por el efecto *salting-out*, como se observó para la adsorción de 2,4-D sobre el adsorbente carbonoso CAT.

En el Gráfico 3B.20 se exhiben las isotermas de adsorción para 20 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,01 M a tres pH diferentes.

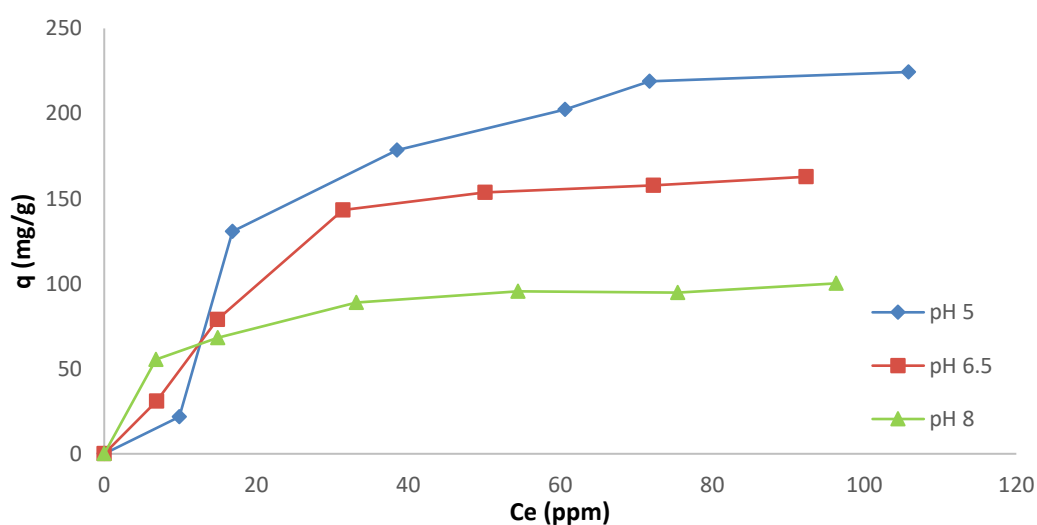


Gráfico 3B.17: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

Los resultados de las isotermas de adsorción para 20 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,02 M a tres pH diferentes se muestran en el Gráfico 3B.18.

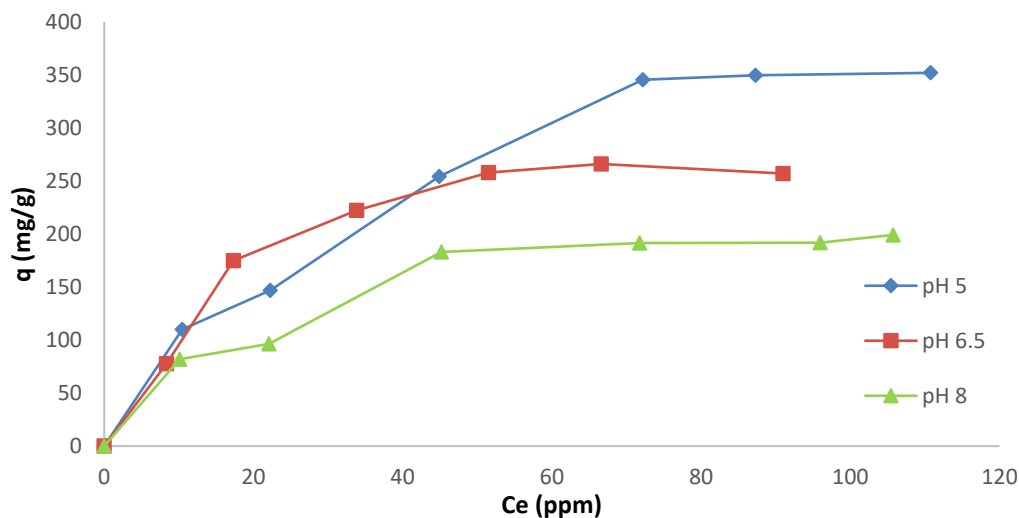


Gráfico 3B.18: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

Como ya se ha mencionado, los modelados correspondientes a las isotermas para 20 mg de adsorbente se encuentran en el ANEXO I, pp: 18-23.

Para esta serie de isotermas, los resultados mostraron las mismas tendencias que se analizaron para el adsorbente carbonoso CAT. Es decir, se produce una disminución de la capacidad máxima de adsorción al aumentar la masa del adsorbente y un efecto *salting-out* por incremento de la fuerza iónica.

3.B.3 - Simulación del proceso de adsorción de 2,4-D sobre los materiales carbonosos

Se consideraron varias configuraciones iniciales para encontrar la geometría de adsorción más favorable del 2,4-D en la superficie de carbón activado. Tras la optimización estructural completa, las configuraciones más estables se encuentran en la Figura 3B.1.

Se observa que la molécula tiene una adsorción cuasi planar en la superficie del adsorbente. La adsorción es débil, indicando que una sorción física está presente. Por otra parte, no se observan cambios significativos en la geometría de la molécula durante la interacción con la superficie.

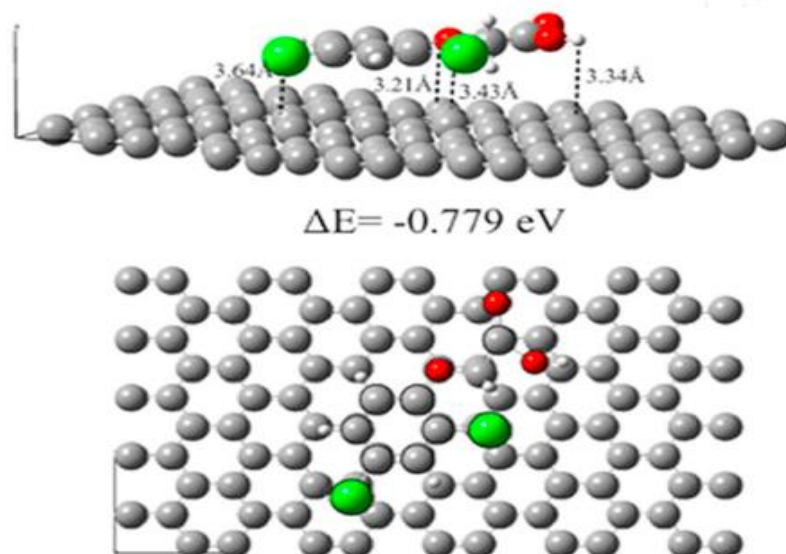


Figura 3B.1: Vista lateral y superior del 2,4-D adsorbido sobre la superficie del material carbonoso.

La distribución de electrones en el 2,4-D influye en la interacción con la superficie de carbón. A fin de correlacionar cambios en la efectividad de la adsorción, se realizó el análisis de carga de Bader. La Tabla 3B.6 muestra cambios de carga en átomos individuales de la molécula 2,4-D de acuerdo con el esquema de partición espacial de Bader.

Tabla 3B.6: Cargas parciales sobre los átomos en la adsorción.

Átomo	2,4-D aislado	2,4-D sobre carbón	intercambio de carga
1	4.1742	4.0238	-0.1504
2	3.7734	3.7970	0.0236
3	4.0131	3.9268	-0.0863
4	3.1959	3.2869	0.0910
5	3.9385	3.9638	0.0253
6	3.8874	4.0222	0.1348
7	3.2993	3.3209	0.0216
8	1.2649	1.2657	0.0008
9	7.9065	7.9253	0.0188
10	7.6286	7.6345	0.0059
11	7.8988	7.8956	-0.0032
12	0.8891	0.9053	0.0162
13	0.9165	0.8657	-0.0508
14	0.9117	0.8963	-0.0154
15	0.0002	0.0005	0.0003
16	0.9113	0.9125	0.0012
17	0.9537	0.9417	-0.0120
18	7.2250	7.2260	0.0010
19	7.2119	7.2092	-0.0027

Los electrones en el anillo de benceno del 2,4-D están principalmente implicados en las interacciones con la superficie del carbón. El aumento de la densidad de electrones π fortaleció la atracción entre el anillo de benceno del 2,4-D y el grafeno a través de la interacción π - π .

3.B.4 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice S0

En primer lugar, se llevó a cabo el estudio de la cinética de adsorción del 2,4-D sobre sílice desnuda.

3.B.4.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.19 muestra la cinética de adsorción obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice S0.

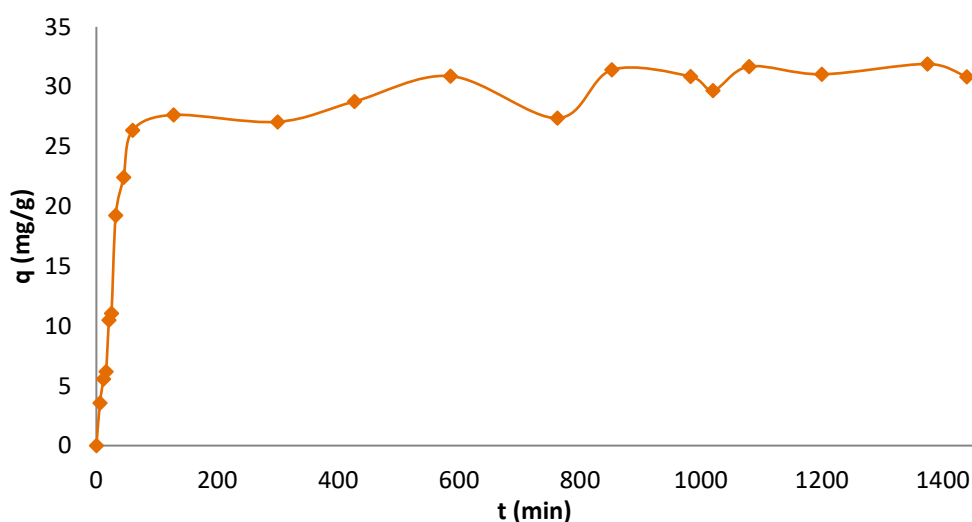


Gráfico 3B.19: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice S0.

Una vez realizada la cinética, se procedió a realizar el modelado de la cinética de adsorción (ANEXO I, pp: 24-25). Los resultados obtenidos sugieren que el modelo que mejor se adapta a dicha cinética es el de pseudo segundo orden, lo que sería indicativo que la etapa limitante en el proceso de adsorción sería la transferencia de masa del adsorbente desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

3.B.4.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Para la obtención de las isotermas de equilibrios de adsorción se trabajó a 25 °C empleando soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. Los resultados se muestran en el Gráfico 3B.20.

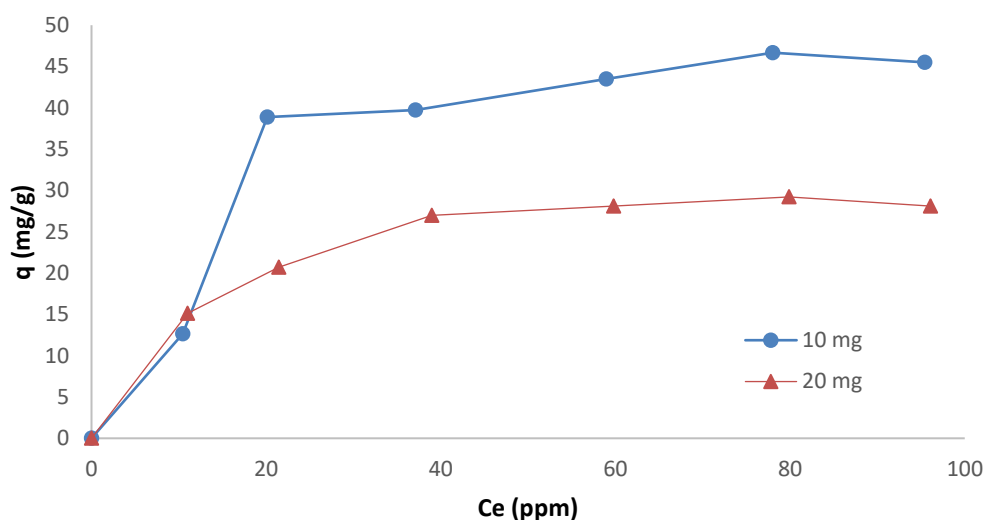


Gráfico 3B.20: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de S0.

Se llevó a cabo el modelado de las isotermas mencionadas. Los gráficos se encuentran en el ANEXO I, pp: 25-27. El modelo que mejor se adapta para estas isotermas es el de Sips, donde puede observarse que el parámetro n es mayor a uno, lo que sugiere que el sistema adsorbente-adsorbato es energéticamente heterogéneo.

3.B.5 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH₂

3.B.5.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.21 muestra la cinética de adsorción a 25 °C obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice SF-NH₂.

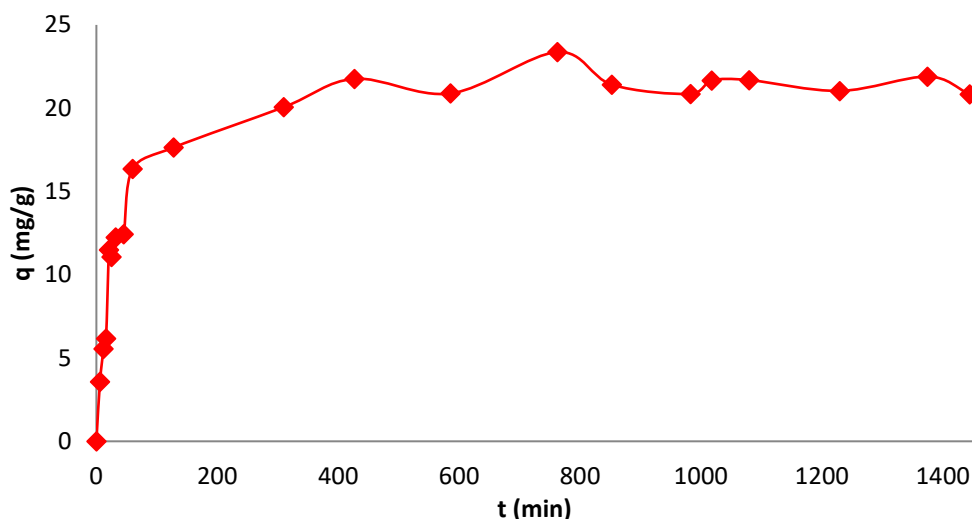


Gráfico 3B.21: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH₂.

Se realizó el modelado de la cinética, cuyos gráficos se encuentran en el ANEXO I, pp: 27-28. Los resultados obtenidos sugieren que el modelo que mejor se adapta a la cinética es el de pseudo segundo orden.

3.B.5.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se obtuvieron las isotermas de equilibrios de adsorción a 25 °C a partir de ensayos en discontinuo para cada una de las soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. Los resultados obtenidos se muestran en el Gráfico 3B.22.

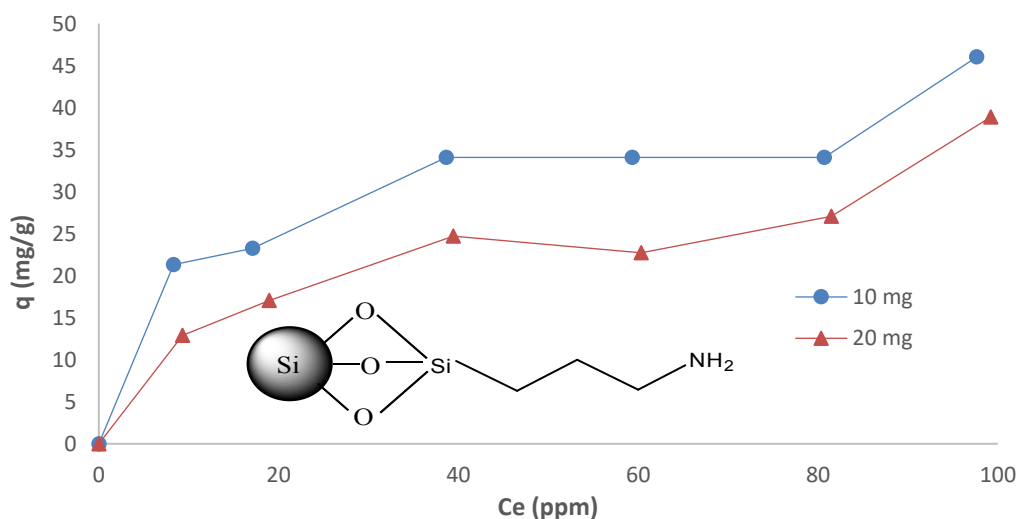


Gráfico 3B.22: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH₂.

Se realizó el modelado de las isotermas de adsorción para ambos casos (ANEXO I, pp: 29-30), encontrándose que el modelo que mejor se adapta para ambas

isotermas es el de Langmuir, lo que sería indicativo de una homogeneidad de sitios activos en la superficie del adsorbente con los que el analito puede llegar a interactuar.

Por otro lado, en ambas isotermas de adsorción puede observarse la tendencia de formación de una nueva capa a altas concentraciones de analito.

3.B.6 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-SH

3.B.6.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.23 muestra la cinética de adsorción a 25 °C obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice SF-SH.

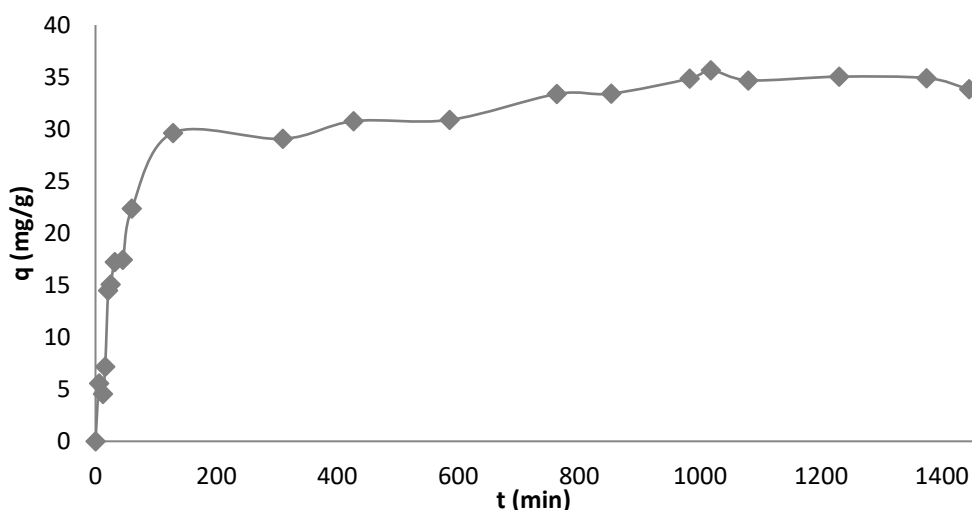


Gráfico 3B.23: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-SH.

Una vez realizado el modelado de la cinética de adsorción (ANEXO I, pp: 31-32), el mejor ajuste se logró para el modelo de pseudo segundo orden.

3.B.6.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se obtuvieron las isotermas de equilibrios de adsorción a 25 °C a partir de 500 mL de soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. Los resultados obtenidos se muestran en el Gráfico 3B.24.

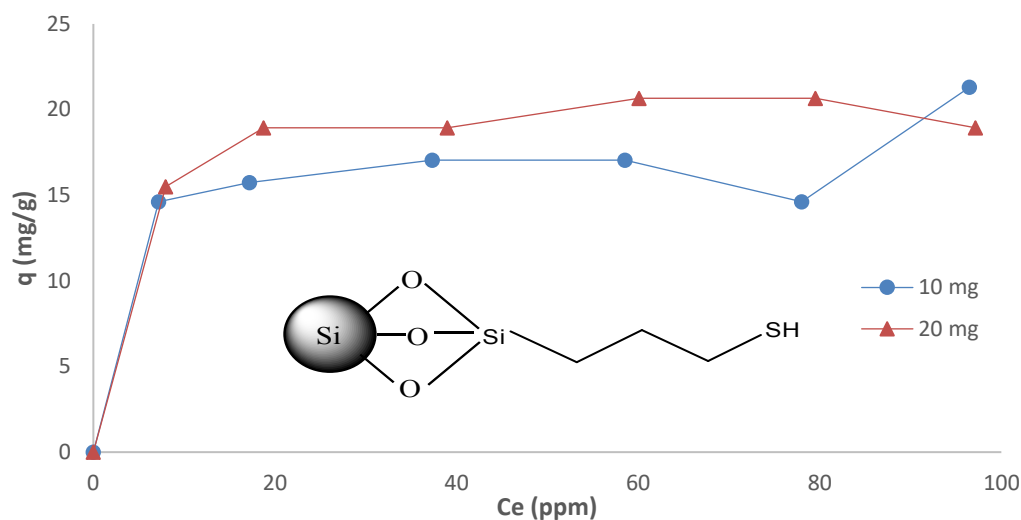


Gráfico 3B.24: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-SH.

Se realizó el modelado de las isotermas de adsorción para ambos casos (ANEXO I, pp: 32-34). Se puede concluir que el modelo que mejor se adapta para ambas isotermas es el de Langmuir.

3.B.7 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético

3.B.7.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.25 muestra la cinética de adsorción a 25 °C obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético.

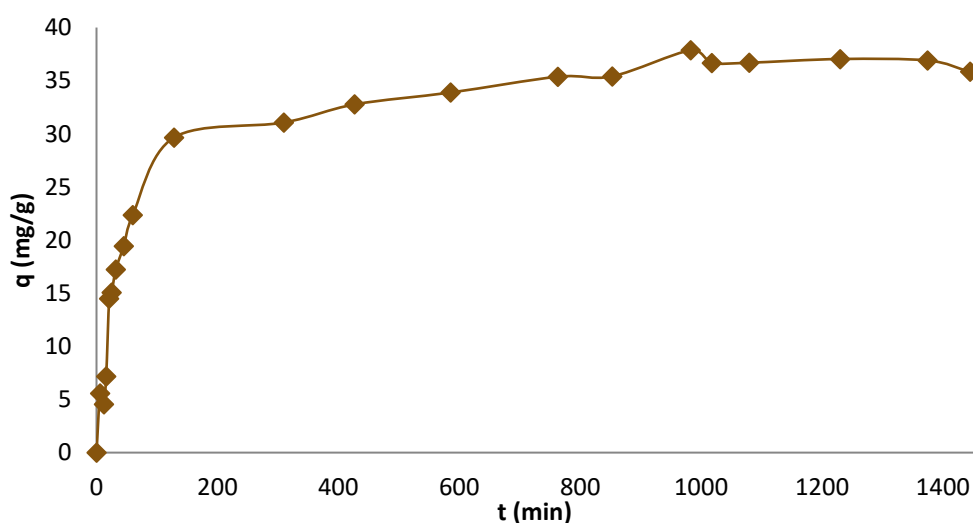


Gráfico 3B.25: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético.

Se llevó a cabo el modelado de la cinética de adsorción (ANEXO I, pp: 34-35), concluyendo que el modelo que mejor se adapta a la cinética es el de pseudo segundo orden.

3.B.7.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Las isotermas de equilibrios de adsorción a 25 °C a partir de 500 mL de soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. El Gráfico 3B.26 muestra los resultados obtenidos.

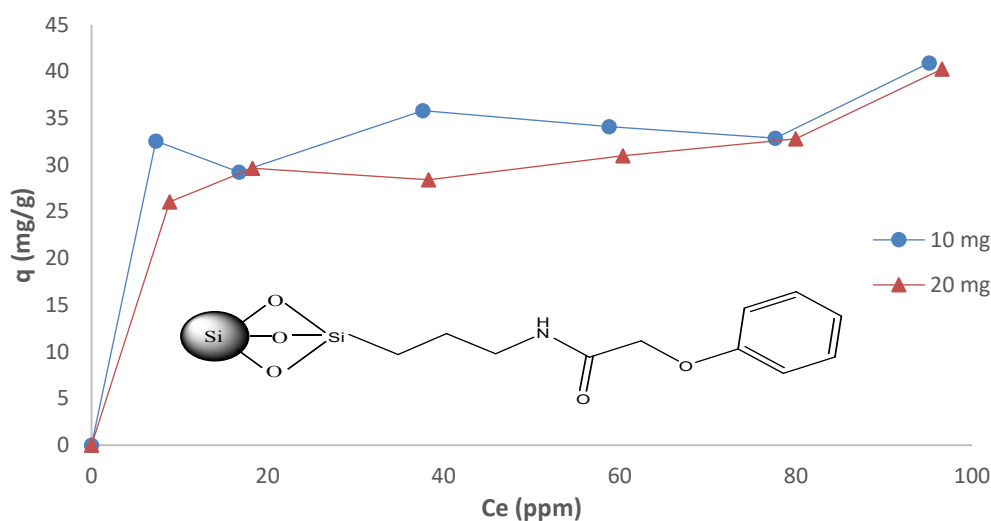


Gráfico 3B.26: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH₂-ácido fenoxiacético.

Se realizó el modelado de las isotermas de adsorción para ambos casos (ANEXO I, pp: 36-37). El modelo que mejor se adapta para estas isotermas es el Freundlich, lo que sugiere cierta heterogeneidad en el calor de adsorción. Por otro lado, el valor del parámetro "1/n" es un índice de la afinidad de par adsorbente-sorbato, los valores obtenidos sugieren la formación de enlaces relativamente fuertes entre adsorbato y adsorbente.

3.B.8 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo

3.B.8.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.27 muestra la cinética de adsorción a 25 °C obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

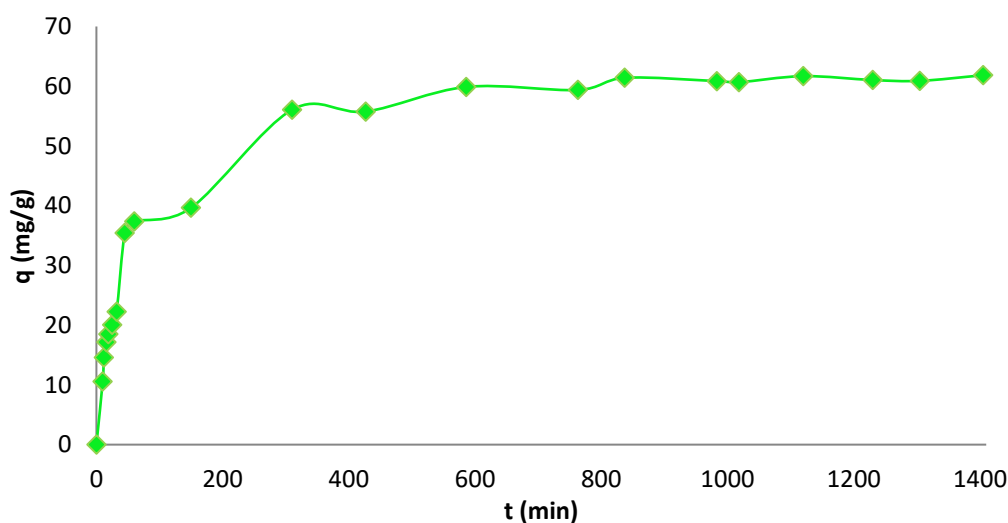


Gráfico 3B.27: Cinética de adsorción 2,4-D sobre Sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

El modelado de la cinética de adsorción (ANEXO I, pp: 38-39) indica que el modelo que mejor se adapta a la cinética es el de pseudo segundo orden.

3.B.8.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se efectuaron las isotermas de equilibrios de adsorción a 25 °C a partir de 500 mL de soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. El Gráfico 3B.28 muestra los resultados obtenidos.

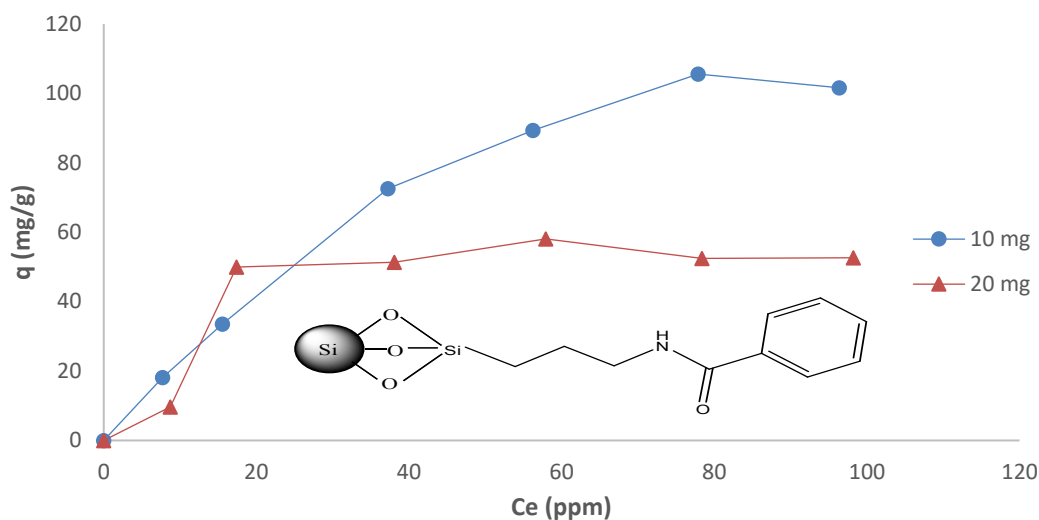


Gráfico 3B.28: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

El modelado de las isotermas de adsorción para ambos casos se muestra en el ANEXO I, pp: 39-41. Los resultados muestran que el modelo que mejor se adapta para estas dos isotermas es el modelo Sips. El parámetro "n" es mayor a la unidad, lo que sugiere que la adsorción del analito no es uniforme en toda la superficie del adsorbente.

3.B.9 - Adsorción de 2,4-D sobre sílice SF-NH₂-ácido gálico

3.B.9.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3B.29 muestra la cinética de adsorción a 25 °C obtenida para 500 mL de una solución de 2,4-D 100 ppm en contacto con 15 mg de sílice SF-NH₂-ácido gálico.

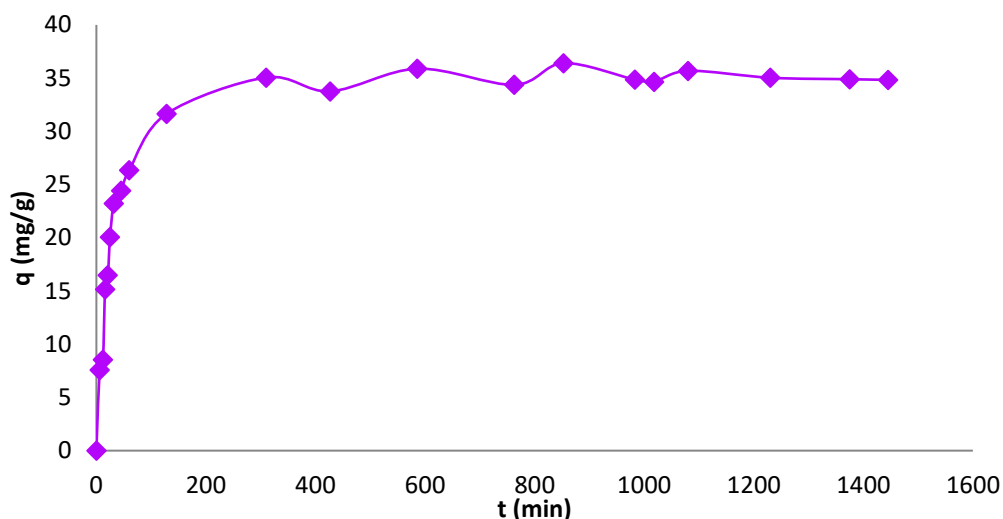


Gráfico 3B.29: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre Sílice SF-NH₂-ácido gálico.

Del modelado de la cinética se concluye que el modelo que mejor se adapta a la cinética es el de pseudo segundo orden.

3.B.9.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se llevaron a cabo las isotermas de equilibrios de adsorción a 25 °C a partir de 500 mL de soluciones de 2,4-D de concentración 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm con fuerza iónica 0,02 M, dos masas diferentes de adsorbente (10 y 20 mg) y a pH 6,5. El Gráfico 3B.30 muestra los resultados obtenidos.

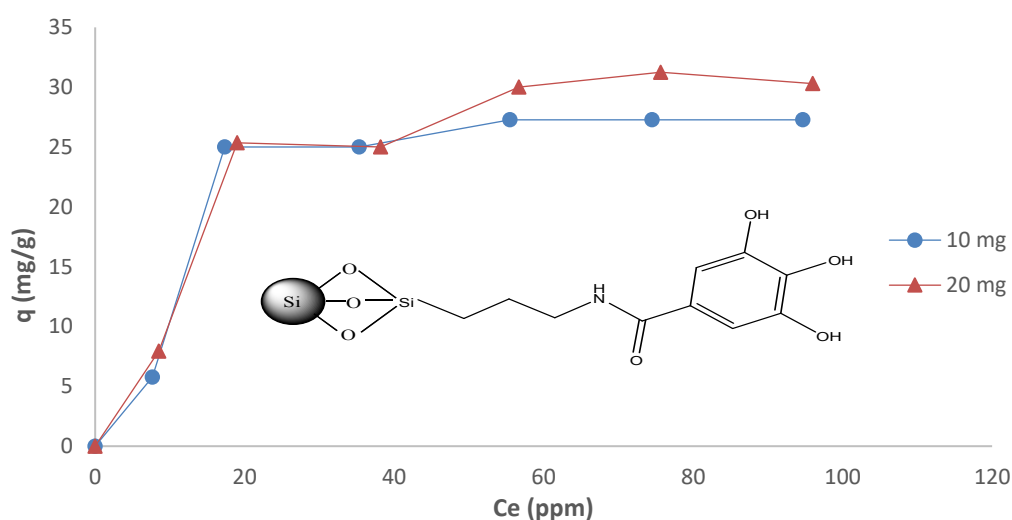


Gráfico 3B.30: Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre 10 y 20 mg de SF-NH₂-ácido gálico.

Se realizó el modelado de las isotermas de adsorción para ambos casos (ANEXO I, pp: 43-44). En ambos casos el mejor ajuste fue obtenido para el modelo Sips.

El parámetro “n” es mayor a la unidad, lo que sugeriría que la adsorción del analito no es uniforme en toda la superficie del adsorbente.

De los resultados obtenidos para la adsorción de 2,4-D con los distintos adsorbentes silíceos se puede concluir que:

- En todos los casos se observa una menor capacidad de adsorción por parte de los adsorbentes silíceos respecto a lo obtenido a partir de los adsorbentes carbonosos, lo que podría deberse en gran medida a la solvatación del adsorbente.
- La comparación de las isotermas de adsorción obtenidas para los adsorbentes silíceos (Gráfico 3B.31) evidencia que la mayor capacidad de adsorción la posee la sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

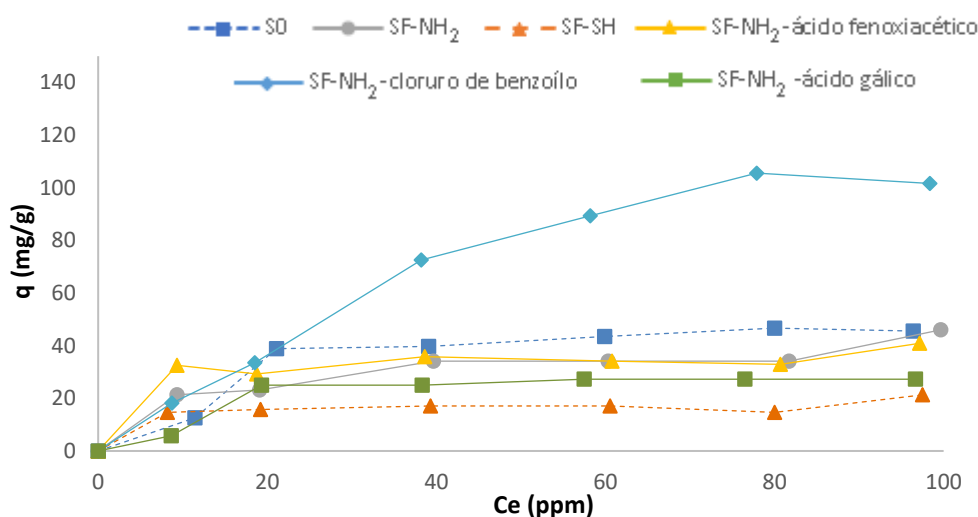


Gráfico 3B.31: Comparativa de los diferentes adsorbentes silíceos.

Esto podría deberse a que esta sílice posee una elevada área superficial (Tabla 3B.7). Por otro lado, este adsorbente presenta un anillo bencénico, que podría llegar a interactuar con el anillo aromático del 2,4-D a través interacciones π - π , favoreciendo su adsorción. Esto explicaría por qué presenta una mayor adsorción que la sílice desnuda siendo que esta última posee mayor superficie.

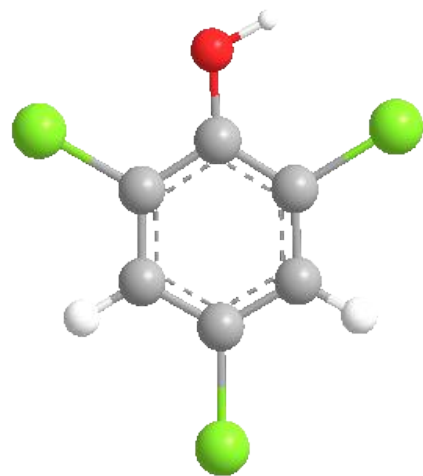
Tabla 3B.7: Superficies específicas de los adsorbentes silíceos.

Adsorbente	Superficie (m ² /g)
S0	263,74
SF-NH ₂	255,79
SF-SH	205,32
SF-NH ₂ -cloruro de benzoílo	230,61
SF-NH ₂ -ácido fenoxiacético	174,46
SF-NH ₂ -ácido gálico	126,97

Los adsorbente SF-NH₂-ácido fenoxiacético y SF-NH₂-ácido gálico también podrían presentar estas interacciones π - π con el 2,4-D, pero como puede observarse en la Tabla 3B.14 presentan menor superficie específica que el SF-NH₂-cloruro de benzoílo por lo que es esperable una menor capacidad de adsorción que la de esta última, siendo similar a la de S0, que si bien carece de interacciones π - π , presenta mayor superficie específica.

Las sílices SF-NH₂ y SF-SH carecen de anillos aromáticos, pudiendo interaccionar con el 2,4-D por atracciones dipolo-dipolo. Al aumentar la masa del adsorbente, SF-NH₂-ácido fenoxiacético y SF-NH₂-cloruro de benzoílo superan la capacidad máxima de S0, SF-NH₂ y SF-SH; lo que podría deberse al aumento de estos grupos orgánicos aromáticos por gramo de adsorbente.

3.C - Estudio del 2,4,6-TCF



La cuantificación del 2,4,6-TCF en todos los ensayos se realizó mediante espectrofotometría UV-VIS. El Gráfico 3C.1 muestra la porción del espectro UV entre 233 y 350 nm del 2,4,6-TCF en agua.

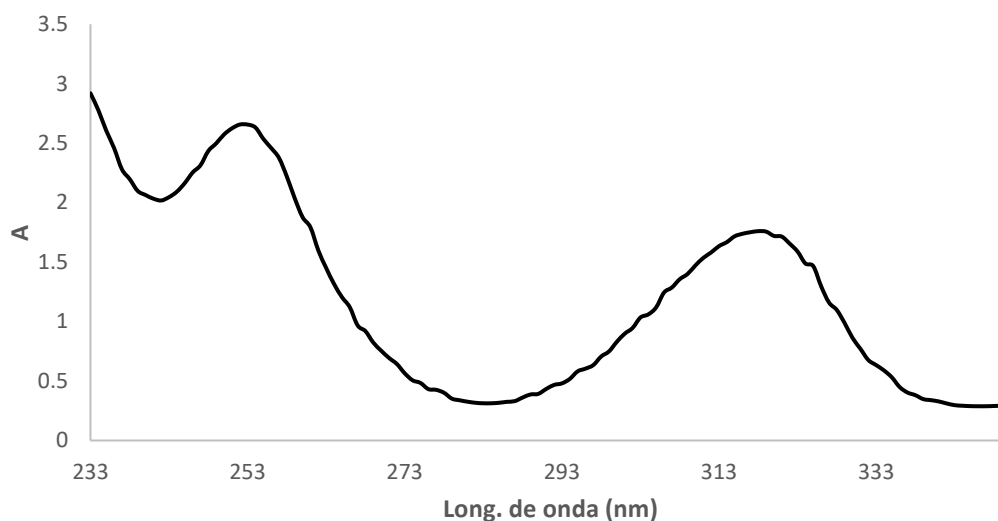


Gráfico 3C.1: Espectro UV del 2,4,6-TCF.

Se seleccionó como longitud de onda de trabajo para la cuantificación 320 nm.

3.C.1 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre carbón CAT

En primer lugar, se realizó el estudio cinético sobre el material adsorbente carbonoso CAT, para luego analizar las isothermas de adsorción obtenidas al modificar diferentes factores externos (pH, masa de adsorbente y fuerza iónica).

3.C.1.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.2 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando 500 mL de una solución 100 ppm de 2,4,6-TCF y 15 mg del adsorbente.

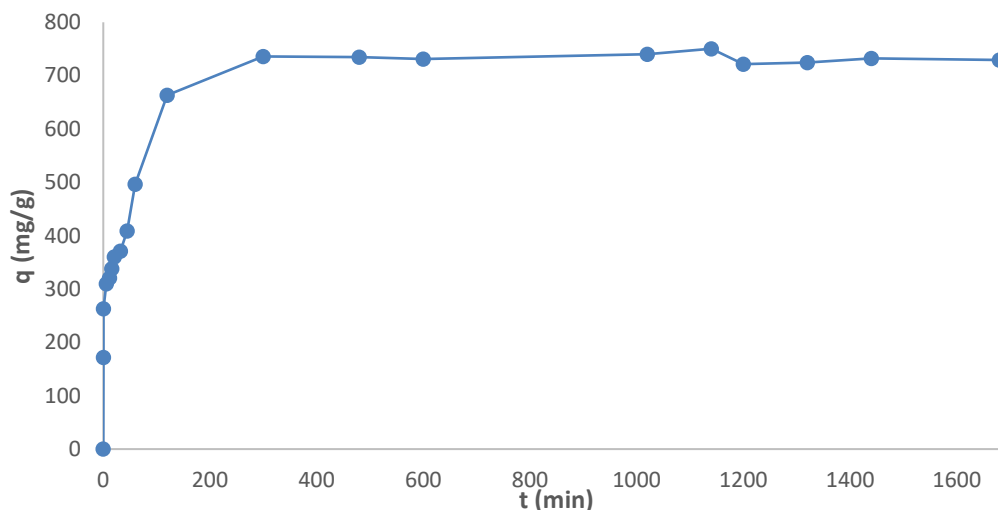


Gráfico 3C.2: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre CAT.

Para el modelado de la cinética de adsorción se trabajó con tres posibles modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich (ANEXO I, pp: 45-46). El modelo que mejor se adaptó a la cinética es el de pseudo segundo orden, lo cual sería indicativo de que la etapa limitante en el proceso de adsorción sería la transferencia de masa del adsorbente desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

De este modelo, utilizando las Ecuaciones 3B.1 y 3B.2, podemos obtener la adsorción inicial y el tiempo en el cual se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima. De esta manera obtenemos que α : 50,77 mg/g.min y $t_{1/2}$: 14,07 min.

3.C.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Para la obtención de las isotermas de adsorción se realizaron experimentos en Batch a 25 °C empleando soluciones 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de 2,4,6-TCF, modificando pH, fuerza iónica y masa de adsorbente.

En primer lugar, se efectuaron las isotermas para 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,01 M a tres pH diferentes. El Gráfico 3C.3 muestra las isotermas correspondientes.

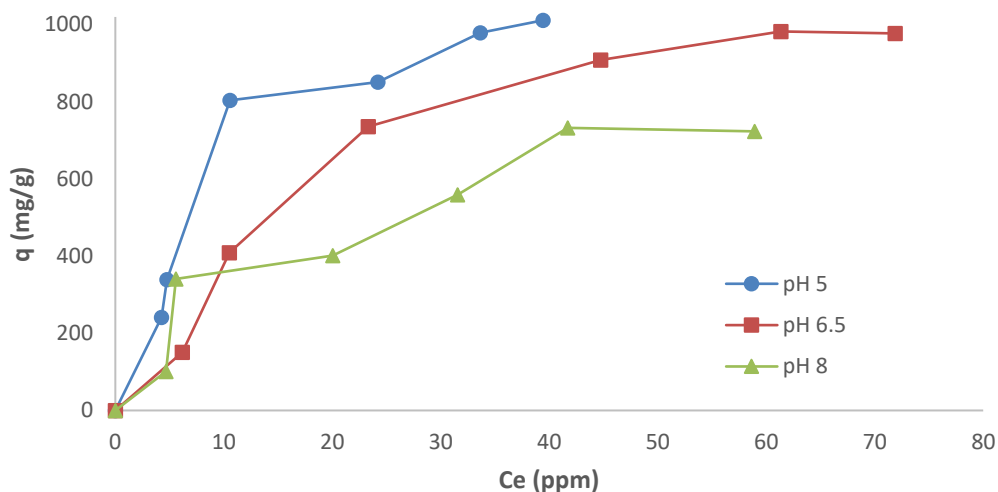


Gráfico 3C.3: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CAT, fuerza iónica 0,01 M y diferentes pH.

De los resultados de los modelados de las isotermas a diferentes valores de pH (ANEXO I, pp: 47-49) se desprende que el modelo que mejor se adapta a las isotermas es el Sips. Esto es indicativo de una cierta heterogeneidad energética en los sitios activos del carbón, lo que sugiere que la adsorción solo se realiza sobre algunos sitios.

El Gráfico 3C.4 muestra las isotermas de adsorción obtenidas al emplear 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,02 M para tres valores de pH diferentes.

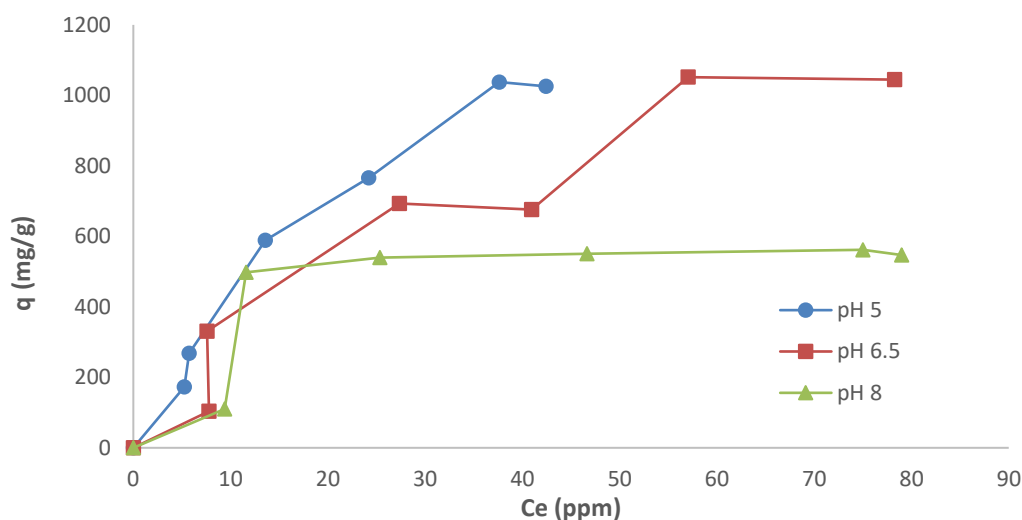


Gráfico 3C.4: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

El modelado de las isotermas obtenido indicó que el modelo que mejor se adapta en los tres casos es el de Sips (ANEXO I, pp: 50-52).

En el Gráfico 3C.5 se exhiben las isotermas de adsorción obtenida a partir de 20 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,01 M y valores de pH diferentes.

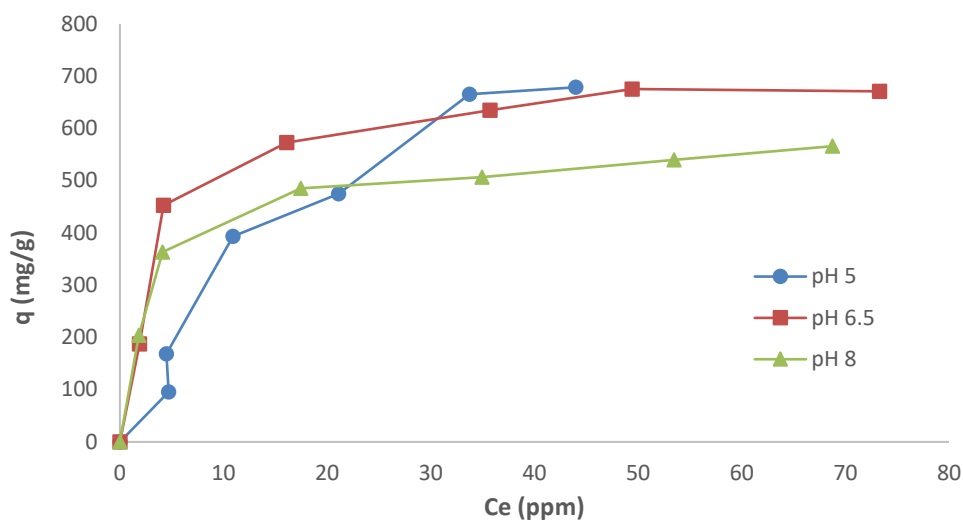


Gráfico 3C.5: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

El modelado de las mismas (ANEXO I, pp: 53-55) indica consecuentemente que el modelo que mejor se adapta es el de Langmuir, este resultado sugiere una uniformidad en el fenómeno de adsorción.

Los resultados de las isotermas de adsorción empleando 20 mg de adsorbente fuerza iónica 0,02 M y tres valores diferentes de pH se muestran en el Gráfico 3C.6.

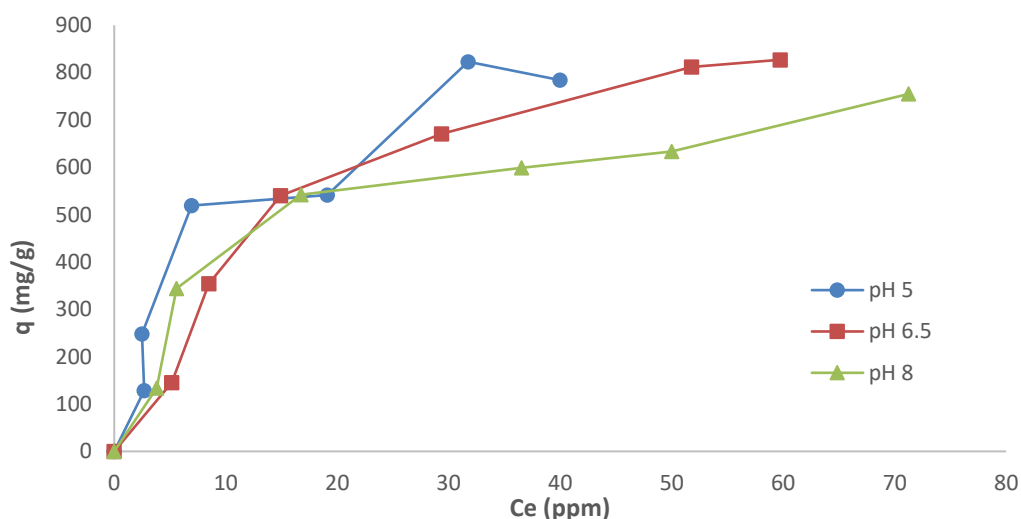


Gráfico 3C.6: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CAT y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

Sus correspondientes modelizaciones (ANEXO I, pp: 56-58) son coincidentes con los resultados encontrados anteriormente.

A la luz de los resultados de estas series de isotermas podemos concluir que el pH juega un rol importante en el fenómeno de adsorción.

Similarmente a lo observado para el 2,4-D, se evidencia una disminución de la capacidad máxima de adsorción al aumentar el pH. Esto puede atribuirse a la repulsión de cargas. Un caso particular es el del pH 6,5 donde en ocasiones la capacidad de adsorción a la obtenida a pH 5. Esto podría explicarse debido al equilibrio existente entre las especies protonadas y desprotonadas ($pK_{a\ 2,4,6\text{-TCF}}: 6,23$).

Por otro lado, con respecto a la fuerza iónica se pueden considerar dos efectos:

- Para una masa de 10 mg de adsorbente, el efecto es inverso a lo observado para el 2,4-D, es decir, al aumentar la fuerza iónica disminuye la capacidad máxima de adsorción, probablemente debido al efecto de intercambio iónico o apantallamiento, en el cual existiría una competencia por los sitios activos entre el analito y los iones presentes en la solución.³⁴

- Para una masa de 20 mg ocurre el ya mencionado efecto *salting-out*.

3.C.2 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre carbón CARBOPAL

Se realizó el estudio exhaustivo del plaguicida 2,4,6-TCF sobre el adsorbente carbonoso CARBOPAL, para luego analizar las isotermas de adsorción obtenidas al variar diferentes factores externos, discutiendo brevemente los resultados obtenidos.

3.C.2.1 - Cinética de adsorción

En primera instancia se llevó a cabo la cinética de adsorción a 25 °C del 2,4,6-TCF en CARBOPAL (Gráfico 3C.7), empleando 500 mL de una solución 100 ppm de 2,4,6-TCF y 15 mg del adsorbente. El modelado de dicha cinética (ANEXO I, pp: 59-60), mostró que el modelo que mejor se adapta es el de pseudo segundo orden.

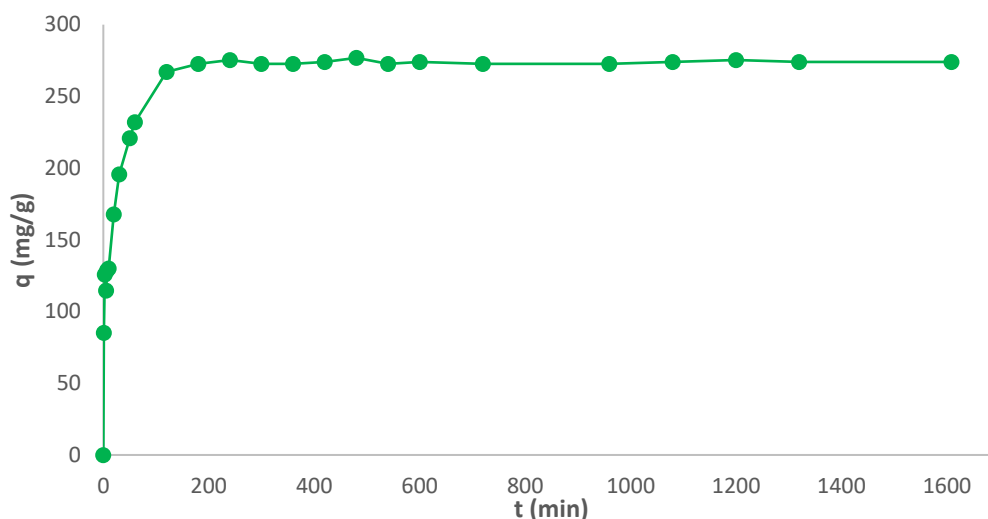


Gráfico 3C.7: Cinética de adsorción de 2,4-D sobre CARBOPAL.

A partir del modelo de pseudo segundo orden podemos obtener la adsorción inicial y el tiempo al cual se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima, utilizando las ecuaciones 3B.1 y 3B.2. De esta manera obtenemos que $t_{1/2}$: 6,42 min y α : 43,29 mg/g.min.

3.C.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se han efectuado las isotermas de adsorción correspondientes al equilibrio de adsorción del plaguicida 2,4,6-TCF sobre CARBOPAL variando en diferentes experimentos la masa del adsorbente y la fuerza iónica a diferentes valores de pH.

El gráfico 3C.8 muestra las isotermas de adsorción obtenidas al emplear 10 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,01 M y dos valores de pH diferentes (6,5 y 8).

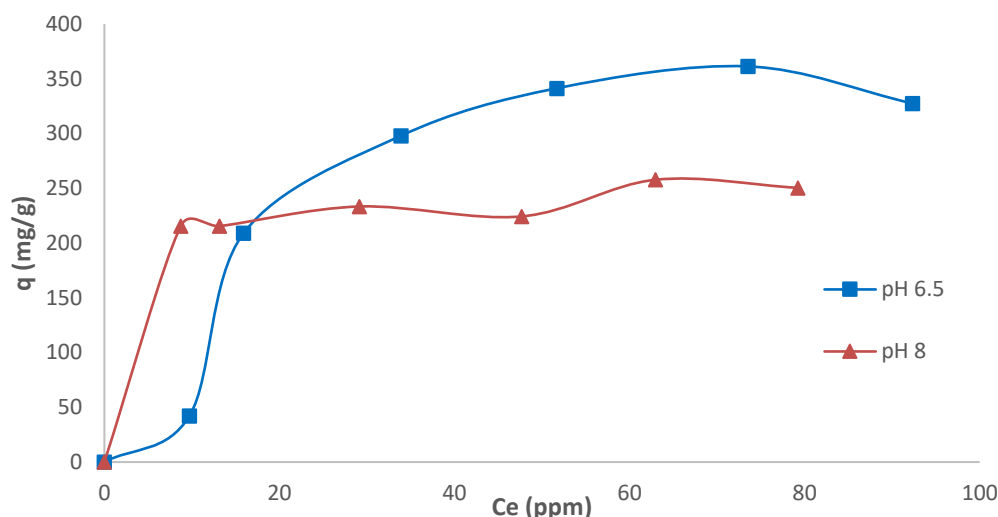


Gráfico 3C.8: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

Del modelado (ANEXO I, pp: 60-62) surge que los modelos que mejor se adaptan son el de Freundlich y el de Sips, sugiriendo que la adsorción no es uniforme sobre la superficie del adsorbente.

El Gráfico 3C.9 muestra las isotermas de adsorción de 10 mg de adsorbente y fuerza iónica 0,02 M a dos valores de pH diferentes (6,5 y 8).

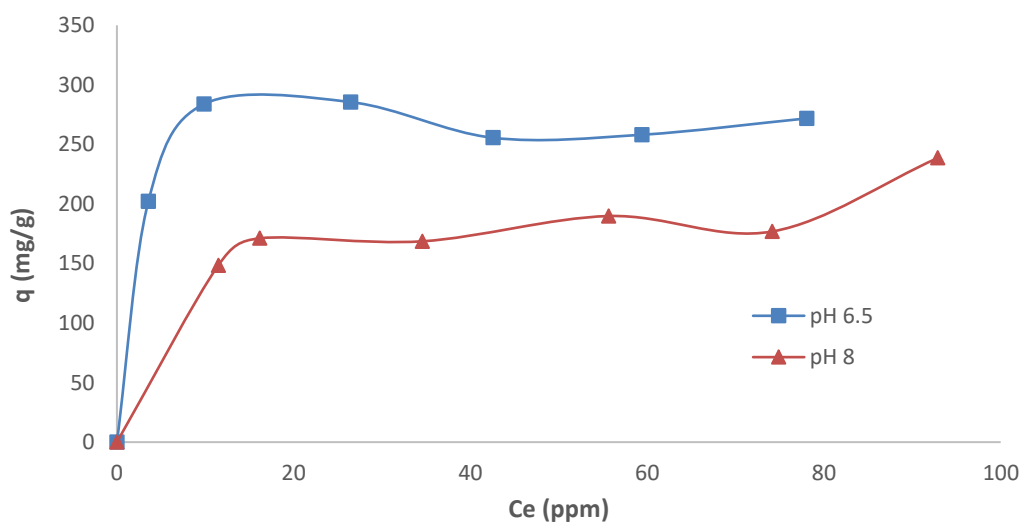


Gráfico 3C.9: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 10 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

Del modelado surge que el modelo que mejor se adapta a las isotermas es el modelo Sips, aunque los valores de correlación son muy próximos al Langmuir, sugiriendo que existe una contribución de ambos fenómenos en la adsorción, es decir, una pseudo homogeneidad en la adsorción.

Asimismo, se llevaron a cabo las isotermas para 20 mg de adsorbente a las fuerzas iónicas 0,01 y 0,02 M, a dos pH diferentes (Gráficos 3C.10 y 3C.11, respectivamente). De sus correspondientes modelados (ANEXO I, pp: 64-68) se observan las mismas situaciones que en los casos ya estudiados, donde hay un ajuste similar de los modelos Sips y Langmuir.

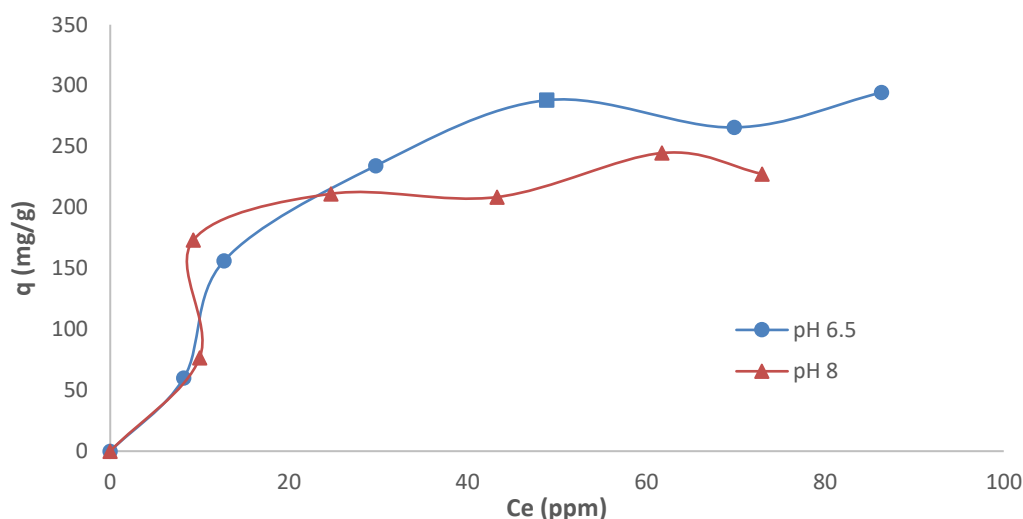


Gráfico 3C.10: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,01 M a diferentes pH.

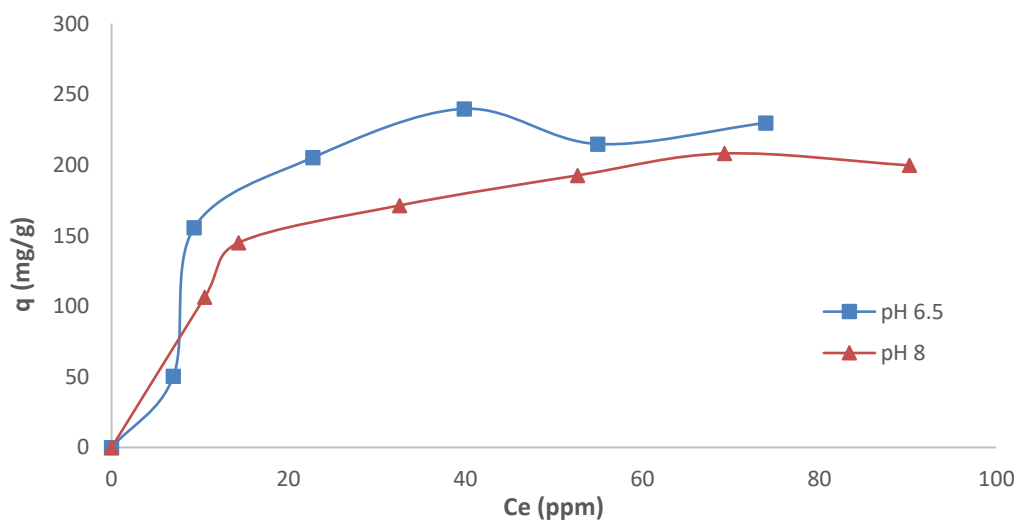


Gráfico 3C.11: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre 20 mg de CARBOPAL y fuerza iónica 0,02 M a diferentes pH.

En esta serie de isotermas como es dable esperar de acuerdo con las correspondientes al carbón CAT, se observa una disminución de la capacidad máxima de adsorción con el aumento del pH.

No se han adjuntado los resultados para pH 5 debido a la baja concentración en el equilibrio.

Al aumentar la fuerza iónica el máximo de adsorción sufre un descenso en todas las series. Por lo tanto, se puede concluir que el único efecto que operaría sería el debido al intercambio iónico.

3.C.3 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice S0

Al igual que en plaguicida 2,4-D, se realizó el estudio de la cinética de adsorción y las isothermas de adsorción sobre sílice desnuda y sobre sílice derivatizada.

3.C.3.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.12 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice S0.

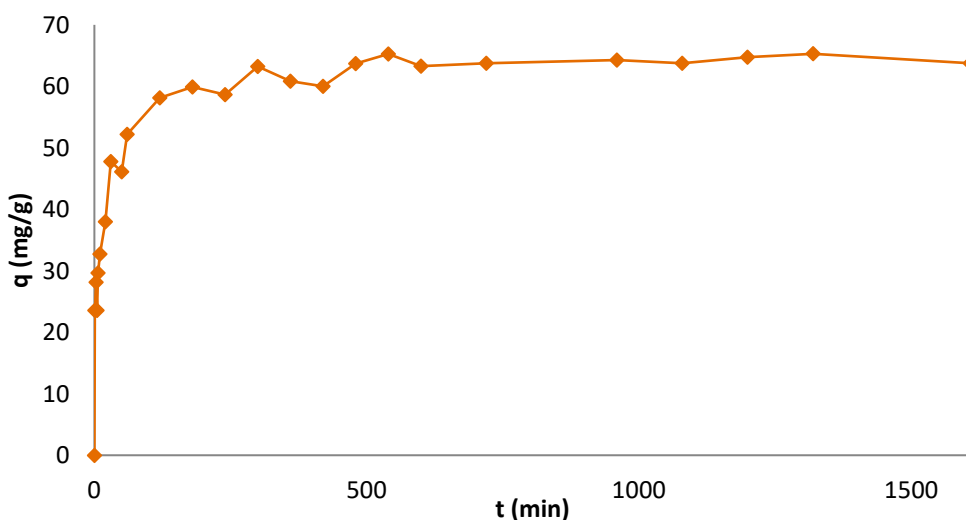


Gráfico 3C.12: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre S0.

Se llevó a cabo el modelado cinético de pseudo segundo orden (ANEXO I, pp: 68-69), concluyendo que efectivamente, este es el modelo que mejor se adapta a la cinética, lo cual sería indicativo de que la etapa limitante en el proceso de adsorción sería la transferencia de masa del adsorbente desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

3.C.3.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Para el estudio de las isotermas de adsorción a 25 °C se emplearon soluciones 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de 2,4,6-TCF, fuerza iónica 0,02 M, dos masas de adsorbente (10 y 20 mg) y pH 6,5. Las mismas condiciones experimentales fueron utilizadas para el resto de adsorbentes silíceos.

El Gráfico 3C.13 muestra las isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF empleando 10 y 20 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,02 M y pH 6,5.

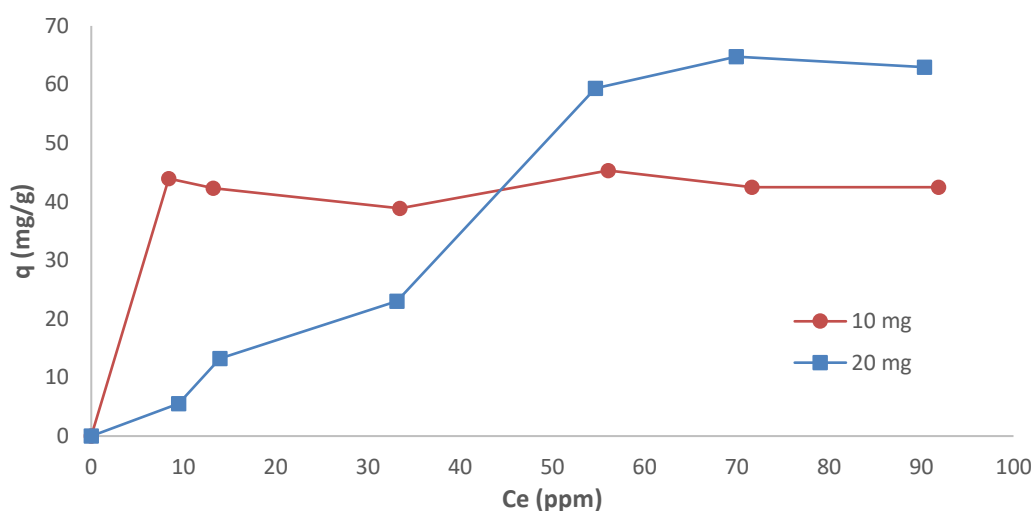


Gráfico 3C.13: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre S0.

Los modelados (ANEXO I, pp: 69-70) indican que el modelo que mejor se adapta es el de Sips, aunque los valores de correlación son muy próximos al Langmuir, sugiriendo que existe una contribución de ambos fenómenos en la adsorción, es decir, una pseudo homogeneidad en la adsorción.

3.C.4 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH₂

3.C.4.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.14 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice SF-NH₂.

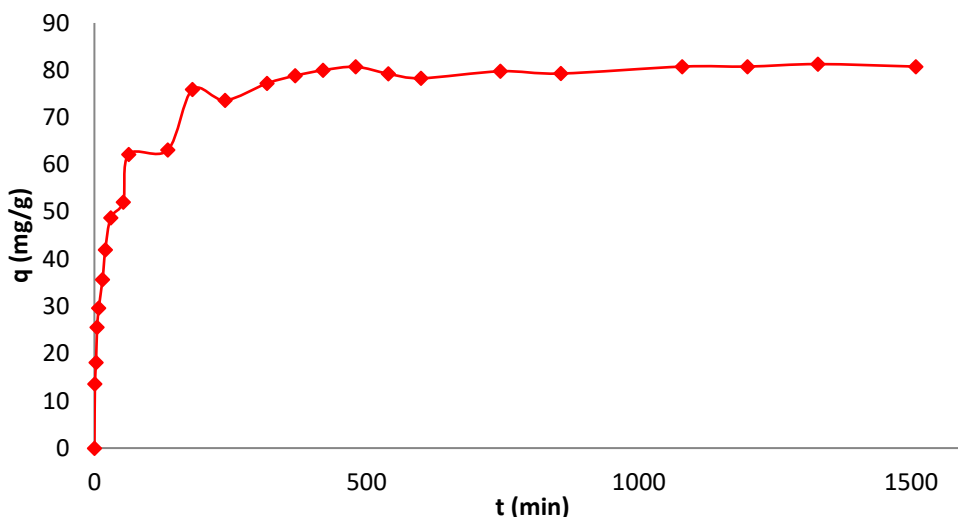


Gráfico 3C.14: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂.

El modelado de la cinética de adsorción muestra que es de pseudo segundo orden.

3.C.4.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3C.15 muestra las isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF empleando 10 y 20 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,02 M y pH 6,5. El modelado se encuentra en el ANEXO I, pp: 71-73.

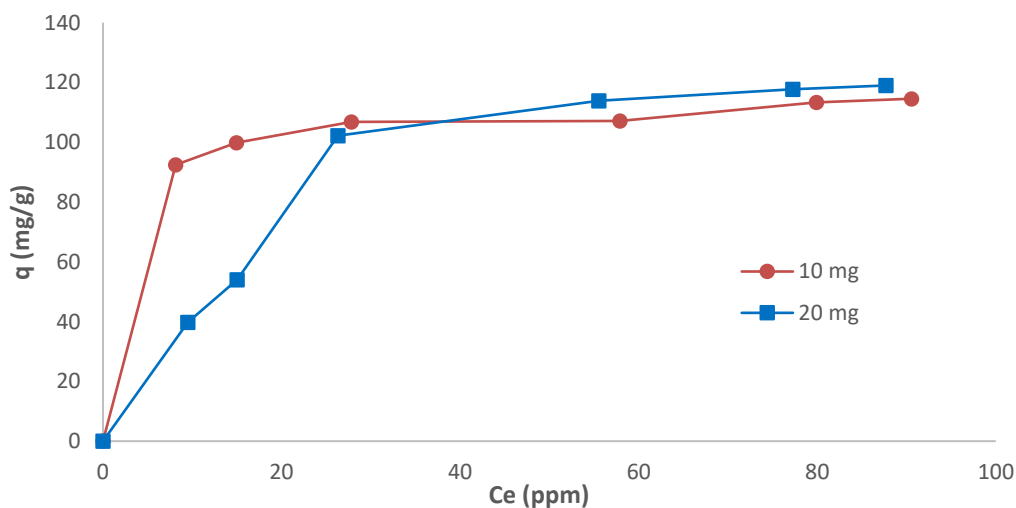


Gráfico 3C.15: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂.

De las modelizaciones se desprende que el modelo que mejor se adapta a las isotermas es el de Sips, lo cual indicaría que existe una cierta heterogeneidad en el fenómeno de adsorción, dependiendo de la energía de cada sitio activo.

3.C.5 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-SH

3.C.5.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.16 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice SF-SH. Se realizó el modelado de la cinética (ANEXO I, pp: 73-74), confirmando que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se adapta.

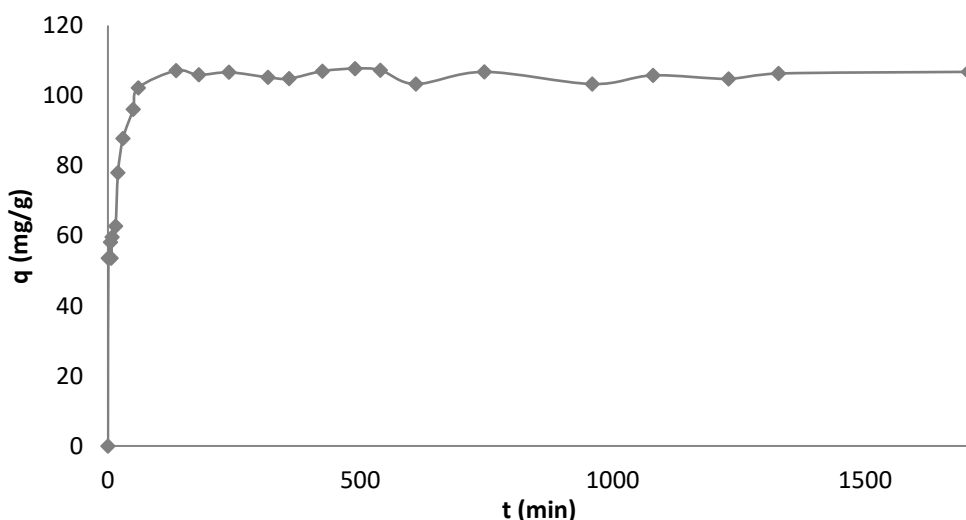


Gráfico 3C.16: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-SH.

3.C.5.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3C.17 muestra las isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF empleando 10 y 20 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,02 M y pH 6,5. Los modelados se encuentran en el ANEXO I (pp: 74-75), donde el modelo que mejor se ajusta para ambas es el de Sips.

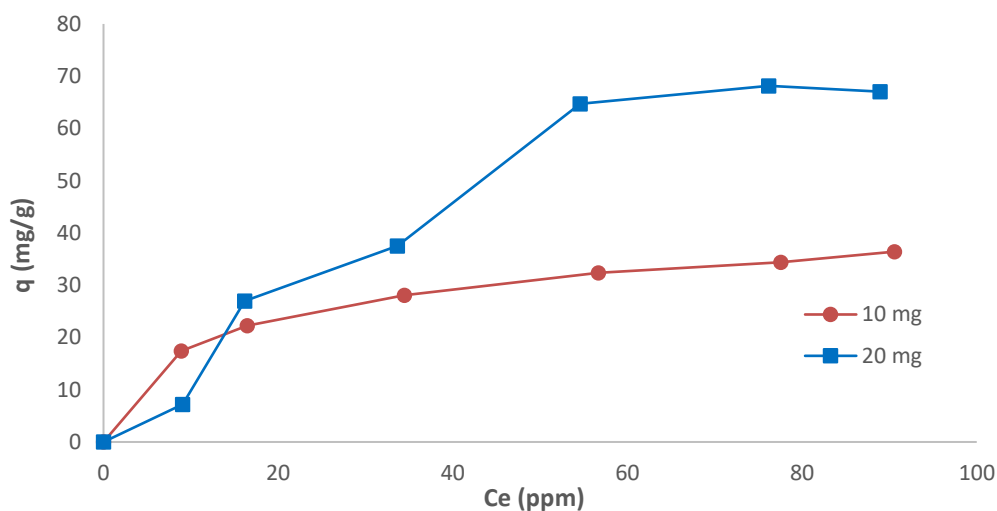


Gráfico 3C.17: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-SH.

3.C.6 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético

3.C.6.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.18 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice SF-NH₂-ácido fenoxiacético. Se realizó el modelado de la cinética (ANEXO I, p: 76), confirmando que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se adapta.

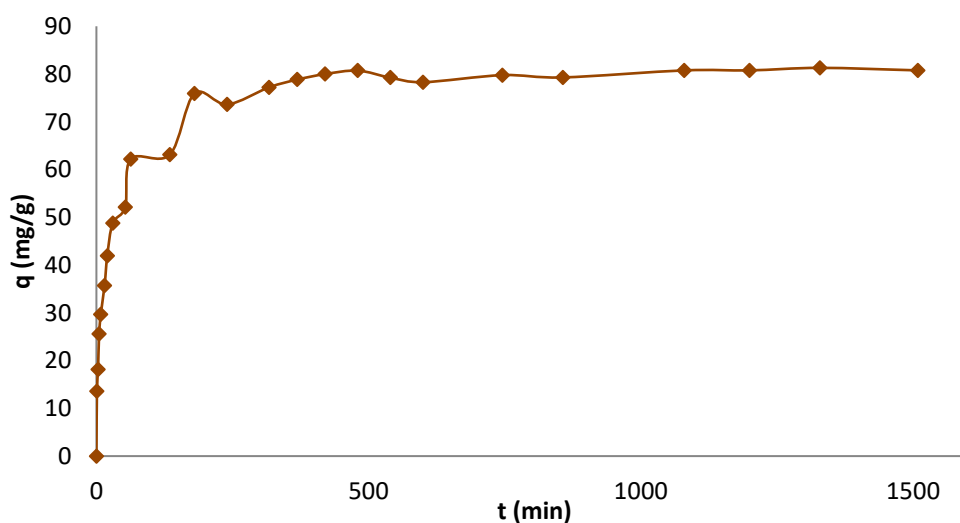


Gráfico 3C.18: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-ácido fenoxiacético.

3.C.6.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3C.19 muestra las isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF empleando 10 y 20 mg de adsorbente, fuerza iónica 0,02 M y pH 6,5. Realizándose el correspondiente modelado (ANEXO I, pp: 76-78) se concluye que el modelo que mejor se adapta es el de Sips, aunque el modelo de Langmuir pareciera ajustar también, sugiriendo que existe una contribución de ambos fenómenos en la adsorción, es decir, una pseudo homogeneidad en la adsorción.

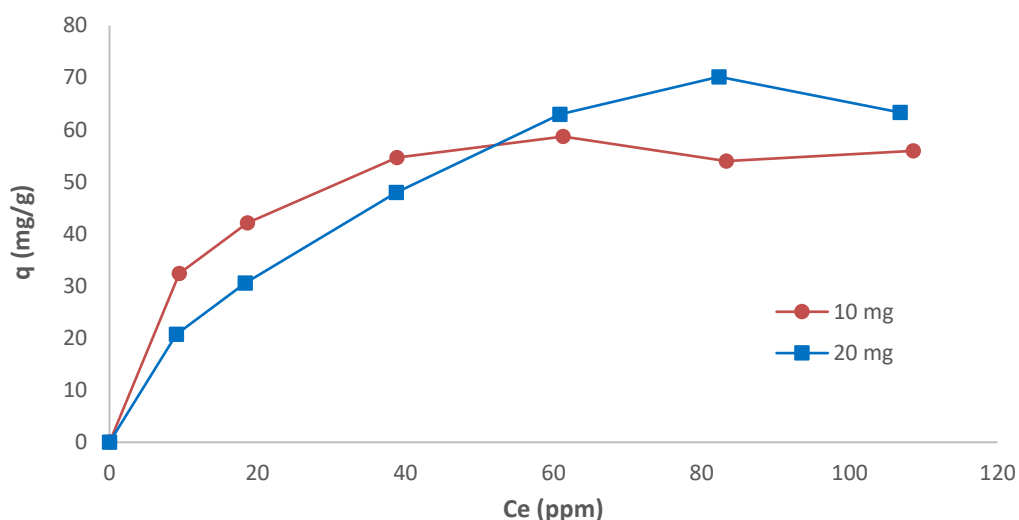


Gráfico 3C.19: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-ácido fenoxicético.

3.C.7 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo

3.C.7.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.20 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

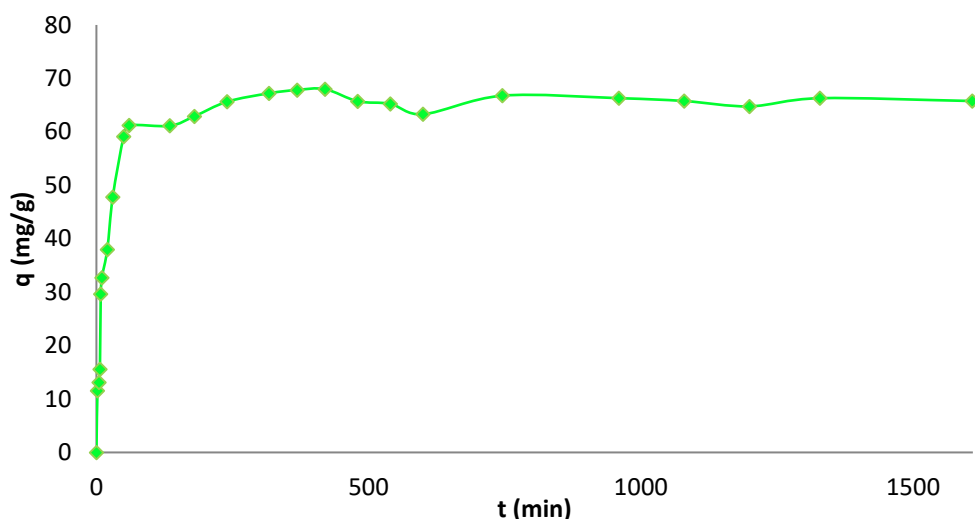


Gráfico 3C.20: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

Se efectuó el modelado de la cinética de adsorción de pseudo segundo orden (ANEXO I, pp: 78-79), observando que este modelo se adapta perfectamente a la cinética.

3.C.7.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Se realizaron las isotermas de adsorción del 2,4,6-TCF para una masa de 10 y 20 mg de adsorbente, a pH 6,5 y fuerza iónica 0,02 M (Gráfico 3C.21).

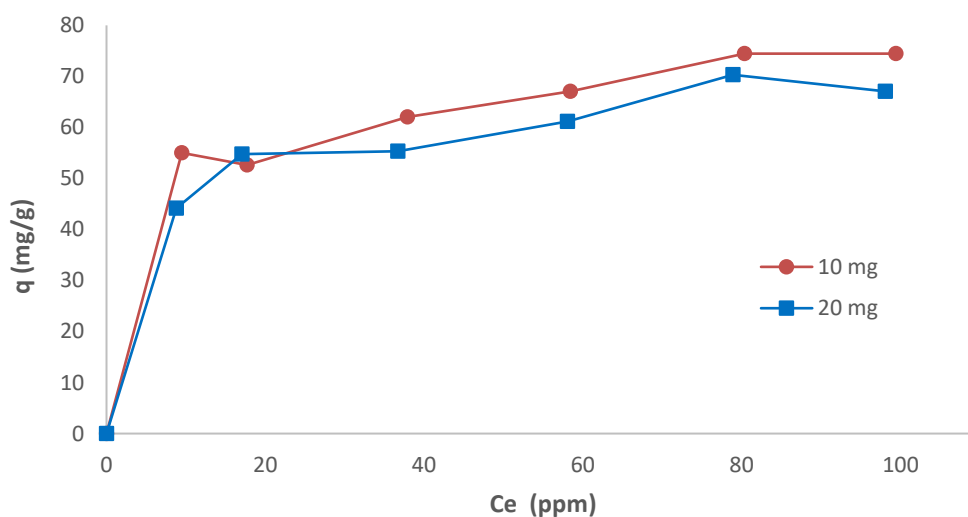


Gráfico 3C.21: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-cloruro de benzoílo.

Los correspondientes modelados (ANEXO I, pp: 79-81) sugieren que el modelo que mejor se adapta a las isotermas de adsorción es el de Freundlich, siendo indicativo que el fenómeno de adsorción no sería homogéneo en toda la superficie del adsorbente, dependiendo de la energía de cada sitio activo.

3.C.8 - Adsorción de 2,4,6-TCF sobre sílice SF-NH₂-ácido gálico

3.C.8.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3C.22 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del 2,4,6-TCF 100 ppm y 15 mg de sílice SF-NH₂-ácido gálico.

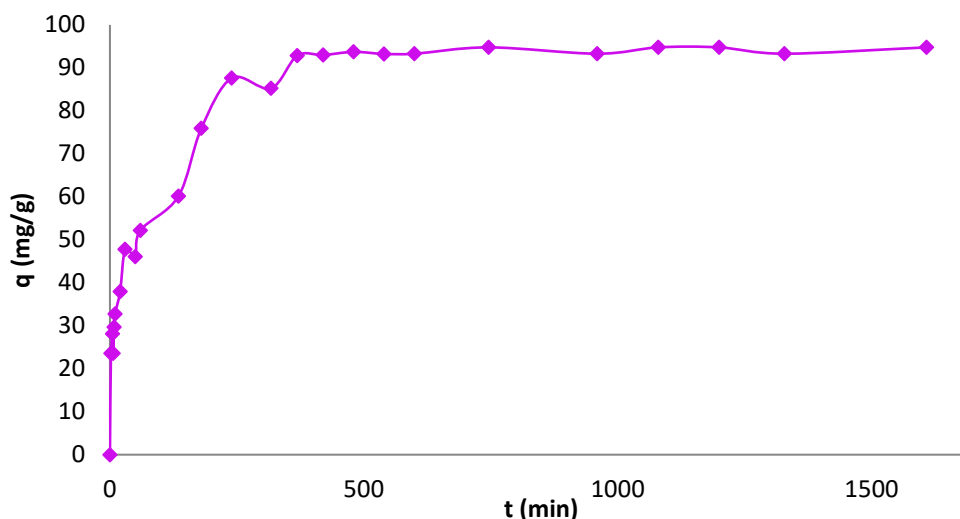


Gráfico 3C.22: Cinética de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-ácido gálico.

El modelado de la cinética de adsorción de pseudo segundo orden (ANEXO I, p: 81), arroja el mismo resultado que en los casos anteriores, donde el modelo se adapta perfectamente a la cinética.

3.C.8.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3C.23 muestra las isotermas de equilibrios de adsorción del 2,4,6-TCF para 10 y 20 mg de adsorbente, a pH 6,5 y a fuerza iónica 0,02 M.

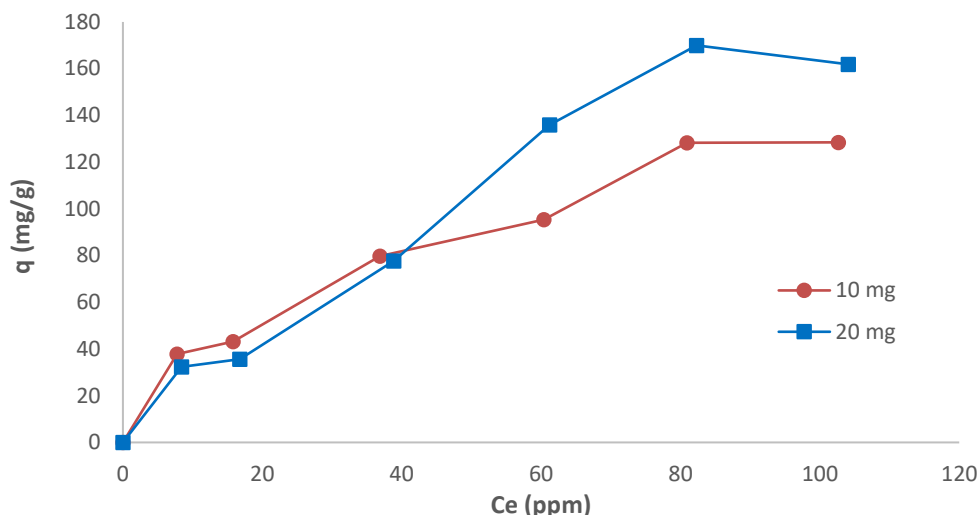


Gráfico 3C.23: Isotermas de adsorción de 2,4,6-TCF sobre SF-NH₂-ácido gálico.

Las modelizaciones de las isotermas se encuentran en el ANEXO I (pp: 82-83), de su análisis se puede encontrar que los modelos que mejor se adaptan a las isotermas son el de Langmuir para 20 mg de adsorbente y el de Freundlich para 10 mg de adsorbente. Esto sugiere que, al aumentar la masa del adsorbente, la influencia de la masa de adsorbente en la heterogeneidad de los sitios activos.

Al analizar las series de isotermas de los adsorbentes síliceos queda en evidencia la mejora de la adsorción respecto de la sílice desnuda como se observa en el Gráfico 3C.24 para 10 mg de adsorbente.

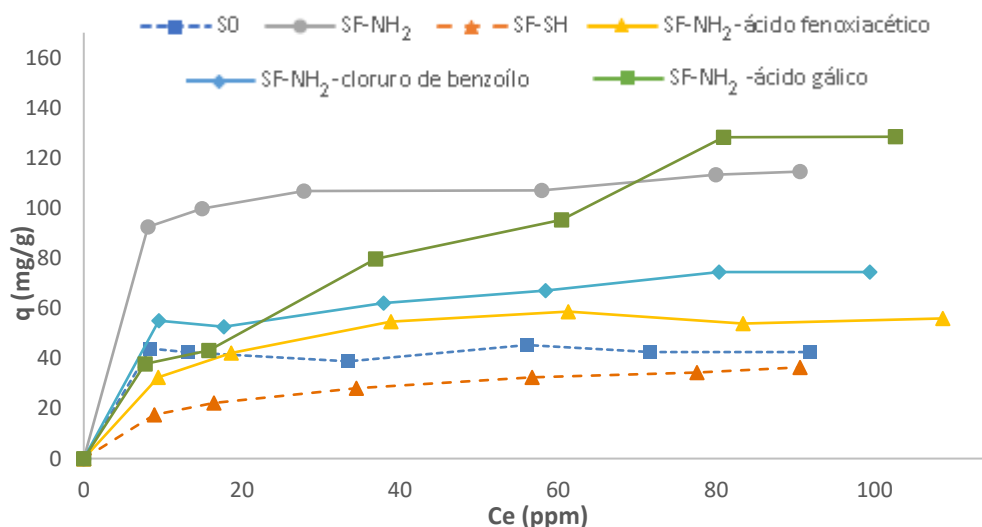


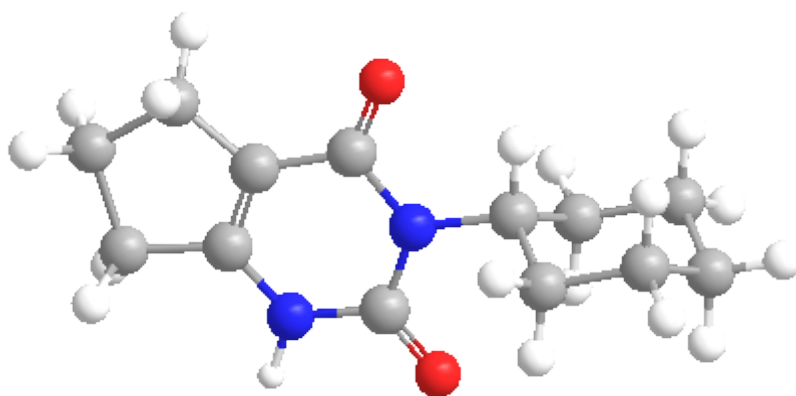
Gráfico 3C.24: Comparativa de las isotermas de adsorción del 2,4,6-TCF sobre los diferentes adsorbentes síliceos.

Los mejores adsorbentes de la serie son SF-NH₂ y SF-NH₂-ácido gálico. Esto puede adjudicarse a la capacidad de formar puentes de hidrógeno con el analito, teniendo en cuenta que el SF-NH₂-ácido gálico puede interactuar con el 2,4,6-TCF por medio de interacciones π - π .

La superficie del SF-NH₂-ácido gálico es mucho menor que la de la sílice desnuda por lo que las interacciones π - π de los anillos presentes en el adsorbente y las interacciones por puente de hidrógeno pueden estar jugando un preponderante papel en la adsorción física.

A pH 6,5 el 2,4,6-TCF se encuentra próximo al valor de su pK_a, por lo que la presencia de la especie desprotonada sería más abundante. Estas especies desprotonadas tendrían una mayor densidad electrónica en el anillo debido a la deslocalización del par electrónico del oxígeno, lo que podría explicar el aumento de las capacidades máximas de adsorción de los adsorbentes silíceos que presentan anillos aromáticos en su estructura, tales como SF-NH₂-ácido gálico, SF-NH₂-cloruro de benzoílo y SF-NH₂-ácido fenoxiacético, estos últimos superan como adsorbentes a la sílice desnuda a pesar de que su superficie específica es menor.

3.D - Estudio del lenacil



3.D.1 - Estudio estructural del lenacil

El lenacil es un herbicida de la familia de los uracilos y como tal puede presentar tautomerismo. Por ello, previo a llevar a cabo el estudio de adsorción de este pesticida, se realizó un estudio estructural del mismo en fase gaseosa y en solución a fin de determinar las estructuras dominantes en cada caso, lo cual es de gran importancia a la hora de evaluar su comportamiento y reactividad.

El grupo de investigación perteneciente al CEDECOR en el cual se desarrolló el presente trabajo de tesis tiene vasta experiencia en estudios tautoméricos empleando como herramienta analítica la espectrometría de masa y/o la resonancia magnética nuclear.³⁵⁻³⁹

3.D.1.1 - Estudio estructural del lenacil mediante EM

Se utiliza el sistema acoplado de CG-EM, teniendo en cuenta que las especies tautoméricas generalmente no se separan en el cromatógrafo, sino que coeluyen, por lo que el espectro de masa obtenido será la suma resultante de los espectros individuales de cada especie tautomérica presente.

Además, en todos los trabajos de estudio de equilibrios tautoméricos realizados por el grupo de investigación empleando espectrometría de masa se ha tenido en cuenta que una vez que los tautómeros se convierten en iones radicales en la fuente de iones, no se interconvierten (el ion molecular no sufre tautomerización). Esta consideración ha sido demostrada en varias oportunidades por los mismos autores en muchos de los trabajos.³⁶⁻³⁹

La metodología empleada, y lo que usaremos aquí para el lenacil, consiste en:

- Obtención del espectro de masa.
- Planteamiento de todas las fragmentaciones posibles a partir de las distintas formas tautoméricas.
- Búsqueda de iones que provengan exclusivamente de un determinado tautómero.
- Verificación en el espectro de masa de picos que se correspondan a los iones antes determinados.

Antes de pasar al análisis del espectro de masa del lenacil cabe mencionar que, siguiendo con la línea de investigación antes mencionada, el autor de esta tesis ha participado en el análisis de los espectros de masa de seis uracilos (uracilo, 1-metiluracilo, 3-metiluracilo, 1,3,6-trimetiluracilo, benzouracilo y tiouracilo) hallando picos que solo podrían provenir de especies minoritarias en el equilibrio tautomérico.⁴⁰

Contando con esta evidencia se procedió al análisis del espectro de masa del lenacil.

El Gráfico 3D.1 indica el espectro de masa del lenacil.

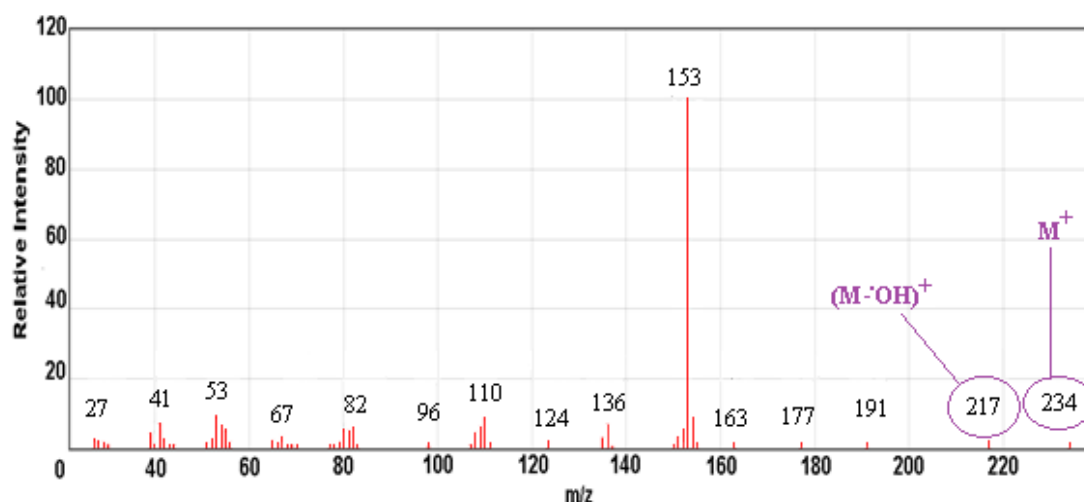


Gráfico 3D.1: Espectro de masa del lenacil.

El lenacil podría presentar las formas tautoméricas indicadas en la Figura 3D.1.

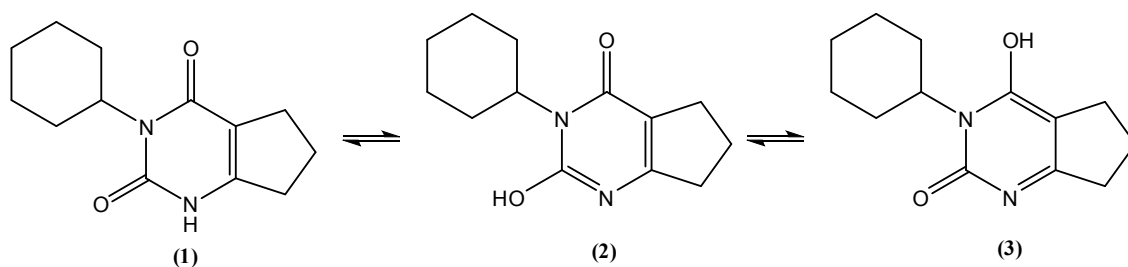
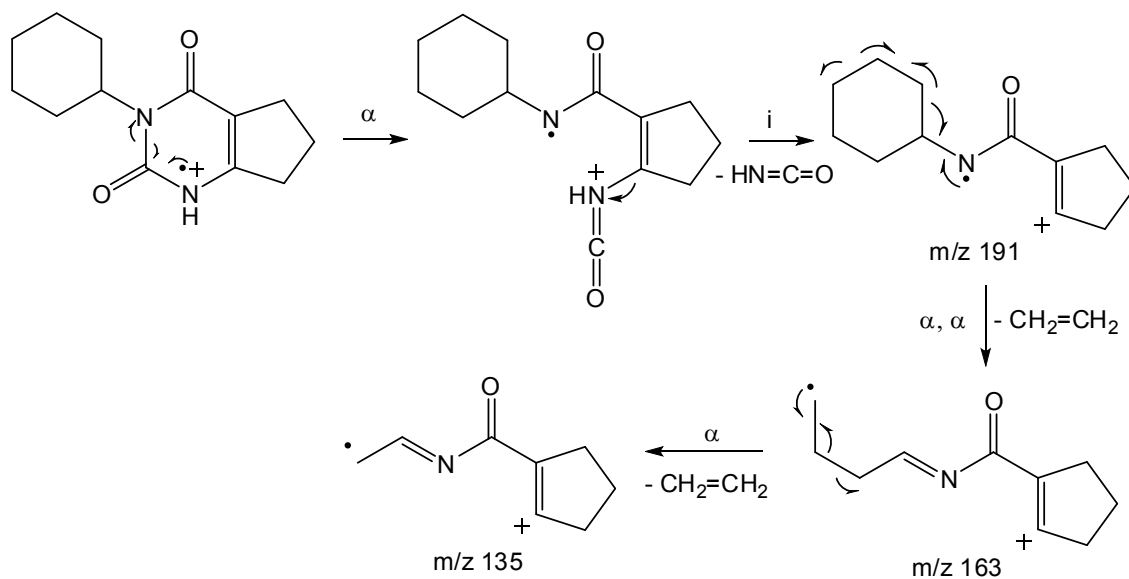
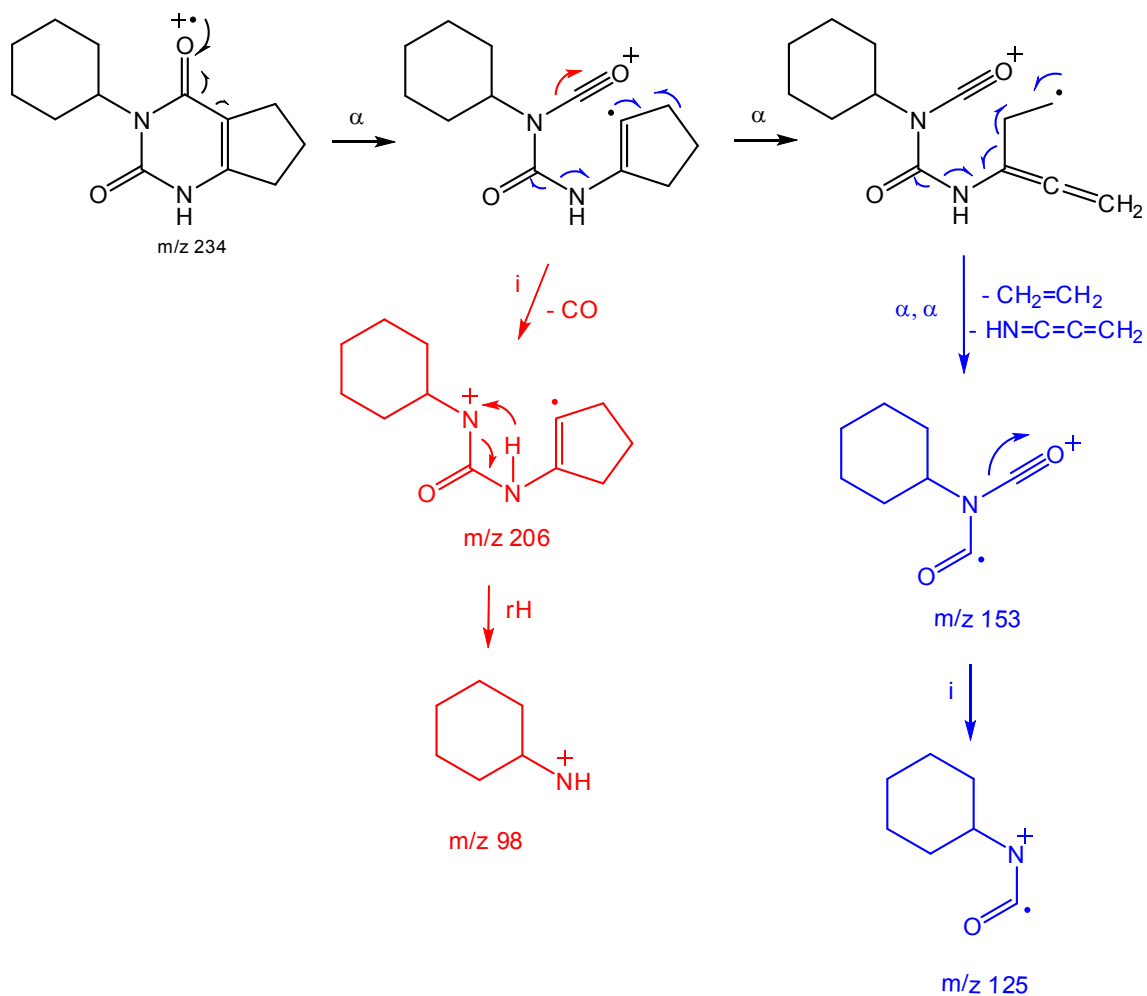
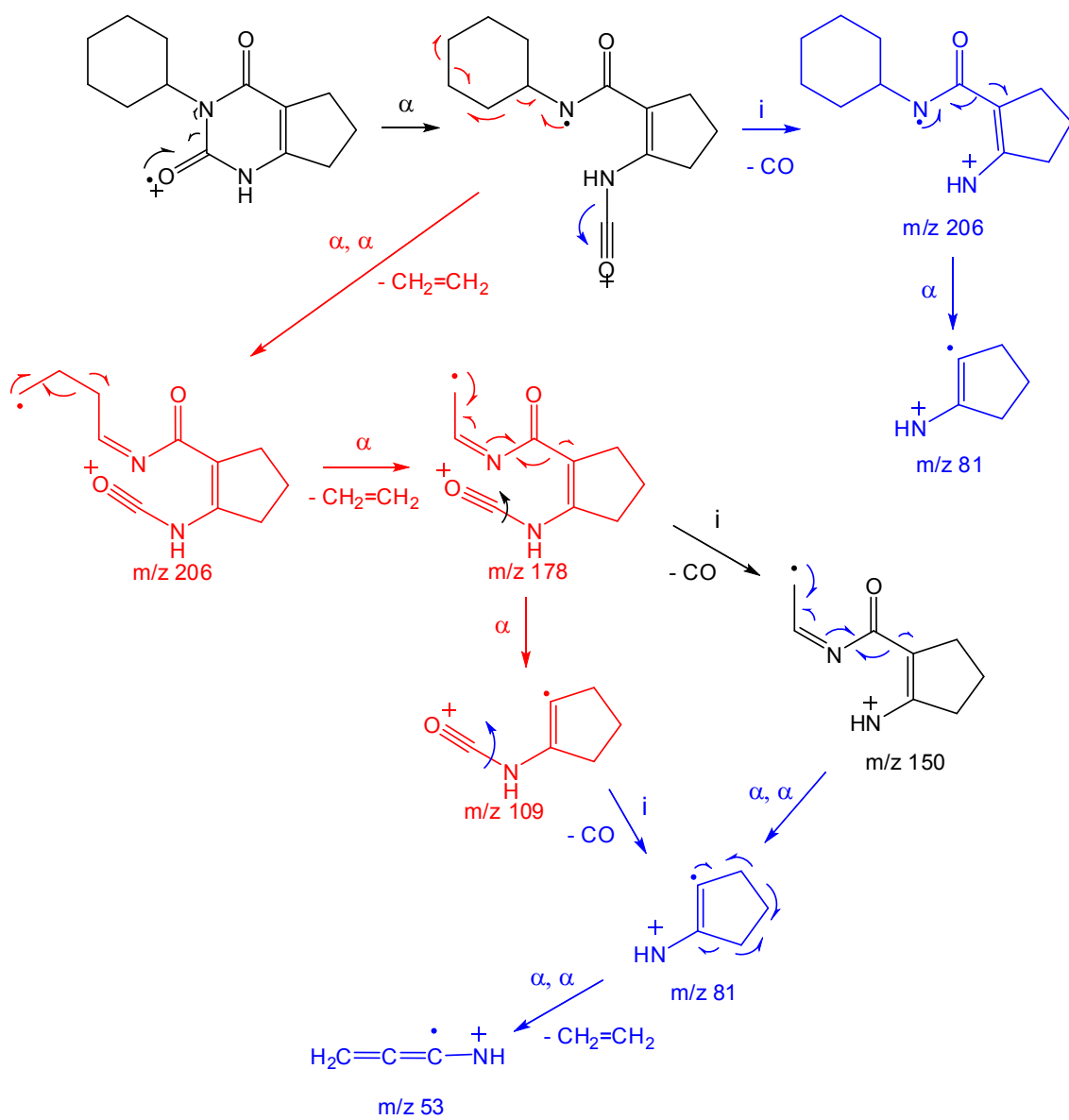


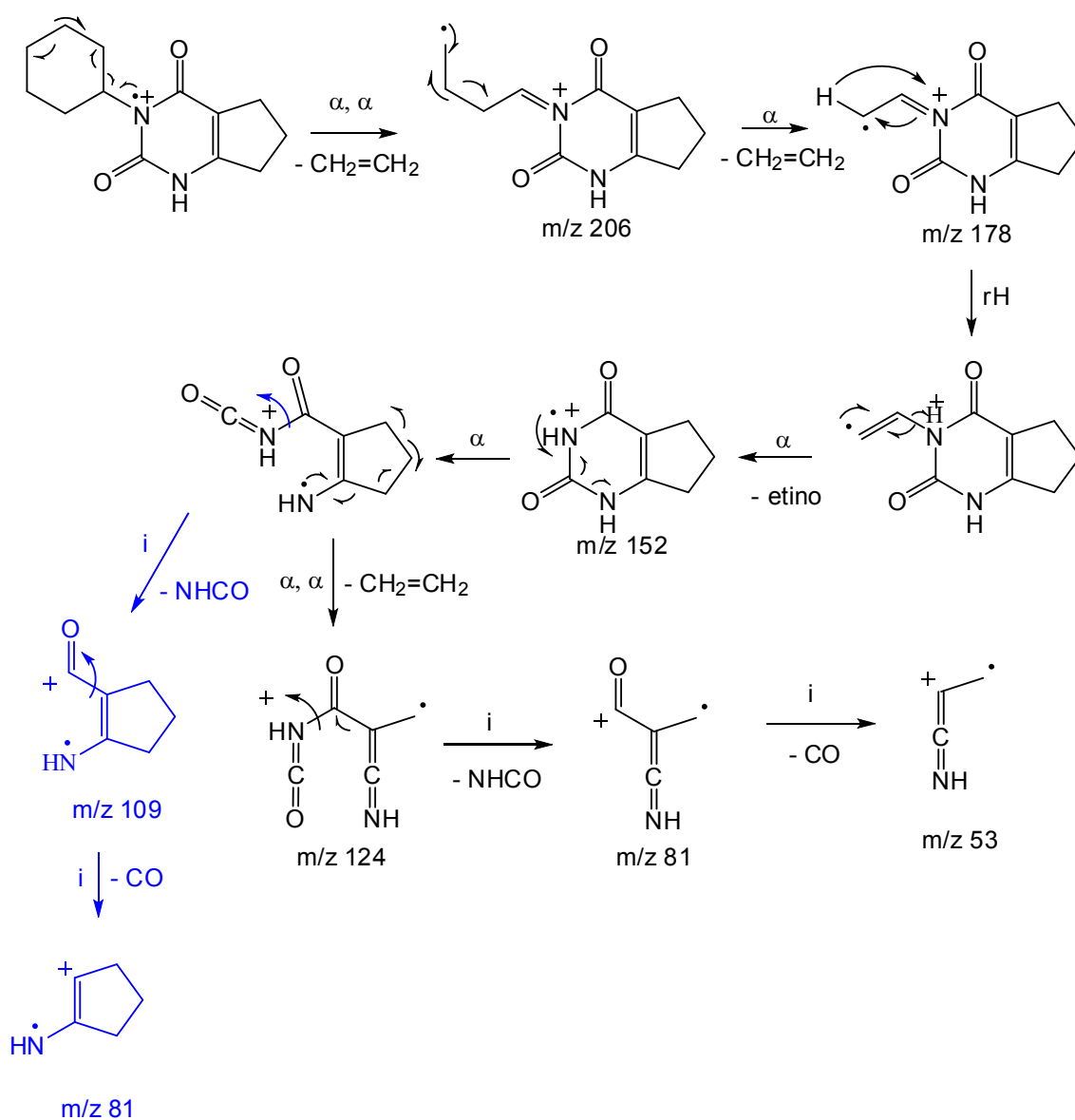
Figura 3D.1: Posibles tautómeros del lenacil.

A continuación, se plantean los probables mecanismos que explican los principales picos del espectro.

❖ Ruta de fragmentación del tautómero (1):

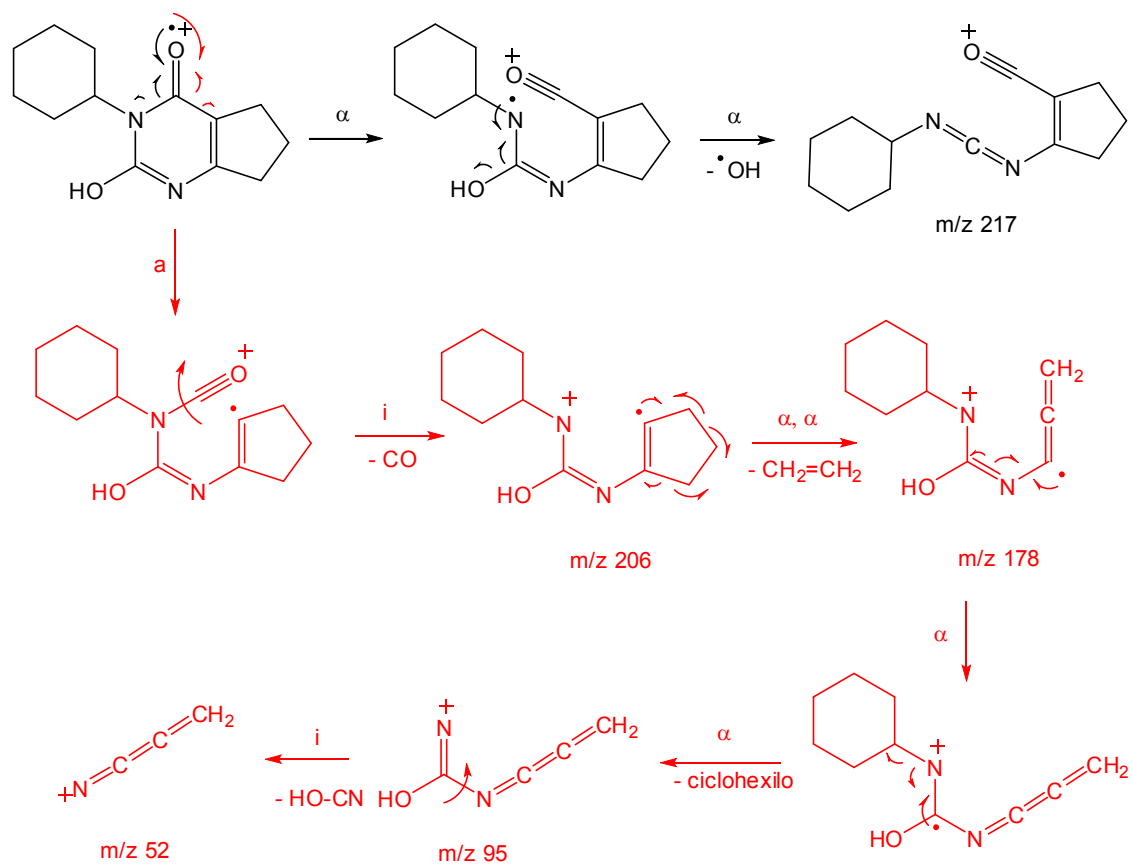


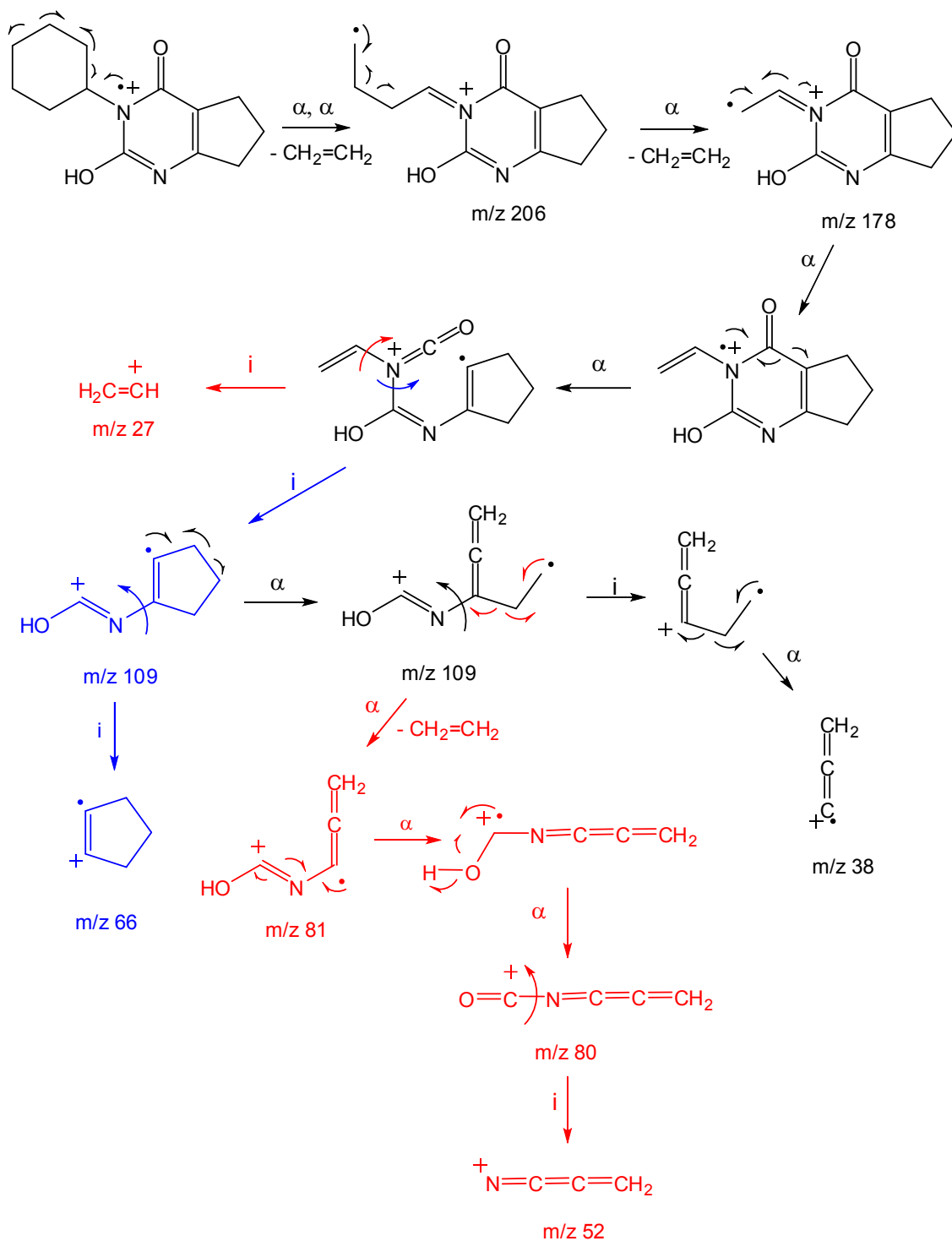




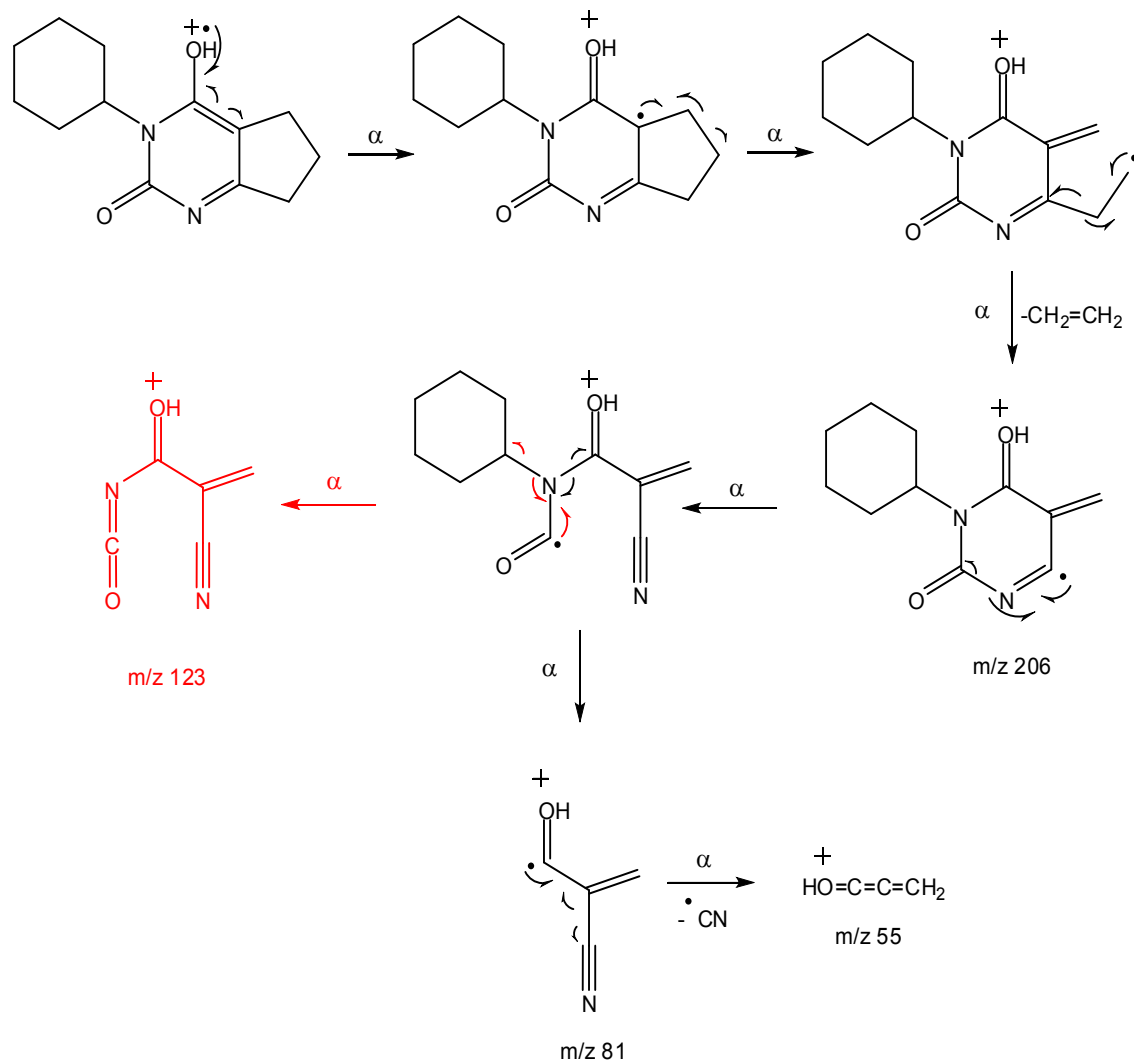
El espectro presenta un pequeño pico a $(M-17)^+$ que puede asignarse a la pérdida de $\cdot\text{OH}$, lo que sugiere la presencia de las especies enólicas (**2** y/o **3**).

❖ Ruta de fragmentación del tautómero (2):





❖ Ruta de fragmentación del tautómero (3):



Del anterior análisis surge que el único pico que podría ser atribuido a las especies minoritarias **2** y **3** sería la pérdida de $\cdot\text{OH}$. El resto de los picos observados en el espectro de masa podrían atribuirse a cualquiera de las especies tautoméricas coexistentes, por lo que podría inferirse que provienen de la contribución de las tres formas tautoméricas.

3.D.1.2 - Estudio estructural del lenacil en solución mediante RMN

Se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo del efecto del solvente, de la concentración y de la temperatura a fin de evaluar las estructuras dominantes en el equilibrio tautomérico.

Para observar el efecto del solvente, los espectros fueron llevados a cabo a 20 °C en solución de CDCl_3 , en DMSO-d_6 y en acetona- d_6 . Para ello se disolvieron 10 mg de muestra en 0,50 mL del solvente deuterado.

El Gráfico 3D.2 muestra el espectro de $^1\text{HRMN}$ del lenacil en CDCl_3 .

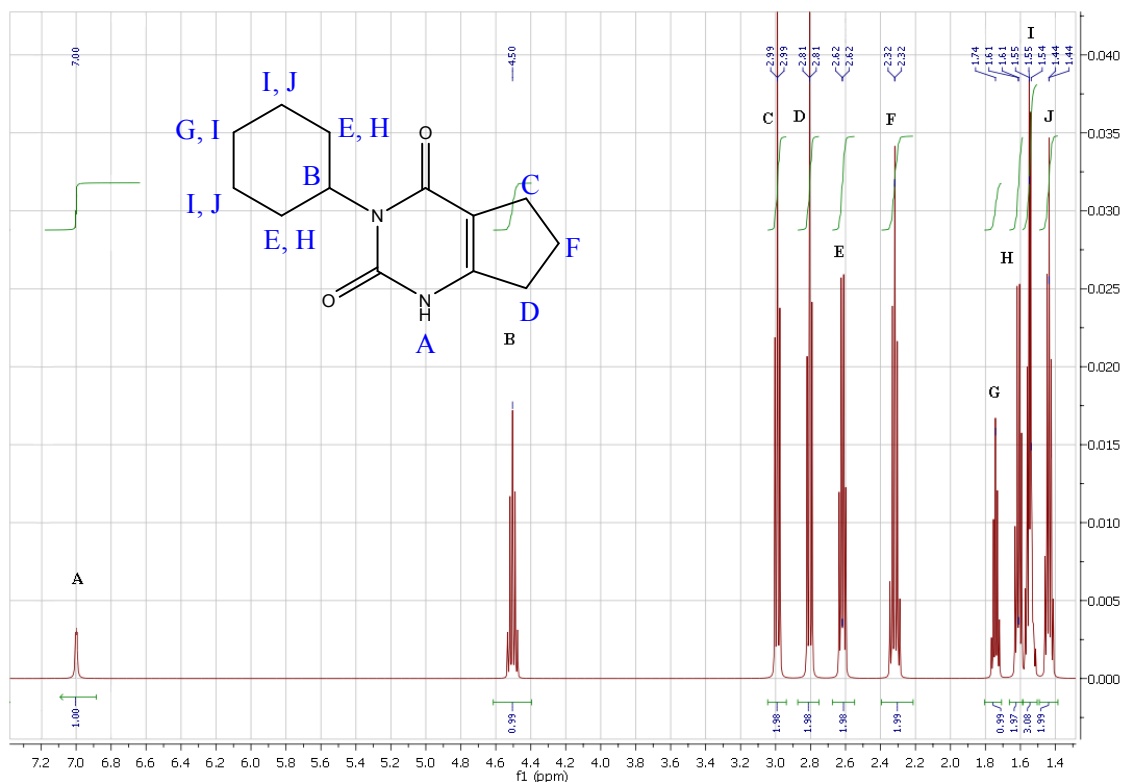


Gráfico 3D.2: Espectro $^1\text{HRMN}$ de lenacil en CDCl_3 .

- ✓ El singlete a δ 7,00 que integra para un protón puede ser asignado al hidrógeno unido al nitrógeno del grupo amida.
- ✓ El singlete a δ 4,50 que integra para un protón puede ser asignado al protón del metino del ciclohexilo.
- ✓ A δ 2,99 y δ 2,81 se encuentran triplete que integran para dos protones cada uno. Pueden atribuirse a los protones pertenecientes a los grupos metilenos del anillo de cinco miembros.
- ✓ El multiplete a δ 2,62 puede ser atribuido a protones pertenecientes a los grupos metilenos en las posiciones β del ciclohexilo.
- ✓ El quintuplete a δ 2,32 puede ser asignado al protón del metilo presente en el anillo de cinco miembros.

✓ En el rango de δ 1,74-1,44 se encontrarían las señales pertenecientes a los protones del resto de metilenos del ciclohexilo.

En búsqueda de una nueva evidencia sobre la coexistencia de diferentes formas tautoméricas se obtuvo el espectro de ^{13}C RMN en CDCl_3 a 20°C . El Gráfico 3D.3 muestra el espectro ^{13}C RMN, con las correspondientes asignaciones notando al igual que en el caso del espectro protónico que la única especie detectable es la carbonílica.

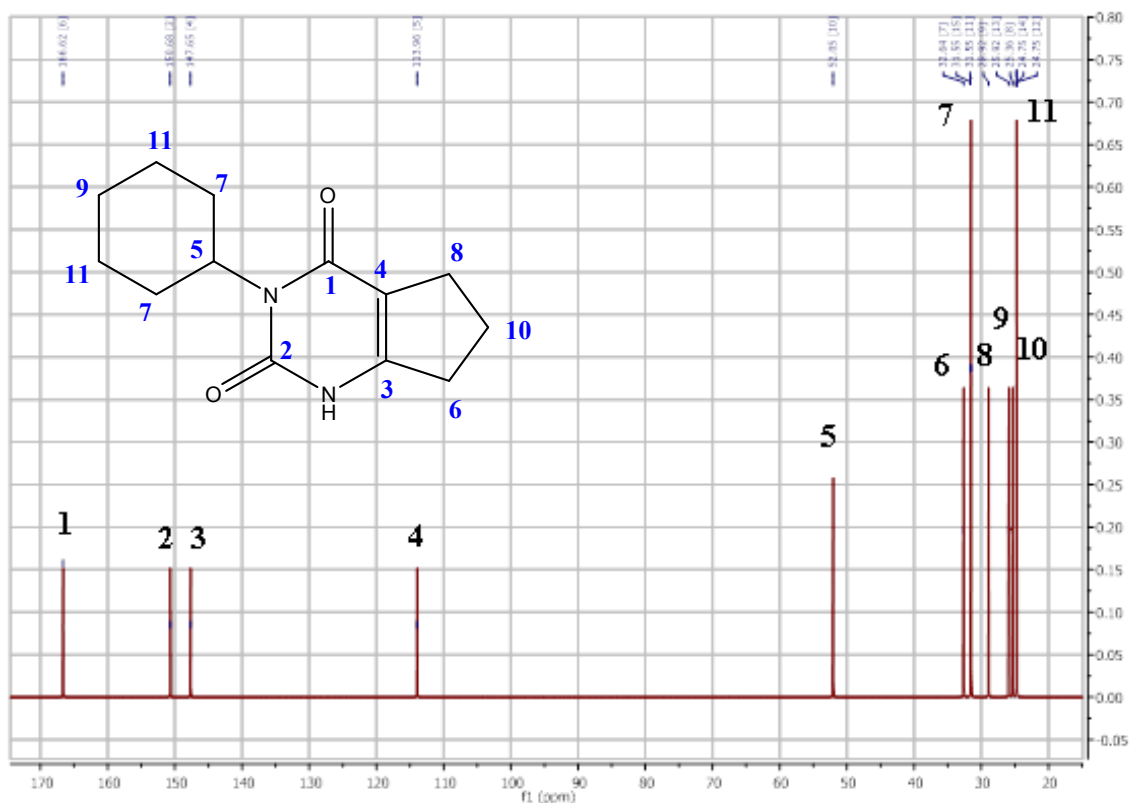


Gráfico 3D.3: Espectro ^{13}C RMN de lenacil en CDCl_3 .

Es conocido que el DMSO-d_6 es un solvente aprótico que tienden a formar muy fácilmente puentes de hidrógeno con la forma enólica de compuestos tautoméricos, y por lo tanto es esperable que establezca dicha especie. Por ello se decidió obtener el espectro ^1H RMN en DMSO-d_6 y también en acetona- d_6 . Desafortunadamente no hubo ningún cambio espectral más que un pequeño corrimiento de señales, como se detalla en la Tabla 3D.1. Al no se observarse señales provenientes de otra especie tautomérica más que de la carbonílica no se realizó el espectro de ^{13}C .

Tabla 3D.1: Desplazamientos químicos del lenacil en DMSO-d₆ y acetona-d₆.

Hidrógeno	δ (DMSO-d ₆)	δ (acetona-d ₆)
A	8,01131	7,45322
B	4,54521	4,527130
C	2,99174	2,99176
D	2,81190	2,81190
E	2,62134	2,62137
F	2,32179	2,32181
G	1,73135	1,74135
H	1,61133	1,61134
I	1,55134	1,54135
J	1,44135	1,44137

Para analizar si un cambio de concentración produce alguna alteración en el equilibrio tautomérico se obtuvieron los espectros ¹HRMN empleando 20 y 40 mg de muestra en 1,0 mL en acetona-d₆ a 20 °C. Los espectros obtenidos mostraron el mismo número de señales y multiplicidades, con pequeños corrimientos hacia mayores δ . Este corrimiento fue más apreciable para la señal del H_A (unido al nitrógeno) debido probablemente a que puede formar puentes de hidrógeno. La Tabla 3D.2 muestra los desplazamientos químicos obtenidos.

Tabla 3D.2: Desplazamientos químicos del lenacil (20 y 40 mg) en 1,0 mL de acetona-d₆.

Hidrógeno	20 mg	40 mg
A	7,45322	8,01729
B	4,52713	4,52792
C	2,99176	2,99178
D	2,81190	2,81195
E	2,62137	2,62141
F	2,32181	2,32182
G	1,74135	1,74137
H	1,61134	1,61136
I	1,54135	1,54138
J	1,44137	1,44140

Como puede observarse, en este caso un aumento significativo de la concentración no influye en el desplazamiento del equilibrio, observándose solamente los picos correspondientes a la forma *ceto*. Por otro lado, el hecho de no observar cambios en el espectro con el aumento de la concentración indica que el lenacil se encuentra en forma monomérica en solución.

Otro factor que suele afectar a los equilibrios tautoméricos es la temperatura. Por ello se obtuvieron espectros de soluciones preparadas con 10 mg de muestra y 0,5 mL en acetona- d_6 a 10 °C, 20 °C y 30 °C. Otra vez el único cambio espectral observado fue en el desplazamiento químico del H_A y de los protones metilénicos del ciclohexilo. Los resultados se muestran en la Tabla 3D.3.

Tabla 3D.3: Desplazamientos químicos del lenacil en acetona- d_6 , cambios de temperatura.

Hidrógeno	10 °C	20 °C	30 °C
A	7,51680	7,45322	7,37682
B	4,52717	4,52713	4,52798
C	2,99175	2,99176	2,99176
D	2,81189	2,81190	2,81193
E	2,62140	2,62137	2,62132
F	2,32180	2,32181	2,32183
G	1,74135	1,74135	1,74135
H	1,61131	1,61134	1,61139
I	1,54138	1,54135	1,54129
J	1,44131	1,44137	1,44140

A pesar de todos los cambios externos evaluados no se pudo detectar ninguna forma tautomérica más que de la carbonílica en solución.

3.D.2 - Estudios de adsorción del lenacil

Una vez determinada la estructura predominante, se llevó a cabo el estudio de adsorción del lenacil en los diferentes adsorbentes. Dado que tanto la cinética como las isothermas de adsorción se realizaron cuantificando la concentración en el equilibrio mediante espectroscopía UV, es indispensable conocer su espectro UV-VIS del lenacil

a fin de seleccionar la longitud de onda de trabajo. El mismo se muestra en el Gráfico 3D.4.

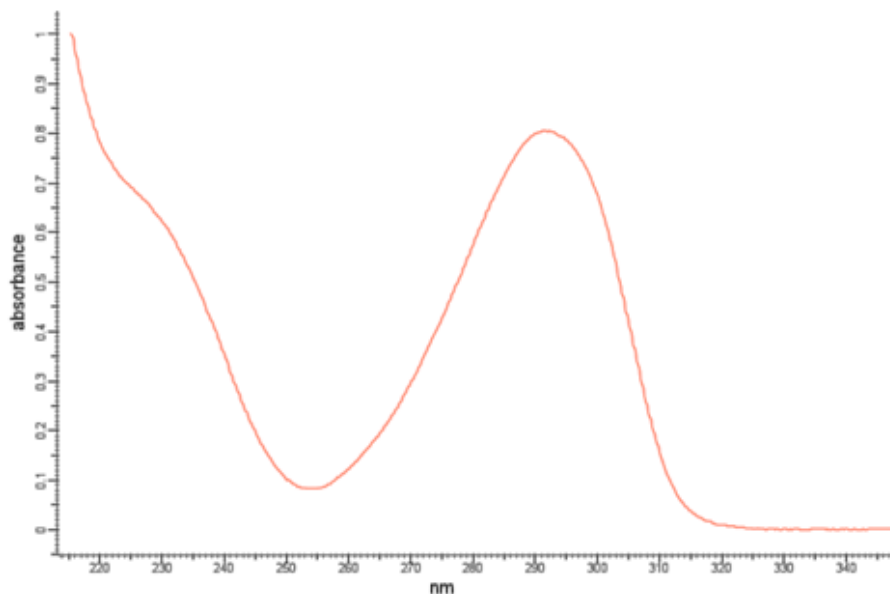


Gráfico 3D.4: Espectro UV del lenacil.

Las medidas de concentración se realizaron a una longitud de onda de 293 nm.

Para el estudio de los equilibrios de adsorción se prepararon soluciones madre de lenacil en metanol 1400 ppm, de las cuales se tomaron alícuotas para formar las soluciones de trabajo.

3.D.2.1 - Adsorción de lenacil sobre carbón CAT

3.D.2.1.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3D.5 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del lenacil 100 ppm y 15 mg de CAT. El modelado de la cinética de adsorción utilizando el modelo de pseudo segundo orden (ANEXO I, p. 84) ajusta perfectamente.

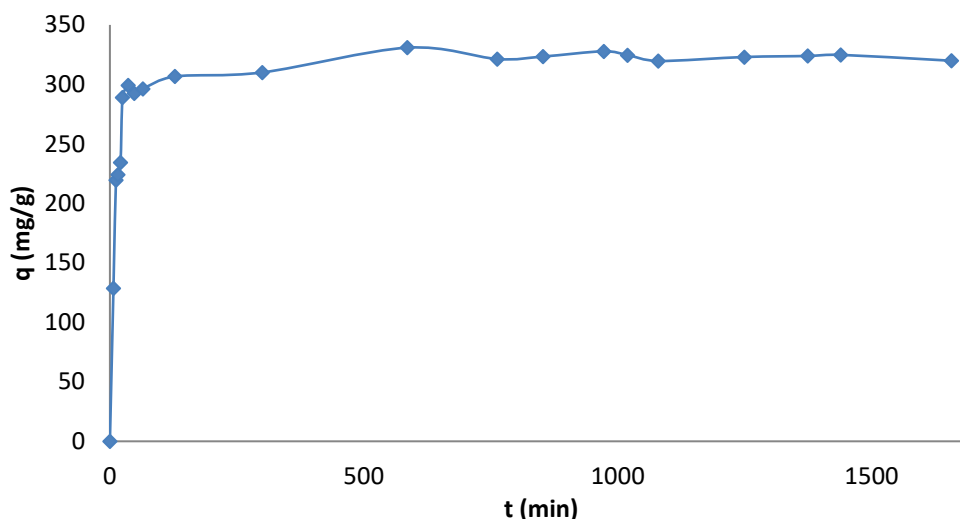


Gráfico 3D.5: Cinética de adsorción de lenacil sobre CAT.

3.D.2.1.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3D.6 muestra las isotermas de adsorción a 25 °C, empleando soluciones 10, 20, 40, 60, 80, y 100 ppm de lenacil con 10 mg de adsorbente, a dos fuerzas iónicas (0,01 y 0,02 M) y a pH 6,5.

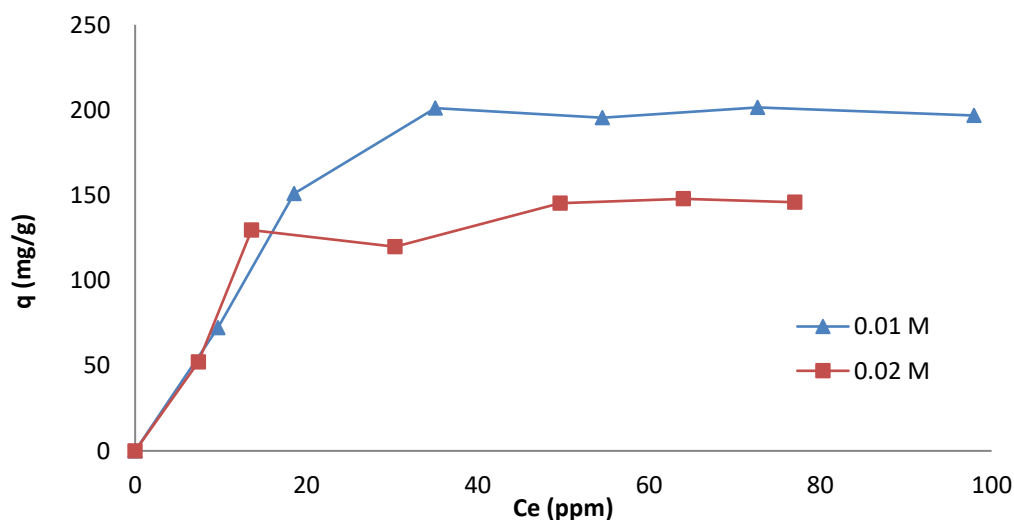


Gráfico 3D.6: Isotermas de adsorción de lenacil sobre CAT.

Se realizaron las modelizaciones de las isotermas de adsorción (ANEXO I, pp: 85-86) hallando que el modelo que mejor se adapta a los resultados experimentales es el Sips. Este resultado sugiere una heterogeneidad en la energía de los sitios activos presentes en la superficie del adsorbente.

3.D.2.2 - Adsorción de lenacil sobre carbón CARBOPAL

3.D.2.2.1 - Cinética de adsorción

El Gráfico 3D.7 muestra la cinética de adsorción a 25 °C empleando una solución de 500 mL de del lenacil 100 ppm y 15 mg de CARBOPAL.

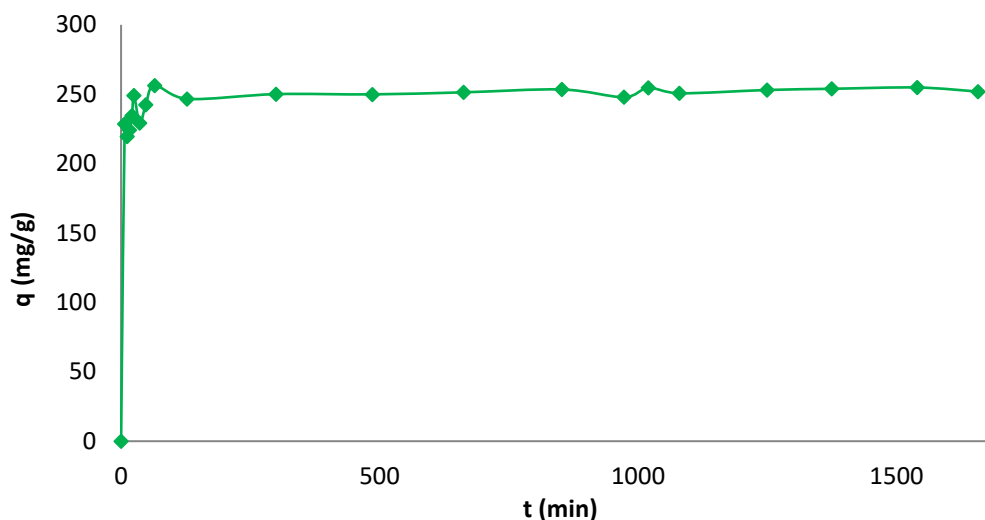


Gráfico 3D.7: Cinética de adsorción de 100 ppm lenacil sobre 15 mg de CARBOPAL.

Se realizó el modelado de la cinética de adsorción, ajustando la cinética al modelo de pseudo segundo orden (ANEXO I, p. 87).

3.D.2.2.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

El Gráfico 3D.8 muestra las isotermas de adsorción del lenacil a 25 °C con 10 mg de adsorbente, a dos fuerzas iónicas (0,01 y 0,02 M) y a pH 6,5.

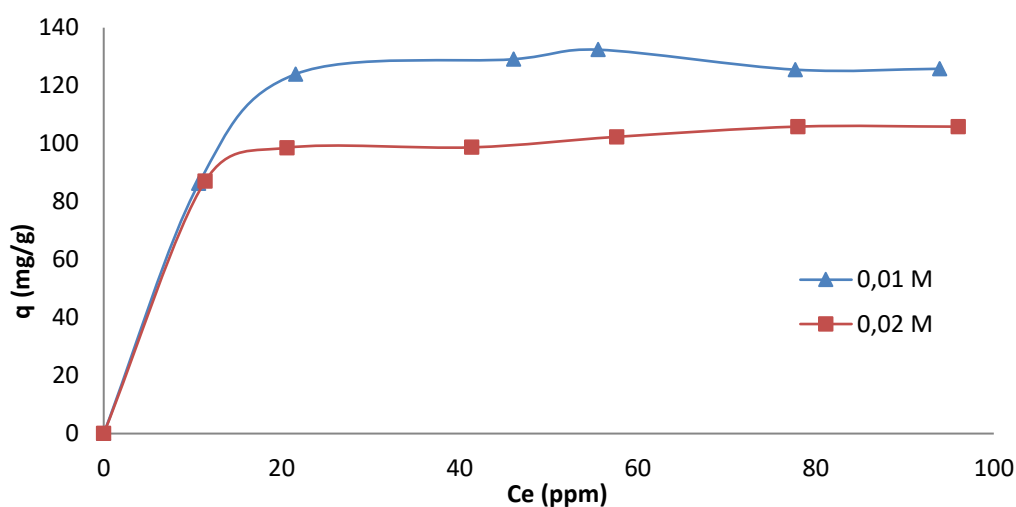


Gráfico 3D.8: Isotermas de adsorción de lenacil sobre CARBOPAL.

Como se ha indicado anteriormente, las gráficas correspondientes a los modelados de las isotermas se presentan en el Anexo I, pp: 87-89. Se ha encontrado que, al igual que en el caso anterior, el modelo que mejor se adapta a las isotermas es el de Sips.

En esta serie de isotermas vuelve a quedar en evidencia el descenso de la capacidad máxima de adsorción con el aumento de la fuerza iónica. Como se vio anteriormente para los plaguicidas 2,4-D y 2,4,6-TCF, esta tendencia podría deberse al intercambio iónico, es decir, debido a la competencia por los sitios activos del adsorbente entre el analito y los iones en solución.

Por otro lado, al observarse el Gráfico 3D.11 queda en evidencia la disminución de la capacidad de adsorción según el analito en cuestión.

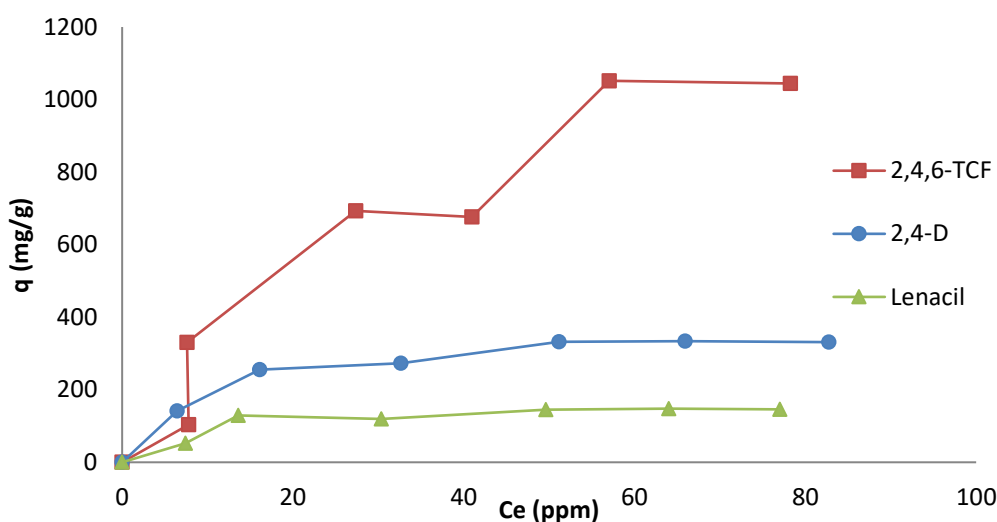


Gráfico 3D.9: Comparación entre las isotermas de adsorción para el 2,4-D, 2,4,6-TCF y lenacil sobre 10 mg de CAT, a pH 6,5 y a fuerza iónica 0,02 M.

Esta diferencia en la capacidad de adsorción podría deberse al tamaño de las moléculas. Así también la presencia del sustituyente ciclohexilo, en la molécula del lenacil, podría estar generando un impedimento estérico en la adsorción sobre la superficie de los adsorbentes.

3.D.2.3 - Adsorción de lenacil sobre adsorbentes silíceos

A continuación, se detallan los estudios cinéticos y las isotermas de equilibrios de adsorción del lenacil sobre los adsorbentes silíceos: S0, SF-NH₂, SF-SH, SF-NH₂-ácido fenoxiacético, SF-NH₂-cloruro de benzoilo y SF-NH₂-ácido gálico.

3.D.2.3.1 - Cinéticas de adsorción

Los Gráficos 3D.10 y 3D.11 muestran las cinéticas de adsorción del lenacil sobre los diferentes adsorbentes silíceos.

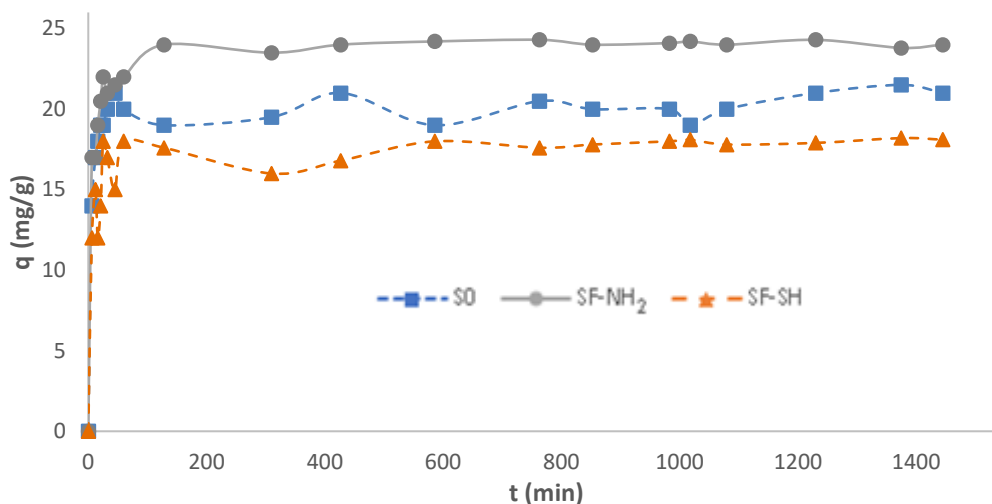


Gráfico 3D.10: Cinéticas de adsorción de lenacil sobre S0, SF-NH₂ y SF-SH.

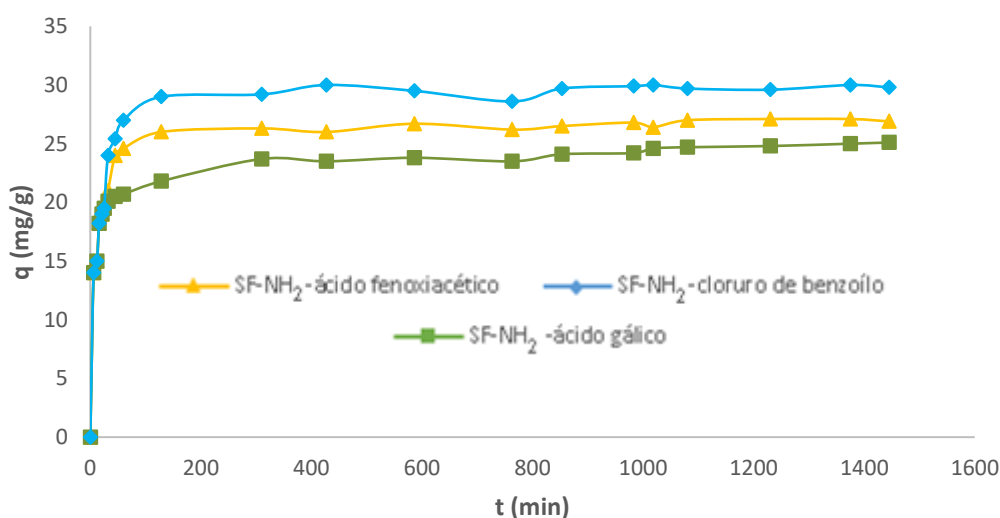


Gráfico 3D.11: Cinéticas de adsorción de lenacil sobre SF-NH₂-ácido fenoxiacético, SF-NH₂-cloruro de benzoílo y SF-NH₂-ácido gálico.

Se realizaron las modelizaciones de las cinéticas de adsorción del lenacil sobre los diferentes adsorbentes silíceos (ANEXO I, pp: 89-98), concluyendo que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se adapta a los datos experimentales.

3.D.2.3.2 - Isotermas de equilibrios de adsorción

Los Gráficos 3D.12 y 3D.13 muestran las isotermas de adsorción a 25 °C, empleando soluciones 10, 20, 40, 60, 80, y 100 ppm de lenacil, 20 mg de adsorbente, fuerzas iónicas 0,02 M y pH 6,5.

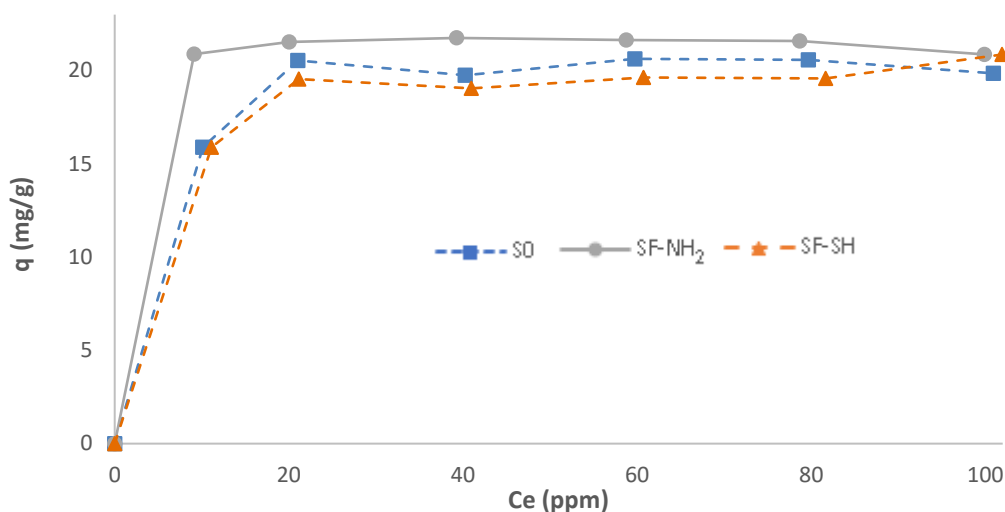


Gráfico 3D.12: Isotermas de adsorción de lenacil sobre S0, SF-NH₂ y SF-SH.

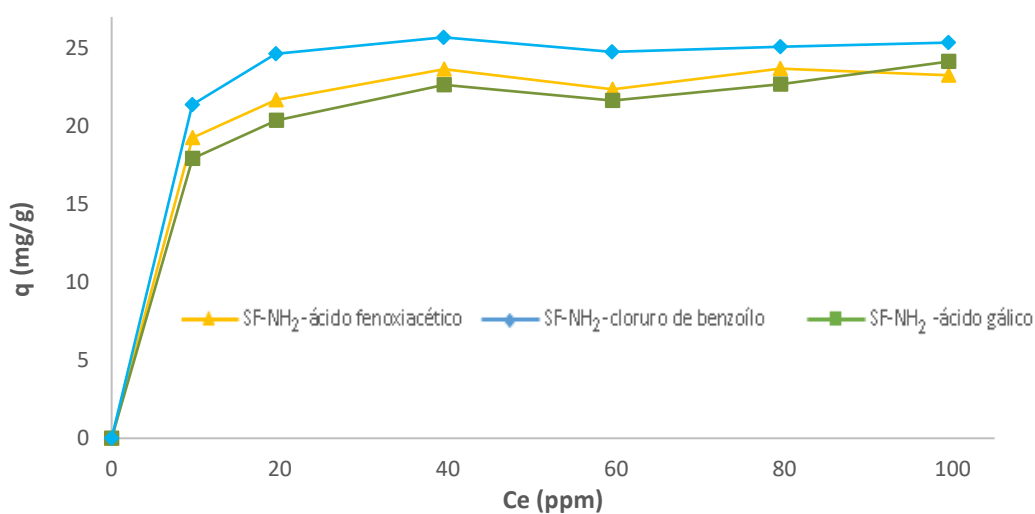


Gráfico 3D.13: Isotermas de adsorción de lenacil sobre SF-NH₂-ácido fenoxiacético, SF-NH₂-cloruro de benzoílo y SF-NH₂-ácido gálico.

Los resultados de las modelizaciones de las isotermas (ANEXO I, pp: 90-98) arrojan que el modelo que mejor se adapta es el modelo de Sips.

Al analizar las isotermas se puede observar claramente un aumento de la capacidad máxima de adsorción en los adsorbentes derivados de la SF-NH₂, siendo el

mejor el NH_2 -cloruro de benzoílo. Nuevamente, esto podría deberse a las interacciones de los sistemas aromáticos presentes en los adsorbentes, con el analito.

Además, el adsorbente SF- NH_2 también presenta capacidad de adsorción levemente mayor que la sílice S0, lo que sugeriría la participación de puentes de hidrógeno en el proceso de adsorción.

3.E - Referencias bibliográficas

1. Brunauer, S., et al. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319. 1938.
2. Sing, K.S.W., et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619. 1985.
3. Arnell, J.C., et al. Surface Activity, Vol. 2. *Butterworth, Londres.* 1957.
4. Everett, D.H. The Solid-Gas Interface, Vol. 2, Ed. E.A. Flood, *Marcel Dekker, Nueva York.* 1967.
5. Haghseresht, H., et al. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels.* 12, 1100-1107. 1998.
6. Dubinin, M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non uniform surfaces. *Chem. Rev.* 60, 235-241. 1960.
7. Newcombe, G., et al. Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon.* 35, 1239-1250. 1997.
8. Gregg, S., et al. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. *Academic Press.* 1982.
9. Villarroel-Rocha, J., et al. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Micropor. Mesopor. Mat.* 200, 68-78. 2014.
10. O'Reilly, J.M., et al. Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy. *Carbon.* 21, 47-51. 1983.
11. Silverstein, R.M., et al. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Ed. John. *Wiley & Sons, Nueva York.* 1991.
12. Pradhan, B.K., et al. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon.* 37, 1323-1332. 1999.
13. Venter, J.J., et al. Applicability of “drifts” for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces. *Carbon.* 26, 889-902. 1988.
14. Ishizaki, C., et al. Surface oxides structures on a commercial activated carbon. *Carbon.* 19, 409-412. 1981.

15. Donnet, J.B. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*. 6, 161-176. 1968.
16. Takahagi, T., et al. XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber. *Carbon*. 22, 43-46. 1984.
17. Boehm, H.P., Advances in Catalysis, Ed. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, *Academic Press, New York*. p. 179. 1966.
18. Radovic, L.R, et al. 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.
19. Bell, R.J, et al. Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride, *J. Phys. C Solid State Phys.* 72, 299-303. 1968.
20. Morrow, B.A., et al. Surface Vibrational Modes of Silanol Groups on Silica. *J. Phys. Chem.* 96, 1395-1400. 1992.
21. Llansola Portolés, M.J., et al. Photophysical Properties of Blue-Emitting Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 113, 13694-13702. 2009.
22. Peña, J., et al. Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes. *Dyna*. 156, 207-216. 1975.
23. Marçal, L., et al. Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol-Gel Process as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 239-246. 2011.
24. Terreros, S., et al. Modificación superficial de sílice mesoporosa para adsorción de CO₂. *Revista Colombiana de Materiales*. 5, 47-53. 2013.
25. Pabón Gelves, E. Síntesis y caracterización de óxidos mixtos De sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Rev.EIA.Esc.Ing.Antioq.* 10, 123-132. 2013.
26. Bautista-Toledo, I., et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of the carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6246-50. 2005.
27. Sun-Kou, M.R., et al. Estudio del efecto de la fuerza iónica en la Adsorción de fenol con arcillas organofílicas. Equilibrio y cinética. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 75, 17-25. 2009.

28. Iparraguirre, E., et al. Estudio de la biosorción de ion oro (III) mediante quitosano cuaternario y quitosano cuaternario entrecruzado. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 76 (4), 355-365. 2010.
29. Ndi Nsami, J., et al. The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue. *J. Chem.* 2013.
30. Das, B., et al. Calcareous Soil as a New Adsorbent to Remove Lead from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Universal J. Environ. Res. Tech.* 4, 515-530. 2011.
31. Sadasivam, S., et al. Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of an Organophosphorous Pesticide onto "Waste" Jute Fiber Carbon. *J. Chem. Eng. Data* 55, 5658–5662. 2010.
32. Netpradit, S., et al. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* 270, 255–261. 2004.
33. Denizli, A., et al. Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography. *Sep. Purif. Technol.* 21, 181–190. 2000.
34. Ramos, K.P., et al. Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus edodes*. *An. Quim.* 103, 36-40. 2007.
35. Ruiz, D.L., et al. Solvent effects on tautomeric equilibria in β -ketonitriles. NMR and theoretical studies. *Journal of Physical Organic Chemistry.*, 23 (10), 985-994. 2010.
36. Ruiz, D.L., et al. Spectrometric studies and theoretical calculations of some β -ketonitriles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 77, 485-496. 2010.
37. Ruiz, D.L., et al. Allegretti; "Evidences for the occurrence of tautomeric structures for selected aldehydes and thioaldehydes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 78(5), 1397-1402. 2011.
38. Ruiz, D.L., et al. Mass Spectral Study of the Occurrence of Tautomeric Forms of Selected Enaminones. *International Journal of Mass Spectrometry.* 379, 87-96. 2015.
39. Laurella, S.L. β -cetoamidas: estudio de equilibrios tautoméricos y reactividad química. Tesis. 2012.

40. Colasurdo, D.D., Tautomerism of uracil and related compounds: a mass spectrometry study. *Eur J Mass Spectrom.* 24 (2), 214-224. 2018.

4. Conclusiones

- ✓ Las isothermas de adsorción del nitrógeno sobre carbón activado comercial CAT y del CARBOPAL se clasifican dentro del tipo I, propia de materiales microporosos, y tipo II, propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. El ciclo de histéresis en estas curvas se puede clasificar dentro del tipo H₄ propio de rendijas laminares para el carbón CAT, y de forma de hendidura y H₃, para el carbón CARBOPAL.
- ✓ La caracterización de la química superficial del carbón CAT (FT-IR, TGA-DTA) demostró que no contiene cantidades apreciables de grupos ácidos (carboxilo, fenoles, lactonas), mientras que el CARBOPAL presenta un carácter ácido. Estas condiciones pudieron ser confirmadas mediante el método de titulación de grupos funcionales de Boehm y la medida del punto de carga cero.
- ✓ Respecto de la derivatización de la sílice piroxil PS 200, se pudieron sintetizar y caracterizar química y morfológicamente cinco nuevos materiales silíceos. En cuanto a las isothermas de adsorción de nitrógeno, su clasificación ha sido variada, dependiendo del adsorbente en cuestión.
- ✓ La caracterización de la química superficial permitió evidenciar la presencia de grupos funcionales presentes en los nuevos adsorbentes una vez sintetizados.
- ✓ El estudio de adsorción de los pesticidas utilizando los diferentes adsorbentes carbonosos y silíceos, ha demostrado que el mejor adsorbente es el carbón CAT (Hydrogen Sulfide CAT-Ox 4 mm pellet), que pese a tener menor superficie específica que el CARBOPAL, presenta mayor superficie de microporos. Además, la química superficial desempeña un papel fundamental en el proceso de adsorción para estos tres pesticidas.
- ✓ Por otro lado, a pesar de la disminución de la superficie específica en los nuevos adsorbentes silíceos debido a la derivatización, han logrado mostrar una notable mejoría en la capacidad de adsorción. Este fenómeno puede estar relacionado con la presencia de grupos aromáticos en la superficie de los adsorbentes SF-NH₂-ácido fenoxiacético, SF-NH₂-ácido gálico y SF-NH₂-cloruro de benzoílo, capaces de desarrollar interacciones π - π con los analitos.
- ✓ Para finalizar, ha quedado en evidencia el efecto del pH y la fuerza iónica, capaces de aumentar o disminuir la capacidad de adsorción de un adsorbente. Por lo que conocer las características fisicoquímicas de la matriz acuosa resulta tan importante como conocer las propiedades del adsorbente y el adsorbato.

Gracias al trabajo de tesis he podido participar en publicaciones en revistas y presentaciones a congresos, como se detallan a continuación.

- D. Colasurdo, M.N. Pila, D.A. Iglesias, S.L. Laurella, D.L. Ruiz, *Tautomerism of uracil and related compounds: a mass spectrometry study*, EJMS, 24 (2), 214-224 2018. DOI: 10.1177/1469066717712461
- Spaltro, M. Pila, S. Simonetti, S. Álvarez-Torrellase, J. García Rodríguez, D. Ruiz, A. Díaz Compañy, J. Alfredo, P. Allegretti, *Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies*, JCH, 218, 84-93, 2018. DOI:10.1016/j.jconhyd.2018.10.003
- Comparativa de la capacidad de adsorción de diferentes pesticidas sobre partículas de sílica y sílica funcionalizada. VI Jornada de Jóvenes Investigadores y Jóvenes Extensionistas, 2015.
- Estudio comparativo de la adsorción de 2,4-D y metolaclor sobre carbón activado. XXI Simposio Nacional de Química Orgánica, 2017.
- Estudio del equilibrio tautomérico de uracilos seleccionados mediante espectrometría de masas. XXI Simposio Nacional de Química Orgánica, 2017.
- Adsorción del herbicida 2,4-D sobre adsorbentes silíceos funcionalizados. XXII Simposio Nacional de Química Orgánica, 2019.